



УДК 544.2+544.35

ББК 24.532

## ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К ЗАМЕРЗАНИЮ <sup>1</sup>

*Р.Г. Федунов, О.С. Рахимова*

Показано, что малые концентрации ацетата натрия эффективно понижают температуру замерзания водных растворов в сравнении с аналогичными концентрациями хлорида аммония, натрия и кальция. Квантово-химическим методом *ab-initio* в базисе 6–31G (RHF) проведен анализ электронного строения комплексов солей с элементарными звеньями кластеров воды. Обнаружены различия в энергетических параметрах, определяющих подвижность атомов водорода молекул воды и стабильность натрхлоридных, ацетатных и формиатных комплексов. Предложена возможность практического применения малоконцентрированных водных растворов ацетата натрия в строительной индустрии и технике, работающей при температуре до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также применения разработанного аналитического подхода для прогнозирования новых веществ, понижающих температуру замерзания воды.

*Ключевые слова:* бислой графена, электрическое поле, проводимость, нанолента, модель Хаббарда.

Химический способ борьбы с оледенением покрытий дорог основан на использовании песчанно-солевых смесей или рассолов [3–5]. Главными компонентами смеси, приводящими к плавлению льда, являются химические соединения хлоридов. Для достижения наибольшего эффекта требуется значительная концентрация соли на оледеневшем покрытии, что негативно сказывается на экологическом состоянии придорожной растительности, приводит к коррозии автомобилей и металлических конструкций [4].

В настоящее время существуют слабоконцентрированные растворы солей, эффективно понижающие температуру образования льда. Например, водные растворы (2–4 % концентрации) формиата натрия снижают температуру замерзания до минус 5–10  $^{\circ}\text{C}$ , они широко используются в строительстве (при укладке бетонов в зимнее время) и в холодильной технике. Однако канцерогенные свойства формиата натрия принуждают к поиску новых высокоэффективных и менее опасных веществ.

Осознанный поиск не может проводиться без исследования химических процессов на микроскопическом уровне. Использование для этой цели квантово-химических методов рас-

чета внутримолекулярных взаимодействий в водно-солевых комплексах позволяет понять механизмы, препятствующие образованию кристаллической структуры воды с понижением температуры.

В данной работе проведено сравнение температур замерзания водных растворов хлоридов аммония, натрия, кальция и натриевых солей низших карбоновых кислот (муравьиной и уксусной) при различных концентрациях. Информация по низкотемпературным свойствам водных растворов ацетата натрия в литературе отсутствует, поэтому были выполнены эксперименты для выявления зависимости температуры замерзания от концентрации раствора. Начальная температура водного раствора ацетата натрия была +13 °С, а затем при интенсивном охлаждении понижалась до температуры замерзания, полученные результаты зависимости температуры замерзания от концентрации раствора, как и литературные данные по остальным солевым растворам, сгруппированы в таблицу 1.

Таблица 1

**Температура замерзания водных растворов солей различной концентрации**

Соль	Концентрация, %	$T_{\text{замерзания}}, ^\circ\text{C}$
Хлорид натрия	8	-3,7
	26	-10,1
Хлорид аммония	23	-5,1
Гексагидрат хлорида кальция	70	-12,4
Формиат натрия	4	-8,0
	8	-10,1
Тригидрат ацетата натрия	4	-7,1
	8	-10,0
	16	-10,2

Из приведенных данных видно, что тригидрат ацетата натрия по своей способности снижать температуру замерзания водных растворов близок к формиату, а хлориды металлов при подобных концентрациях значительно уступают.

Теория кластерного строения воды предполагает в качестве структурной единицы кластер, состоящий из клатратов, природа которых обусловлена дальними кулоновскими силами. В структуре кластеров закодирована информация о взаимодействиях, имеющих место с данными молекулами воды. Вода, состоящая из множества кластеров, образует иерархическую пространственную жидкокристаллическую структуру [1; 2; 6]. В связи с этим электронная структура солевых комплексов, образующихся при межмолекулярных взаимодействиях кластеров воды с солями, может оказать влияние на всю структуру водно-солевой системы.

Квантово-химическим методом *ab-initio* в базисе 6–31G (RHF) [10] проведен расчет электронного и геометрического строения димеров и тетрамеров воды, формиата, ацетата и хлорида натрия, а также ассоциатов формиата, ацетата и хлорида натрия с димером воды, которые могут образовываться на поверхности водно-солевых растворов. Расчет проводился в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. Неэмпирический метод позволяет учесть все взаимодействия между электронами и ядрами в молекулах и хорошо воспроизводит структуру водного кластера [7–9; 11].

Анализ электронного и геометрического строения комплексов на основе ацетата и формиата натрия с димером воды показал, что комплексы идентичны. В ассоциатах натриевых солей с димером воды (элементарным звеном кластера) образуется шестичленная структура между контактной ионной парой молекулы натриевой соли и димера воды (см. рис. 1 и 2). Проведено сравнение зарядов на атомах, длин связей, валентных углов, барьеров вращения атомов водорода вокруг связей в исходных димерах и комплексах, а также определены полные энергии для процессов образования комплексов из исходных веществ.

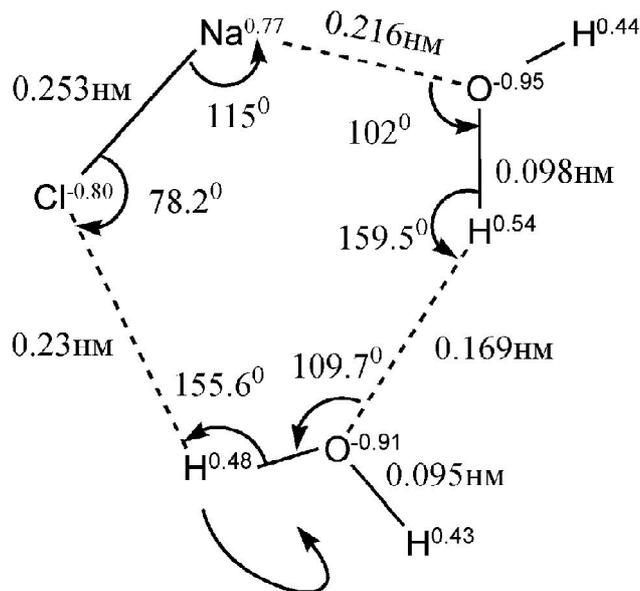


Рис. 1. Комплекс хлорида натрия с двумя молекулами воды

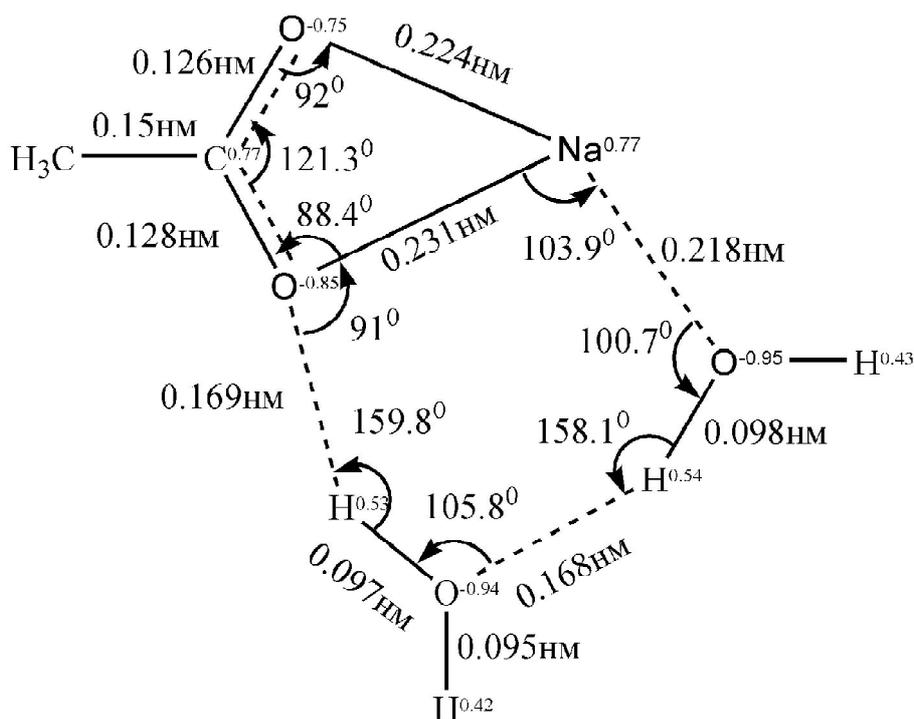


Рис. 2. Комплекс ацетата натрия с двумя молекулами воды

В комплексах наблюдается удлинение валентных HO-связей по сравнению со свободным димером от 0,096 до 0,098 нм. Валентный угол в димере равен  $180^\circ$ , а в структуре с NaCl и солями карбоновых кислот он уменьшается соответственно до  $159,5^\circ$  и  $158,1^\circ$ .

Изменения зарядов на атомах водорода и кислорода обеих молекул воды в структуре комплекса несут важную информацию о процессах поляризации связей, приводящих к изменению валентных углов димера. В натрхлоридном комплексе положительно заряженный натрий взаимодействует с атомом кислорода димера, что приводит к понижению отрицательного заряда на атоме кислорода до -0,95 (в свободном димере был -0,88). При этом валентная HO-связь поляризуется. В результате

кислород, удаленный на водородную связь, также становится более отрицательным (заряд понижается от -0,83 до -0,91). Атомы водорода молекул воды, входящих в комплекс, за счет поляризации связей приобретают большой положительный заряд. Водород, ассоциированный с хлором, приобретает заряд +0,48 (был +0,43), а на атоме водорода, ассоциированном с молекулой воды в димере, заряд изменяется от +0,47 до +0,54. Несколько больше увеличиваются заряды на атомах в комплексе ацетата натрия с двумя молекулами воды: заряд на атоме водорода, ассоциированный с кислородом карбоксилатной группы, увеличился до +0,54 (был +0,43), а атом водорода, участвующий в образовании водородной связи с другой молекулой воды, имеет заряд +0,54. Очевидно, что большая поляризация связей димера воды имеет место в комплексах с ацетатом и формиатом натрия.

Выигрыш энергий комплексообразования был оценен по формуле  $\Delta E_{\text{компл.}} = \Sigma E_{\text{исх.}} - E_{\text{компл.}}$ . Хотя показатели энергии отличаются незначительно, по стабильности комплексы можно расположить в ряд  $\Delta E_{\text{HCOONa}} (-38,4 \text{ ккал/моль}) > \Delta E_{\text{CH}_3\text{COONa}} (-38,3 \text{ ккал/моль}) > \Delta E_{\text{NaCl}} (-38,1 \text{ ккал/моль})$ . Причем образование циклического тетрамера воды из двух димеров энергетически менее выгодно ( $\Delta E_{\text{тетрамер}} = -26,7 \text{ ккал/моль}$ ), что указывает на возможность распада кластеров с образованием устойчивых солевых комплексов.

Барьер вращения атома водорода, связанного с хлором натрхлоридного комплекса, вокруг водородной Н...О-связи (рис. 1) имеет незначительную величину (2,8 ккал/моль). При этом величина барьера вращения почти в 2 раза увеличивается в НО-группе, связанной с кислородом ацетатного или формиатного остатка (см. табл. 2). Эти отличия в энергиях барьеров вращения при пониженных температурах играют весьма значительную роль, способствуя более стабильным комплексам встраиваться в кластерную структуру и оказывать влияние на полярность пространственной поликластерной структуры воды.

Таблица 2

Энергетические параметры ассоциатов воды и солей

№ п/п	Молекулярная система	Энергия комплексообразования, ккал/моль	Энергетический барьер вращения, ккал/моль
1	NaCl • 2H <sub>2</sub> O	-38,1	2,8
2	HCOONa • 2H <sub>2</sub> O	-38,4	5,3
3	CH <sub>3</sub> COONa • 2H <sub>2</sub> O	-38,3	5,3
4	2H <sub>2</sub> O • 2H <sub>2</sub> O	-26,7	5,2

Таким образом, результаты, полученные из квантово-химического анализа солевых комплексов, и экспериментальные данные по температуре замерзания водных растворов солей полностью согласуются между собой. Увеличение концентрации хлорида натрия в водной среде приводит к понижению температуры замерзания раствора, что легко объясняется понижением барьера вращения молекул воды в присутствии молекул NaCl. То есть, чем больше водных димеров взаимодействует с молекулами соли, тем активнее вращаются молекулы воды и раствор труднее перевести в твердое состояние.

Неоднозначная зависимость температуры замерзания от концентрации наблюдается в случае водных растворов на основе карбоновых солей. При незначительных концентрациях они эффективно понижают температуру замерзания раствора, однако с увеличением концентрации >8 % температура замерзания раствора понижается очень слабо. Такую тенденцию можно объяснить усилением межмолекулярных взаимодействий в комплексах карбоновых солей с кластерами воды, что не оказывает влияния на барьер вращения, но может препятствовать начальной стадии кристаллизации водных клатратов.

Проведенные исследования показали, что малые концентрации ацетата натрия эффективно понижают температуру замерзания водных растворов в сравнении с аналогичными концентрациями хлорида аммония, натрия и кальция. Ацетат натрия нашел широкое применение в медицинской практике (глазные капли; входит в состав диализных смесей при лечении почечной недостаточности). Он является нетоксичным и может быть рекомендован вместо канцерогенного формиата натрия для

понижения температуры замерзания водных растворов до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В то же время ацетат натрия является отходом ряда производств, что делает его применение экономически целесообразным.

Дальнейший поиск веществ, эффективно понижающих температуру замерзания водных растворов, следует вести в направлении полифункциональных молекулярных структур или смешанных композиций солей.

#### ПРИМЕЧАНИЕ

<sup>1</sup> Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Государственный контракт № П1145).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зенин, С. В. Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды / С. В. Зенин, Б. В. Тяглов // Журн. физ. химии. – 1994. – Т. 64. – № 4. – С. 636–641.
2. Зенин, С. В. Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса / С. В. Зенин // Докл. РАН. – 1993. – Т. 332. – № 3. – С. 328–329.
3. Лефельд, К. Г. Зимнее содержание дорог / К. Г. Лефельд, Х. Бартц, П. Матц, Г. Нойман, К. Верн. – М. : Транспорт, 1977. – 210 с.
4. Мазепова, В. И. Влияние жидких хлоридов на скользкость дорожного покрытия / В. И. Мазепова, Л. М. Рудаков // Совершенствование организации и технологии ремонта и содержания автомобильных дорог : сб. науч. тр. ГипродорНИИ. – М., 1979. – С. 122–126.
5. Руководство по борьбе с зимней скользкостью на автомобильных дорогах. Отраслевой дорожный методический документ / Росавтодор. – М. : ФГУП «Информавтодор», 2003. – 72 с.
6. Эмото, М. Послания воды: Тайные коды кристаллов льда : пер. с англ. / Масару Эмото. – М. : ООО «ИД «София»», 2005. – 96 с.
7. Godinho, S. S. M. C. Polarization effects and charge separation in AgCl-water clusters / S. S. M. C. Godinho, P. Cabral do Couto and B. J. Costa Cabral // J. Chemical Physics. – 2005. – V. 122. – P. 044316-14.
8. Kim, J. Structures and energetics of the water heptamer: Comparison with the water hexamer and octamer / J. Kim, D. Majumdar, H. M. Lee and K. S. Kim // J. Chemical Physics. – 1999. – V. 110. – № 18. – P. 9128–9134.
9. Lenz, A. A theoretical study of water equilibria: The cluster distribution versus temperature and pressure for  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 1-60$ , and ice / A. Lenz and L. Ojamae // J. Chemical Physics. – 2009. – V. 131. – P. 134302-13.
10. Schmidt, M. W. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz [et al.] // J. Computational Chemistry. – 1993. – № 14. – P. 1347–1363.
11. Tarakeshwar, P.  $\sigma$  to  $\pi$  conformational transition: Interactions of the water trimer with  $\pi$  systems / P. Tarakeshwar, K. S. Kim, B. Brutschy // J. Chemical Physics. – 2001. – V. 114. – № 3. – P. 1295–1305.

### THE INFLUENCE OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN WATER-SALT SOLUTIONS ON THEIR FREEZABILITY

*R.G. Fedunov, O.S. Rakhimova*

It has been shown that the weak concentrations of the sodium acetate lower effectively the freezing temperature of water solutions in comparison with similar concentrations of chlorides of the ammonium, sodium and calcium. The analysis of the electronic structure of water elementary cluster – salt complexes has been carried out by the quantum-chemical method (RHF 6–31G). The differences of energy parameters defining a mobility of the hydrogen atoms of water molecules and a stability of water-sodium-chloride, -acetate and -formate complexes have been discovered. A possibility of the practical application of weak concentrated water solutions has been offered for the building jobs and technologies, exploitable at  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperature. The analytic approach of a prediction of the new freeze-proof agents has been proposed.

**Key words:** *graphene bilayer, electric field, conductivity, nanoribbon, Hubbard model.*