

# Kvantnokemijski izračuni reakcije etilenoksida s vodom

---

Orešković, Anđela

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:592177>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-19**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Andela Orešković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Andela Orešković

**KVANTNOKEMIJSKI IZRAČUNI REAKCIJE**  
**ETILENOKSIDA S VODOM**

**ZAVRŠNI RAD**

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

## SAŽETAK

Svrha ovog rada je primijeniti kvantnokemijske izračune međudjelovanja molekula etilen – oksida i vode. U prvom dijelu rada prikazana su svojstva etilen – oksida i vode, kao i teorije poput Hartree – Fock i teorije funkcionala gustoće (DFT) koje ujedno predstavljaju najvažnije metode kvantnokemijskih izračuna. U drugom dijelu proveden je izračun pomoću programskog paketa 'GAUSSIAN 09'. Korištena je metoda funkcionala gustoće (DFT) i model B3LYP. Također, kvantnokemijskim izračunima određene su energije i duljine veza koje su uspoređene s literaturnim podacima.

## **ABSTRACT**

The aim of this paper is to utilize the quantum chemical calculations of molecular interactions between molecules of ethylene oxide and water. In the first part, the properties of ethylene oxide and water are shown as well as theories like Hartree – Fock and Density functional theory which are also the most important methods of quantum chemical calculations. In the second part, the calculation is made by software package 'GAUSSIAN 09'. Density functional theory is used and B3LYP model. Additionally the energies and bond lengths are determined by quantum chemical calculations and those are then compared with literature data.

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Etilen – oksid .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Voda.....</b>	<b>3</b>
<b>2.3. Etilen – glikol .....</b>	<b>5</b>
<b>2.4. Računalna kemija.....</b>	<b>6</b>
<b>2.5. Metode kvantnokemijskih izračuna .....</b>	<b>7</b>
<b>3. REZULTATI .....</b>	<b>10</b>
<b>4. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>20</b>
<b>5. POPIS OZNAKA.....</b>	<b>21</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>22</b>

# 1. UVOD

Računalna kemija je skup tehnika kojim se istražuju kemijski problemi na računalu. U današnje vrijeme dolazi do postupnog razvitka na području računalne kemije u svrhu lakše provedbe kompleksnijih eksperimenata. Dva primarna pristupa koji se koriste u računalnoj kemiji su ab initio metode i teorija funkcionala gustoće. Teorija funkcionala gustoće čestica (DFT) i Hartree-Fock metoda smatraju se najvažnijim metodama za izračun svojstava atoma i molekula. Hartree-Fock teorija spada u ab initio metode koje se temelje na rješavanju Schrödingerove jednačbe. Teorija funkcionala gustoće pojednostavljuje dati problem usredotočujući se na gustoću elektrona, a ne na valnu funkciju i orbitale kao kod Hartree-Fock teorije.

Reakcijom etilen – oksida s vodom nastaje spoj pod nazivom etilen – glikol . To je spoj koji se obično koristi u antifrizu, proizvodnji poliestera i u raznim drugim industrijskim primjenama. Voda je jedna od istraživanih spojeva u kemiji, a vodikova veza je jedan od ključnih aspekata koja opravdava njezinu važnost.

Optimizacija molekula vode i etilen – oksida provedena je u programu "GAUSSIAN 09". Računanjem u programu smo dobili energije i duljine veza koje su prikazane u rezultatima.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 Etilen – oksid

Etilen – oksid spada u skupinu etera. Eteri se sastoje od dvije alkilne skupine koje su povezane sa atomom kisika. Molekule etera u sebi nemaju O-H vezu pa se ne mogu međusobno povezivati vodikovom vezom. Vodikovu vezu tvore sa donorima vodikove veze, kao što su amini, alkoholi, voda, povećavajući topljivost etera s tim spojevima. Eteri imaju  $sp^3$  hibridizaciju te izvijenu strukturu poput vode. [1]

Etilen – oksid predstavlja najjednostavniji ciklički eter te je također poznat pod imenom oksiran. Molekulska formula etilen – oksida je  $C_2H_4O$  i njegova molekulska masa iznosi 44,05 g mol<sup>-1</sup>. To je plin ili tekućina bez boje koji ima sladak, eteričan miris. Pri 11 °C je u tekućem stanju.

Prvi put se spominje 1859. godine kada ga je Wurtz pripremio eliminacijom klorovodične kiseline iz etilenklorohidrina pomoću otopine kalijevog hidroksida. Ovaj način dobivanja je uzrokovao onečišćenja pa se u današnje vrijeme dobiva izravnom oksidacijom etilena sa zrakom ili kisikom. Godišnje se proizvodi  $15 \times 10^6$  t te predstavlja važnu industrijsku kemikaliju. Najvažniji derivat etilen – oksida je etilen – glikol koji se dobiva reakcijom etilen - oksida s vodom.

Pri 40 i 60 °C i u rasponu tlaka 0-101,3 kPa, topljivost etilen – oksida u vodi prati Henryjev zakon. Etilen – oksid u tekućem stanju i voda su potpuno mješljivi u svim omjerima, a topljivost plinova u etilen - oksida varira.

Temperatura paljenja je ispod 0 °C i sa zrakom stvara eksplozivnu smjesu. Eksplozivnost ovisi o mnogim uvjetima kao što su temperatura, tlak, koncentracija itd. Pri rukovanju je potrebno pripaziti na uvjete jer se eksplozijom može postići visoki tlak. Etilen - oksid je vrlo reaktivan zato što se jako zategnuti prsten može vrlo lako otvoriti jer podliježe nukleofilnom napadu ugljikovog atoma. Te reakcije su vrlo egzotermne. Zbog svoje reaktivnosti i toksičnosti smatra se opasnim. [2]

Etilen – oksid je prisutan u okolišu iz izvora kao što su ispušni plinovi iz automobila, dim cigareta i industrija. Na temelju 'ograničenih' dokaza o raku dojke te limfnog karcinoma ljudi i dovoljno dokaza na pokusnim životinjama, Međunarodna agencija za istraživanje raka je klasificirala etilen – oksid kao kancerogen za ljude. [3]



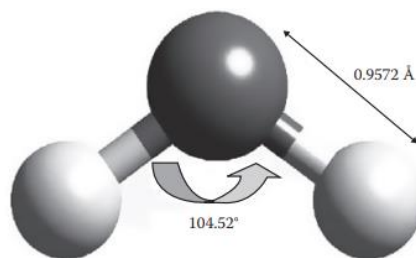
Etilen – oksid se upotrebljava kao sredstvo za dezinfekciju i sterilizaciju medicinske opreme koja bi se oštetila toplinskom sterilizacijom. Također se koristi kao fumigant za dezinfekciju prehrambenih proizvoda, tekstila i tla kada se koristi kao neeksplozivna smjesa s N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ili dikloroflourometanom. [2]

## 2.2 Voda

Prisutnost vode je ključna za postojanje života kakvog danas poznajemo. To je jedna od najzastupljenijih tvari na Zemlji i igra jako važnu ulogu u brojnim životnim aspektima, od procesa koji se odvijaju u stanicama do toga kako se organizmi ponašaju u svojoj okolini. Izvor je hranjivih tvari i neiscrpan resurs u našem ekosustavu. Za razumijevanje njezinih svojstava potrebno je poznavati njezinu strukturu i geometriju.

Molekulska formula vode je H<sub>2</sub>O, a molekulska masa iznosi 18,015 g mol<sup>-1</sup>. Voda je bezbojna, prozirna tvar bez okusa. Pojavljuje se u 3 agregatna stanja: u plinovitom, tekućem i čvrstom stanju. Najčešće je u tekućem stanju i najveću gustoću ima pri 4 °C iako bi najveću gustoću trebala imati u čvrstom stanju. To je jedna od anomalija vode zbog koje led pluta po površini vode.

Voda se sastoji od dva vodika koji su povezani na središnji atom kisika, odnosno sastavljena je od dva laka i jednog teškog atoma. Sp<sup>3</sup> hibridizacija vode dovodi do skoro tetraedarskog rasporeda četiri moguće vodikove veze oko svakog središnjeg atoma kisika. Voda ima izvijenu (ugnutu) strukturu i kut je manji od tetraedarskog (<109,5°). Udaljenost veze O-H je nešto manja od 1 Å i kut H-O-H je oko 104,5° što se vidi iz slike 1.



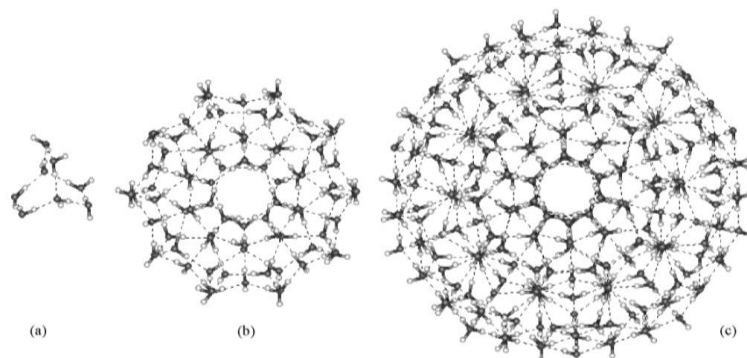
Slika 1. Shematski prikaz molekule vode [4]

Voda ima dva negativna i dva pozitivna naboja pa kažemo da je kvadripolarne prirode. Također posjeduje dipolni moment jer postoji neravnomjerna raspodjela naboja. Atom kisika jače privlači zajedničke elektrone jer je elektronegativniji od vodika. Oba momenta su ključna za različita fizikalna i kemijska svojstva, uključujući njenu visoku polarnost, vodikove veze i sposobnost otapanja mnogih tvari.

Molekula vode nije statična, već je molekula u stalnom neprekidnom gibanju gdje atomi koji ju čine vibriraju jedni protiv drugih. Unutarnja gibanja molekule mogu se opisati s tri normalna načina rada: simetrične i antisimetrične O-H vibracije rastezanja s frekvencijom od  $3657\text{ cm}^{-1}$  (453 meV) i  $3756\text{ cm}^{-1}$  (466 meV), te mod savijanja s frekvencijom od  $1595\text{ cm}^{-1}$  (198 meV). Čak i na apsolutnoj nuli, još uvijek postoji gibanje koje je bitno kod nekih bioloških procesa. Djelomično pozitivno nabijeni atomi vodika su kovalentno povezani na djelomično negativno nabijeni atom kisika energijom veze od  $492\text{ kJ mol}^{-1}$ .

Molekule vode su poznate po svojoj jedinstvenoj sposobnosti stvaranja vodikovih veza i to su jedine interakcije u kojima mogu sudjelovati. Zbog svoje polarnosti, molekule vode imaju tendenciju međusobnog privlačenja. Pozitivni kraj atoma vodika jedne molekule povezuje se sa negativnim krajem drugog atoma kisika. Mala energija O-H-O veze (vodikove veze), u odnosu na ionsku i kovalentnu vezu, čini ovu vezu osjetljivom na manja strukturna iskrivljenja. Vodikova veza je oko 90% elektrostatička i oko 10% kovalentna. Što je vodikova veza H-O jača, kovalentna veza O-H je slabija i kraća je udaljenost O-O. Kraća duljina dovodi do jače vodikove veze. Energija privlačenja između molekula vode, u tekućem stanju, iznosi oko  $23,3\text{ kJ mol}^{-1}$ . Duljina vodikove veze vode povećava se s temperaturom, a porastom tlaka se smanjuje.

Molekula vode okružena s četiri vodikove veze sklona je skupljanju pri čemu tvori klaster. Prekidanje jedne veze dovodi do slabljenja ostalih veza, dok stvaranje jedne veze jača ostale i potiče stvaranje većih klastera.



Slika 2. Klasteri vode [5]

Slika 2. nam prikazuje primjere klastera. Pod a) vidimo mali, relativno stabilan oktamer (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>, pod b) dvadeset oktamera se može spojiti zajedno tvoreći otvorenu strukturu te slika pod c) pokazuje kako se struktura pod b) može dalje proširiti i sadržavati 280 molekula vode. Životni vijek vodikove veze je od 1 do 20 ps, dok je životni vijek prekinute veze 0,1 ps. Pokidane veze uglavnom ponovno formiraju istu vodikovu vezu. Voda ima visoko talište i vrelište, u odnosu na ostale nemetalne hidride (H<sub>2</sub>Te, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>S), zbog postojanja vodikovih veza među molekulama vode.

Voda se dobiva izravnom sintezom vodika i kisika te također nastaje kao produkt u mnogim kemijskim reakcijama. [4]

### 2.3 Etilen – glikol

Etilen – glikol spada u skupinu alkohola. Alkoholi su organski spojevi koji posjeduju hidroksilnu skupinu (-OH). Struktura alkohola slična je strukturi vode, ali sa alkilnom skupinom umjesto jednog vodikovog atoma vode. I voda i alkoholi imaju sp<sup>3</sup> hibridizaciju kisikovog atoma, ali je vezni kut C-O-H kod alkohola znatno veći nego vezni kut H-O-H kod vode (104,5°) jer su alkilne skupine veće od vodikovog atoma. Alkoholi se dijele na primarne, sekundarne, tercijarne itd. ovisno o tome gdje je povezana hidroksilna skupina. Alkoholi sa dvije hidroksilne skupine nazivaju se dioli. [1]

Etilen – glikol (1,2 etandiol) je najjednostavniji diol i obično ga zovu samo glikol. Molekulska formula etilen – glikola je C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> i molekulska masa iznosi 62,07 g mol<sup>-1</sup>. Prvi put se spominje 1859. godine i Wurtz ga je tada pripremio saponifikacijom etilen – glikola diacetata s kalijevim hidroksidom. Danas se dobiva hidrolizom etilen -oksida i godišnje se proizvodi oko 7 x 10<sup>6</sup> t. Najvažniji derivati etilen – glikola su di-, tri- i polietilen glikoli, metil, etil i butil glikol eteri te acetatni esteri.

Etilen – glikol je bistra tekućina slatkog okusa bez boje i mirisa. Higroskopian je i dobro se otapa u polarnim otapalima, a vrlo slabo u nepolarnim otapalima. Vrlo teško kristalizira te kada se ohladi tvori viskoznu, pothlađenu masu koja se na kraju skruti u staklastu tvar. Etilen – glikolu se smanjuje točka ledišta kada se pomiješa sa vodom. Talište etilen – glikola iznosi -13°C, a vrelište je na temperaturi od 197,6°C. Gustoća iznosi 1,1135 g cm<sup>-3</sup>.

U Prvom svjetskom ratu etilen – glikol se isprva koristio industrijski kao međuproizvod za eksploziv (etilen – glikol dinitrat) umjesto glicerola, ali se od tada razvio u važan industrijski proizvod. S obzirom da etilen – glikol snižava točku leđišta vode, koristi se kao glavna komponenta antifrizna. Komercijalno dostupan antifriz na bazi glikola također sadrži inhibitore korozije i koriste se, na primjer, u motornim vozilima, solarnim sustavima, dizalicama topline, u sustavima grijanja vode i industrijskim rashladnim sustavima. Etilen – glikol se koristi i kao komercijalno važna sirovina za proizvodnju poliesterskih vlakana, prvenstveno poli (etilen - tereftalat). Međutim, poliesteri se također koriste u druge svrhe, npr. za izradu boca koje se mogu reciklirati. Druge manje upotrebe etilen – glikola uključuju sredstva za zadržavanje vlage, omekšivače, plastifikatore, hidrauličke tekućine i otapala. [6]

Sam etilen – glikol nije jako toksičan, ali proizvodi toksične metabolite. Čak i mala količina koja se unese u organizam se može brzo metabolizirati u intermedijarne metabolite u jetri pomoću jetrenih enzima u glikolnu i glioksilnu kiselinu. Glioksilna kiselina se može pretvoriti u oksalnu kiselinu koja u prisutnosti kalcija tvori kristale kalcijevog oksalata koji se talože u bubrezima. [7]

## 2.4 Računalna kemija

Računalna kemija se nalazi na sjecištu kemije, fizike i računalnih znanosti, iskorištavajući snagu algoritama, simulacija i matematičkih modela za razotkrivanje složenosti kemijskih fenomena na molekularnoj razini. U svijetu u kojem tehnologija ubrzano pokreće znanstveni napredak, računalna kemija postaje nezamjenjivi alat i u današnje vrijeme je vrlo dostupna. Hardver je postao znatno jeftiniji nego što je bio prije nekoliko godina, a moćni programi koji su prije bili dostupni na skupim radnim stanicama prilagođeni su za rad na relativno jeftinim osobnim računalima. Osim što je jeftina metoda, brza je u usporedbi s eksperimentom i ekološki je sigurna. Računalnom kemijom se proučava: geometrija molekula (oblici molekula – duljine veza, kutovi i diedari); molekularna energija i prijelazna stanja – govori koji je izomer poželjniji u ravnoteži ( ovisno o prijelaznom stanju i energijama reaktanata) i koliko brzo bi se trebala odvijati reakcija; kemijska reaktivnost - saznanjem gdje se elektroni nalaze (nukleofina mjesta) i kamo žele ići (elektrofilna mjesta) može se predvidjeti gdje će razne vrste reaktanata napasti molekulu; IR, UV i NMR spektri. Ovisno o željenoj preciznosti, točnosti i prirodi sustava

moгуće je dobiti korisne informacije za sustave koji se sastoje od nekoliko tisuća čestica. Jedan od glavnih problema računalne kemije je izbor prikladne teorije za dati problem te analiza kvalitete dobivenih podataka. Lako je pokrenuti niz izračuna koji daju rezultate koji nemaju smisla. Program ne govori da li je odabrana metoda prikladna za problem koji se promatra te je stoga procjena kvalitete apsolutno neophodna. To zahtijeva puno više iskustva i znanja od samog pokretanja programa. Potrebno je osnovno razumijevanje onoga što stoji iza odabrane metode i poznavanje izvedbe metode za druge sustave. U računalnoj kemiji se simulira ponašanje stvarnih fizičkih entiteta i kako se modeli stalno poboljšavaju, oni točnije prikazuju ponašanje atoma i molekula u stvarnom svijetu. [8]

## 2.5 Metode kvantnokemijskih izračuna

Primjena kvantne mehanike u računalnoj kemiji prikazana je objašnjenjem Schrödingerove jednađbe. Schrödingerova jednađba opisuje promjenu valne funkcije fizičkog sustava s vremenom. To je temelj računalne kemije jer predviđa ponašanje elektrona u atomima i molekulama, što je bitno za razumijevanje kemijskih svojstava i reakcija.

Schrödingerova pojednostavljena jednađba glasi:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Hamiltonov operator (H) je matematički operator koji povezuje član ukupne energije elektrona (zbroj kinetičke i potencijalne energije).

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \quad (2)$$

Laplaceov operator ( $\nabla^2$ ) se definira kao:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3)$$

Schrödingerovom jednadžbom može se dobiti valnu funkciju elektrona (orbitale) i ukupnu energiju elektrona. Valna funkcija ( $\Psi$ ) nema određeno fizičko značenje ali kvadrat valne funkcije ( $\Psi^2$ ) se definira kao vjerojatnost nalaženja čestice u prostoru.

Ako se jednadžba (1) pomnoži s obje strane s  $\Psi$  i integrira duž cijelog prostora dobijemo:

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi d\tau}{\int \Psi^2 d\tau} \quad (4)$$

gdje je  $d\tau$  element prostora. Ova jednadžba predstavlja energiju elektrona valnom funkcijom.

Valne funkcije koje se dobivaju rješavanjem Schrödingerove jednadžbe određene su s tri konstante koje se nazivaju kvantnim brojevima. Za opis orbitale u prostoru potrebno je poznavati sva tri kvantna broja jer je prostor trodimenzionalan. Imamo  $n$ ,  $l$  i  $m$  kvantni broj.  $n$  je glavni kvantni broj i određuje veličinu i energiju orbitale,  $l$  je orbitalni kvantni broj i određuje oblik orbitale te  $m$  je magnetni kvantni broj koji određuje usmjerenost orbitala u prostoru. [9]

### **Hartree-Fock metoda**

Ab initio izračuni temelje se na Schrödingerovoj jednadžbi pri čemu se dobije valna funkcija i energija molekula. Valna funkcija je matematička funkcija koja se koristi za izračunavanje distribucije elektrona. Zahvaljujući raspodjeli elektrona može se odrediti koliko je neka molekula polarna i koje njezine dijelove mogu napasti nukleofili ili elektrofilni. Najjednostavnija vrsta ab initio izračuna je Hartree-Fockova metoda. Valna funkcija je aproksimirana kao Slaterova determinanta koja se sastoji od ispunjenih orbitala. Zapisivanjem molekulske energije kao očekivane vrijednosti valne funkcije ( $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ ) tj. pozivajući se na Schrödingerovu jednadžbu te zatim diferencirajući energiju dobije se Hartree-Fockova jednadžba. Kako bi se ovo primijenilo u izračunima, prostorne orbitale se aproksimiraju kao linearna kombinacija osnovnih funkcija. Glavni nedostatak Hartree-Fockove metode je taj da ne tretira pravilno korelaciju elektrona. HF metoda smatra da se svaki elektron kreće u elektrostatičkom polju predstavljenom prosječnim položajima drugih elektrona, dok se elektroni međusobno izbjegavaju bolje nego što ovaj model predviđa. Uglavnom se koristi za

izračunavanje geometrije, energije, vibracijskih frekvencija, energije ionizacije i afiniteta elektrona te svojstva kao što su dipolni momenti koji su izravno povezani s raspodjelom elektrona.

### **Teorija funkcionala gustoće (DFT)**

Teorija funkcionala gustoće se temelji na dva Hohenber – Kohn teorema koji tvrde da su svojstva osnovnog stanja atoma ili molekule određena njihovom funkcijom gustoće elektrona i da gustoća elektrona mora dati energiju veću ili jednaku stvarnoj energiji. Posljednji teorem je točan ako se koristi točan funkcional. Izračuni funkcionala gustoće (DFT) se, kao i ab initio izračuni, temelje na Schrödingerovoj jednažbi. Međutim, za razliku od ab initio izračuna, DFT ne računa konvencionalnu valnu funkciju, već radije izravno derivira raspodjelu elektrona (funkciju gustoće elektrona). Funkcional je matematički entitet povezan s funkcijom.

Energija sustava se u DFT metodi sastoji od 6 članova:

$$E_{DFT} = E_{NN} + E_V + E_T + E_{coul} + E_{exch} + E_{corr}$$

Pri čemu je  $E_{NN}$  odbojna energija jezgri,  $E_V$  privlačna energija između jezgre i elektrona, a  $E_{coul}$  Coulombova energija odbijanja elektrona. Ta tri člana jednažbe su jednaki kao i u Hartree-Fock teoriji. Kinetička energija elektrona ( $E_T$ ) te energije izmjene elektrona ( $E_{exch}$ ) se razlikuju od onih u Hartree-Fock metodi. Posljedni član ( $E_{corr}$ ) predstavlja korelaciju i efekt izmjene elektrona različitog spina i nije dio HF teorije.

Relativno mala razlika između stvarne energije i energije idealiziranog sustava sadrži korelacijski funkcional. Korelacijski funkcional je jedini nepoznati član u izrazu za DFT energiju. Aproksimacija ovog funkcionala je glavni problem u teoriji funkcionala gustoće.

Teorija funkcionala gustoće se obično koristi za izračune geometrije i energije spojeva prijelaznih metala, za koje ab initio izračuni često daju krive rezultate. DFT je uglavnom brža od ab initio metoda. [8]

### 3. REZULTATI

Kvantnokemijski izračuni su napravljeni u programskom paketu "GAUSSIAN 09". Sve molekule su optimizirane pomoću teorije funkcionala gustoće (DFT) koja za izračun energije koristi elektronsku gustoću. Model koji se koristio je B3LYP i kao standardnu bazu funkcija uzeta je 6-311G++ (d, p) te LanL2DZ u zadnjem izračunu zbog nedostatka vremena. Optimizacijom molekula smo dobili minimalne energije navedenih molekula. Dobiveni rezultati optimiziranih molekula i duljine veza su prikazani u tablicama.

Tablica 1. Vrijednosti izračunatih energija

Molekula	Energija osnovnog stanja (Hartree)
H <sub>2</sub> O	-76,458531
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-153,836095
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O + H <sub>2</sub> O	-230,304029

U tablici 1. prikazani su rezultati dobiveni putem izračuna u programu. Prvi korak je zasebno računanje energije osnovnog stanja molekule vode i etilen – oksida.

Zatim, molekula vode postavljena je u blizini etilen – oksida u svrhu pronalaženja energije osnovnog stanja cjelokupnog spoja.

Vrijednost energije veze između vode i etilen oksida dobiva se na sljedeći način:

$$\begin{aligned} E &= E(\text{etilen oksid} + \text{voda}) - E(\text{voda}) - E(\text{etilen oksid}) \\ &= -230,304029 - (-76,458531) - (-153,836095) \\ &= -0,009403 \text{ Hartree} \end{aligned}$$



1 Hartree iznosi 2625,5 kJmol<sup>-1</sup> pa preračunavanjem dobivamo:

$$E = -0,009403 \text{ Hartree} \times 2625,5 \frac{\text{kJ mol}^{-1}}{\text{Hartree}} = -24,6876 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Energija vodikove veze oscilira i kreće se od 10 do 40 kJ mol<sup>-1</sup>. [9]

Izračunata energija odgovara vodikovoj vezi.

Tablica 2. Vrijednosti izračunatih energija za molekulu vode, etilen-oksid i etile-oksid i 2 molekule vode

Molekula	Energija osnovnog stanja (Hartree)
H <sub>2</sub> O	-76,458531
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-153,836095
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O + 2H <sub>2</sub> O	-306,776973

$$\begin{aligned} E &= E(\text{etilen oksid} + 2\text{voda}) - 2 \times E(\text{voda}) - E(\text{etilen oksid}) \\ &= -306,776973 - 2 \times (-76,458531) - (-153,836095) \\ &= -0,023816 \text{ Hartree} \end{aligned}$$

Preračunavanjem u kJ mol<sup>-1</sup> dobijemo:

$$E = -0,023816 \text{ Hartree} \times 2625,5 \frac{\text{kJ mol}^{-1}}{\text{Hartree}} = -62,528908 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Izračunata energija odgovara dvjema vodikovim vezama te polovica vrijednosti predstavlja energiju jedne vodikove veze prikazanu u nastavku:

$$E = \frac{-62,528908 \text{ kJ mol}^{-1}}{2} = -31,264454 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Iz navedenog izračuna utvrđuje se povećanje jakosti vodikove veze u prisustvu dvije molekule vode.

Tablica 3. Vrijednosti izračunatih energija etilen-oksida i etilen-oksida u vodi kao kontinuiranom sredstvu

Molekula	Energija osnovnog stanja (Hartree)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-153,836095
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O u vodi kao sredstvu	-153,841129

$$E(\text{C}_2\text{H}_4\text{O u vodi}) - E(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = -153,841129 - (-153,836095) \\ = 0,005034 \text{ Hartree}$$

$$E = -0,005034 \text{ Hartree} \times 2625,5 \frac{\text{kJ mol}^{-1}}{\text{Hartree}} = -13,216767 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Energija osnovnog stanja etilen – oksida u vodi se razlikuje od energije osnovnog stanja samog etilen – oksida za 13, 216767 kJ mol<sup>-1</sup>. Etilen – oksid je jače vezan u prisustvu vode što potvrđuje dobru topljivost etilen – oksida u vodi.

Tablica 4. Duljina veze između atoma u vodi

Veze između atoma	Duljina veze (Å)
O – (H1)	0,960
O – (H2)	0,960

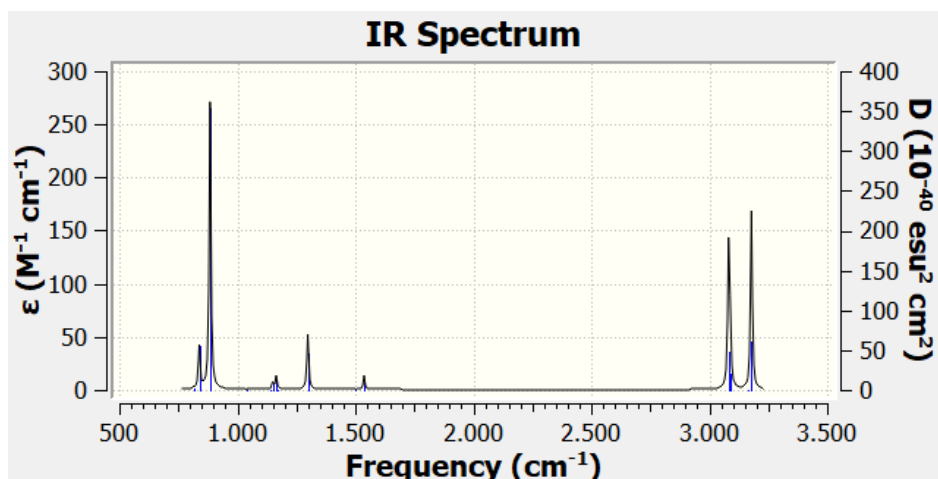
Tablica 5. Duljine veza između atoma u etilen – oksidu

<b>Veze između atoma</b>	<b>Duljina veze (Å)</b>
C(1) – C(2)	1,4675
C(1) – O	1,43137
C(2) – O	1,43117
C(1) – H	1,08689 1,08694
C(2) - H	1,08699 1,08700

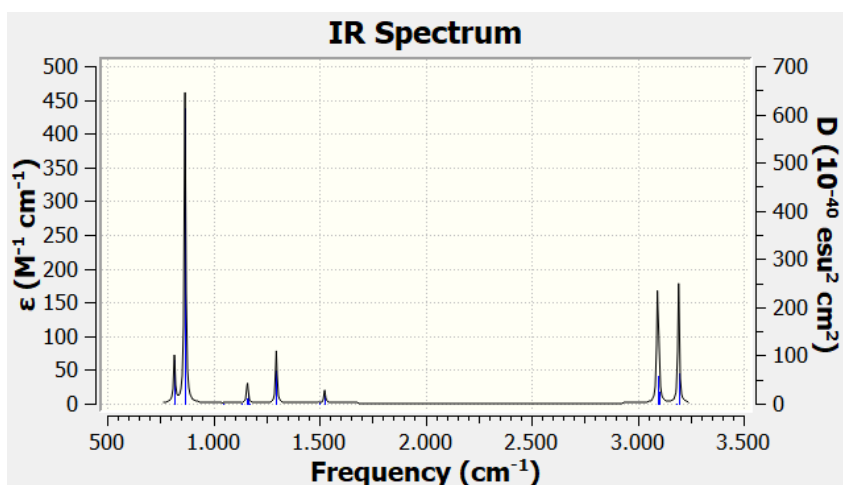
Tablica 6. Duljine veza između atoma etilen – oksida i vode

<b>Veze između atoma</b>	<b>Duljine veza (Å)</b>
C(1) – C(2)	1,46650
C(1) – O	1,43943
C(2) – O	1,43943
C(1) – H	1,08574 1,08585
C(2) - H	1,08574 1,08585
O – H (vodikova veza)	1,90271
O – H (voda)	0,97197 0,96096

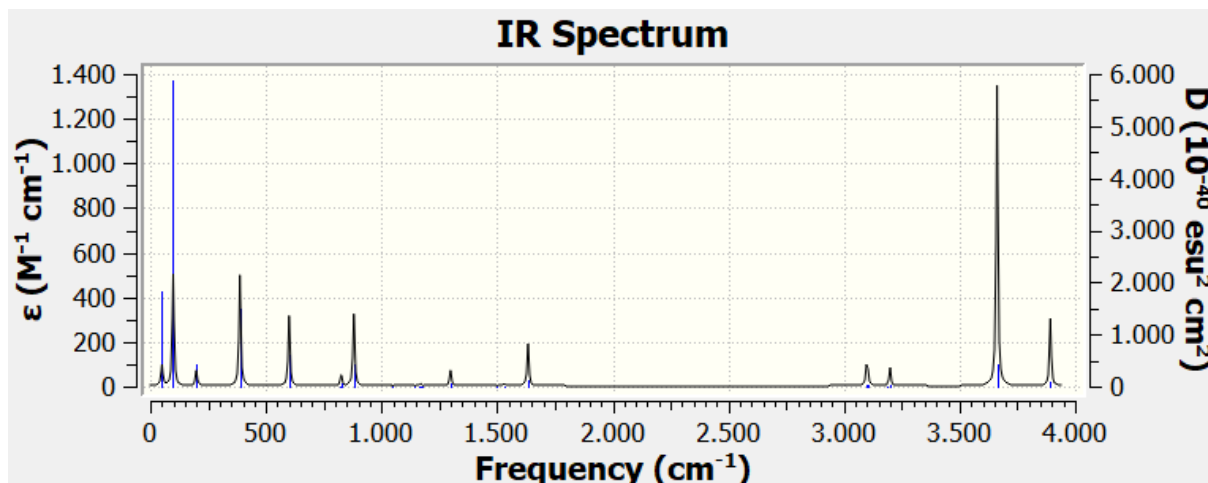
U tablicama 4., 5. i 6. navedene su duljine veza između atoma u molekuli etilen – oksida i vode. Dobivene vrijednosti se slažu sa literaturnim podacima. [10] Duljina veza između ugljikovih atoma u molekuli etilen – oksida u oba slučaja iznosi oko 1,467 Å. Veze između ugljika i kisika u molekuli etilen – oksida iznose 1,431 Å, dok su veze u molekuli etilen – oksida s vodom nešto duže i iznose 1,439 Å. Duljina veza ugljikovih atoma s vodikom iznose od 1,086 do 1,87 Å. Veze vodika i kisika u molekuli vode iznose 0,960 Å te nastankom vodikove veze s molekulom etilen – oksida jedna O-H veza postaje duža i iznosi 0,972 Å. Duljina vodikove veze iznosu 1,903 Å.



Slika 3. Prikaz IR spektra etilen – oksida



Slika 4. Prikaz IR spektra etilen – oksida u vodi kao kontinuiranom sredstvu



Slika 5. Prikaz IR spektra etilen – oksida i vode

Na slikama 3., 4. i 5. možemo vidjeti infracrveni spektar samog etilen – oksida, spektar etilen – oksida u vodi kao kontinuiranom sredstvu te etilen – oksida i jedne molekule vode.

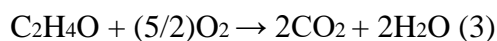
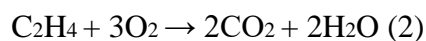
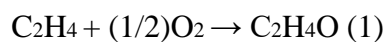
Tablica 7. Vrijednosti frekvencija za mod titranja vodikovih atoma asimetrično u fazi s ugljikovim atomima

Molekula	Frekvencija (cm <sup>-1</sup> )
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	3178,43
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O + H <sub>2</sub> O	3194,03
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O u vodi kao sredstvu	3199,96

Za usporedbu frekvencija uzet je mod titranja u slučaju kada vodikovi atomi titraju asimetrično u fazi s obzirom na ugljikov atom. U ovom modu je uočeno najveće odstupanje. Vrijednosti frekvencija etilen – oksida s jednom molekulom vode i etilen – oksida u vodi kao sredstvu su približno jednake. Frekvencija molekule etilen – oksida se razlikuje od ostala dva primjera i to za približno 20 cm<sup>-1</sup>. Spektroskopski je to dosta velika razlika. Zbog prisustva vodikove veze i vode, koja ima reduciranu masu, dolazi do povećanja frekvencije modova titranja etilen – oksida. Kod najviših modova dolazi do najveće promjene.

Tablica 8. Vrijednosti izračunatih entalpija za navedene molekule

Molekula	Entalpija (Hartree)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-78,522903
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-153,696409
O <sub>2</sub>	-150,265726
CO <sub>2</sub>	-188,525604
H <sub>2</sub> O	-76,389771



$$\begin{aligned} \Delta H (1) &= H(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) - H(\text{C}_2\text{H}_4) - \frac{1}{2} * H(\text{O}_2) \\ &= -153,696409 - (-78,522903) - \frac{1}{2} * (-150,265726) \\ &= -0,040643 \text{ Hartree} = -106,708 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H (2) &= 2 * H(\text{CO}_2) + 2 * H(\text{H}_2\text{O}) - H(\text{C}_2\text{H}_4) - 3 * H(\text{O}_2) \\ &= 2 * (-188,525604) + 2 * (-76,389771) - (-78,522903) - 3 \\ &\quad * (-150,265726) = -0,510669 \text{ Hartree} = -1340,761 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H (3) &= 2 * H(\text{CO}_2) + 2 * H(\text{H}_2\text{O}) - H(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) - \frac{5}{2} * H(\text{O}_2) \\ &= 2 * (-188,525604) + 2 * (-76,389771) - (-153,696409) - \frac{5}{2} \\ &\quad * (-150,265726) = -0,470026 \text{ Hartree} = -1234,053 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

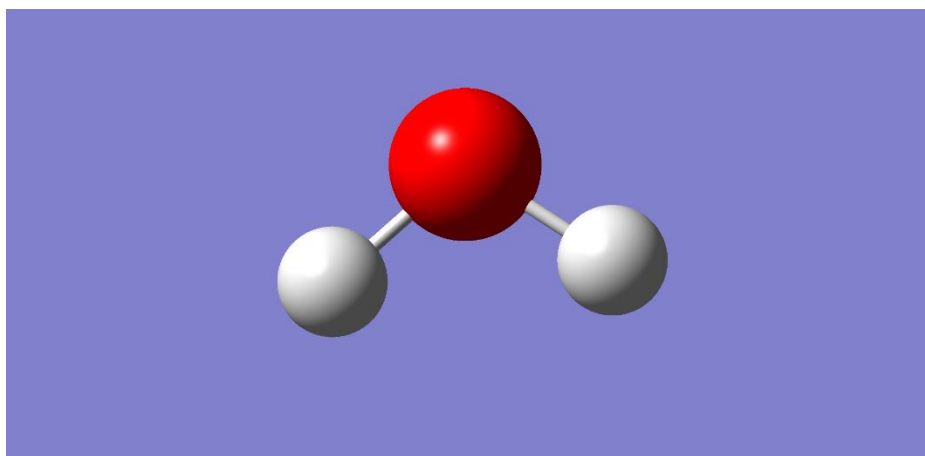
Literaturni podaci za navedene reakcije iznose:

Reakcija (1) :  $-105 \text{ kJ mol}^{-1}$

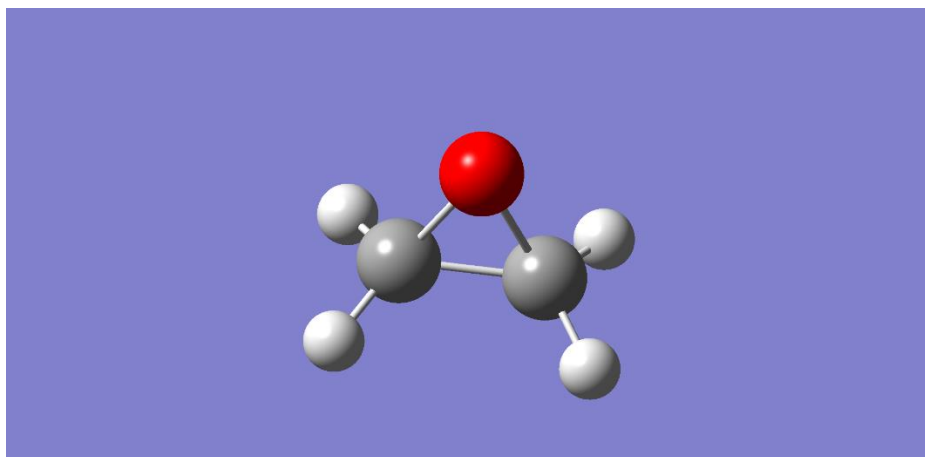
Reakcija (2) :  $-1327 \text{ kJ mol}^{-1}$

Reakcija (3) :  $1223 \text{ kJ mol}^{-1}$ . [11]

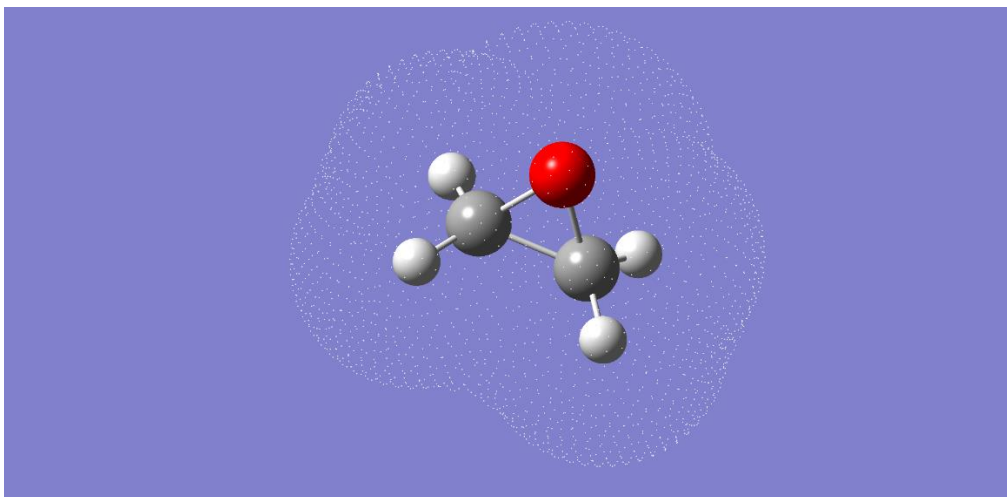
Izračunate vrijednosti entalpija brojčano odgovaraju literaturnim podacima.



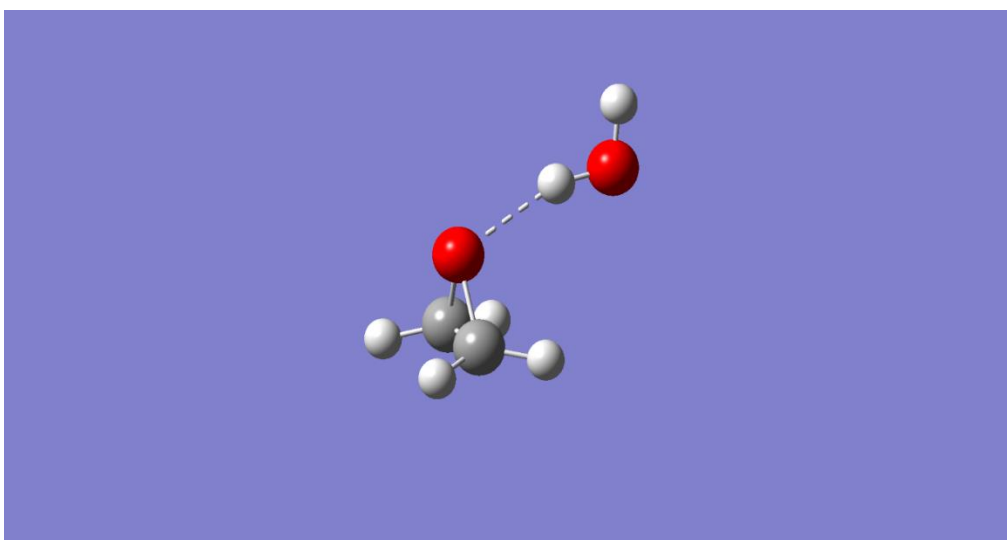
Slika 6. Prikaz strukture vode



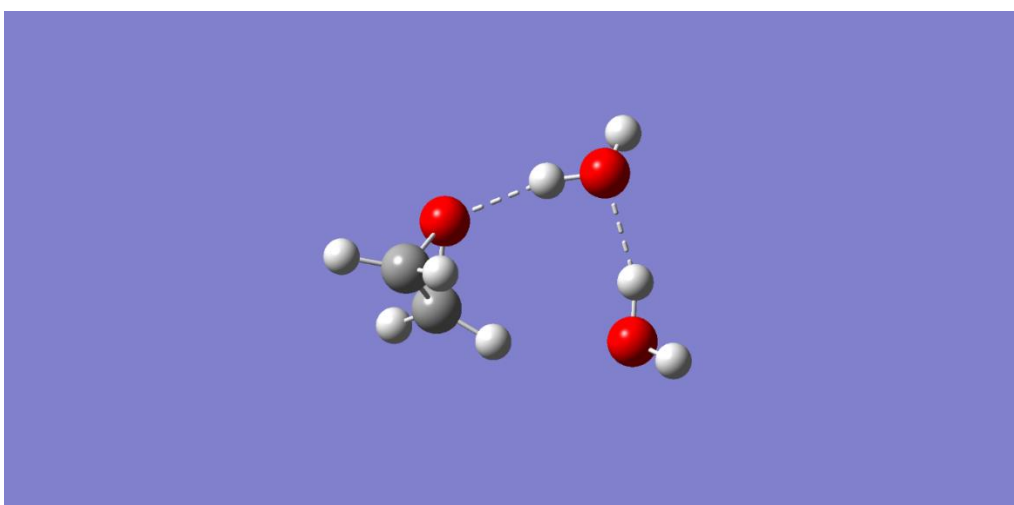
Slika 7. Prikaz strukture etilen – oksida



Slika 8. Prikaz etilen – oksida u vodi kao kontinuiranom sredstvu



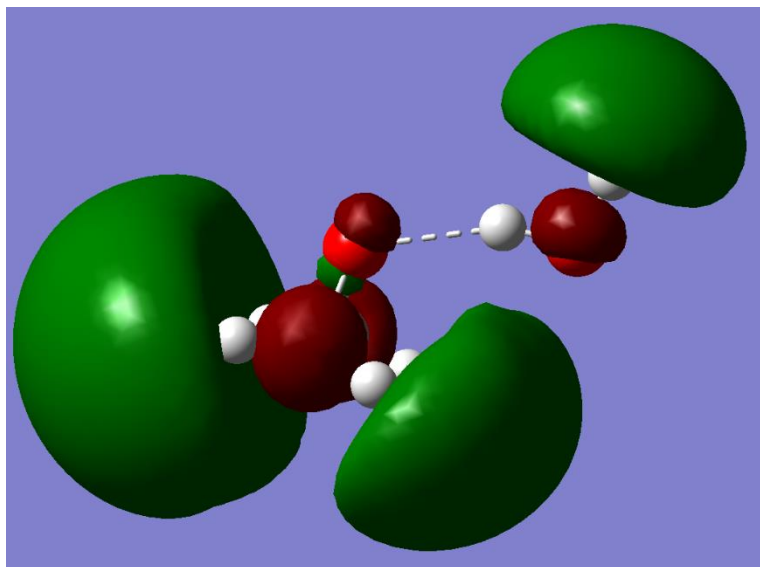
Slika 9. Prikaz optimizirane strukture etilen – oksida s vodom



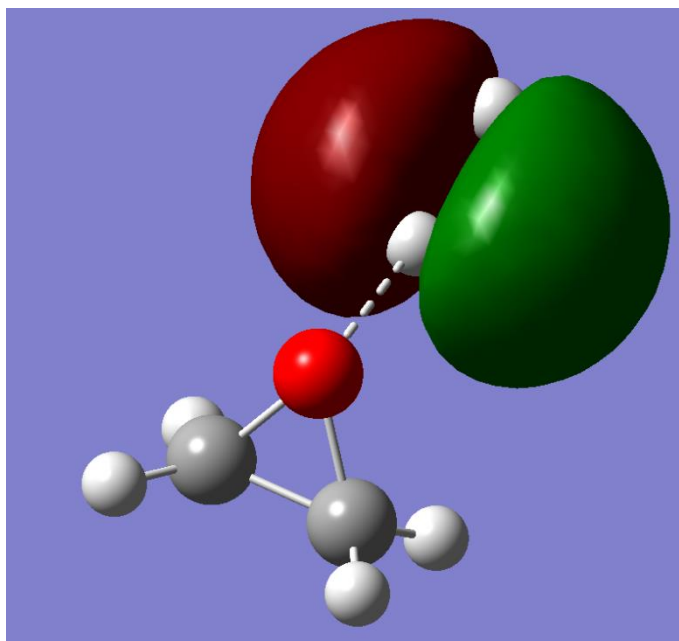
Slika 10. Prikaz optimizirane strukture etilen – oksida s 2 molekule vode



Na slikama 9. i 10. prikazane su vodikove veze koje nastaju između molekule etilen – oksida s molekulom vode (O-H).



Slika 11. Prikaz HOMO molekularnih orbitala etilen – oksida s vodom



Slika 12. Prikaz LUMO molekularnih orbitala etilen – oksida s vodom

Slike 11. i 12. prikazuju HOMO i LUMO molekulske orbitale etilen – oksida s vodom . HOMO označava najvišu zauzetu molekulsku orbitalu, a LUMO najnižu nezauzetu molekulsku orbitalu.

## 4. ZAKLJUČAK

U programskom paketu "GAUSSIAN 09" obavljene su optimizacije molekule etilen – oksida, vode te etilen – oksida s vodom. Jednostavnim postupkom izračunate su energiju veze između molekule etilen – oksida s jednom i dvije molekule vode. Dobivena energija odgovara vodikovoj vezi i prosječna vrijednost vodikove veze iznosi  $-27,976 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vrijednosti energije i duljina veza pokazuju dobro slaganje sa literaturnim podacima. Isto tako, prilikom izračuna entalpija reakcije oksidacije etilena i popratnih reakcija uočava se da dobiveni podatci odgovaraju literaturnim. Teorija funkcionala gustoće (DFT) te model B3LYP dovoljno dobro opisuju navedena međudjelovanja.

## 5. POPIS OZNAKA

$H$  Hamiltonov operator

$\Psi$  Valna funkcija

$E$  Energija sustava

$m$  Masa elektrona

$\nabla^2$  Laplaceov operator

$V$  Potencijalna energija

$d\tau$  Element prostora

$h$  Planckova konstanta

## 6. LITERATURA

- [1] Wade, L. G., Organic chemistry, eight edition, Whitman college, 2013.
- [2] Rebsdats, S., Mayer, D., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Ethylene Oxide, Frankfurt, 2001.
- [3] Lynch, H. N., Kozal, J. S., Russell, A. J., Thompson, W. J., Divis, H. R., Freid, R. D., Calabrese, E. J., Mundt, K. A., Systematic review of the scientific evidence on ethylene oxide as a human carcinogen, *Chemico - Biological Interactions*, 364, 2022.
- [4] Lynden-Bell, R. M., Morris, S. C., Barrow, J. D., Finney, J. L., Harper, C. L., Water and life – The unique properties of H<sub>2</sub>O, CRC Press, 2010.
- [5] Chaplin, M. F., Water: its importance to life, *Biochemistry and Molecular Biology Education*, 29, 2001.
- [6] Rebsdats, S., Mayer, D., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Ethylene Glicol, Frankfurt, 2000.
- [7] Yue, H., Zhao, Y., Ma, X., Gong, J., Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications, *Chemical Society Reviews*, 41, 2012.
- [8] Lewars, E. G., Computational chemistry, Second edition, Ontario, 2011.
- [9] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija, deveto izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [10] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory\\_Chemistry/Basics\\_of\\_General\\_Organic\\_and\\_Biological\\_Chemistry\\_\(Ball\\_et\\_al.\)/04%3A\\_Covalent\\_Bonding\\_and\\_Simple\\_Molecular\\_Compounds/4.04%3A\\_Characteristics\\_of\\_Covalent\\_Bonds](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Basics_of_General_Organic_and_Biological_Chemistry_(Ball_et_al.)/04%3A_Covalent_Bonding_and_Simple_Molecular_Compounds/4.04%3A_Characteristics_of_Covalent_Bonds)
- [11] Pu, T., Tian, H., Ford, M. Rangarajan, S., Wachs, I. E., Overview of Selective Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide by Ag Catalysts, *ACS Catalysis*, 9, 2019.