

УДК 543.183.123.7

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА В ФОРМЕ ГЛИЦИНА

Л.С. Нечаева, Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет
E-mail: lsnechaeva06@yandex.ru

Статья поступила 25 сентября 2012 г.

С доработки — 27 ноября 2012 г.

Выполнено квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование фрагмента сульфокатионообменника в форме глицина. Установлено, что в исследованной системе имеет место диссоциация ионной пары.

Ключевые слова: структурный анализ, квантово-химический расчет, молекулярно-динамическое моделирование, сульфокатионообменник, глицин.

Структура ионообменников на микроскопическом уровне определяет механизм многих процессов, происходящих с их участием. Например, организация молекул воды вблизи фиксированного и подвижного ионов в ионообменнике обуславливает особенности механизма удерживания при хроматографическом разделении на ионообменниках, причины различия эффективности ионообменников для целей концентрирования веществ и др. Взаимное расположение фиксированного и подвижного ионов существенным образом определяет механизм ионного транспорта. В случае контактной ионной пары транспорт представляет собой последовательность образования и разрыва ионных связей между фиксированным и подвижным ионом, что является традиционным представлением его природы. В работах [1—12] установлена диссоциация ионогенной группы для сульфокатионообменников в формах отдельных ионов щелочных металлов и карбоксильного катионообменника в натриевой форме [12, 13]. Было подсчитано [1, 4, 6, 12], что при наличии диссоциации водородная связь между молекулами гидратной воды фиксированного и подвижного ионов прочнее, чем их электростатическое взаимодействие, и транспорт ионов представлен как последовательность образования и разрыва водородных связей между гидратными оболочками ионов. Структура ионообменных систем устанавливается обычно на основе анализа информации, полученной либо физико-химическими методами, либо методами компьютерного моделирования. Однако физико-химические методы не могут дать полной картины структуры таких систем, а структурный анализ веществ методами квантовой химии часто дает несколько вариантов структур и возникает проблема их достоверности. Это является следствием одной из проблем квантово-химического моделирования химических структур, связанной с отсутствием алгоритмов поиска глобального минимума системы и окончанием процесса оптимизации в минимуме, ближайшем к стартовой конфигурации, который не обязательно является глобальным. В наших работах [10—12] развит способ структурного анализа супрамолекулярных систем, в которых надмолекулярная структура формируется из молекул воды, состоящий из следующих этапов:

1. Установление молекулярных компонент супрамолекулярной системы и их функциональных групп.
2. Установление предположительного окружения данных функциональных групп на основании структурно-группового анализа методами квантовой химии для приближенной модели,

явно учитывающей небольшое число молекул воды. Получение математических эталонов ИК и ЯМР спектров функциональных групп в рамках этой модели (при анализе систем с большим числом молекул воды используется модель сольватации). Сопоставление экспериментальных ИК и ЯМР спектров с математическими эталонами, выявление на этой основе наиболее вероятного соединения молекулярных компонент в супрамолекулярную структуру.

3. Построение репрезентативных фрагментов супрамолекулярной системы посредством добавления необходимого количества молекул воды в структуры, полученные на втором этапе, их оптимизация методами квантовой химии без применения модели сольватации.

4. Подтверждение наиболее вероятной структуры методом молекулярной динамики.

Супрамолекулярными системами с надмолекулярной структурой, сформированной из молекул воды и противоионов, являются ионообменники.

В настоящей работе данный подход применен к установлению структуры сульфокатионообменника в форме глицина.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Этап 1. Молекулярные компоненты исследуемой системы известны: фиксированный ион (сульфонатная группа), закрепленный на углеводородной матрице, противоион (катион глицина), молекулы воды, связанные водородными связями. Неизвестно соединение данных компонент в супрамолекулярную структуру.

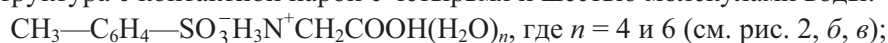
Этап 2. Для установления взаимного расположения фиксированного и подвижного ионов в структуре сульфокатионообменника КУ-2 в форме глицина проведена оптимизация и рассчитаны ИК спектры приближенных фрагментов данного катионообменника с контактной и гидраторазделенной ионными парами с использованием программы GAUSSIAN [14, 15], расчетной модели HF/6-311G(*d,p*) и модели сольватации PCM [16]. Данные метод и базис показали наилучшее согласие рассчитанного ИК спектра сульфогруппы с экспериментом. При расчете ИК спектра проверяли отсутствие в рассчитываемом спектре мнимых частот, и был использован масштабирующий множитель 0,9051, рекомендованный для применяемой расчетной модели [17].

В качестве стартовых фрагментов сульфокатионообменника в форме глицина с низким влажосодержанием использовали следующие системы:

1) структура с контактной ионной парой:



2) структура с контактной парой с четырьмя и шестью молекулами воды:



3) структура с гидраторазделенной ионной парой с четырьмя и шестью молекулами воды:



Структуру и ИК спектры репрезентативных фрагментов катионообменника с высоким влажосодержанием рассчитывали с использованием метода PCM, при применении которого в полость растворителя (воды) помещали описанные выше структуры 1—3.

Этап 3. Проведена оптимизация и рассчитан ИК спектр репрезентативного фрагмента сульфокатионообменника в форме глицина с десятью молекулами воды (рис. 4, табл. 1, две последние строки). Дальнейшее увеличение числа молекул воды не влияет на частоты ИК спектра сульфонатной группы.

Этап 4. Для верификации наиболее вероятной структуры фрагмента сульфокатионообменника в форме аминокислоты применено молекулярно-динамическое моделирование с использованием программы MoDур [18]. Исследуемая модель включала в себя одно составное повторяющееся звено сульфокатионообменника в форме глицина, помещенное в водное окружение (рис. 1). Метод молекулярной динамики позволяет рассчитать траекторию движения подвижного иона для любого начального расположения пары противоион — фиксированный ион.

Т а б л и ц а 1

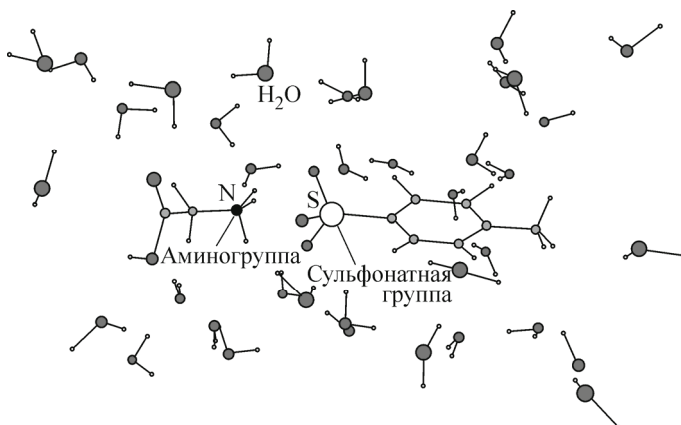
Рассчитанные частоты валентных колебаний сульфонатной группы катионообменника КУ-2
в форме глицина методом HF в базисе 6-311G(d,p)

Структура	Ионная пара	Частоты валентных колебаний сульфонатной группы, см ⁻¹		
		симметричное	асимметричное (дублет)	расщепление дублета 1200, $\Delta_{\text{SO}_3}^{\text{as}}$
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$	Контактная	938	1379 1213	166
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_4$	Та же	1050	1256 1210	46
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_6$	»	1050	1257 1204	53
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$	Гидрато-разделенная	1051	1250 1178	72
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$	Та же	1051	1280 1209	71
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}^*$	Контактная	1110	1368 1258	110
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_4^*$	Та же	1036	1218 1173	45
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_6^*$	»	1035	1214 1162	52
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}^*$	Гидрато-разделенная	1039	1203 1135	68
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	Контактная	1075	1230 1218	12
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$	Гидрато-разделенная	1018	1204 1135	69
Экспериментальные значения		1031	1201 1120	81±5**

* Расчет проведен с использованием метода РСМ.

** Доверительный интервал рассчитан при доверительной вероятности $P = 0,95$ и $f = 3$.

Рис. 1. Начальная структура сульфокатионообменника в форме глицина с контактной ионной парой для моделирования методом молекулярной динамики



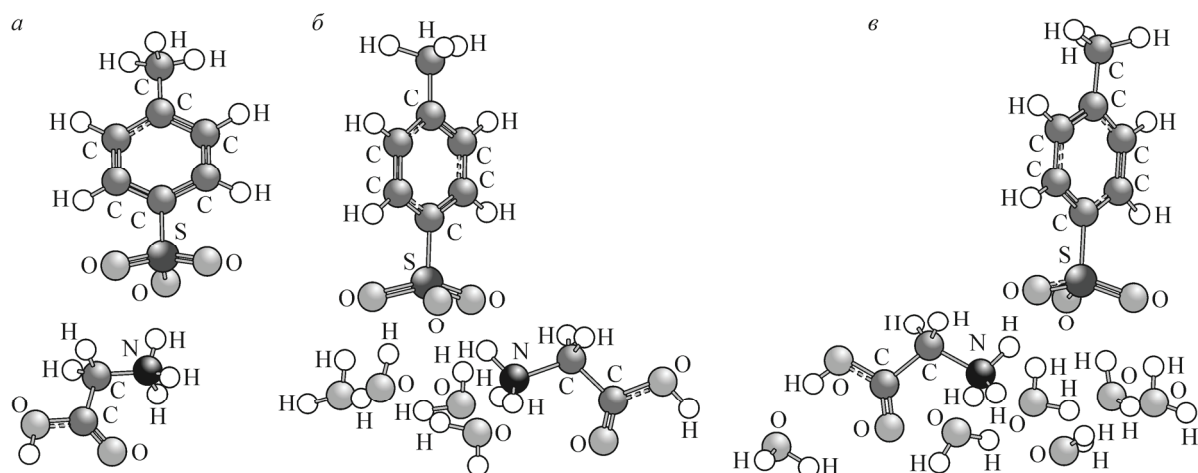


Рис. 2. Оптимизированные фрагменты сульфокатионообменника в форме глицина с контактной ионной парой: безводная структура (а); структура с четырьмя молекулами воды (б); структура с шестью молекулами воды (в)

В качестве начальной структуры исследуемого ионообменника была выбрана структура с контактной ионной парой (см. рис. 1). В стартовой структуре расстояние между атомом азота аминогруппы катиона глицина и ближайшим к нему атомом кислорода сульфонатной группы равно 0,25 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Этап 2. Оптимизированные фрагменты исследованных ионообменных систем с контактной и гидраторазделенной ионными парами представлены на рис. 2 и 3.

Расчитанные частоты ИК спектров оптимизированных фрагментов сульфокатионообменника в форме глицина приведены в табл. 1. Как следует из данной таблицы, рассчитанные зна-

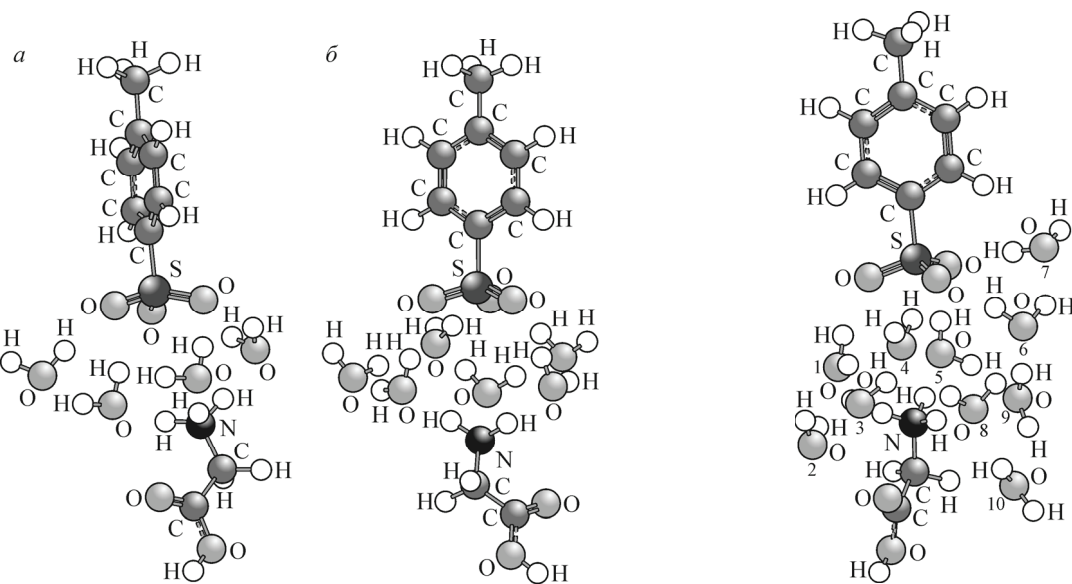


Рис. 3. Оптимизированные фрагменты сульфокатионообменника в форме глицина с гидраторазделенной ионной парой: с четырьмя молекулами воды (а); с шестью молекулами воды (б)

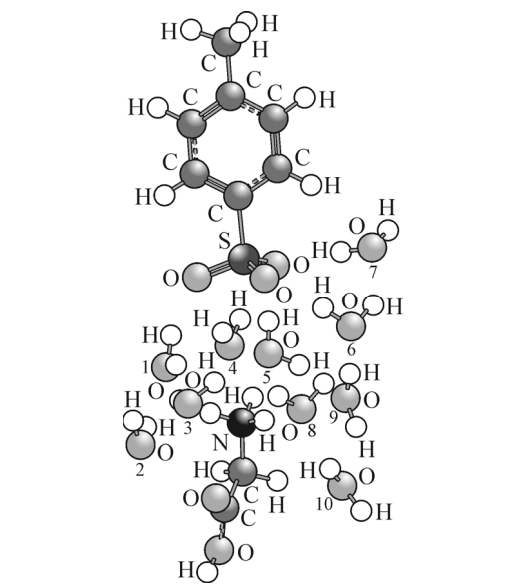


Рис. 4. Оптимизированная структура репрезентативного фрагмента сульфокатионообменника КУ-2 в форме глицина с десятью молекулами воды

Т а б л и ц а 2

Расстояния между атомами в оптимизированной структуре сульфокатионообменника в форме глицина с десятью молекулами воды

Характеристика связи	Атомы структуры	Расстояние, нм
Атом азота аминогруппы катиона глицина — атом кислорода сульфонатной группы	SO ₍₁₁₎ —N	0,438
	SO ₍₁₂₎ —N	0,425
	SO ₍₁₃₎ —N	0,454
Атом азота NH ₃ -группы катиона глицина — атом кислорода молекулы воды первой гидратной оболочки аминогруппы	N—O ₍₁₎	0,291
	N—O ₍₅₎	0,296
	N—O ₍₈₎	0,299
Атом кислорода SO ₃ ⁻ -группы — атом кислорода молекулы воды первой гидратной оболочки сульфогруппы	SO ₍₁₁₎ ···O ₍₁₎	0,284
	SO ₍₁₂₎ ···O ₍₅₎	0,285
	SO ₍₁₂₎ ···O ₍₇₎	0,288
	SO ₍₁₃₎ ···O ₍₆₎	0,284
	SO ₍₁₃₎ ···O ₍₄₎	0,279
Длины водородных связей между молекулами воды в оптимизированной структуре с десятью молекулами воды	O ₍₂₎ ···O ₍₁₎	0,291
	O ₍₂₎ ···O ₍₃₎	0,282
	O ₍₃₎ ···O ₍₄₎	0,295
	O ₍₅₎ ···O ₍₉₎	0,287
	O ₍₆₎ ···O ₍₇₎	0,285
	O ₍₉₎ ···O ₍₆₎	0,286
	O ₍₈₎ ···O ₍₉₎	0,279
	O ₍₉₎ ···O ₍₁₀₎	0,291
	O ₍₁₀₎ ···O ₍₈₎	0,293
	Среднее расстояние	0,288

чения расщепления дублета асимметричных колебаний сульфонатной группы фрагментов катионообменника с гидраторазделенной ионной парой (выделены жирным) значительно лучше согласуются с экспериментальными, чем для структур с контактной ионной парой.

Этап 3. Оптимизированная структура сульфокатионообменника в форме глицина с десятью молекулами воды представлена на рис. 4. Моделирование показало, что дальнейшее увеличение числа молекул воды не влияет на частоты ИК спектра сульфонатной группы. Рассчитанный и экспериментальный ИК спектры сульфонатной группы данного фрагмента представлены в табл. 1 (две последние строки).

Расстояния между атомами в оптимизированной структуре (см. рис. 4) приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что аминогруппа глицина содержит 3 молекулы воды в первой гидратной сфере (см. рис. 4). Длины Н-мостиков между молекулами воды в оптимизированной структуре больше, чем в воде с ненарушенной структурой, что обусловлено отрицательным типом гидратации фиксированного и подвижного ионов. Сульфонатная группа в гидратной оболочке содержит 5 молекул воды, и длины водородных мостиков между атомом кислорода сульфонатной группы и молекулой ее гидратной воды несколько меньше, чем между молекулами воды.

Этап 4. На рис. 5 представлена структура исследуемого ионообменника с гидраторазделенной ионной парой, которая получена при времени эволюции системы 6500 пс. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что до 6150 пс взаимное расположение фиксированного и подвижного иона осциллирует между контактной ионной парой и гидраторазделенной ионной парой. Далее образуется гидраторазделенная пара, которая сохраняется до конца расчета (10 000 пс). В табл. 3 приведен тип ионной пары в структуре сульфокатионообменника

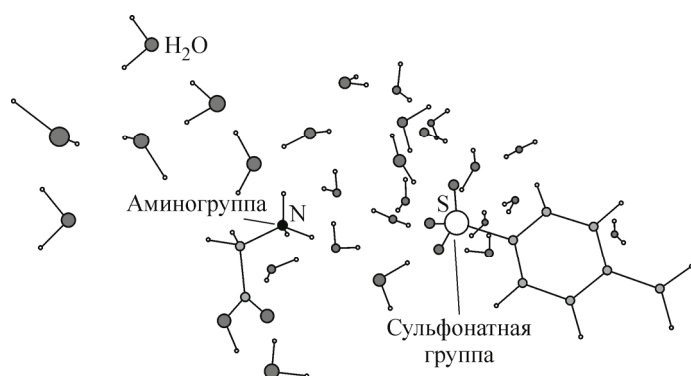


Рис. 5. Структура сульфокатионообменника в форме глицина с гидраторазделенной ионной парой, полученная в результате молекулярно-динамического моделирования при времени эволюции системы 6500 пс

в форме глицина в зависимости от времени эволюции системы по данным молекулярно-динамического моделирования.

При анализе результатов, полученных методом молекулярной динамики,

исследованы функции распределения расстояний между противоположно заряженными ионами и фиксированной группой $\rho(r)$. На рис. 6 представлены зависимости $\rho(r)$ для расстояний между атомом азота аминогруппы катиона глицина и ближайшим к нему атомом кислорода сульфонатной группы сульфокатионообменника при различном времени эволюции системы.

Как следует из рис. 6, а, при 450 пс имеет место контактная ионная пара, расстояние между атомом азота аминогруппы катиона глицина и ближайшим к нему атомом кислорода сульфонатной группы сульфокатионообменника составляет $r_m = 0,27$ нм. При 650 пс молекулы воды внедрились между подвижным ионом и атомами кислорода сульфонатной группы, следствием чего является увеличение расстояния $\text{H}_3\text{N}^+—\text{O}$ до 0,46 нм (см. рис. 6, б). Как видно из рис. 6, в, при 1300 пс опять имеет место контактная ионная пара с расстоянием $r_m = 0,28$ нм. При 3000 пс происходит диссоциация ионной пары (см. рис. 6, г), $r_m = 0,48$ нм. При 5500 пс — контактная пара, $r_m = 0,28$ нм, при 7000 пс — гидраторазделенная пара с $r_m = 0,60$ нм. Таким образом, расчет, проведенный методом молекулярной динамики, подтвердил, что в набухшем сульфокатионообменнике в форме глицина происходит диссоциация ионной пары.

Расчеты, проведенные методами квантовой химии и молекулярной динамики, указывают на диссоциацию ионной пары сульфокатионообменника в форме глицина. Диссоциация приводит к ослаблению электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов как вследствие увеличения расстояния между ионами, так и вследствие увеличения диэлектрической проницаемости. Энергия активации транспортного акта противоположно заряженных ионов для системы с диссоциированной ионной парой представляет собой сумму энергий разрыва водородной и ионной связей.

Т а б л и ц а 3

Тип ионной пары в структуре сульфокатионообменника в форме глицина в зависимости от времени эволюции системы по данным молекулярно-динамического моделирования

Интервал времени эволюции системы, пс	Тип ионной пары
0—500	Контактная
500—800	Гидраторазделенная
800—900	Контактная
900—1050	Гидраторазделенная
1200—1400	Контактная
1440—3900	Гидраторазделенная
3900—4600	Контактная
4600—4700	Гидраторазделенная
4700—5000	Контактная
5000—5100	Гидраторазделенная
5100—5600	Контактная
5600—5800	Гидраторазделенная
5800—6150	Контактная
6150—10000	Гидраторазделенная

длит к ослаблению электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов как вследствие увеличения расстояния между ионами, так и вследствие увеличения диэлектрической проницаемости. Энергия активации транспортного акта противоположно заряженных ионов для системы с диссоциированной ионной парой представляет собой сумму энергий разрыва водородной и ионной связей. Оценим вклад в энергию активации транспорта электростатической энергии E_{el} для набухшего ионообменника с диссоциированной ионной парой на основе закона Кулона. Оценку проведем для случая, когда фиксированный и подвижный ион представляют собой точечные заряды z_1e и z_2e ($z_1 = 1$; $z_2 = -1$), находящиеся на расстоянии $r = 0,48$ нм. Тогда работа выхода противоположно заряженного иона из ямы фиксированного иона равна

$$E_{el} = \int_r^{r+\delta/2} \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon r^2} dr = \frac{z_1 z_2 e^2 \delta}{2\epsilon r(r+\delta/2)},$$

где δ — расстояние между фиксированными ионами, приближенно равное 10 \AA для сульфокатионообменника [19]; e — заряд электрона; ϵ —

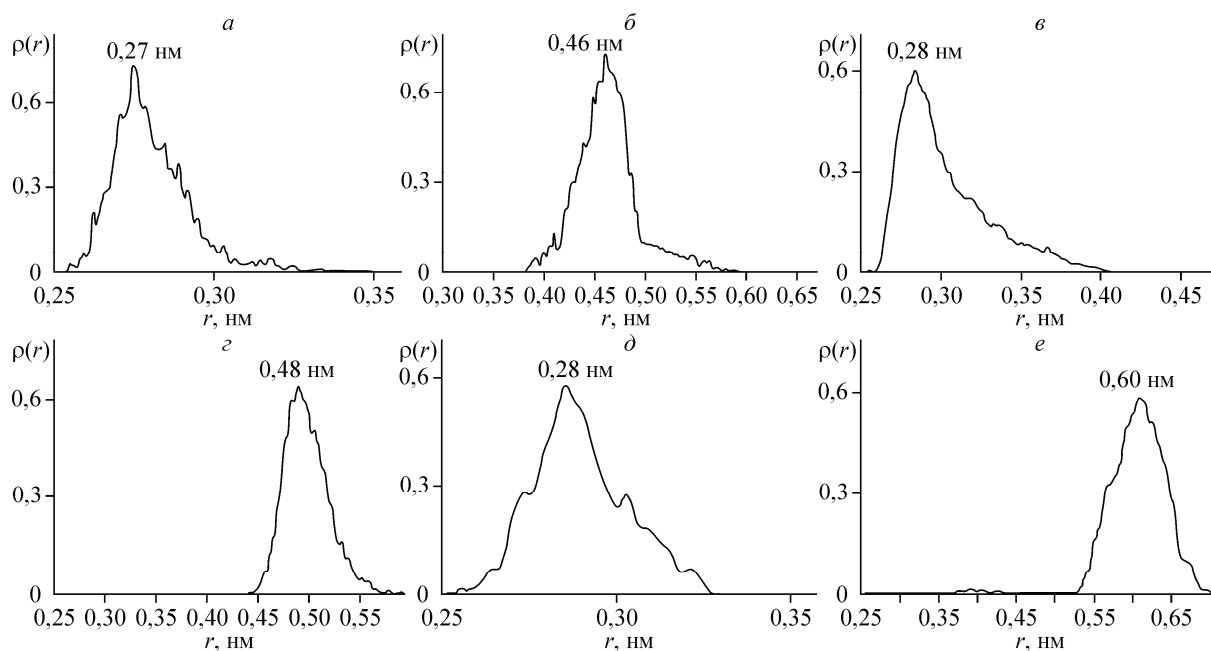


Рис. 6. Функции распределения расстояний $\rho(r)$ между атомом азота аминокруппы катиона глицина и ближайшим атомом кислорода сульфатной группы сульфокатионообменника при различном времени эволюции системы:

450 (а), 600 (б), 1300 (в), 3000 (г), 5500 (д), 7000 пс (е)

диэлектрическая проницаемость ионообменника, принятая равной 30 для сульфокатионообменника [20]. Рассчитанная электростатическая энергия $E_{el} = 4,6$ кДж/моль, что меньше энергии водородной связи между гидратными оболочками ионов, равной для химических соединений с фрагментами $O-H \cdots O \sim 20$ кДж/моль [21]. Наличие диссоциации ионной пары позволяет сделать вывод, что для элементарного транспортного акта противоиона нужно разорвать не только ионную связь между фиксированным и подвижным ионами, но и водородную связь между их гидратными оболочками. Предлагаемый механизм ионного транспорта важен для понимания природы процессов с участием ионитов в форме глицина. Например, можно сделать вывод, что при хроматографическом разделении аминокислот на сульфокатионообменнике удерживание катиона глицина осуществляется не только за счет электростатического взаимодействия фиксированного и подвижного иона, но и за счет водородной связи между их гидратными оболочками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Тимошенко Ю.К. // Химия и технология воды. – 1991. – **13**, № 12. – С. 1079.
2. Бутырская Е.В., Шапошник В.А. // Химия и технология воды. – 1997. – **19**, № 2. – С. 122.
3. Бутырская Е.В., Шапошник В.А. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 6. – С. 1146.
4. Бутырская Е.В., Шапошник В.А. // Оптика и спектроскопия. – 2002. – **92**, № 3. – С. 413.
5. Quezada S., Kwak J.C.T., Falk M. // Canad. J. Chem. – 1984. – **62**. – P. 958.
6. Бутырская Е.В., Шапошник В.А. // Электрохимия. – 2004. – **40**, № 7. – С. 880.
7. Sidorenkova E., Korochkova S., Novikov N. et al. // J. Phys. Chem. (Russia). – 1994. – **68**. – P. 309.
8. Волков В.И., Сидоренкова Е.А., Корочкова С.А. и др. // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**, № 2. – С. 309.
9. Солдатов В.С., Зеленковский В.М., Безъязычная Т.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – **1**, вып. 4. – С. 719.
10. Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Бутырский А.М. и др. // Журн. аналит. химии. – 2007. – **62**, № 10. – С. 1034.
11. Нечаева Л.С., Бутырская Е.В. // Журн. аналит. химии. – 2012. – **67**, № 4. – С. 354.

12. *Бутырская Е.В., Нечаева Л.С., Шапошник В.А. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – **52**, вып. 4. – С. 27.
13. *Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Шапошник В.А. и др.* Структурный анализ катионообменников. – Воронеж: Научная книга, 2012.
14. *Frish M.J. et al.* Gaussian 03. – Pittsburg: Gaussian Inc., 2003.
15. *Бутырская Е.В.* Компьютерная химия: Основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. – М.: Солон-Пресс, 2011.
16. *Miertus S., Scrocco E., Tomasi J.* // Chem. Phys. – 1981. – **55**, N 1. – P. 117.
17. *Scott A.R., Radom L.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 41. – P. 16502.
18. *Shaitan K.V. et al.* Molecular Dynamic Modeling Package MoDyp. Version 1.13 build la. – М.: MSU MDL, 2001.
19. *Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В.* Явления переноса в ионообменных мембранах. – М.: МФТИ, 2001.
20. *Кузнецова Е.М.* // Журн. физ. химии. – 1971. – **45**, № 10. – С. 2584.
21. *Водородная связь* / Н.Д. Соколова. – М.: Наука, 1981.