

УДК 543.183.123.7

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
СУЛЬФОКАТИОНООБМЕНИКА В ФОРМЕ ВАЛИНА****Е.В. Бутырская, Л.С. Нечаева, В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев***Воронежский государственный университет, Россия*

E-mail: lsnechaeva06@yandex.ru

*Статья поступила 9 сентября 2014 г.*

Выполнено квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование фрагмента сульфокатионообменника в форме валина. Установлено, что в исследованной системе имеет место контактная ионная пара.

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

Знание структуры ионообменников на микроскопическом уровне позволяет понять природу многих ионообменных процессов, выявить химические связи лимитирующие транспорт ионов в фазе ионита, удерживание компонентов при хроматографическом разделении, причину различной эффективности ионообменников для целей концентрирования веществ и др. В работах [1—12] установлена диссоциация ионогенной группы для сульфокатионообменников в форме отдельных ионов щелочных металлов, карбоксильного катионообменника в натриевой форме [12, 13], сульфокатионообменника в форме глицина [14]. Данные подвижные ионы имеют относительно небольшие размеры. 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. Это обусловлено тем, что при наличии диссоциации ионной пары, во-первых, увеличивается расстояние между фиксированным и подвижным ионами; во-вторых, увеличивается диэлектрическая проницаемость среды, ослабляющая электростатическое взаимодействие между ними.

В настоящей работе выполнен структурный анализ сульфокатионообменника в форме валина, имеющего большие размеры по сравнению с размерами подвижных ионов, рассмотренных в [1—14]. Исследование проведено на основе метода структурного анализа супрамолекулярных систем, в которых надмолекулярная структура формируется из молекул воды, состоящего из следующих этапов [10, 11, 13, 14].

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.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*Этап 1.* Молекулярные компоненты исследуемой системы известны: фиксированный ион (сульфонатная группа), закрепленный на углеводородной матрице, противоион (катион валина) и 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 валина провели оптимизацию и рассчитали ИК спектры приближенных фрагментов данного катионообменника с контактной и гидраторазделенной ионными парами с использованием программы Gaussian [ 15, 16 ], расчетной модели HF/6-311G(*d,p*) и модели сольватации PCM [ 17 ]. Данный метод и базис показали наилучшее согласие рассчитанного ИК спектра сульфогруппы с экспериментом. При расчете ИК спектра проверяли отсутствие в рассчитанном спектре мнимых частот и использовали масштабирующий множитель 0,9051, рекомендованный для применяемой расчетной модели [ 18 ].

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

- 1) структуру с контактной ионной парой  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH(R)COOH}$  (рис. 1, *a*);
- 2) структуру с контактной парой с четырьмя и шестью молекулами воды  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH(R)COOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $n = 4$  и  $6$  (рис. 1, *б, в*);
- 3) структуру с гидраторазделенной ионной парой с четырьмя и шестью молекулами воды  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{N}^+\text{CH(R)COOH}$ , где  $n = 4$  и  $6$  (рис. 2), где  $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

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

*Этап 3.* На этом этапе анализа проводили оптимизацию и рассчитывали ИК спектр репрезентативного фрагмента сульфокатионообменника в форме валина с контактной ионной парой и 10 молекулами воды (рис. 3, табл. 1 (последняя строка)). Дальнейшее увеличение числа молекул воды не влияет на частоты ИК спектра сульфонатной группы.

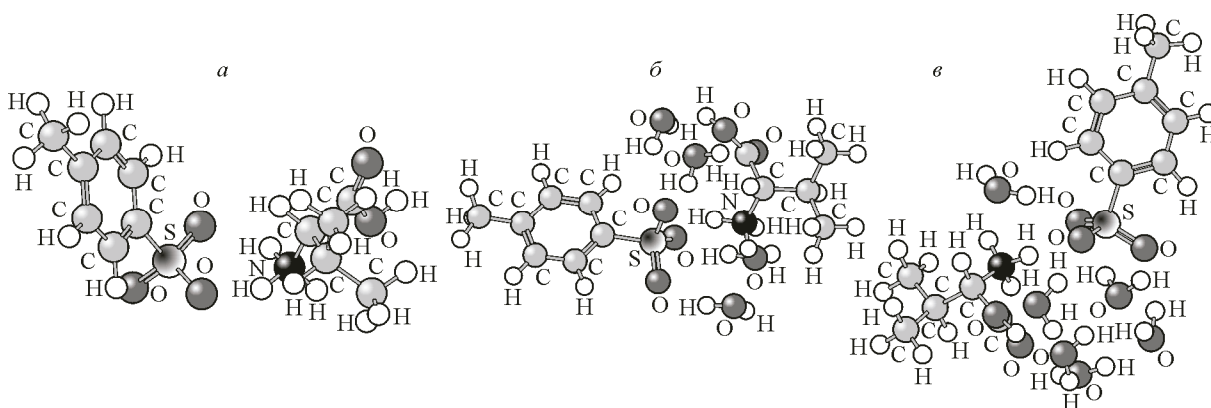


Рис. 1. Оптимизированные фрагменты сульфокатионообменника в форме валина с контактной ионной парой: безводная структура (*a*), структура с четырьмя молекулами воды (*б*), структура с шестью молекулами воды (*в*)

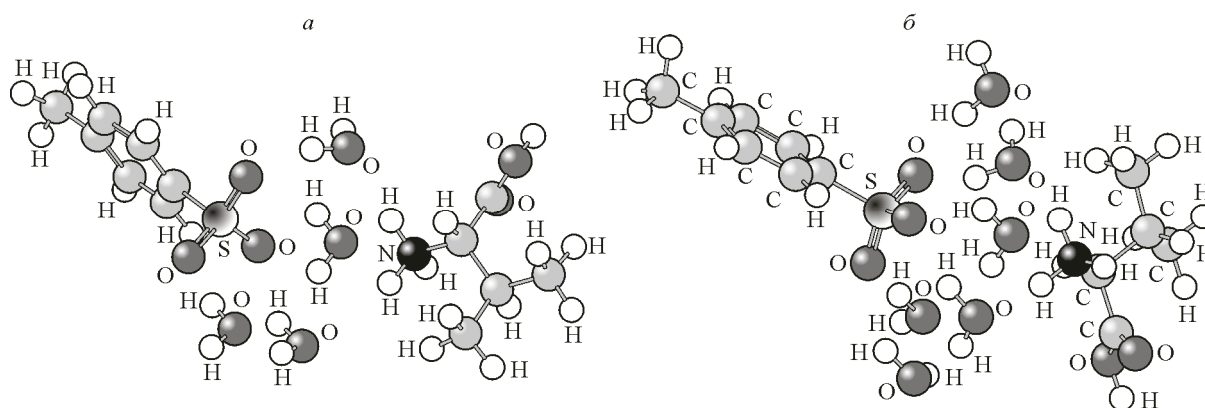


Рис. 2. Оптимизированные фрагменты сульфокатионообменника в форме валина с гидраторазделенной ионной парой: с четырьмя молекулами воды (а), с шестью молекулами воды (б)

*Этап 4.* На заключительном этапе анализа для верификации наиболее вероятной структуры фрагмента сульфокатионообменника в форме аминокислоты применяли молекулярно-динамическое моделирование с использованием программы МоДур [19]. Исследуемая модель включала в себя одно составное повторяющееся звено сульфокатионообменника в форме валина, помещенное в водное окружение (рис. 4). Метод молекулярной динамики позволяет рассчитать траекторию движения подвижного иона для любого начального расположения пары противоион—фиксированный ион. В качестве начальной структуры исследуемого ионообменника была выбрана структура с контактной ионной парой (см. рис. 4). В стартовой структуре расстояние между атомом азота аминогруппы катиона валина и ближайшим к нему атомом кислорода сульфонатной группы равно 0,28 нм.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Этап 2.* Оптимизированные фрагменты исследованных ионообменных систем с контактной и гидраторазделенной ионными парами представлены на рис. 1 и 2.

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

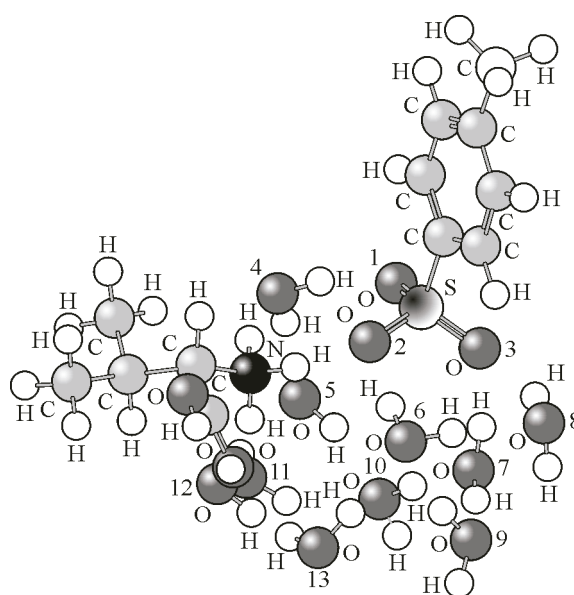


Рис. 3. Оптимизированная структура репрезентативного фрагмента сульфокатионообменника КУ-2 в форме валина с десятью молекулами воды (контактная ионная пара)

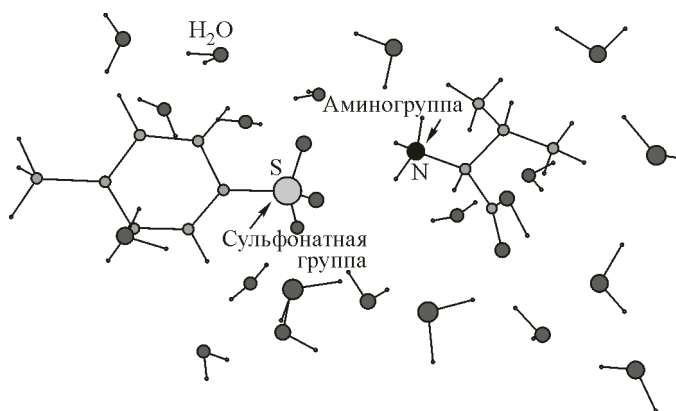


Рис. 4. Начальная структура сульфокатионообменника в форме валина с контактной ионной парой для моделирования методом молекулярной динамики

Т а б л и ц а 1

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

Структура	Ионная пара	Частота валентных колебаний сульфонатной группы, см <sup>-1</sup>		
		Симметричное	Асимметричное (дублет)	Расщепление дублета 1200, $\Delta_{\text{SO}_3}^{\text{ас}}$
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R}^*)\text{COOH}$	Контактная	1044	1312 1176	136
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_4$	Та же	1047	1264 1186	<b>78</b>
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_6$	»	1047	1277 1188	<b>89</b>
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$	Гидрато-разделенная	1055	1248 1222	26
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$	Та же	1077	1236 1231	5
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}^{**}$	Контактная	1030	1211 1148	<b>63</b>
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_4^{**}$	Та же	1040	1243 1176	<b>67</b>
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_6^{**}$	»	1042	1246 1176	<b>70</b>
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}^{**}$	Гидрато-разделенная	1038	1209 1183	26
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}^{**}$	Та же	1046	1214 1196	18
$\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{R})\text{COOH}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	Контактная	1054	1281 1204	<b>77</b>
Экспериментальные значения		1040	1220 1147	$73 \pm 5^{***}$

\* R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

\*\* Расчет проведен с использованием метода РСМ.

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

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

Этап 3. Оптимизированная структура сульфокатионообменника в форме глицина с 10 молекулами воды представлена на рис. 3. 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 (последняя строка).

Расстояния между атомами в оптимизированной структуре (см. рис. 3) приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что аминогруппа валина содержит две молекулы воды в первой гидратной сфере (см. рис. 3). Образуется прочная водородная связь между аминогруппой валина и кисло-

Т а б л и ц а 2

Расстояния между атомами в оптимизированной структуре сульфокатионообменника в форме валина с 10 молекулами воды

Характеристика связи	Атомы структуры	Расстояние, нм	Характеристика связи	Атомы структуры	Расстояние, нм
Атом азота аминогруппы катиона валина — атом кислорода сульфонатной группы	NH...O <sub>(1)</sub>	0,3550	Длины водородных связей между молекулами воды в оптимизированной структуре с 10 молекулами воды	O <sub>(4)</sub> ...O <sub>(5)</sub>	0,2922
	NH...O <sub>(2)</sub>	0,2803		O <sub>(11)</sub> ...O <sub>(5)</sub>	0,2967
	NH...O <sub>(3)</sub>	0,4691		O <sub>(11)</sub> ...O <sub>(10)</sub>	0,2933
Атом азота NH <sub>3</sub> -группы катиона валина — атом кислорода молекулы воды первой гидратной оболочки аминогруппы	NH...O <sub>(4)</sub>	0,2823		O <sub>(6)</sub> ...O <sub>(8)</sub>	0,2887
	NH...O <sub>(11)</sub>	0,2884		O <sub>(9)</sub> ...O <sub>(6)</sub>	0,3008
Атом кислорода группы SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> — атом кислорода молекулы воды первой гидратной оболочки сульфогруппы	SO <sub>(1)</sub> ...O <sub>(4)</sub>	0,2842		O <sub>(13)</sub> ...O <sub>(6)</sub>	0,2826
	SO <sub>(2)</sub> ...O <sub>(6)</sub>	0,2869		O <sub>(8)</sub> ...O <sub>(9)</sub>	0,3026
	SO <sub>(3)</sub> ...O <sub>(7)</sub>	0,2938		O <sub>(7)</sub> ...O <sub>(9)</sub>	0,2888
	SO <sub>(3)</sub> ...O <sub>(8)</sub>	0,2927		O <sub>(10)</sub> ...O <sub>(7)</sub>	0,2723
				O <sub>(12)</sub> ...O <sub>(13)</sub>	0,2866
				Среднее расстояние	0,2902

родом сульфонатной группы ( $r(\text{NH}\cdots\text{O}) = 0,28$  нм). 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 четыре молекулы воды, и длины водородных мостиков между атомами кислорода сульфонатной группы и молекулами ее гидратной воды несколько меньше чем, между молекулами воды.

*Этап 4.* На рис. 5 представлена структура исследуемого ионообменника с контактной ионной парой, которая получена при времени эволюции системы 10000 пс. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что до 4900 пс взаимное расположение фиксированного и подвижного иона осциллирует между контактной ионной парой и гидраторазделенной ионной парой. Далее образуется контактная пара, которая сохраняется до конца расчета (10 000 пс). В табл. 3 приведен тип ионной пары в структуре сульфокатионообменника в форме валина в зависимости от времени эволюции системы по данным молекулярно-динамического моделирования.

При анализе результатов, полученных методом молекулярной динамики, исследованы функции распределения расстояний между противоионом и фиксированной группой  $\rho(r)$ . На рис. 6 представлены зависимости  $\rho(r)$  для расстояний между атомом азота аминогруппы катиона валина и ближайшим к нему атомом кислорода сульфонатной группы сульфокатионообменника при различном времени эволюции системы.

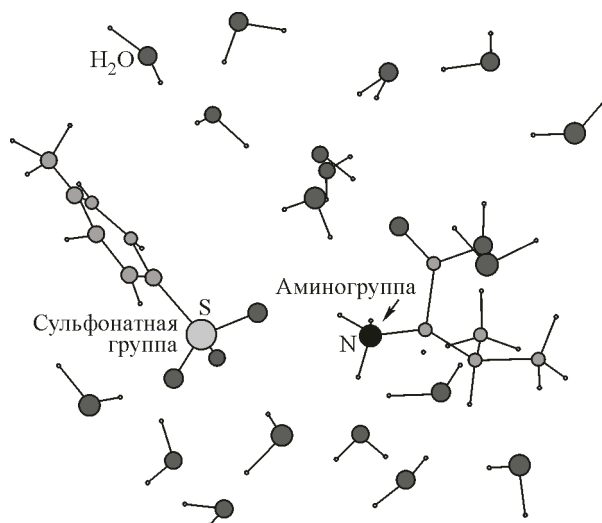
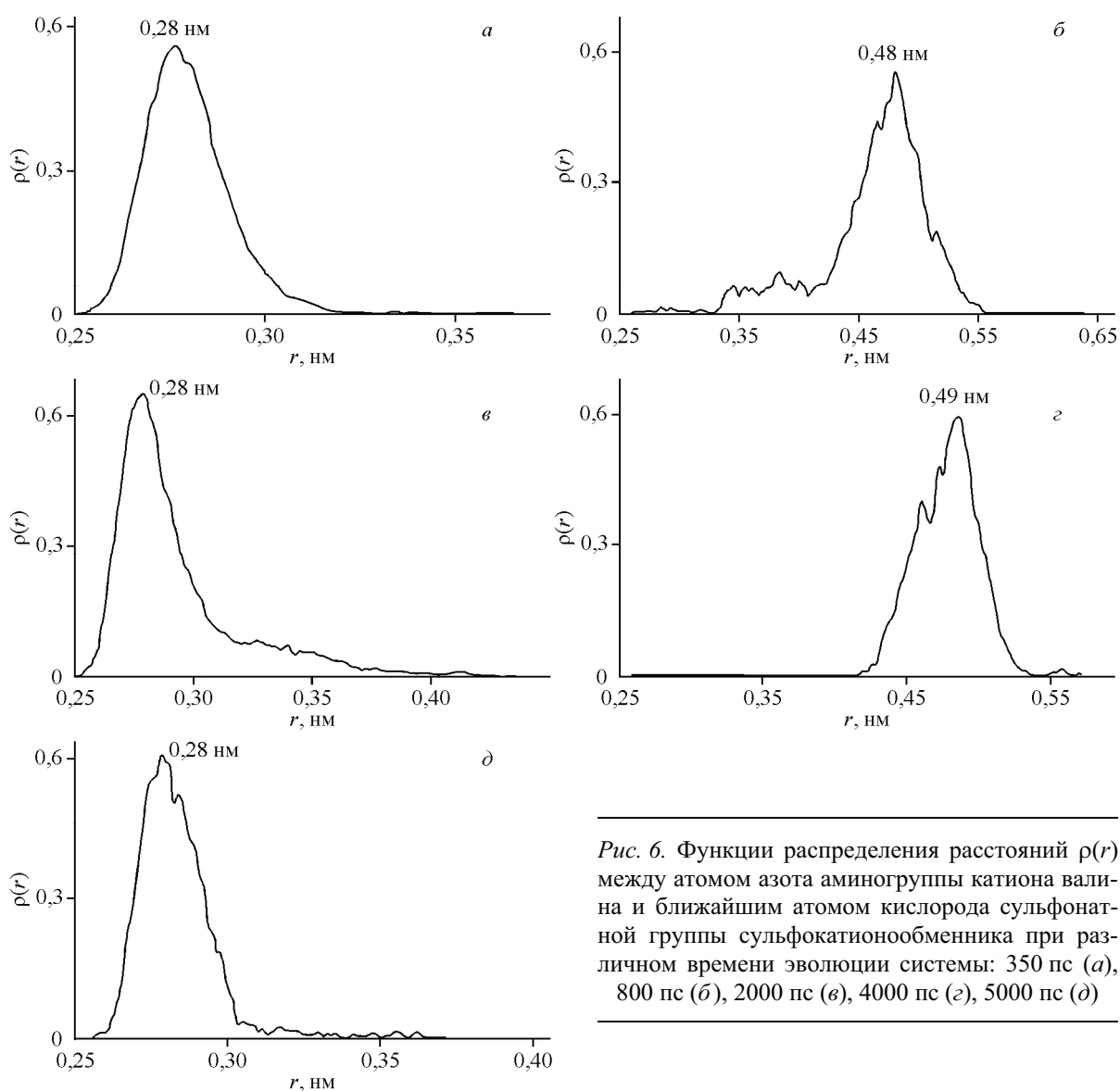


Рис. 5. Структура сульфокатионообменника в форме валина с контактной ионной парой, полученная в результате молекулярно-динамического моделирования при времени эволюции системы 10000 пс

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

Интервал времени эволюции системы, пс	Тип ионной пары	Интервал времени эволюции системы, пс	Тип ионной пары
0—380	Контактная	4290—4310	Гидраторазделенная
380—890	Гидраторазделенная	4310—4320	Контактная
890—1210	Контактная	4320—4410	Гидраторазделенная
1210—1800	Гидраторазделенная	4410—4790	Контактная
1800—3920	Контактная	4790—4900	Гидраторазделенная
3920—4180	Гидраторазделенная	4900—10000	Контактная
4180—4290	Контактная		



*Рис. 6. Функции распределения расстояний  $\rho(r)$  между атомом азота аминокруппы катиона валина и ближайшим атомом кислорода сульфонатной группы сульфокатионообменника при различном времени эволюции системы: 350 пс (а), 800 пс (б), 2000 пс (в), 4000 пс (г), 5000 пс (д)*



Как следует из рис. 6, а, при 350 пс имеет место контактная ионная пара, расстояние между атомом азота аминогруппы катиона валина и ближайшим к нему атомом кислорода сульфонатной группы составляет  $r_m = 0,28$  нм. При 800 пс молекулы воды внедрились между подвижным ионом и атомами кислорода сульфонатной группы, следствием чего стало увеличение расстояния  $\text{H}_3\text{N}^+ \cdots \text{O}$  до 0,48 нм (см. рис. 6, б). При увеличении времени расчета опять образуется контактная ионная пара, имеющая место при 2000 пс (см. рис. 6, в) с расстоянием  $r_m = 0,28$  нм. При 4000 пс снова происходит диссоциация ионной пары (см. рис. 6, г),  $r_m = 0,49$  нм. При 4900 пс образуется контактная пара с  $r_m = 0,28$  нм, которая сохраняется до конца расчета. Таким образом расчет, проведенный методом молекулярной динамики, подтвердил, что в набухшем сульфокатионообменнике в форме валина имеет место контактная ионная пара. Следовательно, увеличение размера подвижного иона приводит к изменению взаимного расположения фиксированного иона и противоиона: в структурах с противоионами небольших размеров (катионы металлов, глицин) реализуются гидраторазделенные ионные пары, при увеличении размера подвижного иона (катион валина) имеет место контактная ионная пара. Однако в последнем случае группа  $\text{NH}_3$  валина образует с атомом кислорода фиксированного иона водородную связь, энергия разрыва которой будет вносить вклад в энергию активации транспорта противоиона. Следовательно, и в данном случае ионный транспорт нельзя сводить к процессу образования и разрыва только ионной связи между фиксированным и подвижными ионами.

Работа поддержана ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы", контракт № 14.574.21.0112.

#### 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. Quezado 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. Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Шапошник В.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 4. – С. 623.
15. Frish M.J. et al. Gaussian 03. – Pittsburg: Gaussian Inc., 2003.
16. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. – М.: Солон-Пресс, 2011.
17. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. // Chem. Phys. – 1981. – **55**, N 1. – P. 117.
18. Scott A.P., Radom L. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 41. – P. 16502.
19. Shaitan K.V. et al. Molecular Dynamic Modeling Package MoDyp. Version 1.13 build 1a. – М.: MSU MDL, 2001.