



УДК 543.183.123.7

Структурно-групповой анализ карбоксильного катионообменника

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

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 8.09.2008 г.

Аннотация

С использованием программы Gaussian 03 выполнен неэмпирический расчет структуры и ИК спектра элементарного звена набухшего карбоксильного катионита КВ – 4 в Na^+ - форме. Расчеты проводились методом гибридного функционала плотности B3LYP/6-31++G(d,p), показавшего хорошее согласие с экспериментом при расчете ИК спектра мономера уксусной кислоты. Рассчитанный ИК спектр катионообменника с гидраторазделенной ионной парой хорошо согласуется с экспериментальным, что свидетельствует о наличии молекул воды между фиксированным и подвижным ионами исследуемой системы.

Ключевые слова: структурно-групповой анализ, карбоксильный катионообменник, Gaussian 03, ИК спектр

With use of the program Gaussian 03 the notempirical account of structure and IR spectrum of an elementary link of swollen carboxylic cation-exchanger KB - 4 in Na^+ - form is executed. The accounts were carried out by a method hybrid functional of density B3LYP/6-31++G(d, p), shown the good consent with experiment at account IR spectrum a monomeasure of an acetic acid. Designed IR spectrum cation-exchanger with the hydrate-separated ion pair will well be coordinated with experimental, that testifies to presence of molecules of water between the fixed and mobile ions of researched system.

Keywords: structural - group analysis, carboxylic cation-exchanger, Gaussian 03, IR spectrum

Введение

Вопрос о гидратации ионов в ионообменниках является принципиальным для теории ионного обмена и многократно обсуждался в литературе. Авторы [1], используя полуэмпирический подход на основе молекулярной энергетики, сделали вывод о возможности существования контактных ионных пар, гидратноразделенных пар и промежуточных между ними состояний и показали, что по мере гидратации ионита увеличивается вероятность диссоциации ионной пары. В случае контактной ионной пары имеет место сильное электростатическое взаимодействие между противоположными ионами, препятствующее как протеканию ионного обмена, так и транспорту противоположных ионов в ионообменных мембранах при наложении на них градиента электрического потенциала. При наличии диссоциации молекулы воды, разделяющие фиксированный и подвижный ионы, ослабляют кулоновское взаимодействие между ними как в результате увеличения расстояния, так и за счет

увеличения диэлектрической проницаемости. Именно диссоциация ионных пар обуславливает такие свойства ионита как ионная проводимость и селективная проницаемость [2]. Наиболее изучен вопрос гидратации ионов в сульфокатионообменниках на основе полистиролдивинилбензолной матрицы в формах ионов щелочных металлов [3]. Ряд авторов полагает, что в набухших системах катион отделен от сульфогруппы молекулами воды только для литиевой и натриевой форм, а катионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ образуют с сульфогруппой контактную пару [3], другая группа атомов считает, что гидраторазделенная ионная пара имеет место и для крупных катионов [4-6].

Информация о состоянии ионов в этих системах и их гидратной воды может быть получена с использованием компьютерного моделирования, однако такой подход требует применения методов, обеспечивающих высокую точность расчета ИК спектров. Такая возможность появилась только в последнее время благодаря совершенствованию квантово-механических методов, учитывающих электронную корреляцию: теория возмущений Меллера—Плессета [7], различные варианты теории функционала плотности [8] и методы конфигурационного взаимодействия [9].

В настоящей работе расчет ИК спектров всех исследуемых систем выполнен с использованием программы Gaussian 03 [10].

Теоретическая часть

Выбор метода и базиса расчета

Для выбора наилучшего метода и базиса расчета частот колебаний карбоксильного катионообменника КБ-4 выполнено компьютерное моделирование ИК спектра мономера уксусной кислоты с использованием следующих методов: HF/6-31G(d,p), HF/6-31++G(d,p), HF/6-311G(d,p), HF/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p), B3LYP/6-311G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), MP3/6-31G(d,p), MP3/6-31++G(d,p), MP3/6-311G(d,p) и MP3/6-311++G(d,p).

В данном случае при анализе ионообменников наиболее важной является область колебаний карбоксильной группы. Для всех исследованных методов было рассчитано отношение колебательных частот $\nu_{C-O} / \nu_{C=O}$ молекулы CH_3COOH .

В табл. 1 приведено сравнение рассчитанных разными методами и базисами отношений $\nu_{C-O} / \nu_{C=O}$ с отношением частот, полученных в эксперименте для мономера уксусной кислоты [11].

Как следует из таблицы 1, наиболее хорошее согласование отношений рассчитанных частот валентных колебаний карбоксильной группы с экспериментом наблюдается для методов MP3 и B3LYP в базисе 6-31++G(d,p) (выделено жирным шрифтом в таблице 1).

Помимо этого ранее установлено [12], что данные методы и базис являются наилучшими для расчета ИК спектра катионов щелочных металлов, гидратированных двумя молекулами воды. Поскольку метод MP3 требует большего машинного времени расчета, в данной работе для вычислений структуры и ИК спектров карбоксильного катионообменника КБ-4 использован метод B3LYP/6-31++G(d,p).

Для ответа на вопрос о диссоциации ионной пары в исследуемом ионообменнике было выбрано несколько различных начальных фрагментов для

компьютерного моделирования, рассчитаны их ИК спектры и рекомендована структура, ИК спектр которой наиболее хорошо совпадает с экспериментальным.

Таблица 1. Рассчитанные значения $\nu_{C-O} / \nu_{C=O}$ для мономера уксусной кислоты.

метод	базис	$\nu_{C-O} / \nu_{C=O}$
HF	6-31G(d,p)	0.6603
	6-31++G(d,p)	0.6654
	6-311G(d,p)	0.6652
	6-311++G(d,p)	0.6688
B3LYP	6-31G(d,p)	0.6556
	6-31++G(d,p)	0.6611
	6-311G(d,p)	0.6587
	6-311++G(d,p)	0.6625
MP3	6-31G(d,p)	0.6557
	6-31++G(d,p)	0.6611
	6-311G(d,p)	0.6573
	6-311++G(d,p)	0.6452
Экспериментальное отношение		0.6611 [11]

Стартовые структуры карбоксильного катионообменника в натриевой форме

Для исследования структуры ионной пары выполнен расчет ИК спектра фрагментов катионообменника КБ-4 в Na^+ - форме с различным предполагаемым окружением фиксированного иона.

Для анализа выбрана область частот колебаний ионизированной карбоксильной группы $-\text{COO}^-$ и исследовано несколько вариантов структур с контактной и гидраторазделенной ионной парой, содержащих различное количество молекул воды.

В качестве стартовых фрагментов катионообменника с низким влагосодержанием использовались следующие системы:

1. структура с контактной ионной парой без молекул воды $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COO}^-\text{Na}^+$;
2. структура с контактной парой с тремя молекулами воды $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COO}^-\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_3$.

ИК спектр катионообменника с высоким влагосодержанием рассчитан с использованием метода РСМ (модель поляризационного континуума Tomasi), встроенного в Gaussian 03 [13] и позволяющего учесть эффекты гидратации. Согласно этой модели растворитель рассматривается как континуум с диэлектрической проницаемостью ϵ . Растворенное вещество помещается в полость, определяющуюся набором сфер, центры которых находятся на атомах растворенного вещества, а радиусы определяются атомными радиусами Ван-дер-Ваальса.

В настоящей работе в полость, находящуюся в растворителе (воде), помещались следующие структуры:

3. структура с контактной ионной парой без молекул воды $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COO}^-\text{Na}^+$ (рис.1,а);

4. структура с гидраторазделенной ионной парой $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COO}^-(\text{H}_2\text{O})\text{Na}^+$ (между группой $-\text{COO}^-$ и ионом Na^+ одна молекула воды) (рис1,б);

5. структура с гидраторазделенной ионной парой $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COO}^-$, в которой катион Na^+ отделен от карбоксильной группы большим количеством молекул воды и не влияет на частоту ее колебаний.

Репрезентативные фрагменты катионообменника с контактной и гидраторазделенной ионными парами с учетом гидратации представлены на рисунке 1.

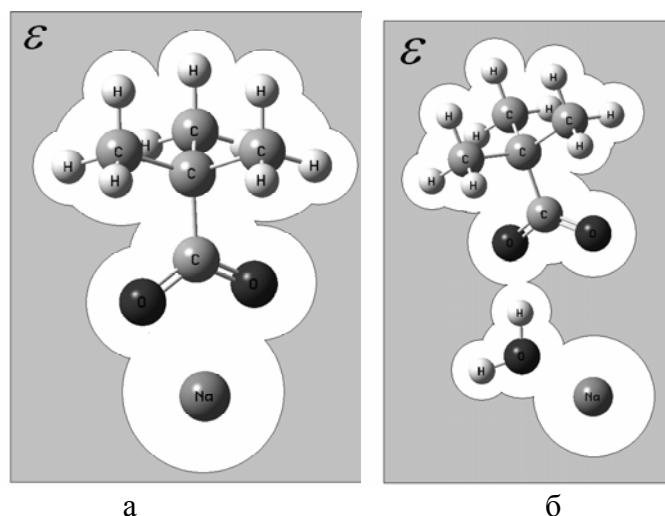


Рис.1. Репрезентативные фрагменты: а) контактная ионная пара, б) гидраторазделенная ионная пара.

При расчете данных систем использовался метод РСМ

Обсуждение результатов

Так как рекомендуемые масштабирующие множители не всегда обеспечивают хорошее согласование рассчитанных спектров с экспериментальными, в данной работе для выбора структуры катионообменника, ИК спектр которой наиболее близок к экспериментальному, эти множители не применялись, а рассматривались отношения рассчитанных частот валентных симметричных колебаний карбоксильной группы $-\text{COO}^-$ к асимметричным ν_s/ν_{as} . Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Отношения рассчитанных частот валентных симметричных колебаний карбоксильной группы $-\text{COO}^-$ к асимметричным.

№	Структура	ν_s / ν_{as}
1	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+$	0,9196
2	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	0,9310
3	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^{+*}$	0,9318
4	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-(\text{H}_2\text{O})\text{Na}^{+*}$	0,8817
5	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^{-*}$	0,8865
Экспериментальные отношения		0,8757 - 0,8871 [14]
		0.8653 [15]

Примечание: * для учета растворителя при расчете использовалась модель поляризационного континуума Tomasi

Рассчитанные значения ν_s/ν_{as} последних двух структур таблицы 2, соответствующие гидраторазделенным ионным парам исследованного ионообменника, хорошо согласуются с экспериментальными отношениями.

Значения ν_s / ν_{as} первых трех структур, соответствующих контактной ионной паре, согласуются с экспериментом неудовлетворительно. Это можно объяснить более сильным влиянием поля катиона Na^+ на карбоксильную группу в случае контактной ионной пары.

Сравнение отношений рассчитанных частот стартовых структур катионообменника КБ-4 с экспериментальными значениями приводит к заключению, что в данном катионите ион Na^+ отделен от фиксированной карбоксильной группы молекулами воды.

На следующем этапе проведена оптимизация репрезентативных фрагментов карбоксильного катионообменника с 6 и 10 молекулами воды. При этом эффекты гидратации учитывались не по теории РСМ, а введением в начальную структуру молекул воды.

Следует заметить, что когда в качестве исходной структуры выбирается модель с контактной ионной парой ($\text{R-COO}^-\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$), процесс оптимизации приводит к тому, что молекулы воды внедряются между фиксированными и подвижными ионами, то есть к диссоциации ионной пары. При оптимизации исходных фрагментов катионита КБ-4 в Na^+ - форме с $n = 6, 10$ (без учета растворителя) получены гидраторазделенные ионные пары (рис.2).

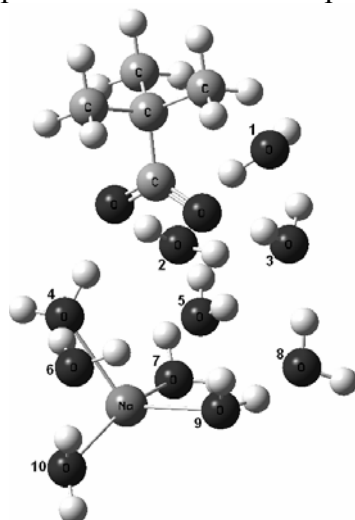


Рис. 2. Оптимизированная структура репрезентативного фрагмента карбоксильного катионита КБ – 4 в натриевой форме с десятью молекулами воды

Расстояния, характеризующие гидратацию катиона Na^+ в оптимизированной структуре с 10 молекулами воды, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Расстояния катион натрия – кислород первой и второй гидратной воды

Na^+ - О первой воды	структура	Na^+ - $\text{O}_{(9)}$	Na^+ - $\text{O}_{(10)}$	Na^+ - $\text{O}_{(7)}$	Na^+ - $\text{O}_{(4)}$
	расстояние, Å	2.298	2.306	2.308	2.354
Na^+ - О второй воды	структура	Na^+ - $\text{O}_{(6)}$	Na^+ - $\text{O}_{(8)}$	Na^+ - $\text{O}_{(5)}$	Na^+ - $\text{O}_{(2)}$
	расстояние, Å	3.347	3.924	3.938	4.124

Ион натрия содержит 4 молекулы воды в первой гидратной сфере и 4 молекулы воды во второй гидратной сфере. Расстояние катион натрия – кислород первой гидратной воды меньше экспериментального расстояния Na^+ - О (2,38 – 2,40Å) для катиона Na^+ , гидратированного в объеме воды [16].

Заключение

Таким образом, на основании проведенного исследования различных репрезентативных фрагментов катионита КБ-4 в натриевой форме можно сделать вывод о том, что в набухших карбоксильных катионообменниках имеют место гидраторазделенные ионные пары.

Список литературы

1. Mauritz K.A. Review and critical analyses of theories of aggregation in ionomers. // *JMS – Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1988. V. C28. P. 65.
2. Заболоцкий, В.И., Никоненко, В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука. 1996. 392 с.
3. Зеленковский В.М., Безъязычная Т.В., Солдатов В.С. Квантово-химическое моделирование взаимодействий между соседними функциональными группами в катионитах. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2004. Т. 46. №10. С. 1759-1764.
4. Quezado S., Kwak J.C.T., Falk M. An infra-red study water - ion interaction of perfluorosulfonat (Nafion) membranes // *Can. J. Chem.* 1984. V. 62. P. 958.
5. Бутырская Е.В., Шапошник В.А. Неэмпирический расчет структуры и функций сульфокатионообменников. // *Журнал структурной химии.* 2003. Т. 44. №6. С. 1146-1151.
6. Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Бутырский А.М., Меркулова Ю.Д., Рожкова А.Г., Карпов С.И. Интерпретация батохромного и гипсохромного сдвига колебательных частот катионообменника. // *Журнал аналитической химии.* 2007. Т. 62. №10. С. 1034-1039.
7. Moller C., Plesset M.S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. // *Phys. Rev.* 1934. V. 46. №7. P. 618-622.
8. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *Успехи физ. наук.* 2002. Т. 172. №3. С. 336-348.
9. Krishnan R., Schlegel H.B., Pople J.A. Derivative studies in configuration – interection theory. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. №8. P. 4654-4655.
10. Frish M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Zakrzewski V. G.; Montgomery J. A.; Stratmann R. E.; Burant J. C.; Dapprich S.; Millam J. M.; Daniels A. D.; Kudin K. N.; Strain M. C.; Farkas O.; Tomasi J.; Barone V.; Cossi M.; Cammi R.; Mennucci B.; Pomelli C.; Adamo C.; Clifford S.; Ochterski J.; Petersson G. A.; Ayala P. Y.; Cui Q.; Morokuma K.; Malick D. K.; Rabuck A. D.; Raghavachari K.; Foresman J. B.; Cioslowski J.; Ortiz J. V.; Stefanov B. B.; Liu G.; Liashenko A.; Piskorz P.; Komaromi I.; Gomperts R.; Martin R. L.; Fox D. J.; Keith T.; Al-Laham M. A.; Peng C. Y.; Nanayakkara A.; Gonzalez C.; Challacombe M.; Gill P. M. W.; Johnson B. G.; Chen W.; Wong M. W.; Andres J. L.; Head-Gordon M., Re-plogle E. S. Pople, J. A. *Gaussian 03.* Gaussian Inc.: Pittsburg, PA, 2003.
11. Andre B., Genin F., Quiles F. Ab initio study of the vibrational properties of acetic acid monomers and dimers. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 5020-5029.
12. Нечаева, Л.С., Бутырская, Е.В. Квантово-химический расчет ИК спектров гидратированных катионов. // *Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация.* 2007. №2. С. 39-47.

13. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J. Solvent effects. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. №40. P. 16098-16104.

14. Мелешко, В.П., Углянская, В.А., Завьялова, Т.А. Ифракрасные спектры поглощения ионитов. Воронеж: Изд-во ВГУ. 1972. 80 с.

15. Салдадзе К.М., Копылова В.Д., Меквабишвили Т.В., Мачхошвили Р.И. Изучение комплексообразования при сорбции ионов некоторых переходных металлов карбоксильными катионитами КБ-2 и КБ-4. // *Координационная химия.* 1976. Т. 2. Вып. 3. С. 382-385.

16. Kim J., Lee S., Cho S. J., Mhin B. J., Kim K. S. Structures, energetics, and spectra of aqua-sodium(I): thermodynamic effects and nonadditive interactions. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 839-849.

Нечаева Людмила Станиславовна - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Бутырская Елена Васильевна - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Шапошник Владимир Алексеевич - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Nechaeva Ludmila S. - Research student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: lsnechaeva06@yandex.ru

Butyrskaya Elena V. - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, e-mail: bev5105@yandex.ru

Shaposhnik Vladimir A. - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, e-mail: sh@sh.vrn.ru