



УДК 544.169

## Влияние структурирования воды на энергию адсорбции Na в сульфокатионообменнике при низких степенях гидратации

Даринский Б.М., Селеменев В.Ф., Флягина Е.М.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 1.07.2014 г.

Проведены численные расчеты энергий взаимодействия иона натрия с сульфокатионообменником в отсутствии и наличии двух молекул воды и водного димера. Показано, превращение двух молекул воды в водный димер приводит к некоторому уменьшению энергии связи иона натрия с сульфокатионообменником. Отмечается, что этот эффект не может быть связан с электростатическим взаимодействием, а имеет квантовую природу.

**Ключевые слова:** сульфокатионообменник, водный димер, молекула воды, молекулярные орбитали, энергия связи

## Influence of the water structuring on the adsorption energy of Na in sulfo cation exchanger at low degrees of hydration

Darinskii B.M., Selemenev V.F., Flyagina E.M.

Voronezh State University, Voronezh

Influence of the water structuring on the adsorption energy of Na in sulfo cation exchanger at low degrees of hydration was studied in this paper. The aim of the research was to carry out quantum-chemical calculations of the effect of two water molecules in different configurations on the binding energy of the ion sodium with adsorption center in sulfo cation exchanger. Computer calculations (HF/6-311G(d,p)) of the total energies and the molecular orbitals of sulfo cation exchanger fragments with the contact ion pair in the absence of and with the participation of one, two water molecules, and water dimer were held to achieve this goal. The interaction energy of the sodium ion with sulfo cation exchanger in the absence and in the presence of water molecules were obtained using the calculated values of total energies. It has been shown that the addition of two unbound molecules of water, as compared with water dimer, increases the binding energy of  $\text{Na}^+$  to oxygen atoms in the  $\text{SO}_3^-$  group. We have also studied the allocation of the electron density and the electric charge and as a result, it was concluded that this effect has the quantum nature and is associated with a decrease of electron states energy due to increasing of bonding orbitals uniformity. These results can be used in the development of optimization process techniques of purification the aqueous solutions of metal ions.

**Keywords:** sulfo cation exchanger, water dimer, water molecule, molecular orbitals, binding energy

### Введение

Поглощательная способность полимерных ионообменников, энергетические и кинетические характеристики адсорбированных ионов металлов в ионообменнике существенно зависит от содержания растворителя, в рассматриваемом случае, воды. Влияние молекул воды на энергию связи адсорбированного иона исследовано в ряде

работ [1-3], в которых отмечается изменение этой характеристики с изменением количества молекул в его ближайшем окружении. Поскольку при этом меняется строение молекулярного кластера из молекул воды и волновые функции электронов, энергия связи адсорбированного иона становится зависящей не только от количества молекул воды в окружении иона, но и от конфигурации водного кластера. Целью настоящей работы явился квантово-химический расчет влияния двух молекул воды, находящихся в разных конфигурациях, на энергию связи иона натрия с адсорбционным центром в сульфокатионообменнике.

## Эксперимент

Компьютерные вычисления структур и энергий в настоящей работе проводились с использованием программных пакетов Gaussian и GaussView. Выбор расчетного метода HF/6-311G(d,p) обусловлен описанным в работе [1] наилучшим согласием экспериментальных и вычисленных частот валентных колебаний для мономера сульфоновой кислоты.

Для установления влияния воды в виде одиночной молекулы или димера на энергию адсорбции подвижного иона натрия в сульфокатионообменнике был проведен расчет следующих структур:  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-\text{Na}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ , и  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2$ . Также были найдены конфигурация и энергия равновесного водного димера (рис. 1).

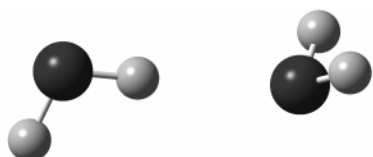
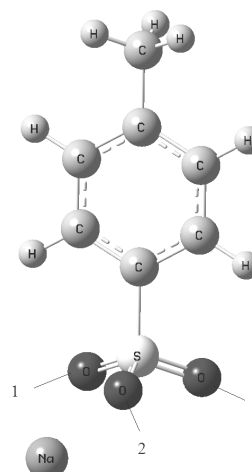


Рис. 1. Структура равновесного димера воды



Расстояние, Å		
O <sub>(1)</sub>	O <sub>(2)</sub>	O <sub>(3)</sub>
2.244	2.228	3.528

Рис. 2. Конфигурация контактной ионной пары в сульфокатионообменнике

На рис. 2 представлена структура сульфокатионообменника  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-\text{Na}^+$  с контактной ионной парой. Оптимизированные расстояния между ионом натрия и тремя кислородами  $\text{SO}_3^-$  группы указаны справа от рисунка.

Добавление молекул воды к полученной структуре приводит к изменению расположения противоиона  $\text{Na}^+$  относительно фрагмента сульфокатионообменника (рис. 3).

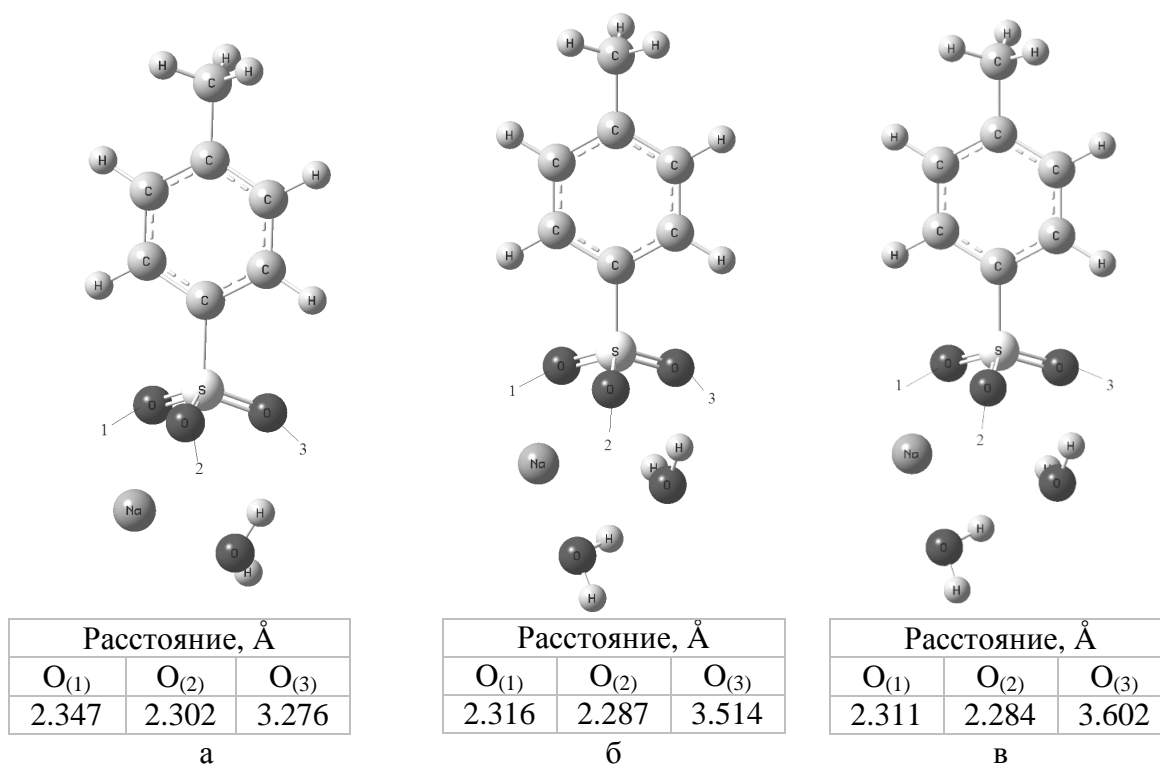


Рис. 3. Фрагмент сульфокатионообменника с контактной ионной парой и а – одной, б – двумя молекулами воды, в – водным димером

Длина водородной связи между 3-м кислородом фиксированной группы и водородом молекулы воды немного меньше, чем для чистой воды, ее значение равно 1.984 Å – для структуры а), 1.904 Å – для структуры б) и 1.942 Å – для структуры в). Т. е. увеличение количества молекул воды способствует упрочнению водородной связи, образованной с кислородом сульфокатионообменника. Расстояния от иона натрия до кислорода из ближайшей молекулы воды составили 2.287, 2.24 и 2.261 Å для фрагментов а), б) и в) соответственно.

Расчитанные энергии описанных выше структур, а также вычисленные энергии связи иона натрия с сульфокатионообменником в отсутствии и при участии одной или двух молекул воды, а также водного димера приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение энергий связи иона натрия с фрагментом сульфокатионообменника в отсутствии и при участии молекул воды

Структура	Общая энергия, а.е.	Энергия связи иона Na <sup>+</sup> , а.е.
Na	-161.8459262	
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-891.22083438	0.16751906
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> (рис. 2)	-1053.23427964	
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)	-967.23935342	0.23134631
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) (рис. 3,а)	-1129.31662593	
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-1043.2988319	0.24365694
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (рис. 3,б)	-1205.38841504	
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -димер	-1043.2997812	0.24030196
CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -димер (рис. 3,в)	-1205.38600936	

Одна из молекулярных орбиталей (МО), обеспечивающих лучшее связывание натрия с сульфокатионообменником в присутствии двух молекул воды, показана на рисунке 4, а; аналогичная орбиталь для структуры с димером изображена на рис. 4, б.

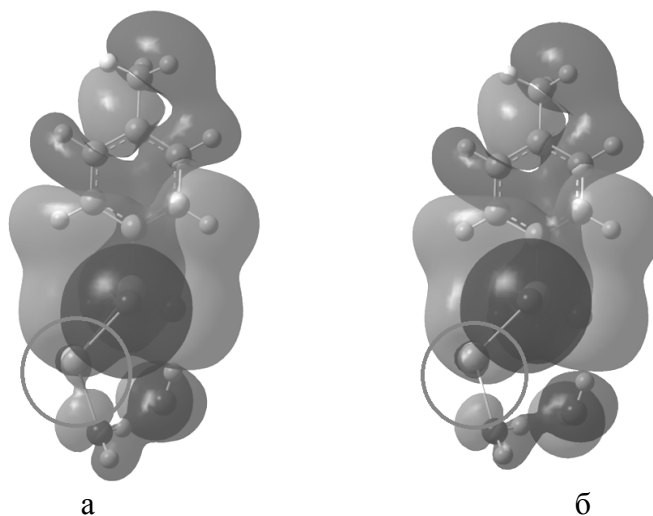


Рис. 4. Молекулярная орбиталь № 39.

Изозначение для поверхности постоянной плотности вероятности равно 0.003. Указанная МО формируется из атомных *s*-орбиталей водорода и *p*-орбиталей атомов углерода, серы, натрия и кислорода. На рис. 5 проиллюстрировано образование связывающей МО, объединяющей противоион  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_3^-$  группу в сульфокатионообменнике с двумя молекулами воды (а) и водным димером (б). Изозначение для данной поверхности постоянной плотности вероятности равно 0.0004.

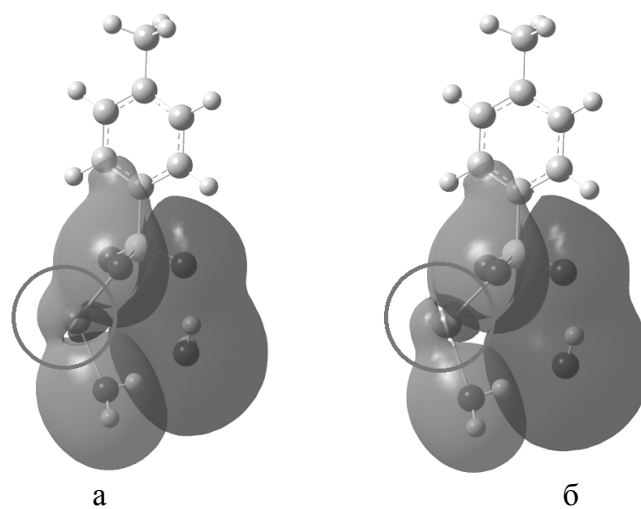


Рис. 5. Молекулярная орбиталь № 25

Из рисунка видно, что лучшее перекрытие атомных орбиталей, участвующих в создании МО, достигается в присутствии несвязанных молекул воды. На рисунке б показана поверхность постоянной электронной плотности (изозначение равно 0.01) для фрагмента сульфокатионообменника в присутствии двух молекул воды (а) и водного димера (б).

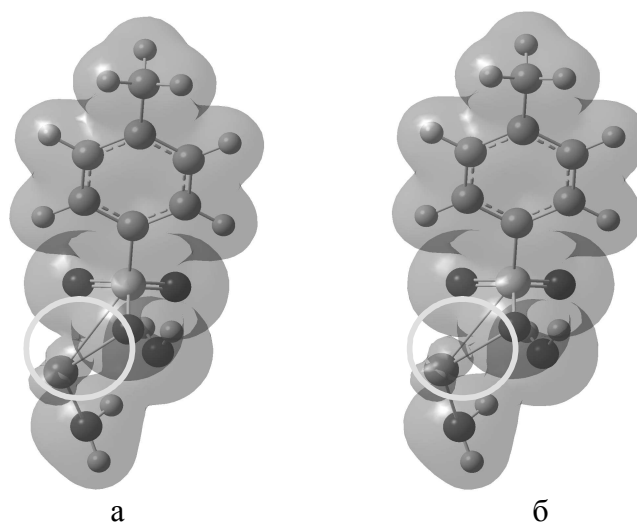


Рис. 6. Распределение общей электронной плотности

При сравнении двух фрагментов (а и б) заметно небольшое увеличение электронной плотности в области связывания ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_3^-$  для сульфокатионообменника с двумя молекулами воды (рис. 6, а). При этом распределение электронной плотности на остальных атомах для структур а) и б) практически одинаково.

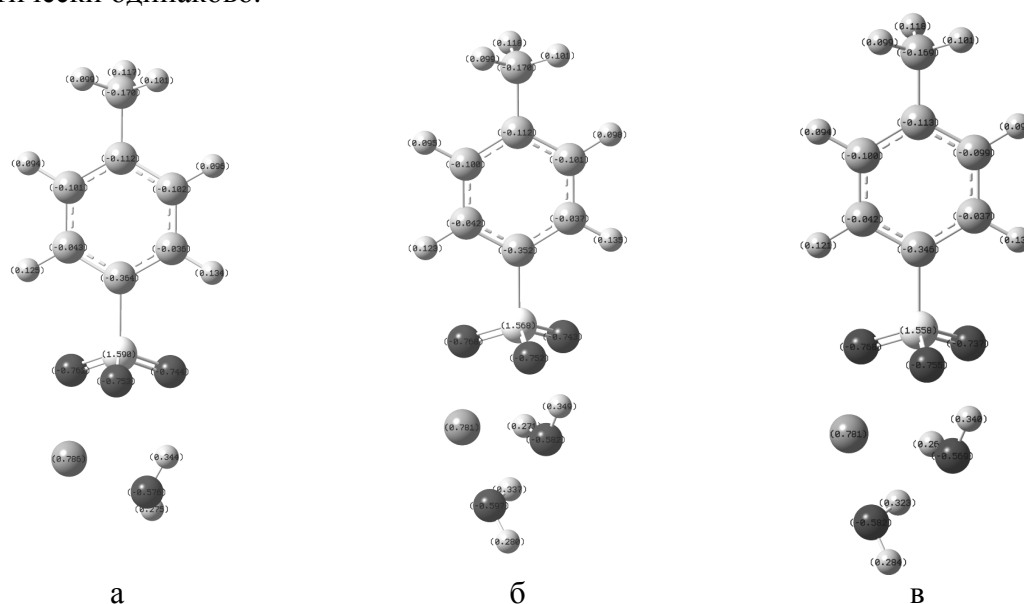


Рис. 7. Распределение электрического заряда по атомам в сульфокатионообменнике с одной (а) и двумя (б) молекулами воды, а также водным димером (в)

### Обсуждение результатов

Данные, представленные в табл. 1 показывают, что добавление молекул воды к сульфокатионообменнику приводит к увеличению энергии связи противоиона  $\text{Na}^+$  с атомами кислорода в сульфонатной группе. Причем наиболее энергетически выгодным оказывается присутствие двух несвязанных молекул воды, нежели димера. Физико-химической причиной повышения энергии связи иона натрия с центром адсорбции с появлением молекул воды является увеличение числа центров одночастичных орбиталей, сопровождающееся понижением их энергии. Результаты

вычисления атомных зарядов показали, что они меняются незначительно, в пределах сотых долей от исходного заряда (рис. 7). При этом добавление молекул воды к сульфонатной группе приводит к уменьшению заряда на ионе натрия и, как следствие, к уменьшению энергии электростатического притяжения. Численная оценка этого эффекта дает результат порядка тысячных электрон-вольт.

## Заключение

Таким образом, причиной увеличения энергии связи иона натрия с сульфокатионообменником при добавлении молекул воды является квантовый эффект уменьшения энергии электронных состояний вследствие увеличения однородности связывающих орбиталей.

Образование связей внутри водного димера в результате замены двух молекул воды димером приводит к некоторой локализации электронов внутри димера, что является причиной ослабления связи иона натрия с центром адсорбции. Этот эффект наглядно представлен на рис. 4-6, где кружком показаны места, в которых видно увеличение однородности представленных орбиталей.

## Список литературы

1. Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Селеменев В.Ф. Структурный анализ катионообменников: монография. Воронеж, Научная книга, 2012. 164 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. 490 с.
3. Дьяков Ю.А., Товбин Ю.К. Моделирование динамики катионов, молекул воды и боковых цепей в мембранах типа Нафийон // Изв. Акад. наук. Серия химическая. 1995. №7. С. 1233-1236.

## References

1. Nechaeva L.S., Butyrskaya E.V., Shaposhnik V.A., Selemenev V.F. Strukturnyi analiz kationoobmennikov: monografiya [Structure analysis of a cation exchangers: monograph], Voronezh, Nauchnaya kniga, 2012, 164 p.
2. Gel'ferikh F. Ionity. Osnovy ionnogo obmena [Basics of ion exchange], M.: Izd-vo inostrannoi literatury, 1962, 490 p.
3. D'yakov Yu.A., Tovbin Yu.K. Modelirovanie dinamiki kationov, molekul vody i bokovykh tsepei v membranakh tipa Nafion (Simulation of cation dynamics, water molecules and side chains in Nafion type membranes), Izv. Akad. nauk. Seriya khimicheskaya, 1995, No. 7, pp. 1233-1236.

**Даринский Борис Михайлович** – д.ф.-м.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, e-mail: [darinskii@mail.ru](mailto:darinskii@mail.ru)

**Селеменев Владимир Федорович** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Флягина Елена Михайловна** – магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Darinskii Boris M.** – doctor of physical and mathematical sciences, professor of the department of Material Science and Industry of Nanosystems, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [darinskii@mail.ru](mailto:darinskii@mail.ru)

**Selemenev Vladimir F.** – doctor of chemical sciences, professor, head of the department of Analytical Chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

**Flyagina Elena M.** – student of the department of Material Science and Industry of Nanosystems, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh