

УДК 541(64+183.123)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ СОСЕДНИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В КАТИОНИТАХ

© 2004 г. В. М. Зеленковский, Т. В. Безъязычная, В. С. Солдатов

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларусь

220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.

Принята в печать 03.06.2004 г.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия между двумя гидратированными соседними функциональными группами сульфополистирольного и карбоксильного катионитов с Na^+ в качестве противоионов. Показано, что для сульфогрупп взаимодействие является существенным при начальном расстоянии между атомами серы менее 1 нм. Соседние карбоксильные группы взаимодействуют независимо от начального расстояния между ними, при этом один из ионов натрия связан с атомами кислородов двух функциональных групп.

Из литературных данных по гидратации ионитов и избирательности ионного обмена известно, что сульфо- и карбоксильные катиониты ведут себя принципиально различно [1]. Ряды избирательности обмена ионов щелочных металлов для них противоположны, как и зависимость сорбции воды от радиуса катиона. Понять причины этих различий можно с помощью квантово-химического моделирования межионных и ион-молекулярных взаимодействий в системах. Ранее нами предложена методика [2, 3], позволяющая оценивать влияние особенностей пространственной структуры полимерных сеток на свойства ионитов. В соответствии с этой методикой сетка представляется в виде совокупности небольшого числа элементарных фрагментов, содержащих по 8–16 мономерных единиц. Путем расчетов данных фрагментов методами молекулярной механики можно получить данные о вероятности пространственного распределения функциональных групп в полимерной сетке.

Результаты теоретических исследований практически важных ионитов – сульфокатионита на основе полистиролдивинилбензольной матрицы и триметилбензиламмониевого анионита на этой же основе, показали, что сложные зависимости свойство–состав для ионитов обусловлены

E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by (Солдатов Владимир Сергеевич).

энергетической неравнозначностью обменных мест, определяющейся различным числом ближайших соседей. Было установлено, что ближайшими соседями могут считаться группы, расположенные на расстоянии не более 1 нм от рассматриваемой группы (расстояния между функциональными группами определялись как расстояния между центрами атомов серы).

В работах [4, 5] неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО проведены квантово-химические расчеты структуры гидратных комплексов, включающих молекулярную модель функциональной группы (*n*-этилбензолсульфоанион), противокатион и разное количество молекул воды. Показано, что в безводных сульфокатионитах катион связан с двумя атомами кислорода сульфогруппы, а при степенях гидратации, имеющих место в полимерных сульфокатионитах, найдены два типа гидратов системы сульфоанион–катион щелочного металла, отличающихся взаимным расположением атомов сульфогруппы и катиона: 1) катион связан с сульфогруппой (K^+ , Rb^+ , Cs^+); 2) катион отделен от сульфогруппы гидратной водой (Li^+ , Na^+). В работах [4, 5] моделировалась гидратация так называемой изолированной функциональной группы, расположенной на расстоянии не менее 1 нм от ближайших соседей. Таких групп на отдельных участках полимерной цепи, по данным работы [2], может

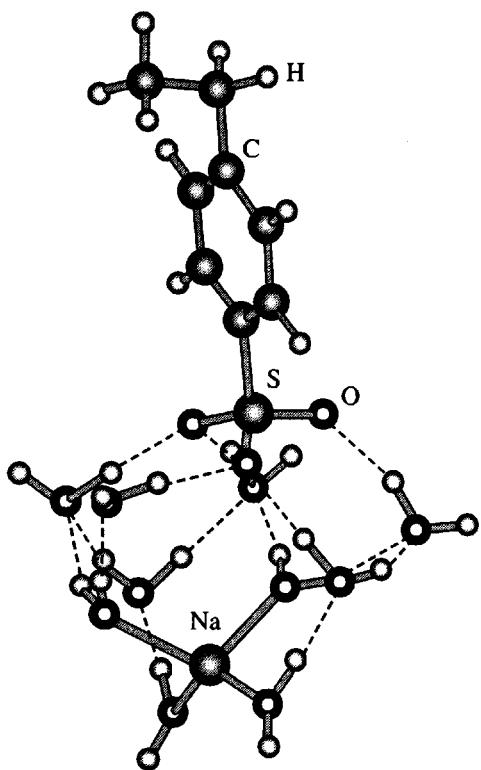


Рис. 1. Структура изолированной сульфогруппы (Na^+ в качестве противоиона), гидратированной десятью молекулами воды.

быть не менее 20%. В работе [6] подобные расчеты проведены также для молекулярной модели изолированной функциональной группы карбоксильного кationита – изомасляной кислоты. Показано, что карбоксильная группа жестко связана с катионом хотя бы одним из атомов кислорода. При полной гидратации катионы щелочных металлов координируют вокруг себя четыре (Li^+ , Cs^+) или пять (Na^+ , K^+ , Rb^+) атомов кислорода, один из которых принадлежит карбоксильной группе, а остальные – молекулам воды.

Расчеты процессов гидратации изолированных функциональных групп ионитов позволяют получить характеристику состояния гидратной воды в системе. В реальном ионите кроме изолированных функциональных групп имеются также и взаимодействующие функциональные группы. Представляют интерес изменения в свойствах гидратной воды, связанные с взаимодействием между функциональными группами и выяснение вопроса о том, в каком интервале расстояний данное взаимодействие является существенным.

В настоящей работе проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия между двумя соседними функциональными группами для сульфополистирольного и карбоксильного кationитов. Использовано приближение молекулярных фрагментов. Модели включали в себя отрезок полимерной углеводородной цепи, две функциональные группы (димер *n*-этилбензолсульфокислоты – модель соседних функциональных групп сульфокationитов, димер изомасляной кислоты – модель соседних групп карбоксильных кationитов), 2 иона Na^+ в качестве противоионов, 20 молекул воды. Расчеты выполнены неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе MINI [7], с добавлением *d*-орбиталей в базисный набор атома серы. Для расчетов использована PC-версия программного пакета GAMESS [8], проведена полная градиентная оптимизация всех геометрических параметров для минимизации полных энергий систем. Обсуждаемые далее в работе структурные характеристики связаны с минимумами поверхности потенциальной энергии рассматриваемых моделей. Всю совокупность ионов и молекул в системе мы называем гидратной структурой. С определенной долей условности все молекулы воды в гидратной структуре можно разделить на четыре группы по типу взаимодействия с ионами: связанные только с катионом (I); связанные одновременно с катионом и с функциональной группой (II); связанные только с функциональной группой (III); молекулы воды, не связанные с ионами, а связанные только с другими молекулами воды (IV). Молекулы воды, связанные по типу I, II и III, могут также взаимодействовать с молекулами воды, принадлежащими к типу IV. Совокупность ионов и молекул воды первых трех типов мы называем гидратным комплексом. На рис. 1 для сопоставления показана структура натриевой соли изолированной функциональной группы сульфополистирольного кationита, гидратированная десятью молекулами воды [6]. Как видно, ион натрия непосредственно не связан с атомами функциональной группы, четыре молекулы воды принадлежат к первому типу, пять – к третьему и одна – к четвертому. Гидратный комплекс включает девять молекул воды.

В моделях для расчетов двух соседних сульфогрупп начальные расстояния между атомами серы задавались путем изменения величин торсион-

ных углов между атомами углерода в отрезке углеводородной цепи от минимального (~0.6 нм) до максимального (1.37 нм). Далее проведена полная оптимизация геометрии. В результате расчетов получены три минимума на поверхности потенциальной энергии системы, принципиально различающиеся по расстояниям между атомами серы. Гидратные структуры приведены на рис. 2. Каждая структура может включать несколько вариантов, незначительно отличающихся по полной энергии и по относительной симметрии геометрического строения гидратного комплекса, в зависимости от начального расстояния между атомами серы. При начальных расстояниях между атомами серы более 1 нм, всегда реализуется структура 2а, соответствующая двум невзаимодействующим сульфогруппам; расстояние между атомами серы составляет в этом случае 1.17 нм. Если начальное расстояние между атомами серы составляло 0.72–0.98 нм, то оптимизация геометрии приводила к гидратной структуре 2б с расстоянием между атомами серы 0.80–0.82 нм в зависимости от начального расстояния. Как видно из рисунка, в данном случае сульфогруппы связаны через две молекулы воды. При начальном расстоянии между атомами серы менее 0.72 нм в результате расчетов получилась гидратная структура, показанная на рис. 2в, с расстоянием между атомами серы 0.63 нм. В этой структуре сульфогруппы связаны одной молекулой воды. Структура 2в является наиболее энергетически выгодной.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. При расстояниях между атомами серы более 1 нм, электростатическое взаимодействие между функциональными группами меньше, чем конформационные напряжения в углеводородной цепи, которые определяют геометрическую структуру фрагмента, т.е. функциональные группы не взаимодействуют друг с другом. При расстояниях меньше 1 нм электростатическое взаимодействие между гидратными комплексами начинает играть преобладающую роль, функциональные группы начинают сближаться до тех пор, пока молекулы воды, принадлежащие к соседним гидратным комплексам не связываются между собой водородными связями. Следует отметить, что по сравнению с изолированной функциональной группой даже в случае гидратной структуры 2в, изменились свойства только одной молекулы воды, которая до взаимо-

действия была связана с одной сульфогруппой, а после взаимодействия оказалась связанной с двумя сульфогруппами. Таким образом, в случае небольших противоионов даже приближение изолированной функциональной группы достаточно хорошо описывает структурные характеристики гидратов сульфокатионитов. Подтверждаются выводы работ [2, 3] о том, что ближайшими соседями могут считаться функциональные группы, расположенные от рассматриваемой группы на расстоянии не более 1 нм.

Рассмотрим далее карбоксильные функциональные группы. На рис. 3 приведена гидратная структура, моделирующая натриевую соль изолированной функциональной группы (в качестве ее модели выбрана молекула изомасляной кислоты), гидратированная десятью молекулами воды. Как видно, в отличие от сульфогруппы ион натрия связан с одним из карбоксильных атомов кислорода. В данном случае по две молекулы воды взаимодействуют только с катионом, с катионом и карбоксильной группой и только с карбоксильной группой. Четыре молекулы воды взаимодействуют только с другими молекулами воды. Расчеты двух соседних функциональных групп показали, что гидратных структур, соответствующих двум невзаимодействующим группам, не образуется. Имеются только две принципиально различающиеся гидратные структуры, показанные на рис. 4. Структура 4а является энергетически более выгодной. Соседние функциональные группы углеводородной цепи взаимодействуют даже при максимальном начальном расстоянии между ними.

Как видно, характерной особенностью карбоксильных катионитов является то, что ионы взаимодействуют сразу с несколькими функциональными группами. Предварительное изучение гидратных структур, включающих линейные фрагменты полимерной цепи из пяти и шести функциональных групп, показало, что, как для щелочных, так и для щелочноземельных катионов, характерно образование связей с атомами кислорода одной, двух и иногда трех функциональных групп в зависимости от степени гидратации. В свою очередь это не означает, что в карбоксильных ионах отсутствуют так называемые изолированные функциональные группы. В результате расчетов молекулярных моделей с пятью или шестью карбоксильными группами по-

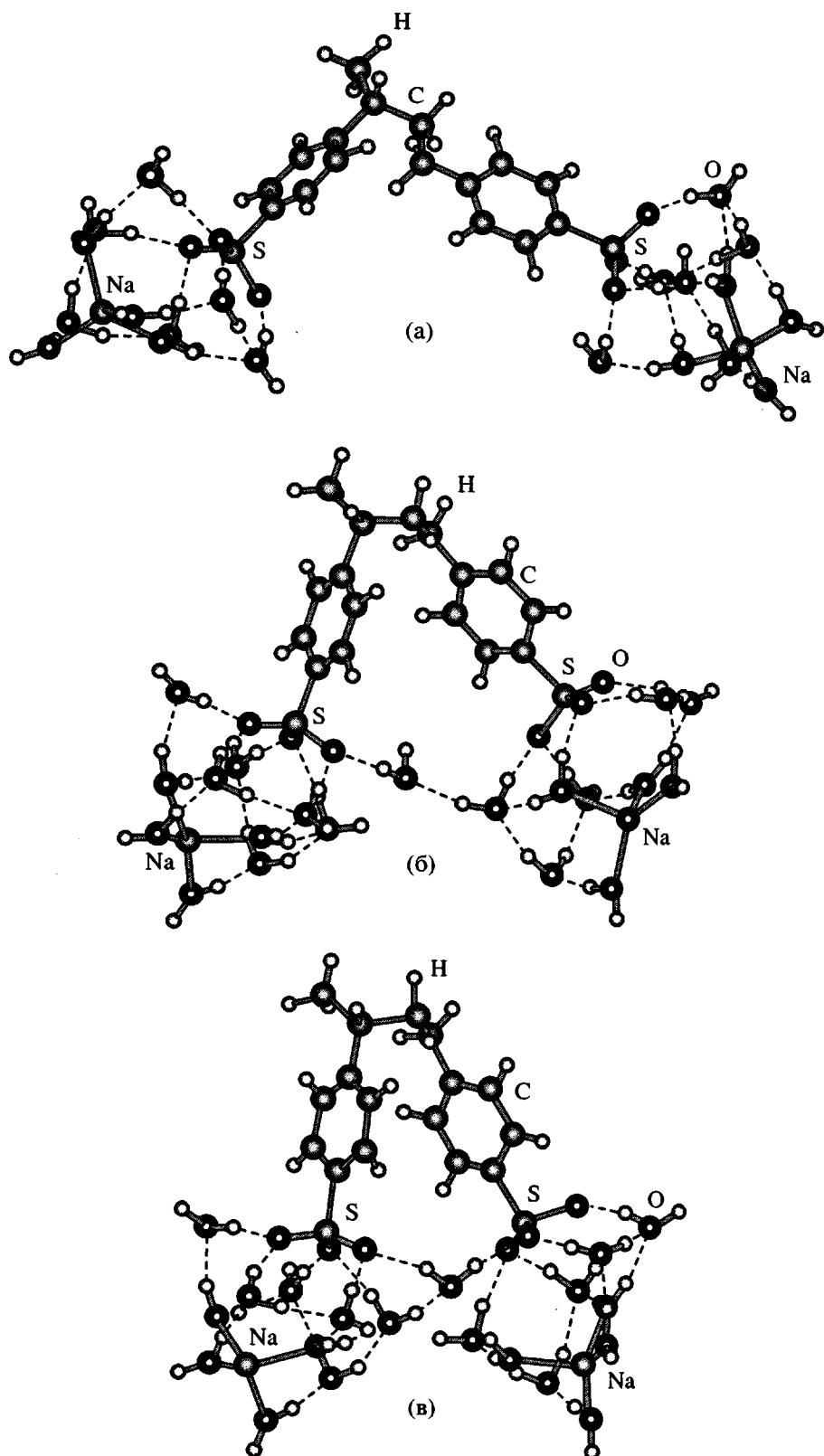


Рис. 2. Структуры двух гидратированных соседних функциональных групп сульфополистирольного катиона (Na^+ в качестве противоиона), полученные в результате расчетов. Расстояние между атомами серы 1.17 (а), 0.80 (б) и 0.62 нм (в).

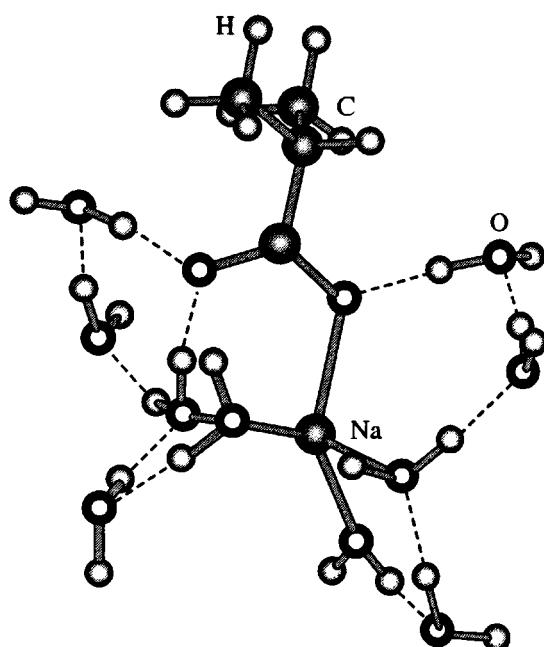


Рис. 3. Структура изолированной карбоксильной группы (Na^+ в качестве противоиона), гидратированной десятью молекулами воды.

лучили, что гидратные структуры, содержащие изолированную группу существуют, хотя и являются менее энергетически выгодными. Кроме того, образованию изолированных групп могут способствовать структурные факторы, препятствующие изменению геометрии линейного отрезка в процессе взаимодействия, а также эффекты нерегулярности в углеводородной цепи. Из рис. 4а следует, что два катиона натрия взаимодействуют с одной и той же молекулой воды, каждый из катионов связан с двумя атомами кислорода своей карбоксильной группы, а один из катионов связан также и с атомом кислорода соседней карбоксильной группы. Из состояния гидратной воды видно, что при взаимодействии двух соседних функциональных групп уменьшается количество воды, входящей в гидратный комплекс (в случае изолированной группы таких молекул было шесть, а в случае двух соседних – те же шесть, но на две функциональные группы). При этом координационное число катиона в гидратном комплексе не изменяется по сравнению с изолированной группой.

Результаты расчетов позволяют сделать вывод о том, что при теоретическом изучении свойств функциональных групп карбоксильных катионитов в отличие от сульфополистирольных

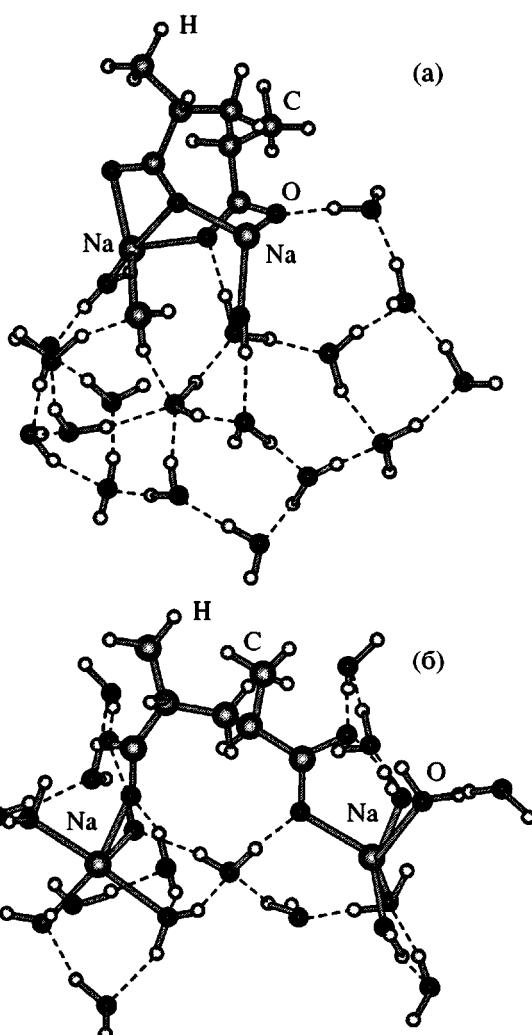


Рис. 4. Структуры двух гидратированных соседних функциональных групп карбоксильного катионита (Na^+ в качестве противоиона), полученные в результате расчетов. Расстояние между атомами серы 0.31 (а) и 0.69 нм (б).

ближайшими соседями следует считать не число соседних функциональных групп, расположенных на определенных расстояниях, а число соседних катионов. Кроме того, зависимости свойство–состав для карбоксильных катионитов должны иметь более сложный характер, обмен одного противоиона на другой приведет к существенным изменениям в структуре гидратной оболочки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гельферих Ф. Основы ионного обмена М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
- Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Bezyazychnaya T.V. // React. Funct. Polym. 2001. V. 54. P. 63.

3. Солдатов В.С., Безъязычная Т.В., Гоголинский В.И., Зеленковский В.М., Пушкарчук А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1252.
4. Солдатов В.С., Зеленковский В.М., Безъязычная Т.В. // Докл. НАН Беларуси. 2001. Т. 45. № 5. С. 75.
5. Солдатов В.С., Зеленковский В.М., Безъязычная Т.В. // Сорбционные и хромотографические процессы. 2001. Т. 1. № 4. С. 719.
6. Солдатов В.С., Зеленковский В.М., Безъязычная Т.В. // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46. № 3. С. 76.
7. Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M. // Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Amsterdam: Elsevier, 1984.
8. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.

Quantum-Chemical Modeling of Interactions between Adjacent Functional Groups in Cationites

V. M. Zelenkovskii, T. V. Bez"yazychnaya, and V. S. Soldatov

*Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences,
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus*

Abstract—A nonempirical SCF MO LCAO method was employed for quantum-chemical modeling of interaction between two adjacent hydrated functional groups in sulfopolystyrene and carboxylic cationites containing Na^+ as counterions. It was shown that, in the case of sulfo groups, the interaction plays an essential role if the initial distance between sulfur atoms is shorter than 1 nm. Adjacent carboxyl groups interact with each other, irrespective of the initial distance between them, with sodium ions being bonded to oxygen atoms of two functional groups.