

## НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ИК-СПЕКТРА СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА

Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник, А. М. Бутырский, С. И. Карпов, Л. С. Нечаева

С использованием программы GAUSSIAN03 выполнен расчет частот валентных колебаний сульфогруппы репрезентативного фрагмента сульфокатионообменника в формах ионов щелочных металлов для различных предполагаемых окружений сульфогруппы. Сравнение рассчитанных и экспериментальных величин смещения частот валентных колебаний сульфогруппы, обусловленных влиянием поля катиона, приводит к выводу о диссоциации ионной пары в указанной системе.

Ионообменники представляют собой электролиты, у которых один ион, называемый фиксированным, закреплен ковалентными связями на матрице полимера, а другой (подвижный ион) обеспечивает транспорт ионов через ионообменник и его электропроводность. Для сульфокатионообменника в форме щелочных металлов фиксированным ионом является сульфогруппа, а подвижными — катионы щелочных металлов.

В настоящей работе рассмотрен принципиальный для теории ионного обмена вопрос о диссоциации ионогенной группы, относительно которого в литературе отсутствует единая точка зрения. Цундель на основе анализа инфракрасных спектров катионообменных мембран сделал вывод о том, что ионы металлов непосредственно образуют ионную связь с одним из атомов сульфогруппы [2]. Кесадо, Квак и Фальк также на основании анализа инфракрасных спектров допустили наличие молекул воды только между сульфогруппой и ионами цезия [3], в то время как В.И. Волков и др. [4], исследуя структуру катионообменных мембран методом ЯМР, сделали вывод об отсутствии молекул воды именно между катионом цезия и сульфогруппой и о существовании гидраторазделенных ионных пар для других ионов щелочных металлов. Рентгеноструктурный анализ сухого ионообменника показал отсутствие молекул воды между фиксированным ионом и противоионами [5]. Полуэмпирический подход на основе молекулярной энергетики привел к выводу о возможности и контактных ионных пар, и гидраторазделенных пар, и промежуточных между ними состояний [6]. В наших предыдущих работах применение теории сдвига колебательных частот в электростатическом поле ионов позволило установить наличие нескольких молекул воды между сульфогруппой и ионами лития, натрия и калия [7, 8] для набухшего катионообменника. Неэмпирические методы расчета структур ионообменников [9—13]

выявили наличие молекул воды между фиксированным ионом и малыми однозарядными ионами.

### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКОВ В ФОРМАХ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В качестве репрезентативных фрагментов функциональных групп исследуемых систем выбраны толуолсульфонаты щелочных металлов с 9 молекулами воды. С использованием программы GAUSSIAN-03 неэмпирическим методом (*ab initio*) МО ЛКАО ССП в базисе 6-31G проведено компьютерное моделирование их структуры. Кроме этого, рассмотрены структуры  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  и  $\text{CH}_3\text{SO}_3(\text{H}_2\text{O})_k\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_m$  с контактной ионной парой и гидраторазделенной ионной парой и в базисе 6-31G(d,p) выполнен квантовохимический расчет частот колебаний сульфогруппы для  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ . Обсуждено влияние катиона на частоты колебаний сульфогруппы. Данный базис не применим для других щелочных металлов, поэтому мы приводим расчеты для  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ , выполненные методом B3LYP в базисе 3-21G. Оптимизированная структура сульфокатионообменника в литиевой форме с 9 молекулами воды представлена на рисунке 1.

В качестве исходной структуры была выбрана модель с контактной ионной парой, в процессе оптимизации произошло внедрение молекул воды между фиксированным и подвижным ионами, то есть диссоциация ионной пары. Гидраторазделенные ионные пары получены для структур толуолсульфонатов в натриевой, калиевой, рубидиевой и цезиевой формах.

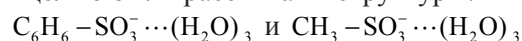
Таким образом, компьютерное моделирование позволило нам сделать вывод о том, что в сульфокатионообменнике имеют место гидраторазделенные ионные пары.

Исследование влияния бензольного кольца на характеристики сульфогруппы

Характеристика	$C_6H_6 - SO_3^- \cdots (H_2O)_3$	$CH_3 - SO_3^- \cdots (H_2O)_3$
Заряды на атомах:		
Кислород сульфогруппы	-0,77	-0,79
Кислород молекулы воды	-0,76	-0,75
S	1,6	1,6
Длина Н мостика $-SO_3^- \cdots O$ , Å	2,95	2,98
Частота симметричных SO колебаний, $cm^{-1}$	1007	999,4
Частота антисимметричных SO колебаний, $cm^{-1}$	$\begin{cases} 1183,1 \\ 1192,2 \end{cases}$ расщепление дублета 1200 $\Delta = 9,1$	$\begin{cases} 1187,7 \\ 1188,1 \end{cases}$ расщепление дублета 1200 $\Delta = 0,4$

Для подтверждения диссоциации ионной пары с использованием программы GAUSSIAN03 было выполнено компьютерное моделирование ИК-спектров структур с различным предполагаемым окружением фиксированного иона. Область частот колебаний сульфогруппы наиболее удобна для этого анализа. Частоты ОН валентных колебаний воды 3200—3700  $cm^{-1}$  менее удобны вследствие того, что в ионообменнике существует множество форм воды, и частоты ОН колебаний воды, находящейся в различных местах, могут быть близки между собой. Для подтверждения вывода о диссоциации ионной пары приходится перебирать множество

вариантов репрезентативных фрагментов. Для изучения возможности уменьшения числа атомов репрезентативного фрагмента было произведено исследование влияния бензольного кольца на результаты расчетов характеристик сульфогруппы. С этой целью были рассчитаны структуры:



Сравнение результатов расчета приведено в таблице 1.

Как следует из таблицы, бензольное кольцо влияет на колебательные частоты и другие характеристики сульфогруппы, однако это влияние не является очень существенным. Поэтому в целях

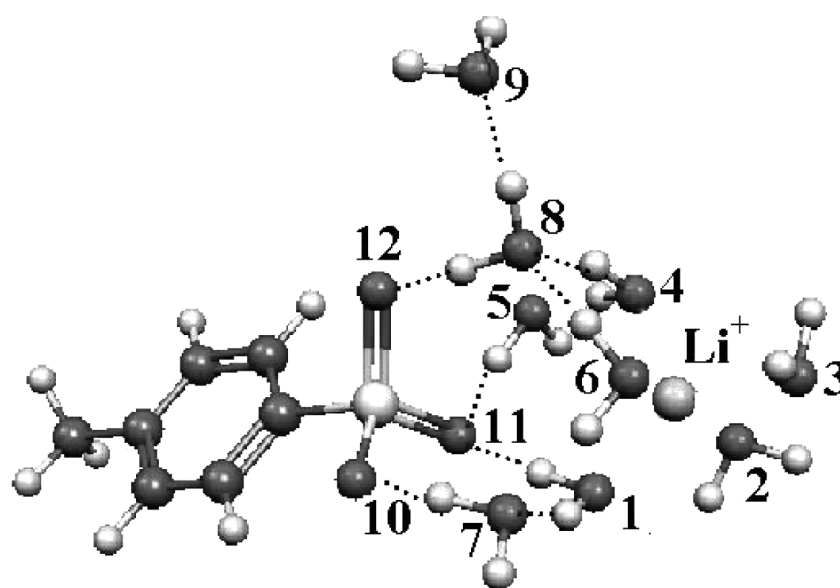


Рис. 1. Оптимизированная структура толуолсульфоната лития, гидратированного 9 молекулами воды. Цифры обозначают атомы кислорода молекул воды и сульфогруппы

экономии машинного времени мы на первом этапе заменили бензольное кольцо на  $-\text{CH}_3$  группу.

Рассчитанные частоты ИК-спектров структур  $\text{CH}_3\text{SO}_3^- \text{M}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^- \text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  и  $\text{CH}_3\text{SO}_3(\text{H}_2\text{O})_3 \text{M}^+$ , и приведены в таблице 2.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовку образцов сульфокатионообменника КУ —  $2 \times 8$  для снятия спектрограмм проводили по стандартной методике [14]. Анализируемые образцы измельчали в агатовой ступке до состояния «пудры» (примерно 0,05 мкм). Затем в течение 2 мин. в агатовой ступке смешивали 150 мг бромистого калия (предварительно растертого и высушен-

ного в течение 48 часов) и 1,5 мг исследуемого образца. Из этой смеси брали навеску массой 100 мг и прессовали в таблетку в пресс-форме под давлением 150 кг/см<sup>2</sup> в течение 30 мин.

ИК-спектры образцов ионообменников снимали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразователем «ИнфРАЛЮМ ФТ-02». Спектры снимали в области волновых чисел от 900 до 1300<sup>-1</sup> см с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Полученные ИК-спектры обрабатывали с помощью программы Grams/32 R Version 4.02 Spectral Notebook.

Экспериментально наблюдаемые частоты валентных колебаний сульфогруппы приведены в таблице 2 (отмечены \*).

Таблица 2

Рассчитанные частоты валентных колебаний сульфогруппы

Структура	Частоты колебаний сульфогруппы, см <sup>-1</sup>		
	Валентное симметричное P — расчет Э — эксперимент	Валентное асимметричное (дублет) P — расчет Э — эксперимент	Расщепление дублета 1200, $\Delta_{so}^{as}$ P — расчет Э — эксперимент
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	1005,7 P 1000—1050 Э [5,17]	$\begin{cases} 1204^P \\ 1204 \end{cases} \begin{cases} 1200^Э \\ 1200 \end{cases}$	$\begin{cases} 0^P \\ 0^Э [5] \end{cases}$
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3$	999,4	$\begin{cases} 1187,7 \\ 1188,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,4^P \\ 0^Э [5] \end{cases}$
$\text{CH}_3\text{SO}_3^- \text{Li}^+$	1001,1	$\begin{cases} 1086,7 \\ 1262,7 \end{cases}$	176,0
$\text{CH}_3\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	1004,4	$\begin{cases} 1106,6 \\ 1243,6 \end{cases}$	137,0
$\text{CH}_3\text{SO}_3^- \text{K}^+$			88,1
$\text{CH}_3\text{SO}_3^- \text{Rb}^+$			88,4
$\text{CH}_3\text{SO}_3^- \text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	1014,3	$\begin{cases} 1120,6 \\ 1198,6 \end{cases}$	78,0
$\text{CH}_3\text{SO}_3^- \text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	1014,2	$\begin{cases} 1135,5 \\ 1185,1 \end{cases}$	49,6
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_6$	1023,3 <sup>P</sup> 1010,0 <sup>Э</sup>	$\begin{cases} 1155,4^P \\ 1190,2 \end{cases} \begin{cases} 1183^Э \\ 1222 \end{cases}$	$\begin{cases} 35,2^P \\ 39^Э [*] \end{cases}$
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_7$	1022,4 <sup>P</sup> 1011,0 <sup>Э</sup> [*]	$\begin{cases} 1156,0^P \\ 1188,0 \end{cases} \begin{cases} 1184^Э \\ 1218 \end{cases}$	$\begin{cases} 32,0^P \\ 34^Э [*] \end{cases}$

\*) получены в настоящей работе

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ рассчитанных частот колебаний сульфогруппы (табл. 2) позволяет сделать следующие выводы:

1. В ИК-спектрах структур  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  и  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3$ , не меняющих симметрию сульфогруппы, наблюдается симметричное валентное колебание сульфогруппы с частотой  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$  и дважды вырожденное асимметричное валентное колебание с частотой  $1200 \text{ см}^{-1}$ , что близко к экспериментальным данным. Переход от структуры  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  к  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3$  приводит к уменьшению частот валентных колебаний сульфогруппы, что является следствием образования водородных связей атомов кислорода сульфогруппы с молекулами воды и соответствует экспериментальным данным.

2. В случае контактной ионной пары поле катиона приводит к существенному расщеплению дублета  $1200 \text{ см}^{-1}$   $\Delta_{so}^{as}$  асимметричного валентного колебания сульфогруппы. Это расщепление тем больше, чем больше влияние поля катиона. Максимальное расщепление имеет место в случае безводной контактной ионной пары  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-\text{M}^+$  ( $\Delta_{so}^{as}=176 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{M} = \text{Li}$ ,  $137 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{M} = \text{Na}$ ,  $\sim 88 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{M} = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ). При этом надо заметить, что, поскольку атомы  $\text{K}$  и  $\text{Rb}$  являются многоэлектронными, базис, использованный для расчета их ИК-спектров, не может быть признан достаточно хорошим, поэтому мы приводим только величину расщепления. Эти значения надо рассматривать как ориентировочные. В случае контактной ионной пары при наличии трех молекул воды на ионогенную группу  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_3$  расщепление дублета асимметричных валентных колебаний сульфогруппы составляет  $\Delta_{so}^{as} = 78 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{M} = \text{Li}$  и  $49,6 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{M} = \text{Na}$ , что меньше, чем в безводной структуре, но также достаточно велико. Катион даже в случае контактной ионной пары не очень сильно влияет на частоту симметричных колебаний сульфогруппы.

3. При переходе от контактной к гидраторазделенной ионной паре  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_l\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_k$  (несколько молекул воды между катионом и анионом) величина расщепления составляет  $\Delta_{so}^{as}=35,2$  для  $\text{M} = \text{Li}$  и  $32 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{M} = \text{Na}$ ,  $\Delta_{so}^{as}$  уменьшилось по сравнению с п.п. 1 и 2 и обусловлено влиянием электростатического поля катиона как на сульфогруппу, так и на молекулы воды, входящие в первую гидратную оболочку сульфогруппы.

4. При анализе экспериментального ИК-спектра сульфокатионообменника влияние катиона на

сульфогруппу оценивается по величине расщепления дублета  $1200 \text{ см}^{-1}$   $\Delta_{so}^{as}$  асимметричного колебания сульфогруппы [2]. Эксперимент показывает, что при большом влагосодержании это расщепление имеет место для различных ионных форм, но не является очень большим [2]. При высушивании  $\Delta_{so}^{as}$  существенно увеличивается. Небольшая величина  $\Delta_{so}^{as}$  в экспериментальном спектре набухшего катионообменника свидетельствует о наличии гидраторазделенных ионных пар. Существенное увеличение расщепления при сильном высушивании в экспериментальном спектре также свидетельствует о том, что в набухшем катионообменнике катион удален от сульфогруппы, между ними имеются молекулы воды, при высушивании эта вода удаляется, что приводит к уменьшению расстояния катион-кислород, увеличению поля, создаваемого катионом в месте расположения сульфогруппы, и увеличению расщепления. Из табл. 2 видно, что наибольшая величина  $\Delta_{so}^{as}$  имеет место для контактных ионных пар, поэтому при наличии в набухшем катионообменнике контактных ионных пар высушивание не должно было бы приводить к увеличению  $\Delta_{so}^{as}$ .

Компьютерное моделирование структуры сульфокатионообменников (рис. 1) и сравнение их экспериментальных ИК-спектров с рассчитанными (табл. 2) позволяют сделать вывод о том, что в набухших сульфокатионообменниках имеют место гидраторазделенные ионные пары. Доказательство наличия молекул воды между катионом и анионом в сульфокатионообменниках приводит к новому пониманию механизма ионного обмена и ионного транспорта, который традиционно представляют как последовательность образования и разрыва ионных связей противоионов с фиксированными ионами. А именно при наличии воды между противоионами  $\text{SO}_3^- - \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O} - \text{M}^+ - (\text{H}_2\text{O})_k$  для элементарного акта ионного обмена и транспорта необходимо разорвать не только ионную связь между противоионами, но и водородную связь между гидратными оболочками противоионов. При диссоциации ионной пары происходит ослабление электростатического взаимодействия между противоионами — как вследствие увеличения расстояния между ними, так и вследствие наличия диэлектрической проницаемости, которая в случае контактной ионной пары близка к единице. Оценка энергий химических связей в гидраторазделенной структуре показывает, что ионный обмен и ионный транспорт на молекулярном уровне представляют собой в первую очередь процесс образо-

вания и разрыва водородных связей между гидратными оболочками противоионов. Понимание механизма ионного обмена существенно для расчета констант ионного обмена, коэффициентов распределения при ионообменной и ионной хроматографии, транспортных характеристик ионов в ионообменнике и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.Е. Безэталонный молекулярный спектральный анализ. Теоретические основы / Л.А. Грибов, В.И. Баранов, М. Е. Эляшберг. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 320 с.
2. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие / Г. Цундель. — М.: Мир, 1972. — С. 404.
3. Quezado S., Kwak J.C.T., Falk M. // Can. J. Chem. 1984. V.62. P. 958.
4. Волков В.И., Сидоренкова Е.А., Корочкова С.А., Новиков Н.А., Сокольская И.Б., Тимашев С.Ф. // ЖФХ. — 1994. — Т.68. — №2. — С. 309—316.
5. Богатырев В.Л., Юрьев Г.С., Яхин В.С. Рентгенография ионитов / В.Л. Богатырев, Г.С. Юрьев, В. С. Яхин. — Новосибирск: Наука, 1982.
6. Mauritz K.A. Review and critical analyses of theories of aggregation in ionomers // JMS — Rev. Macromol. Chem. Phys. 1988. V. C28 (1). P. 65
7. Бутырская Е.В., Шапошник В.А. Интерпретация инфракрасных спектров ионообменных систем / Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник // Оптика и спектроскопия. — 2002. — Т.92. — №3. — С. 413—417.
8. Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Тимошенко В.К. Расчет частот валентных колебаний и структура катионообменника / Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник, В.К. Тимошенко // Химия и технология воды. — 1991. — Т.13. — №12. — С. 1079.
9. Бутырская Е.В., Шапошник В.А. Неэмпирический расчет структуры и функций сульфокатионообменников / Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник // Журнал структурной химии. — 2003. — Т.44. — №6. — С. 1180—1185.
10. Бутырская Е.В., Шапошник В.А. Компьютерное моделирование структуры катионообменной мембраны и элементарный акт транспорта гидратированных ионов / Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник // Электрохимия. — 2004. — Т.40. — №7. — С. 880—883.
11. Бутырская Е.В., Маслий А.Н., Кузнецов А.М., Шапошник В.А. Квантовохимический расчет строения ионогенной группы в сульфокатионообменнике / Е. В. Бутырская, А.Н. Маслий, А. М. Кузнецов, В. А. Шапошник // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2001. — Т.1. — Вып.1. — С. 25—29.
12. Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. Явления переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. — М.: МФТИ, 2001.
13. Солдатов В.С., Зеленковский В.М., Безъязычная Т.В. Компьютерное моделирование гидратации функциональных групп сульфокатионитов / В.С. Солдатов, В.М. Зеленковский, Т.В. Безъязычная // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2001. — Т.1. — Вып. 4. — С. 719—726.
14. Углянская В.А., Чикин В.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов / В.А. Углянская, Г.А. Чикин, В. Ф. Селеменев, Г.А. Завьялова. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. — 207 с.