



УДК 544.169

Строение молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты и эффекты гидратации

Даринский Б.М., Семенов А.М.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 19.05.2015 г.

Методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-311G(d,p) проведены компьютерные вычисления строения молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты, имитирующей фрагмент ионообменника АНКБ-50

Аналогичные расчеты проведены для катиона, аниона и дианиона. Катион молекулы получался добавлением протона, его местоположение определялось численно из условия минимума энергии. Последние получались путем уменьшения числа протонов в молекуле. Рассчитаны энергии и структуры следующих атомных кластеров: молекула N-метил-иминодиуксусной кислоты, анион, дианион и катион этой молекулы + H₂O, 2H₂O. Показано хорошее согласие между рассчитанным и экспериментальным строением молекулы.

Ключевые слова: ионообменник, молекула воды, молекулярные орбитали, энергия связи

Structure of molecule of methyl-N-iminodiacetic acid and hydration effects

Darinskii B.M., Semenov A.M.

Voronezh state University, Voronezh

Ion exchangers type of ANKB-50, in which iminodiacetic acid as the adsorbent fragments used are promising materials for ion exchange chromatography. It is believed that amphoteric and complexing properties of the molecules belonging to chelates ion-exchangers, open the perspectives of using these materials for the separation of elements that has similar chemical characteristics.

The adsorption capacity of polymeric ion exchangers, and the kinetic energy characteristics of the adsorbed metal ions in the ion exchange depends strongly on the content of the solvent, in this case on the water. The aim of this work was a quantum-chemical calculation of possible configurations of different forms of N-methyl-iminodiacetic acid (cation, zwitterion, monoanion, dianion) in the absence of water and in the presence of one and two of its molecules. Computer calculations of the molecular structure carried out for N-methyl-iminodiacetic acid fragment simulating ion exchanger ANKB-50 by B3LYP method, based on density functional theory in the basis 6-311G (d, p).

As a result of the calculation was that the ground state of the molecule N-MIDAA has zwitterionic configuration. Effect of the solvent as a continuous medium does not significantly alter the structure of the molecule and its cation, and gives a few shifts the energy levels of the single-particle orbitals. A similar effect was found by adding one or two water molecules in the scope of the molecule. Calculation structure anion and dianion of N- MIDAA shown that water molecules change their geometry, leading to structural isomers implemented by the transition of the hydrogen atom from the oxygen atom to the nitrogen atom. The geometry of the molecule varies considerably and by turns its fragments around chemical bonds.

The energies and atomic structure of the following clusters: molecule N-methyl-iminodiacetic acid anion, the dianion of the molecule and cation + H₂O, 2H₂O were calculated. Good agreement between the calculated and experimental structure of the molecule is shown. The results obtained can be used for sorption studies of metal ions in the ion exchanger of the type considered.

Keywords: ion exchanger, water molecule, molecular orbitals, the binding energy

Введение

Ионообменники АНКБ-50, в которых в качестве адсорбента применяются фрагменты -иминодиуксусной кислоты (N-МИДУК), являются перспективными материалами в ионообменной хроматографии. В частности в [1] они применялись для селективного извлечения палладия из электролитов аффинажа серебра. Эти молекулы относятся к классу хелатов. Их амфотерность и комплексообразующие свойства открывают возможности использования этих материалов для разделения элементов, близких по химическим характеристикам.

Адсорбционная способность полимерных ионообменников, энергетические и кинетические характеристики адсорбированных ионов металлов в ионообменнике существенно зависят от содержания растворителя, в рассматриваемом случае, воды. Влияние молекул воды на энергию связи адсорбированного иона исследовано в ряде работ [2-3], в которых отмечается изменение ее с изменением количества молекул в ближайшем окружении. Целью настоящей работы явился квантово-химический расчет возможных конфигураций различных форм N-метил-иминодиуксусной кислоты (катион, цвиттер-ион, моноанион, дианион) в отсутствие воды и в присутствии одной и двух ее молекул.

Эксперимент

Компьютерные вычисления структур и энергий в настоящей работе проводились с использованием программных пакетов Gaussian и GaussView. Выбор расчетного метода B3LYP/6-311G(d,p) обусловлен описанным в работе [4] наилучшим согласием экспериментальных и вычисленных энергетических характеристик комплексов металлов с органическими лигандами.

Рассчитаны энергии и структуры следующих атомных кластеров: молекула N-метил-иминодиуксусной кислоты, молекула+H₂O,+ 2H₂O; анион молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты, анион+ H₂O,+ 2H₂O; дианион молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты, дианион+H₂O, +2H₂O; катион молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты, катион+ H₂O, +2H₂O .

Установлена физико-химическая причина устойчивости цвиттер конфигурации, заключающаяся в том, что один из атомов водорода занимает такое положение в молекуле, что возникает замкнутое кольцо из электронных орбиталей, стабилизирующих эту конфигурацию.

Обсуждение результатов

Структура молекулы и ионов. Построение молекулы производилось путем последовательного присоединения атомов к исходному кластеру и последующей оптимизации структуры. Положения атомов до оптимизации выбирались из представлений о стандартных длинах связей и стандартных валентных углах, что позволило существенно сократить объем проводимых расчетов. Расположение атомов в нейтральной молекуле N-метил-иминодиуксусной кислоты представлено на рис. 1-2. Для нейтральной молекулы обнаружены три равновесные конфигурации и рассчитаны их полные энергии. Наименьшую энергию имеет конфигурация молекулы изображенная на рис. 1. Для этой конфигурации рассчитанная энергия имеет величину -551.652264 хартри. Эта конфигурация молекулы топологически совпадает с экспериментально найденной рентгеноструктурным методом[5].

Последняя изображена на рис. 2. Отметим, что одна конфигурация молекулы получается из другой поворотами фрагментов из атомов вокруг химических связей. Для сравнения рассчитанных и экспериментальных характеристик молекулы были построены таблицы расстояний между соседними атомами взятых из экспериментальных данных и полученных в результате расчета (табл.1).

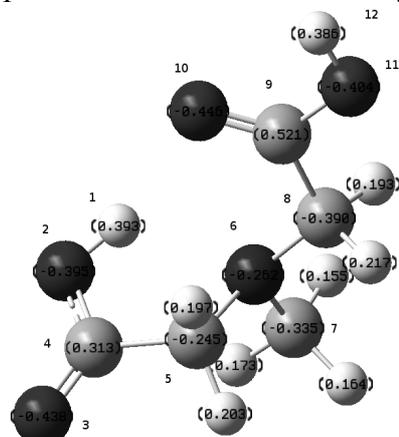


Рис.1. Основная стабильная конфигурация нейтральной молекулы

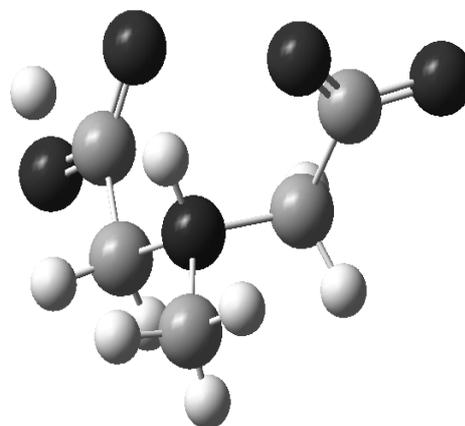


Рис. 2. Конфигурация молекулы, найденная рентгеноструктурным анализом[5]

Таблица 1. Сравнение длин связей в расчете и эксперименте

Номер связи	Атомы	Эксперимент	Расчет ($\epsilon=1$)	Расчет ($\epsilon=\text{water}$)
1	1-2 О-Н	2.186	0.982	0.995
2	2-4 О-С	1.276	1.343	1.335
3	3-4 О-С	1.219	1.209	1.218
4	4-5 С-С	1.520	1.535	1.531
5	5-6 С-Н	1.034	1.094	1.094
6	5-7 С-Н	0.899	1.099	1.097
7	5-8 С-Н	1.492	1.467	1.468
8	8-9 С-Н	1.474	1.466	1.472
9	9-10 С-Н	1.031	1.093	1.093
10	9-11 С-Н	1.006	1.094	1.093
11	9-12 С-Н	0.869	1.104	1.101
12	8-13 С-Н	1.496	1.453	1.458
13	13-14 С-Н	0.991	1.096	1.095
14	13-15 С-Н	0.939	1.104	1.102
15	13-16 С-С	1.485	1.521	1.518
16	16-17 С-О	1.208	1.211	1.216
17	16-18 С-О	1.298	1.353	1.346
18	18-19 ОН	1.076	0.973	0.974

В табл. 1 вторая колонка содержит указание на пары контактирующих атомов, третья колонка показывает расстояния между атомами, найденными экспериментально в работе [5], четвертая колонка показывает расстояния между этими атомами, рассчитанными для молекулы в условиях вакуума, пятая колонка показывает аналогичные расстояния, рассчитанными для молекулы в условиях окружения водной средой. Для наглядности эти данные также представлены в виде гистограммы отклонений результатов расчета от эксперимента.

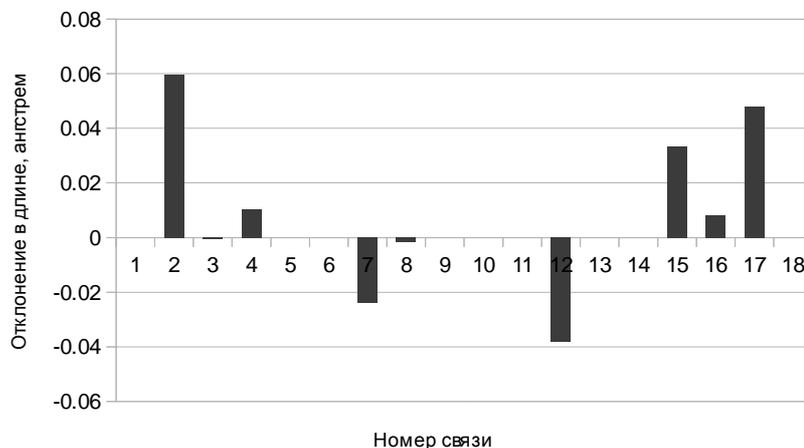


Рис. 3. Гистограмма отклонений длин связей (теории от эксперимента)

Результаты сравнения показывают, что разница в расстояниях между соседними атомами не превышает 0.06 ангстрем. Причиной отклонения может служить тот факт, что молекула в условиях эксперимента находилась в ячейке кристалла, в то время как в расчете она рассматривалась как находящаяся в пустоте. Однако разница окружений не привела к изменению топологии молекулы, что является следствием того факта, что в молекулы в кристалле связаны друг с другом относительно слабыми дисперсионными силами. Что касается большой разницы в расстояниях между атомами водорода и контактирующими атомами, то, по нашему мнению, это связано с невысокой точностью определения положений атома водорода рентгеновскими методами. Метастабильная конфигурация, была получена расчетным путем и представлена на рис. 4.

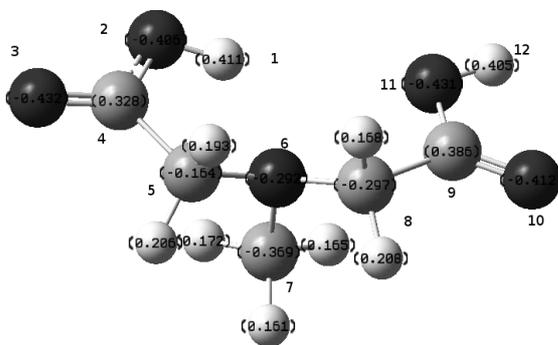


Рис. 4. Высокосимметричный вариант цвиттер формы

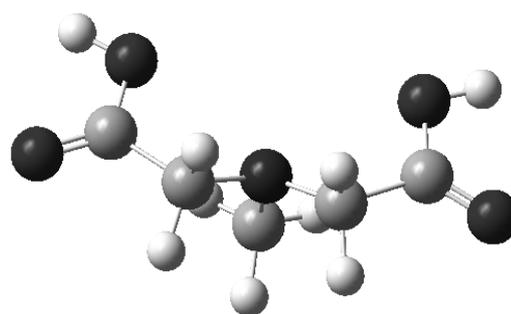


Рис. 5. Симметричная конфигурация молекулы

Ее энергия равна -551.650368 хартри, что превышает энергию основного состояния примерно на относительно небольшую величину 0.04 эВ, поэтому доля

метастабильных молекул при нормальных условиях не велика, но они могут влиять на протекание химических реакций в ионообменнике.

Сравнение рисунков 1 и 3 показывает, что конфигурация 3 переходит в конфигурацию 1 путем поворота молекулярной группы CCO_2 вокруг оси N-C, что приводит к уменьшению расстояния между разноименно заряженными атомами кислорода и водорода (расстояния составляют 2.98 и 2.77 ангстрем для конфигураций 4 и 1 соответственно).

Третья (симметричная) конфигурация молекулы, полученная в результате проведенных вычислений, изображена на рис. 5. Она также является возбужденным метастабильным состоянием, так как энергия этой конфигурации оказалась равной - 551.64591366 хартри, что примерно на 0.15 эВ превышает энергию основного состояния.

Разница в структурах с рис. 4 и 5 конфигурации получается поворотом одной из карбоксильных групп вокруг оси C-C, в результате которого положительно заряженный атом водорода удаляется от отрицательно заряженного атома азота.

Таблица 2. Расстояния между соседними атомами молекулы N-этил-иминодиуксусной кислоты при наличии и отсутствии группы CH_2

Номер связи	Атомы	Метил ($\epsilon=1$)	Этил ($\epsilon=1$)	Метил ($\epsilon=\text{water}$)	Этил ($\epsilon=\text{water}$)
1	1-2 O-H	0.982	0.981	0.995	0.994
2	2-4 O-C	1.343	1.342	1.335	1.335
3	3-4 O-C	1.209	1.211	1.218	1.218
4	4-5 C-C	1.535	1.537	1.531	1.530
5	5-6 C-H	1.094	1.098	1.094	1.094
6	5-7 C-H	1.099	1.097	1.097	1.097
7	5-8 C-N	1.467	1.462	1.468	1.469
8	8-9 C-N	1.466	1.472	1.472	1.484
9	9-10 C-H	1.093	1.095	1.093	1.094
10	9-11 C-H	1.094	1.106	1.093	1.102
11	9-12 C-H	1.104		1.101	
12	8-13 C-N	1.453	1.447	1.458	1.459
13	13-14 C-H	1.096	1.095	1.095	1.093
14	13-15 C-H	1.104	1.104	1.102	1.101
15	13-16 C-C	1.521	1.522	1.518	1.518
16	16-17 C-O	1.211	1.214	1.216	1.216
17	16-18 C-O	1.353	1.350	1.346	1.347
18	18-19 OH	0.973	0.973	0.974	0.974

Поскольку в структуре ионообменника ионообменная группа присоединена к полимерной матрице, представляет интерес исследовать влияние полимерной матрицы на структуру молекулы. С этой целью был проведен расчет геометрии молекулы N-этил-иминодиуксусной кислоты, в которой проведено удлинение углеводородного хвоста путем добавления гомологической разности CH_2 . После проведения расчетов, представленных в табл.2, было обнаружено, что топология

молекулы полностью сохранилась, а геометрические характеристики связей изменились несущественно.

В третьей и четвертой колонках показаны расстояния между соседними атомами в отсутствие и наличие группы CH_2 для молекул в условиях вакуума, в пятой и шестой – в условиях водной среды.

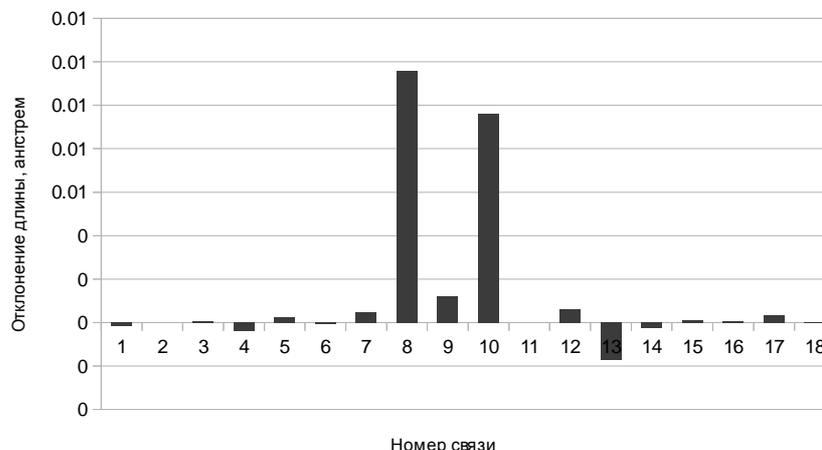


Рис. 6. Гистограмма отклонений длин связей (в условиях сольватации)

Поэтому можно полагать, что адсорбционные свойства молекулы N-метил-иминодиуксусной кислоты не будут радикально изменяться при различных условиях ее присоединения к полимерной матрице.

Катион N-метил-иминодиуксусной кислоты получается путем присоединения протона к нейтральной молекуле. Такая процедура образования катиона является следствием окружения его водной средой с большим содержанием ионов гидроксония, что реализуется в условиях эксплуатации ионообменника. После проведения расчета строения катиона с оптимизацией получилась молекула, представленная на рис. 7.

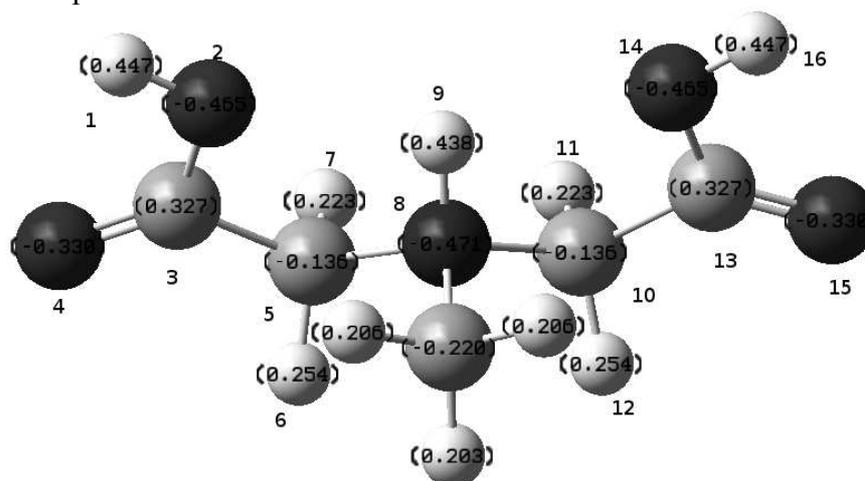


Рис. 7. Стабильная конфигурация катиона

Из рисунка видно, что добавленный протон располагается вблизи атома азота. При этом геометрия расположений атомов в составе молекулы меняется, а именно изменяются расстояния между соседними атомами и валентные углы. Возникающая конфигурация имеет плоскость симметрии, проходящую через атом азота, углерода и два атома водорода. Возможной причиной такой перестройки молекулы N-метил-

иминодиуксусной кислоты, имеющей асимметричную структуру, является электростатическое притяжение между атомами кислорода и вновь присоединившимся водородом.

При отнятии одного протона, что с большой вероятностью происходит в щелочной среде, молекула переходит в форму аниона, характерной особенностью строения которого является наличие 8-членного цикла OCCNCCOH, также стабилизированного за счет образования водородной связи между O и H. (рис. 8)

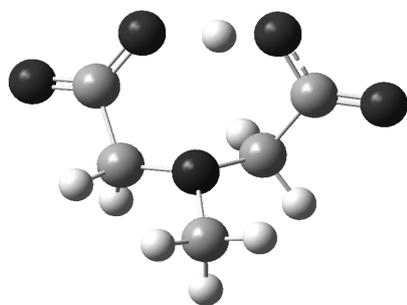


Рис. 8. Анион молекулы N-метилиминодиуксусной кислоты

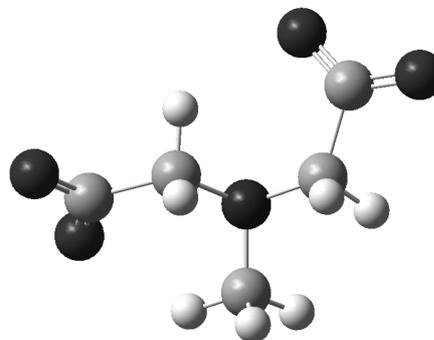


Рис. 9. Дианион молекулы N-метилиминодиуксусной кислоты

При отнятии последнего активного протона молекула превращается в дианион, в котором карбоксильные группы максимально удалены друг от друга вследствие их электростатического отталкивания (рис. 9).

Эффекты гидратации. Введение в расчетную систему молекул воды, хотя и не приводит к значительным энергетическим изменениям (энергия связи составляет около 0.01 хартри во всех случаях, табл. 3.) приводит к значительным изменениям геометрии молекулы (рис 10-16). Так, например, анионная форма при прибавлении к ней двух молекул воды включает их в цикл на место водорода, а водород присоединяется к азоту, что делает молекулу геометрически похожей на катионную форму (рис. 7 и 15). Дианион при аналогичном действии становится схож с анионной формой молекулы (рис. 8).

Таблица 3. Энергия связи N-метилиминодиуксусной кислоты с водой

Форма N-МИДУК	H ₂ O	2*H ₂ O
Катион	-0.02252522	-0.01814529
Нейтральн. мол.	-0.01802781	-0.01211237
Анион	-0.01087199	-0.0200293
Дианион	-0.03530347	-0.02923824

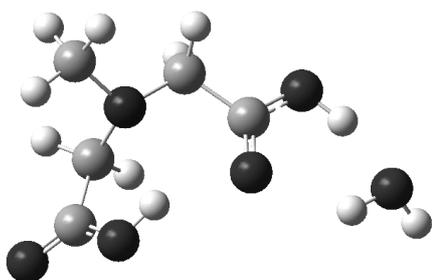


Рис. 10. Цвиттер форма с 1 молекулой воды

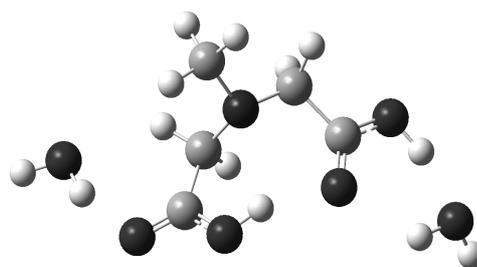


Рис. 11. Цвиттер форма с 2 молекулой воды

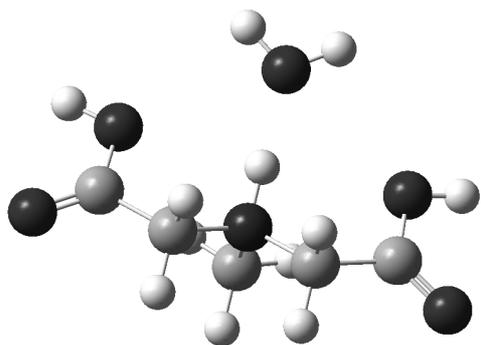


Рис. 12. Катион с 1 молекулой воды

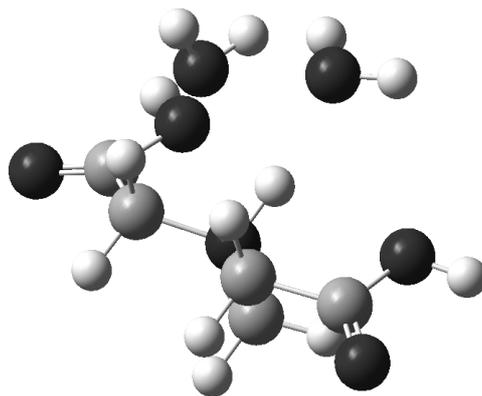


Рис. 13. Катион с 2 молекулами воды

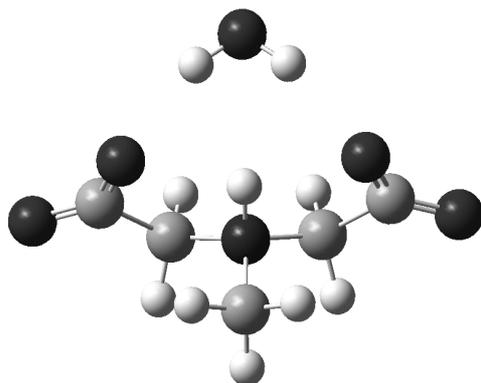


Рис. 14. Анион с 1 молекулой воды

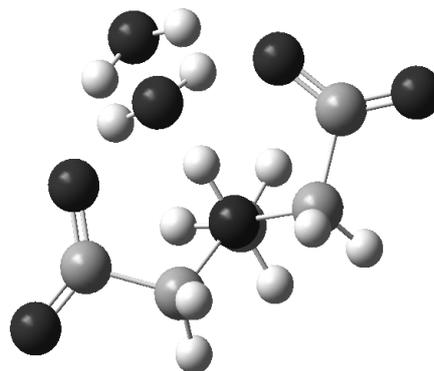


Рис. 15. Анион с 2 молекулами воды

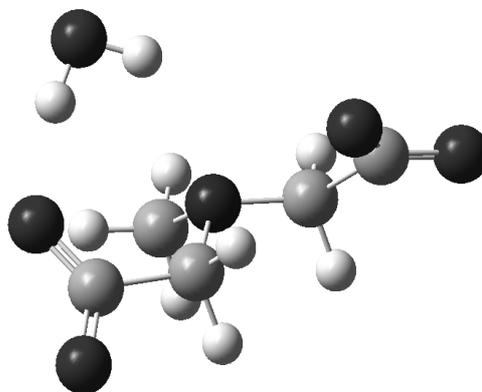


Рис. 16. Дианион с 1 молекулой воды

Заключение

В работе найден расчетный вариант в рамках программы Гауссиан 09, который привел к хорошему согласию рассчитанного строения молекулы N-МИДУК с экспериментальным. Рассчитаны структуры катионов и анионов на основе этой молекулы, полученные добавлением и удалением протона. Показано, что в результате этих процессов строение молекулы заметно изменяется путем поворотов фрагментов молекулы вокруг химических связей. Добавление молекул воды в область действия молекулы N-МИДУК также изменяет ее геометрию аналогичным образом. Показано, учет водной среды не меняет строение молекулы в целом, а несколько смещает энергетические уровни одночастичных орбиталей. Полученные

результаты предполагается использовать для исследования процессов сорбции металлических ионов в ионнообменниках рассмотренного типа.

Авторы благодарны профессору В. Ф. Селеменеву за постановку задачи и обсуждение результатов

Список литературы

1. Лебедь А.Б., Маковская О.Ю., Скороходов В.И. и др. // Химия в интересах устойчивого развития, 2011, Т. 19, С. 535-540.
2. Даринский Б.М., Селеменев В.Ф., Флягина Е.М. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2014, Т. 14, №. 6, С. 933-938.
3. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты: (комплекситы). М.: Химия, 1980, 336 с.
4. Antony J., Hansen B., Hemmingsen L., Bauer R. // J. Phys. Chem. A, 2000, Vol. 104, pp. 6047-6055.
5. Haggman L., Lindblad C., Oskarsson H. et al. // J. Am. Chem. Soc., 2003, Vol. 125, pp. 3631-3641.

References

1. Lebed' A.B., Makovskaja O.Yu., Skorohodov V.I. et al., *Chemistry for Sustainable Development*, 2011, Vol. 19, pp. 535-540.
2. Darinskij B.M., Selemenев V.F., Fljagina E.M., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 6, pp. 933-938.
3. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. *Kompleksoobrazujushhie ionity:(kompleksity)* . Moscow, Chemistry publ., 1980, 336 p.
4. Antony J., Hansen B., Hemmingsen L. et al., *J. Phys. Chem. A*, 2000, Vol. 104, pp. 6047-6055 DOI <http://dx.doi.org/10.1021/jp993766y>
5. Haggman L., Lindblad C., Oskarsson H., Ullstrom A.-S., Persson I., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, Vol. 125, pp. 3631-3641, DOI <http://dx.doi.org/10.1021/ja021012i>

Даринский Борис Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Семенов Андрей Михайлович – аспирант 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

Semenov Andrey M. – PhD student of the department of Material Science and Industry of Nanosystems, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh