

УДК 54.022

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ТИПА PUROLITE. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЫ PUROLITE A100 ПОСРЕДСТВОМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОГРАММНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Саблина Виктория Андреевна, студент, специальность 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: victoria-sablina@mail.ru

Научные руководители: **Каныгина Ольга Николаевна**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры химии, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: onkan@mail.ru

Пешков Сергей Алексеевич, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, Оренбургский государственный университет, Оренбург
e-mail: Darwin156@mail.ru

Аннотация. В рамках задач извлечения веществ и очистки растворов актуально использование ионообменных смол. Анионит Purolite A100 – представитель ионообменных смол типа Purolite, который представляет собой полистирол, сшитый дивинилбензолом, с третичной функциональной группой макропористого типа. Данный анионит широко используется в химической промышленности, очистных сооружениях, фармацевтике и пищевой промышленности. Для углубленного изучения процессов ионообмена с участием Purolite A100 необходимо произвести исследование его молекулярной структуры с использованием квантово-химических программных комплексов. Исследование включает в себя построение уникального фрагмента молекулы анионита и расчет геометрических характеристик полимерной матрицы с использованием компьютерных программ HyperChem и FireFly. Производится оценка и сравнение полученных значений, в зависимости от метода расчета: молекулярно-механических, полуэмпирических, ab initio и теории функционала плотности.

Ключевые слова: ионообменные смолы, анионит, полимерная матрица, длина связи, квантово-химические программные комплексы.

Для цитирования: Саблина В. А. Строение и свойства молекул ионообменных смол типа Purolite. Сравнение методов расчета параметров молекулы Purolite A100 посредством квантово-химических программных комплексов // Шаг в науку. – 2025. – № 2. – С. 16–22.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MOLECULES OF ION-EXCHANGE RESINS OF THE PUROLITE TYPE. COMPARISON OF METHODS FOR CALCULATING THE PARAMETERS OF THE PUROLITE A100 MOLECULE USING QUANTUM- CHEMICAL SOFTWARE SYSTEMS

Sablina Victoria Andreevna, student, specialty 04.05.01 Fundamental and applied Chemistry, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: victoria-sablina@mail.ru

Research advisors: **Kanygina Olga Nikolaevna**, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Professor of the Department of Chemistry, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: onkan@mail.ru



Peshkov Sergey Alekseevich, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry, Orenburg State University, Orenburg
e-mail: Darwin156@mail.ru

Abstract. The use of ion-exchange resins is relevant for the extraction of substances and purification of solutions. Purolite A100 anionite is a representative of ion-exchange resins of the Purolite type, which is a polystyrene crosslinked with divinylbenzene with a macroporous type tertiary functional group. This anionite is widely used in the chemical industry, sewage treatment plants, pharmaceuticals and the food industry. For an in-depth study of ion exchange processes involving Purolite A100, it is necessary to study its molecular structure using quantum chemical software systems. The study includes the construction of a unique fragment of the anionite molecule and the calculation of the geometric characteristics of the polymer matrix using computer programs HyperChem and FireFly. The values obtained are evaluated and compared, depending on the calculation method: molecular mechanical, semi-empirical, *ab initio* and density functional theory.

Key words: ion-exchange resins, anionite, polymer matrix, bond length, quantum chemical software complexes.

Cite as: Sablina, V. A. (2025) [Structure and properties of molecules of ion-exchange resins of the Purolite type. Comparison of methods for calculating the parameters of the Purolite A100 molecule using quantum-chemical software systems]. *Shag v nauku* [Step into science]. Vol. 2, pp. 16–22.

Ионообменные смолы – высокомолекулярные синтетические соединения, выступающие в роли среды для ионного обмена.

Ионообменные смолы подразделяются на следующие классы [4]:

- катионообменные смолы (катиониты) – содержат кислотные группы;
- анионообменные смолы (аниониты) – включают основные группы;
- амфотерные ионообменные смолы – содержат одновременно и кислотные, и основные группы;
- селективные ионообменные смолы – включают комплексообразующие группы;
- окислительно-восстановительные смолы – содержат функциональные группы, способные к изменению зарядов ионов.

Кроме того, иониты могут содержать группы различных классов, относясь к полифункциональным смолам.

Основной компонент ионообменной смолы – это полимерная матрица, представляющая собой высокомолекулярную, практически нерастворимую в воде или других растворителях часть ионообменного материала, имеющую определённый заряд (отрицательный у катионитов и положительный у анионитов) [5]. Чаще всего в качестве матрицы используется сшитый сополимер стирола или акрила с дивинилбензолом, однако применяются и другие полимерные материалы.

На полимерной матрице расположены функциональные группы, ответственные за ионообменные свойства. Катионообменные смолы содержат кислотные группы, такие как сульфоновые ($-\text{SO}_3\text{H}$), карбоксильные ($-\text{COOH}$) или фосфоновые ($-\text{PO}_3\text{H}_2$). В свою очередь, анионообменные смолы включают основные группы, например, аминогруппы ($-\text{NH}_2$) и четвертич-

ные аммониевые группы ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$). Амфотерные смолы содержат как кислотные, так и основные группы, что позволяет им осуществлять обмен как катионами, так и анионами.

Механизм ионообмена с использованием ионообменных смол основывается на замещении одного типа ионов другим. Когда раствор с ионами проходит через колонку с ионообменной смолой, ионы взаимодействуют с функциональными группами смолы, что приводит к замене ионов, находящихся на смоле, ионами из раствора. Процесс ионообмена продолжается до тех пор, пока концентрация ионов в растворе не достигнет определённого уровня токсичности или пока все доступные ионы не будут замещены.

Поскольку все ионообменные смолы выполняют схожую функцию, они обладают общими свойствами, характерными для этого типа соединений: обменной ёмкостью, селективностью, осмотической стабильностью, механической прочностью, а также химической и термической стойкостью [6].

Эти свойства позволяют использовать ионообменные смолы в различных сферах, включая химическую промышленность, фармацевтику и производство продуктов питания, а также в очистительных сооружениях. При правильной утилизации доказано, что ионообменные смолы не вредят здоровью человека и окружающей среде.

Один из самых используемых представителей ионообменных смол – Purolite A100 – слабоосновный анионит с третичной функциональной группой макропористого типа. Благодаря своей структуре, эта смола обладает отличной физико-механической, химической и осмотической стабильностью.

Полимерная матрица Purolite A100 представляет собой полистирол, сшитый дивинилбензолом, реакция синтеза которого представлена на рисунке 1.

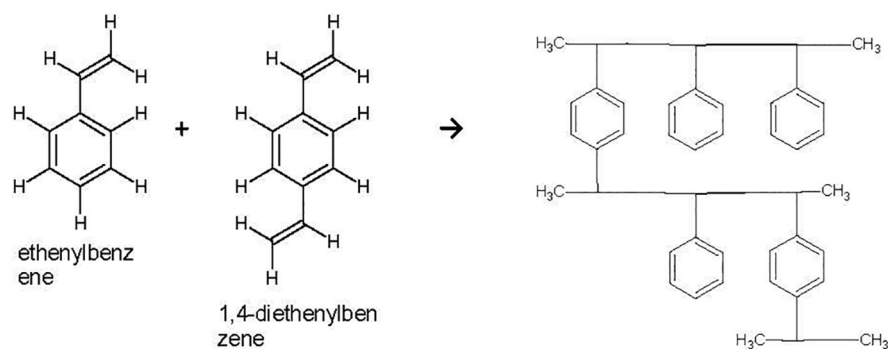


Рисунок 1. Реакция синтеза полимерной матрицы Purolite A100 из полистирола и дивинилбензола

Источник: разработано автором в программе ChemSketch

Структуру данного вещества можно рассматривать детально.

Полистирол – продукт полимеризации стирола (винилбензола), где стирольные звенья имеют бен-

зольное кольцо и винильную группу. В молекуле содержатся 4 π -связи и 16 σ -связей [3]. На рисунке 2 представлена молекула стирола.



Рисунок 2. Молекула стирола, где желтым цветом представлены атомы углерода, синим цветом – водорода

Источник: разработано автором в программе ChemCraft

Полимеризация стирола приводит к образованию полистирола, который в цепи Purolite A100 связывается дивинилбензолом [10]. Дивинилбензол, в свою очередь, представляет собой бензольное кольцо

и две винильные группы, то есть связан со стиролом (винилбензолом) добавлением второй винильной группы. Молекула дивинилбензола изображена на рисунке 3.

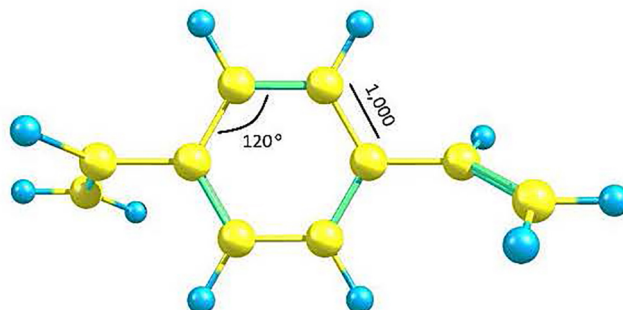


Рисунок 3. Молекула дивинилбензола

Источник: разработано автором в программе ChemCraft

Получают ионообменные смолы методами сополимеризации в виде правильных шариков (бисер) или реже методами поликонденсации в виде зерен произвольной формы [9]. Среди анионообменников полимеризационного типа широкое применение на-

шли сополимеры стирола и дивинилбензола, которые синтезируют в присутствии третичного амина при определенной температуре, продукт имеет трехмерную пространственную структуру, представленную на рисунке 4.

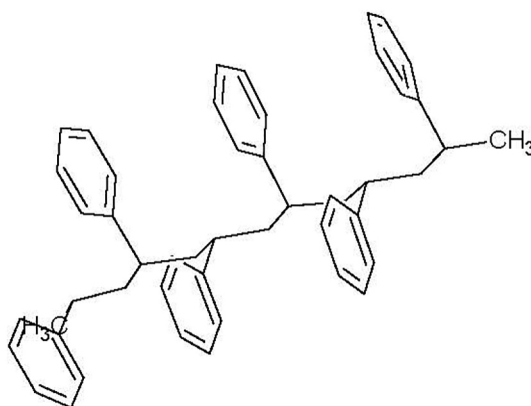


Рисунок 4. Пространственная структура анионита Purolite A100, полученная полуэмпирическим методом MNDO

Источник: разработано автором в программе ChemSketch

Нельзя упускать в данной молекуле тот факт, что абсолютно все атомы образуют углы в диапазоне от 119 до 121°. Это значит, что при верном проведении оси (перпендикулярно углеродной цепочке через атом углерода, связанный с бензолом) молекула принимает симметричный вид [11].

Анионит Purolite A100 осмотически прочен и устойчив, применяется для обессоливания воды и сахарозы в химической промышленности, фармацевтике, биотехнологиях и аналитической химии. Общая цель применения данного ионита – улучшение качества воды [1], удаление нежелательных анионов и достижение необходимых химических свойств растворов в различных сферах.

Рассмотрим построение молекулы Purolite A100 через призму квантовой химии. Современные квантово-химические программные комплексы позволяют с невероятной точностью моделировать молекулярную структуру, предсказывать химические реакции, рассчитывать термодинамические параметры и многое другое.

Для сравнения фрагмента Purolite A100 выбраны методы исследования, наиболее используемые и эффективные в квантово-химическом направлении науки:

- молекулярно-механический метод ММ+;

- полуэмпирический метод MNDO;
- полуэмпирический метод AM1;
- полуэмпирический метод PM3;
- ab Initio в приближении HF/3-21+G;
- теория функционала плотности в приближении B3LYP/3-21+G.

Уникальная структура Purolite A100 не представлена в онлайн-библиотеках, таких как PubChem и ChemSpider [7]. Поэтому построение молекулы было произведено вручную, а для более точного представления, проведена оптимизация.

Построение выполняли в программе ChemSketch. Неоптимизированная структура ионита Purolite A100 представлена на рисунке 5.

Вычисления параметров молекул производили после оптимизации. Расчет выполнен в программных комплексах HyperChem и FireFly – продуктах квантово-механического моделирования атомных структур, включающих в себя программы, реализующие методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики [8].

Для детального представления длин связей и углов на примерах конкретных атомов выбранного структурного фрагмента, произведена нумерация, изображенная на рисунке 6.

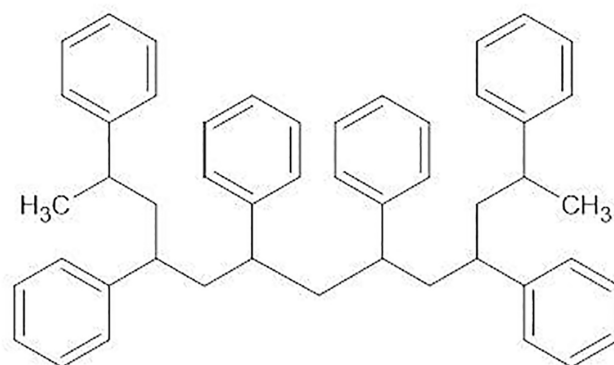


Рисунок 5. Неоптимизированная структура ионита Purolite A100

Источник: разработано автором в программе ChemSketch

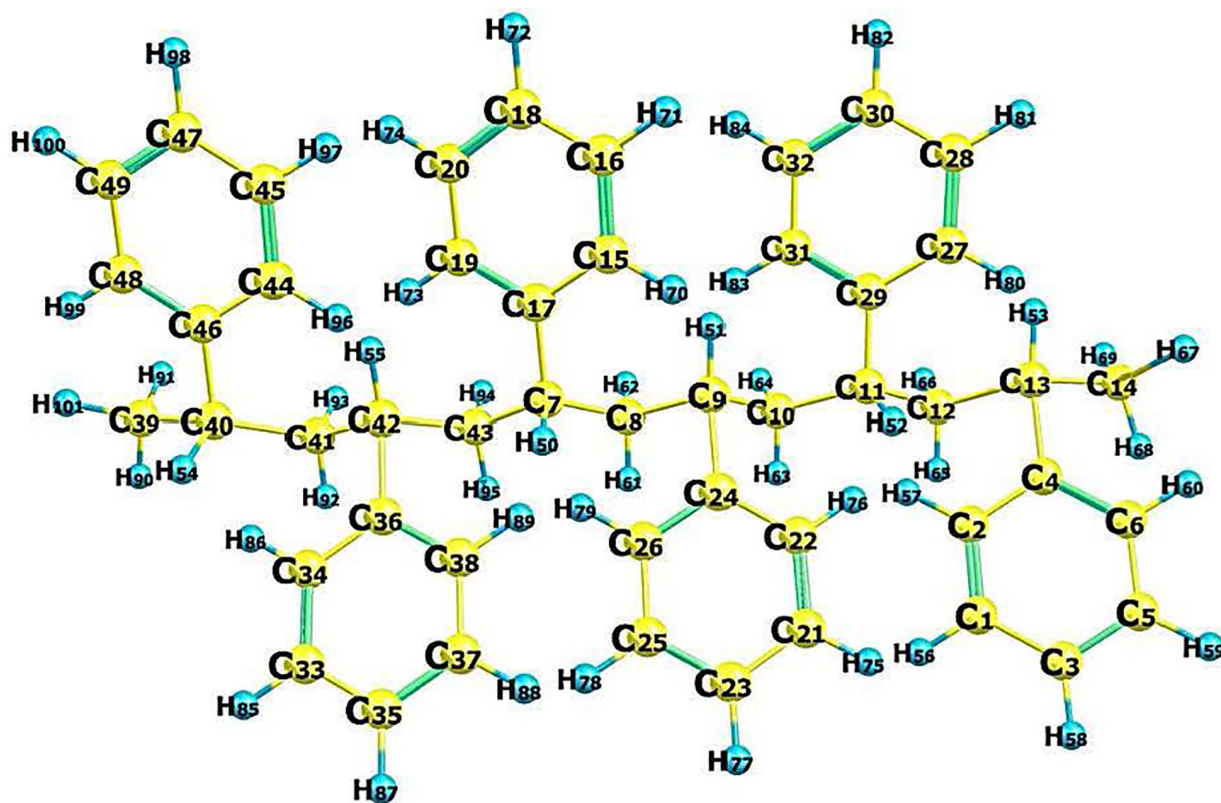


Рисунок 6. Нумерация атомов исследуемого фрагмента Purolite A100

Источник: разработано автором в программе ChemCraft

При помощи представленных выше программ рассчитаны следующие параметры:

- энергия E (total), Хартри;
- дипольный момент, D ;
- L (C_x-C_y) – длины связей между конкретными атомами X и Y ;
- $\angle (X-Y-Z)$ – углы, образованные атомами X , Y , Z ;
- $\angle (X-Y-Z-A)$ – торсионные углы, образованные плоскостью с атомами X , Y , Z и плоскостью Z и A .

Результаты, полученные различными методами, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение параметров исследуемого фрагмента Purolite A100, рассчитанных различными методами

Параметр расчета	Мол.-мех.	Полуэмпирические методы			Метод Ab Initio	Density Functional
	MM+	MNDO	AM1	PM3		
E (total), Хартри	35,88011	-161381,09	-161178,96	-152350,53	-1875,5930	-1888,4041
Дипольный момент, D	0	0,2335	0,5233	0,5058	0,5410	0,4334
L(C25-C26), нм	0,14688	0,14056	0,13940	0,13903	0,13884	0,13992
L(C25-C23), нм	0,13439	0,14043	0,13942	0,13903	0,13855	0,14008
L(C22-C76), нм	0,10509	0,10914	0,11003	0,10968	0,10736	0,10860
<(23-21-22), °	120,108	120,347	120,188	120,198	119,467	119,588
<(7-8-9), °	113,209	117,226	112,755	112,404	109,636	110,232
<(7-8-9-24), °	60,268	67,674	62,588	67,383	58,422	57,594
Бензольное кольцо 1 (атомы 33, 34, 35, 36, 37, 38)						
L(C34-C36), нм	0,14771	0,14173	0,14007	0,13971	0,13881	0,14037
L(C34-C33), нм	0,13443	0,14056	0,13940	0,13902	0,13894	0,13995
L(C36-C38), нм	0,13494	0,14168	0,14007	0,13966	0,13926	0,13992
L(C37-C38), нм	0,14696	0,14058	0,13935	0,13900	0,13862	0,14008
L(C35-C37), нм	0,13441	0,14044	0,13947	0,13907	0,13884	0,13992
L(C35-C33), нм	0,14676	0,14043	0,13942	0,13904	0,13855	0,14052
Бензольное кольцо 2 (атомы 21, 22, 23, 24, 25, 26)						
L(C25-C26), нм	0,14688	0,14056	0,13940	0,13903	0,13925	0,14040
L(C26-C24), нм	0,14683	0,14051	0,13940	0,13970	0,13864	0,13996
L(C23-C21), нм	0,14677	0,14044	0,13946	0,13904	0,13883	0,13992
L(C25-C23), нм	0,13439	0,14043	0,13942	0,13903	0,13857	0,14008
L(C21-C22), нм	0,13446	0,14057	0,13935	0,13899	0,13880	0,13993
L(C22-C24), нм	0,14781	0,14169	0,14006	0,13966	0,13899	0,14052
Расчет периметра и площади выбранного фрагмента матрицы Purolite A100						
L(C47-C35), нм	0,76282	0,83021	0,85048	0,83247	0,75653	0,71835
L(C35-C3), нм	1,05872	1,15691	1,05171	1,03127	1,03906	1,09632
L(C3-C32), нм	0,76527	0,83319	0,84788	0,83957	0,73873	0,71835
L(C32-C47), нм	1,02233	1,09179	1,05465	1,03782	1,11854	1,09632
Периметр, нм	3,60915	3,91211	3,80472	3,74113	3,65287	3,62935
Площадь, нм ²	0,80762	0,96048	0,89446	0,85850	0,78608	0,78755

Источник: разработано автором на основе исследований полимерной матрицы с использованием квантово-химических программных комплексов

Числовые значения молекулярных параметров, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о том, что, несмотря на различия в методах измерения, длины связей и углы в молекуле при разнотипной оптимизации являются приблизительно одномерными. Значения различаются не более, чем третьим знаком после запятой в длинах связей и не более, чем вторым знаком при подсчете периметра и площади молекулы.

Литература

1. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – М.: НИЦ, 1983. – 285 с.
2. Кунин Р. Ионнообменные смолы / Пер. с англ. А. Л. Козловского; под ред. проф. Г. С. Петрова. – М.: Изд-во иностр. лит., 2011. – 215 с.
3. Москвин Л. Н., Царицина Л. Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
4. Нестеров Ю. В. Иониты и ионообмен – М., 2007. – 480 с.
5. Сигал Дж. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры : в 2-х т. – Т.1. – М.: Мир, 1980. – 327 с., Т. 2 – 371 с.
6. Флайгер У. Строение и динамика молекул: в 2-х т. – Т. 1. – М.: Мир, 1982. – 407 с., Т. 2 – 872 с.
7. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия – М.: Мир, 1967 – 379 с.

Статья поступила в редакцию: 03.12.2024; принята в печать: 30.04.2025.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.