УДК 547.898

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-104–109

Д.А. Свешникова¹, С.И. Сулейманов^{1,2}, К.Э. Магомедов²

Квантово-химическая оценка устойчивости соединений кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca^{2+} и Sr^{2+}

¹ Аналитический центр коллективного пользования ДФИЦ РАН; Россия, 367030, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 39а;

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; jannet49@yandex.ru

В статье рассмотрены процессы адсорбции на поверхностях активированных углей, связанные с их широким применением в промышленности, в частности для выделения, концентрирования и глубокой очистки веществ в качестве катализатора и носителя катализаторов, создания электродных масс химических источников тока, решения проблем охраны окружающей среды, в медицине и при создании средств индивидуальной защиты организма. Перспективным представляется как теоретическое изучение данных процессов с помощью полуэмпирических квантово-химических методов, так и практическое обоснование изучаемых процессов. При теоретическом описании адсорбционных процессов на поверхностях полярных адсорбентов плодотворным оказался подход, основанный на приближении так называемой кластерной модели твердого тела. Кластерный подход основан на том, что в случае систем с существенно ковалентным характером химических связей структурные особенности и свойства отдельных участков поверхности удовлетворительно передаются достаточно малыми фрагментами, разорванные граничные связи которых замыкаются на псевдоатомах со специально подобранными свойствами. Кластерный метод предполагает квантово-химический анализ электронного строения (а при необходимости и пространственной структуры) выделяемого фрагмента поверхностного слоя адсорбента или адсорбционного комплекса, энергетики взаимодействия адсорбент–адсорбат, зарядового распределения на атомах адсорбента и других характеристик. Вычисления проводились с помощью программы HyperChem, полуэмпирическим методом PM3. Сравнение распределения зарядов, геометрических и энергетических характеристик соединений кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными и гидратированными катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} показало, что соединения кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca^{2+} более устойчивы, чем соответствующие соединения с катионом Sr^{2+} . С энергетической точки зрения наиболее стабильны соединения $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{CaOH}$ и $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{SrOH}$, они образуются с большей вероятностью при хемосорбции на кислородсодержащем углеродном кластере.

Ключевые слова: углеродные кислородсодержащие кластеры, квантово-химический расчет, хемосорбция, термодинамические уравнения.

Введение

Известно, что одним из наиболее перспективных методов извлечения различных соединений из водных растворов и аналитического концентрирования микропримесей является сорбционный метод. Из большого количества сорбентов, как органического, так и неорганического происхождения, широкое распространение получили сорбенты на основе углеродных материалов, в частности активированные угли (АУ), что связано с их химической устойчивостью, дешевизной, возможностью получать материалы с широким спектром физико-химических и адсорбционных свойств [1–4].

Перспективным является использование АУ в качестве сорбентов для неорганических ионов. Так, в [5–7] было показано, что АУ при соответствующей модификации поверхности могут стать достаточно эффективными сорбентами ионов щелочноземельных металлов. В работах [6–7] в качестве сорбента для адсорбции ионов щелочноземельных металлов использовался активированный уголь КМ-2, характеризующийся высоким содержанием поверхностных функциональных групп кислотного характера [8]. Было установлено, что ионы щелочноземельных металлов адсорбируются главным образом на карбоксильных группах [6].

С целью выяснения механизма адсорбции ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} на АУ проведена квантово-химическая оценка устойчивости соединений кислородсодержащего углеродного кластера с данными катионами.

Методика. Вычисления проводились с помощью программы HyperChem полуэмпирическим методом PM3. Отличительной особенностью методом PM3 является то, что он удовлетворительно воспроизводит строение и энергетику соединений. Для всех исследуемых соединений была задана самая минимальная спиновая мультиплетность. Спиновое состояние рассчитывалось ограниченным методом Хартри–Фока. Для увеличения скорости сходимости расчетов была использована процедура «Accelerate convergence» (прямое инвертирование подпространства итераций) [9, 10].

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены рассчитанные методом PM3 энергетические параметры соединений, участвующих в хемосорбции кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными и гидратированными катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} .

На рис. 1 представлено пронумерованное молекулярное строение углеродного кластера с включенными атомами кислорода в форме группировок карбонильного ($> \text{C} = \text{O}$) типа, а также фенольных ($-\text{OH}$), карбоксильных ($-\text{COOH}$) и альдегидных ($-\text{CHO}$) групп.

Таблица 1. Полная энергия и теплота образования реагентов по данным метода PM3

Реактанты	Полная энергия, ккал/моль	Теплота образования, ккал/моль
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3$	–301 415.2	1 430.5
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2^-$	–301 102.8	1 389.3
H_2O	–7 492.7	–53.5
H_3O^+	–7 627.3	165.6
OH^-	–7 103.2	–17.5
Ca^{2+}	0.0	433.3
Sr^{2+}	0.0	332.8
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	–7 580.7	291.8
$\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	–7 525.7	246.4
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}^+$	–301 756.9	1 168.5
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}^+$	–301 362.9	1 462.0
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	–309 215.1	1 149.5
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	–308 883.6	1 380.5
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{CaOH}$	–308 970.5	1 040.5

$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{SrOH}$	-308 604.3	1 306.3
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$	-316 520.7	929.5
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$	-316 134.1	1 215.7

На рис. 2 представлены геометрические параметры химических связей функциональной группы $-\text{COOH}$ в молекуле углеродного кластера $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3$ по данным метода РМЗ.

Рис. 1. Типичное молекулярное строение кислородсодержащего углеродного кластера $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3$ (атомы пронумерованы)

Рассчитанные полуэмпирическим методом РМЗ заряды на атомах кислородсодержащего углеродного кластера представлены в табл. 2, в которой указаны номера атомов и их тип (нумерация атомов на рис. 1).

Таблица 2. Распределение зарядов на атомах кислородсодержащего углеродного кластера $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3$ по данным метода РМЗ

№ атома	Тип атома	Заряд на атоме
97	O ($-\text{OH}$)	-0.130
97a	H ($-\text{OH}$)	0.216
98	O ($> \text{C} = \text{O}$)	-0.246
99	C ($-\text{CHO}$)	0.206
99a	H ($-\text{CHO}$)	0.155
100	O ($-\text{CHO}$)	-0.030
101	C ($-\text{COOH}$)	0.445
102	O ($-\text{COO}^*\text{H}$)	-0.287
102a	H ($-\text{COOH}$)	0.231
103	O ($-\text{CO}^{**}\text{OH}$)	-0.365

Электронные, геометрические и энергетические характеристики соединений, оптимизированных методом PM3, кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca^{2+} , $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, CaOH^+ , Sr^{2+} , $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и SrOH^+ приведены в табл. 3 (ΔE_s – энергия гидратации, пересчитанная на 1 моль молекул воды).

Таблица 3. Электронные, геометрические и энергетические характеристики соединений кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} , рассчитанные методом PM3

Реактанты	$q(\text{Me})$	$q(\text{O}^*)$	$l(\text{Me}-\text{O}^*), \text{\AA}$	$l(\text{Me}-\text{H}_2\text{O}), \text{\AA}$	$\Delta E_s, \text{ ккал/моль}$
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}^+$	0.755	-0.560	2.23	—	—
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}^+$	1.547	-0.563	2.96	—	—
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	0.867	-0.660	2.10	2.24	-34.48
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	1.526	-0.572	3.11	2.95	-28.02
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{CaOH}$	0.756	-0.573	2.20	—	—
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{SrOH}$	1.467	-0.553	3.06	—	—
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$	0.742	-0.620	2.21	2.42	-57.53
$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}$	1.404	-0.661	2.85	3.02	-37.12

* атом кислорода гидроксильной группы в карбоксильной группе

Рассчитанные по данным табл. 1, наиболее вероятные термохимические уравнения хемосорбции с катионами Ca^{2+} , $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и CaOH^+ :

Рассчитанные по данным табл. 1, наиболее вероятные термохимические уравнения реакции хемосорбции с катионами Sr^{2+} , $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и SrOH^+ :

Заключение

Сравнение распределения зарядов, геометрических и энергетических характеристик соединений кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными и гидратированными катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} показывает:

1. Соединения кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными и гидратированными катионами Ca^{2+} более устойчивы, чем соответствующие соединения с катионом Sr^{2+} , что подтверждается и экспериментальными исследованиями [6].

2. С энергетической точки зрения наиболее стабильны соединения $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{CaOH}$ и $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{SrOH}$, они образуются с большей вероятностью при хемосорбции на кислородсодержащем углеродном кластере.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП-3926.2019.4 и госзадания 3.5982.2017/8.9.

Литература

1. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. – Boca Raton: CRC Press, 2005. – 520 p.
2. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbons. Elsevier Science, 2006. – 554 p.
3. Qadeer R., Hanif J., Saleem M., Afzal M. Selective adsorption of strontium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1992. – V. 57. – P. 2065–2072.
4. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П., Стрелко В.В. Сорбция ионов металлов окисленными углями с различной ионообменной емкостью // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76. – С. 331–338.
5. Caccin M., Giacobbo F., Da Ros M., Besozzi L., Mariani M. Adsorption of uranium, cesium and strontium onto coconut shell activated carbon // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2013. – V. 297. – P. 9–18.
6. Абакаров А.Н., Свешникова Д.А., Дрибинский А.В., Гафуров М.М. Адсорбционные свойства поляризованных углей. II. Адсорбция ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} на предварительно поляризованных углях // Журнал физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 7. – С. 1444–1448.
7. Свешникова Д.А., Абакаров А.Н. Электросорбция ионов стронция и кальция на активированном угле // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, № 4. – С. 250–254.
8. Свешникова Д.А., Абакаров А.Н., Дрибинский А.В., Гафуров М.М., Кулешова Т.Ю., Салтыков П.А. Адсорбционные свойства поляризованных углей. I. Влияние поляризации на поверхностные группы // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 7. – С. 1439–1443.
9. Pavlo O. Dral, Xin Wu, Walter Thiel. Semiempirical Quantum-Chemical Methods with Orthogonalization and Dispersion Corrections // J. Chem. Theory Comput. – 2019. – V. 15, № 3. – P. 1743–1760.
10. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 536 с.

Поступила в редакцию 5 сентября 2019 г.

UDC 547.898

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-104–109

Quantum-chemical estimation of the stability of oxygen-containing compounds carbon cluster with Ca^{2+} and Sr^{2+} cations

D.A.Sveshnikova¹, S.I.Suleimanov^{1, 2}, K.E. Magomedov²

¹ *Analytical center for collective use of DFRC RAS; Russia, 367030, Makhachkala, I. Shamil Avenue, 39 a;*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; jan-net49@yandex.ru*

The relentless interest of researchers in studying the processes of adsorption on the surfaces of activated carbons is associated with their widespread use in industry, in particular for the isolation, concentration and deep purification of substances, as a catalyst and catalyst carrier, creating electrode masses of chemical current sources, solving environmental problems, in medicine and when creating personal protective equipment. It seems promising both a theoretical study of these processes using semi-empirical quantum-chemical methods and a practical justification for the processes under study. In the theoretical description of adsorption processes on the surfaces of polar adsorbents, an approach based on the approximation of the so-called cluster model of a solid proved to be fruitful. The cluster approach is based on the fact that in the case of systems with a substantially covalent nature of chemical bonds, the structural features and properties of individual surface sections are satisfactorily transmitted by sufficiently small fragments, the broken boundary bonds of which are closed on pseudoatoms with specially selected properties. The cluster method involves a quantum-chemical analysis of the electronic structure (and, if necessary, the spatial structure) of the extracted fragment of the surface layer of the adsorbent or adsorption complex, the energy of the adsorbent-adsorbate interaction, the charge distribution on the adsorbent atoms, and other characteristics. Computations were performed using HyperChem, a semi-empirical PM3 method. The comparison of the charge distribution, geometric and energy characteristics of compounds of an oxygen-containing carbon cluster with elementary and hydrated Ca^{2+} and Sr^{2+} cations showed that compounds of an oxygen-containing carbon cluster with elementary and hydrated Ca^{2+} cations are more stable than the corresponding compounds with Sr^{2+} cation, as well as from an energy point of view the most stable compounds are $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{CaOH}$ and $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{SrOH}$, and they are more likely to form upon chemisorption on oxygen-containing carbon cluster.

Keywords: *oxygen, carbon clusters, quantum-chemical calculation, chemisorption, thermochemical equation.*

Received 5 September, 2019