УДК 544.332.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-110–117

Д.А. Свешникова^{1,3}, С.И. Сулейманов^{1,2}

Квантово-химическая оценка взаимодействия катионов щелочноземельных металлов с кислородсодержащим углеродным кластером

I. Устойчивость углеродного кластера с катионами кальция

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

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

³ Институт проблем геотермии ДНЦ РАН; Россия, 367030, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, 39а; jannet49@yandex.ru

В статье описывается квантово-химическое изучение процесса адсорбции ионов кальция на поверхности активированного угля, моделируемого углеродным кластером $C_{98}O_5H_3$. Вычисления проводились с помощью программы HyperChem полуэмпирическим методом PM3. Сравнение распределения зарядов, геометрических и энергетических характеристик различных соединений кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными, моногидратированными катионами Ca^{2+} , а также ионами $Ca(OH)^+$ показало, что наиболее вероятным местом адсорбции данных ионов являются карбоксильные группы, где энергетически более стабильным является соединение $C_{98}O_5H_2CaOH$. При этом не исключена вероятность образования соединений ионов кальция и с другими кислородсодержащими функциональными группами углеродного кластера, а также образования поверхностного комплекса с π -электронами сопряженных систем углеродной матрицы. Установлено, что моногидратированные ионы кальция образуют более прочные соединения с кислородсодержащим углеродным кластером, чем негидратированные.

Ключевые слова: углеродные кислородсодержащие кластеры, квантово-химические расчеты, адсорбция, ионы кальция.

Введение

На сегодняшний день основанием для исследования процесса извлечения стронция из водных растворов в лабораториях разных стран мира является проблема очистки как природных, так и сточных вод ядерных производств от радиоактивного изотопа Sr-90, представляющего опасность для здоровья человека. Менее актуальной, но все еще представляющей интерес задачей является извлечение стронция из высокоминерализованных хлоридных вод артезианских бассейнов, где их концентрация достигает 5–8 г/дм³. Сложность извлечения стронция из природных вод заключается в присутствии в этих водах ионов кальция, близкого по своим свойствам к стронцию и превосходящего его, как правило, по концентрации.

Удаление ионов щелочноземельных металлов традиционно проводится такими методами, как химическое осаждение, ионный обмен, мембранные технологии, сорбция. Значительное место в современных исследованиях и технологиях занимает сорбционный метод. Развитая сеть поверхностных функциональных групп, пористая струк-

тура активированных углей (АУ), используемых в качестве адсорбентов для извлечения ионов щелочноземельных металлов из водных растворов [1–4], позволяют добиться на этих материалах значительных емкостей по сорбируемому компоненту. Нами в качестве сорбента для адсорбции данных ионов использовался активированный уголь КМ-2 [5; 6], характеризующийся высоким содержанием поверхностных функциональных групп кислотного характера [7].

Исследования показали, что ионы щелочноземельных металлов достаточно прочно связаны с поверхностью угля; так, количество данных ионов, десорбируемых действием HCl, не превышает 50–60 %. Это может указывать на то, что наряду с ионным обменом, в котором, как было установлено в [5], могут участвовать карбоксильные группы, имеет место и комплексообразование.

Целью работы является квантово-химическая оценка устойчивости соединений ионов кальция с различными кислородсодержащими функциональными группами углеродного кластера. В первом сообщении будут представлены результаты расчетов энергетических параметров таких соединений, участвующих в реакциях хемосорбции кислородсодержащего углеродного кластера с катионами кальция, а во втором – с катионами стронция.

Методика. Вычисления проводились с помощью программы HyperChem полуэмпирическим методом PM3, который 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) [8–10].

Полученные результаты

Рис. 1. Типичное молекулярное строение кислородсодержащего углеродного кластера C₉₈O₅H₃ (атомы пронумерованы)

На рис. 1 представлено пронумерованное молекулярное строение углеродного кластера с включенными атомами кислорода в форме группировок карбонильного

(>C=O) типа, а также фенольных (–OH), карбоксильных (–COOH) и альдегидных (–CHO) групп.

Для расчётов нами были взяты всевозможные соединения элементарного и моногидратированного катиона Ca^{2+} с кислородсодержащим углеродным кластером $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3$ по различным функциональным группам и непосредственно с поверхностью углеродного кластера, которые представлены на рис. 2.

Рис. 2. Позиции, по которым учитывают в расчётах образование химической связи

В табл. 1 приведены рассчитанные методом PM3 энергетические параметры и дипольный момент соединений, участвующих в реакциях сорбции кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными и моногидратированными катионами Ca^{2+} .

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

№	Реактанты	Связь иона Ca^{2+} с функциональной группой	Полная энергия, ккал/моль	Теплота образования, ккал/моль	Дипольный момент, D
1	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3$	–	–305 469.074	1 372.719	4.488
2	H_2O	–	–7 492.691	–53.459	1.739
3	H_3O^+	–	–7 627.253	165.557	0.000
4	Ca^{2+}	–	0.000	433.253	0.000
5	H^+	–	0.000	353.578	0.000
6	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	–	–7 547.434	325.051	7.536
7	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}^+$	> O– Ca^+	–305 716.814	1 204.653	27.885
8	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	> O– $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	–313 275.160	1 085.540	27.188
9	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}^+$	> C=O– Ca^+	–305 843.688	1 077.779	6.127
10	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	> C=O– $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	–313 395.150	965.549	6.692
11	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}^+$	–HC=O– Ca^+	–305 876.547	1 044.920	9.758
12	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	–HC=O– $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	–313 409.856	950.843	14.303
13	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}^+$	–OH Ca^+	–305 714.028	1 207.440	30.288
14	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	–OH $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^+$	–313 373.205	987.495	6.776

15	$C_{98}O_5H_2Ca^+$	$-COOCa^+$	-305 760.713	1 160.755	6.339
16	$C_{98}O_5H_2Ca(H_2O)^+$	$-COOCa(H_2O)^+$	-313 315.938	1 044.761	5.216
17	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$> O-Ca^{2+}$	-305 821.555	1 453.491	23.756
18	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$> O-Ca(H_2O)^{2+}$	-313 381.788	1 332.489	27.258
19	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$> C=O-Ca^{2+}$	-306 002.611	1 272.434	12.265
20	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$> C=O-Ca(H_2O)^{2+}$	-313 557.273	1 157.004	14.811
21	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$-HC=O-Ca^{2+}$	-305 963.088	1 311.958	11.982
22	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$-HC=O-Ca(H_2O)^{2+}$	-313 516.461	1 197.817	11.042
23	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$-ONCa^{2+}$	-305 965.882	1 309.164	10.763
24	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$-ONCa(H_2O)^{2+}$	-313 500.213	1 214.065	13.797
25	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$-C(OH)OCa^{2+}$	-305 933.857	1 341.189	7.520
26	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$-C(OH)OCa(H_2O)^{2+}$	-313 551.774	1 162.503	10.932
27	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$-C(O)ONCa^{2+}$	-305 924.433	1 350.612	8.619
28	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$-C(O)ONCa(H_2O)^{2+}$	-313 486.406	1 227.872	8.068
29	$C_{98}O_5H_2Ca^+$	Углеродная поверхность – Ca^{2+}	-305 866.743	1 054.724	12.547
30	$C_{98}O_5H_2Ca(H_2O)^+$	Углеродная поверхность – Ca^{2+}	-313 325.399	1 035.301	7.738
31	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	Углеродная поверхность – Ca^{2+}	-305 936.450	1 338.596	11.640
32	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	Углеродная поверхность – Ca^{2+}	-313 451.300	1 262.977	6.361

По рассчитанным значениям дипольного момента можно судить не только о полярности вышеприведенных соединений, но и об их относительной устойчивости в водном окружении. Чем выше величина дипольного момента, тем менее устойчивы комплексные соединения Ca^{2+} с кислородсодержащим углеродным кластером в водном окружении (происходит их диссоциация).

Электронные (заряды на атомах), геометрические и энергетические характеристики соединений, оптимизированных методом РМЗ, кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca^{2+} и $Ca(H_2O)^{2+}$ приведены в табл. 2, где ΔE_s – энергия гидратации; ΔE_r – энергия реакции образования комплексных соединений кислородсодержащего углеродного кластера с индивидуальными и моно-гидратированными катионами Ca^{2+} из соответствующих веществ – $C_{98}O_5H_3$, H_2O и Ca^{2+} .

Таблица 2. Электронные, геометрические и энергетические характеристики соединений кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca^{2+} и $Ca(H_2O)^{2+}$, рассчитанные методом РМЗ

№	Реактанты	Связь иона Ca^{2+} с функциональной группой	Заряды на атомах Ca и O		$l(Ca-O)$, Å *	ΔE_s , ккал/моль	ΔE_r , ккал/моль
1	$C_{98}O_5H_2Ca^+$	$-COOCa^+$	0.87	-0.55	2.21	–	-291.513
2	$C_{98}O_5H_2Ca(H_2O)^+$	$-COOCa(H_2O)^+$	0.82	-0.58	2.25	-63.436	-354.949
3	$C_{98}O_5H_2Ca^+$	$> O-Ca^+$	1.04	-0.03	3.93	–	-247.740
4	$C_{98}O_5H_2Ca(H_2O)^+$	$> O-Ca(H_2O)^+$	0.90	-0.03	3.91	-65.655	-313.395
5	$C_{98}O_5H_2Ca^+$	$> C=O-Ca^+$	0.78	-0.18	4.39	–	-374.614
6	$C_{98}O_5H_2Ca(H_2O)^+$	$> C=O-Ca(H_2O)^+$	0.78	-0.18	4.32	-58.771	-433.385

7	$C_{98}O_5H_2Ca^+$	$-HC=O-Ca^+$	0.86	-0.34	2.22	—	-407.473
8	$C_{98}O_5H_2Ca(H_2O)^+$	$-HC=O-Ca(H_2O)^+$	0.84	-0.32	2.27	-40.618	-448.091
9	$C_{98}O_5H_2Ca^+$	$-ONCa^+$	1.23	-0.26	2.10	—	-244.954
10	$C_{98}O_5H_2Ca(H_2O)^+$	$-ONCa(H_2O)^+$	0.82	-0.16	3.55	-166.486	-411.440
11	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$>O-Ca^{2+}$	1.11	-0.03	3.88	—	-352.481
12	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$>O-Ca(H_2O)^{2+}$	0.99	-0.03	3.90	-67.542	-420.023
13	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$>C=O-Ca^{2+}$	0.86	-0.14	4.34	—	-533.537
14	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$>C=O-Ca(H_2O)^{2+}$	0.80	-0.14	4.35	-61.971	-595.508
15	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$-HC=O-Ca^{2+}$	0.87	-0.34	2.21	—	-494.014
16	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$-HC=O-Ca(H_2O)^{2+}$	0.80	-0.36	2.28	-60.682	-554.696
17	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$-ONCa^{2+}$	0.90	-0.06	4.05	—	-496.808
18	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$-ONCa(H_2O)^{2+}$	0.83	-0.15	4.42	-41.64	-538.448
19	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$-C(OH)OCa^{2+}$	0.98	-0.48	2.20	—	-464.783
20	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$-C(OH)OCa(H_2O)^{2+}$	0.83	-0.48	2.36	-125.226	-590.009
21	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	$-C(O)ONCa^{2+}$	1.02	-0.42	2.23	—	-455.359
22	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	$-C(O)ONCa(H_2O)^{2+}$	0.86	-0.42	2.24	-69.282	-524.641
23	$C_{98}O_5H_2Ca^+$	Углеродная поверхность – Ca^{2+}	0.73	—	7.44**	—	-397.669
24	$C_{98}O_5H_2Ca(H_2O)^+$	Углеродная поверхность – Ca^{2+}	1.05	—	2.83**	34.035	-363.634
25	$C_{98}O_5H_3Ca^{2+}$	Углеродная поверхность – Ca^{2+}	1.18	—	2.22**	—	-467.376
26	$C_{98}O_5H_3Ca(H_2O)^{2+}$	Углеродная поверхность – Ca^{2+}	0.93	—	4.21**	-22.159	-489.535

* l – длина химической связи;

** расстояние от катиона Ca^{2+} до поверхности кислородсодержащего углеродного кластера

Судить об устойчивости образующихся соединений катионов кальция с различными кислородсодержащими группами углеродного кластера можно: во-первых, по величине ΔE_r , определяющей наиболее вероятную с термодинамической точки зрения реакцию хемосорбции катионов Ca^{2+} и $Ca(H_2O)^{2+}$ с поверхностными функциональными группами углеродного кластера; во-вторых, по величине дипольного момента образующегося соединения; в-третьих, по длине химической связи Ca–O (l). Возможные соединения иона кальция с различными функциональными группами углеродного кластера по совокупности всех этих показателей, обнаруженные при анализе таблиц 1 и 2, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Соединения различных функциональных групп с Ca^{2+} и $[Ca(H_2O)]^{2+}$

№ в табл. 2	Связь иона Ca^{2+} с функциональной группой	№ на рис. 1	№ на рис. 2
13	$>C=O-Ca^{2+}$	98	1
14	$>C=O-Ca(H_2O)^{2+}$	98	1
19	$-C(OH)OCa^{2+}$	103	3
20	$-(OH)OCa(H_2O)^{2+}$	103	3
15	$-HC=O-Ca^{2+}$	100	5
16	$-HC=O-Ca(H_2O)^{2+}$	100	5
17	$-ONCa^{2+}$	97	2
18	$-ONCa(H_2O)^{2+}$	97	2

21	$-\text{C}(\text{O})\text{ONCa}^{2+}$	102	4
22	$-\text{C}(\text{O})\text{ONCa}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	102	4
25	Углеродная поверхность – Ca^{2+}	–	6
26	Углеродная поверхность – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	–	6

Экспериментально установлено, что на активированном угле КМ-2 в адсорбции кальция принимают участие карбоксильные группы. Мы попытались на основании данных табл. 1 оценить устойчивость соединений элементарных и гидратированных катионов Ca^{2+} , а также иона $\text{Ca}(\text{OH})^+$ с карбоксильными группами углеродного кластера. Ниже приведены некоторые наиболее вероятные термохимические уравнения реакций катионов Ca^{2+} , $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и $\text{Ca}(\text{OH})^+$ с данными группами:

Таким образом, проведенные расчеты показали, что наиболее вероятной формой, в которой на карбоксильных поверхностных группах угля КМ-2 адсорбируются ионы кальция, является $\text{Ca}(\text{OH})^+$.

Кроме того, данные табл. 2 и 3 свидетельствуют о том, что наряду с взаимодействием кальция с карбоксильными группами не исключена вероятность образования соединений этих ионов с другими кислородсодержащими группами углеродного кластера, а также участия в образовании поверхностных комплексов π -электронов поверхностных полисопряженных систем углеродной матрицы.

Заключение

При сравнении распределения зарядов, геометрических и энергетических характеристик соединений кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными и моногидратированными катионами Ca^{2+} , а также ионами $\text{Ca}(\text{OH})^+$ приходим к следующим выводам:

1. С энергетической точки зрения наиболее стабильны соединения $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{CaOH}$, образующиеся с большей вероятностью при хемосорбции на карбоксильной группе углеродного кластера.
2. Моногидратированные ионы кальция образуют более прочные соединения с кислородсодержащими группами углеродного кластера, чем негидратированные ионы Ca^{2+} .
3. Значения ΔE_r комплексов ионов кальция с углеродной поверхностью сопоставимы с таковыми для других поверхностных групп.

Литература

1. 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.

2. 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.
3. *Chegrouche S., Mellah A., Barkat M.* Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies // *Desalination*. – 2009. – V. 235. – P. 306–318.
4. *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.
5. 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.
6. 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.
7. 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 // Журнал физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 7. – С. 1439–1443.
8. *Walter T.* Semiempirical quantum-chemical methods // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2014. – V. 4. – P. 145–157.
9. *Pavlo O. Dral, Xin Wu and 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 15 сентября 2019 г.

UDC 544.332.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-110–117

Quantum-chemical estimation of the alkaline earth metal cations interaction with oxygen-containing carbon cluster

I. Stability of carbon cluster with calcium cations

D.A. Sveshnikova^{1,3}, S.I. Suleimanov^{1,2}

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;

³ Institute of Geothermy problems of DFRC RAS; Russia, 367030, I. Shamil Avenue, 39a, Makhachkala; jannet49@yandex.ru

The article describes quantum chemical studying of the calcium ions adsorption on the activated carbon surface modeled by oxygen containing carbon cluster $C_{98}O_5H_3$. The computations were performed using HyperChem, a semi-empirical PM3 method. The comparison of charge distribution, geometric and energy characteristics of various compounds of oxygen-containing carbon cluster with elementary, mono-hydrated Ca^{2+} cations, as well as $Ca(OH)^+$ ions showed that the most likely place of these ions adsorption are carboxyl groups, on which the compound $C_{98}O_5H_2CaOH$ is more stable energetically. In this case, the probability of formation of compounds of calcium ions with other oxygen-containing functional groups of the carbon cluster, as well as the formation of a surface complex with π – electrons of conjugated carbon matrix systems, is not excluded. It is established that monohydrated calcium ions form stronger compounds with oxygen-containing carbon cluster than non-hydrated ones.

Keywords: *carbon oxygen-containing clusters, quantum chemical calculations, adsorption, calcium ions.*

Received 15 September, 2019