

УДК 544.188:544.332.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-2-88-93

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

Квантовохимическая оценка устойчивости соединений кислородсодержащего углеродного кластера с катионами щелочноземельных металлов.

П. Устойчивость углеродного кластера с катионами стронция

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; s.sagim.i@ya.ru

³ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиал ОИВТ РАН, Россия, 367030, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 39а

Полуэмпирическим методом РМ3 с помощью программы HyperChem осуществлено квантовохимическое изучение процесса адсорбции ионов стронция на модельной системе активированного угля – кислородсодержащего углеродного кластера $C_{98}O_5H_3$. Сравнение распределения зарядов, геометрических и энергетических характеристик различных соединений кислородсодержащего углеродного кластера с элементарными, моногидратированными катионами Sr^{2+} , а также ионами $SrOH^+$ показало, что ионы стронция адсорбируются на карбоксильных группах углеродного кластера как по ионообменному механизму, преимущественно в форме $SrOH^+$, так и взаимодействуя с карбонильным атомом кислорода карбоксильных групп с образованием прочных соединений. Кроме того, ионы Sr^{2+} образуют достаточно прочные соединения с карбонильным атомом кислорода альдегидной группы, а также участвуют в образовании комплексов π -электронов поверхностных полисопряженных систем углеродной матрицы. Установлено, что моногидратированные ионы стронция образуют более прочные соединения с кислородсодержащими группами углеродного кластера, чем негидратированные ионы Sr^{2+} .

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

Экспериментально установленным фактом является участие в адсорбции на активированном угле КМ-2 ионов кальция и стронция карбоксильных групп. Причем характерной особенностью сорбции ионов Ca^{2+} на неполяризованном и аноднополяризованном угле является то, что количество адсорбированных ионов Ca^{2+} равно количеству карбоксильных групп. В случае ионов Sr^{2+} картина сложнее: величина адсорбции этих ионов не соответствует количеству карбоксильных групп [1]. Для исключения возможности участия катионов фона в ионном обмене адсорбцию ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} проводили из растворов $MeCl_2 + Me(OH)_2$ (Me – Ca , Sr) с $pH = 10.5$. Исследования показали, что количество карбоксильных групп в этом случае равно количеству адсорбированных ионов кальция [1]. Соответствие $q_{Ca^{2+}}$ количеству карбоксильных групп может свидетельствовать о том, что ионы кальция адсорбируются либо в форме Ca^{2+} , либо в форме

$\text{Ca}(\text{OH})^+$. В предыдущих статьях [2, 3] нами было показано, что наиболее вероятной формой, в которой на карбоксильных группах угля КМ-2 адсорбируются ионы кальция, является $\text{Ca}(\text{OH})^+$.

Экспериментальные исследования показали, что количество и прочность связи ионов Ca^{2+} с поверхностью неполяризованного угля КМ-2 выше, чем ионов Sr^{2+} [1]. О более прочной связи ионов Ca^{2+} с поверхностью данного угля свидетельствуют и определенные из экспериментальных данных константы нестабильности поверхностных комплексов Me^{2+} – уголь [4].

Нами проведена квантовохимическая оценка устойчивости соединений ионов стронция с различными кислородсодержащими функциональными группами углеродного кластера [5–8].

Вычисления проводились так же, как и в работах [2, 3, 5], с помощью программы HyperChem, полуэмпирическим методом РМЗ. В рамках данной расчетной модели были использованы следующие параметры: спиновая мультиплетность соединений равна 1; точность расчета (параметр сходимости) равна 0.01 ккал/моль; максимальное количество итераций равно 50; использовался ограниченный метод Хартри–Фока; факты перекрывания Вейтинга для σ - и π - связей равны 1. Геометрическая оптимизация проводилась универсальным алгоритмом Полака–Рибьера в вакууме со среднеквадратическим отклонением градиента, равным $0.1 \text{ ккал} \cdot \text{\AA}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ и с максимальным числом циклов, равным 100 [9–11].

Для расчётов нами были взяты всевозможные соединения элементарного и моногидратированного катиона Sr^{2+} с кислородсодержащим углеродным кластером $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3$ [3] по различным функциональным группам и непосредственно с поверхностью углеродного кластера, которые представлены на рис. 1.

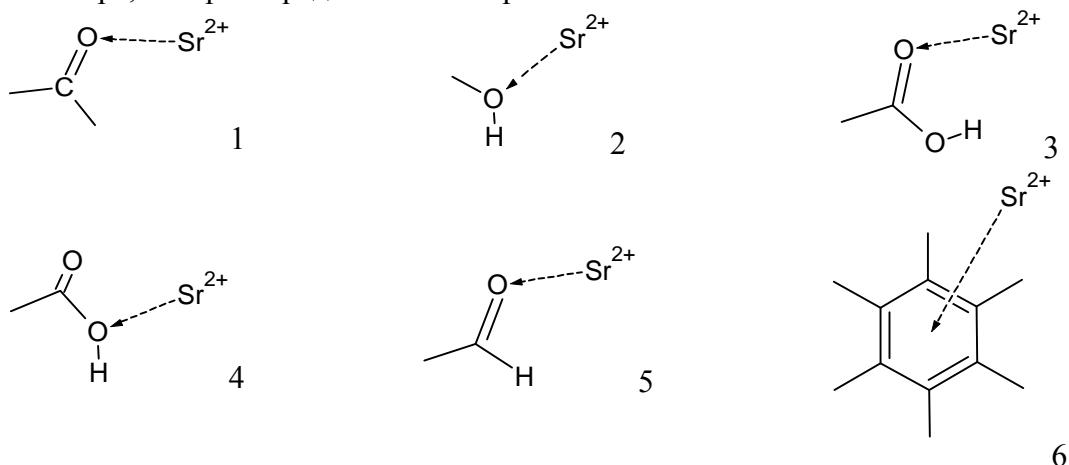


Рис. 1. Позиции, по которым учитываются в расчётах образование химической связи

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

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

№	Реактанты	Связь иона Sr ²⁺ с функциональной группой	Полная энергия, ккал/моль	Теплота образования, ккал/моль	Дипольный момент, D
1	C ₉₈ O ₅ H ₃	—	-305469.1	1372.7	4.5
2	H ₂ O	—	-7492.7	-53.5	1.7
3	H ₃ O ⁺	—	-7627.3	165.6	0.0
4	Sr ²⁺	—	0.0	332.8	0.0
5	H ⁺	—	0.0	353.6	0.0
6	Sr(H ₂ O) ²⁺	—	-7547.4	325.1	7.5
7	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr ⁺	> O-Sr ⁺	-305517.9	1303.1	42.4
8	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr(H ₂ O) ⁺	> O-Sr(H ₂ O) ⁺	-313034.7	1225.6	45.0
9	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr ⁺	> C=O-Sr ⁺	-305537.0	1284.0	14.5
10	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr(H ₂ O) ⁺	> C=O-Sr(H ₂ O) ⁺	-313055.3	1204.9	14.9
11	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr ⁺	-HC=O-Sr ⁺	-305568.3	1252.7	39.1
12	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr(H ₂ O) ⁺	-HC=O-Sr(H ₂ O) ⁺	-313084.8	1175.5	38.1
13	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr ⁺	-OH ⁺ Sr ⁺	-305529.6	1291.5	44.1
14	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr(H ₂ O) ⁺	-OH ⁺ Sr(H ₂ O) ⁺	-313046.4	1213.9	46.4
15	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr ⁺	-COOSr ⁺	-305463.9	1357.2	26.3
16	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr(H ₂ O) ⁺	-COOSr(H ₂ O) ⁺	-312979.8	1280.5	28.7
17	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr ²⁺	> O-Sr ²⁺	-305640.6	1534.0	36.0
18	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr(H ₂ O) ²⁺	> O-Sr(H ₂ O) ²⁺	-313157.7	1456.1	38.5
19	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr ²⁺	> C=O-Sr ²⁺	-305591.2	1583.4	55.4
20	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr(H ₂ O) ²⁺	> C=O-Sr(H ₂ O) ²⁺	-313111.5	1502.3	61.7
21	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr ²⁺	-HC=O-Sr ²⁺	-305677.4	1497.2	39.6
22	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr(H ₂ O) ²⁺	-HC=O-Sr(H ₂ O) ²⁺	-313188.2	1425.8	33.5
23	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr ²⁺	-OH ²⁺ Sr ²⁺	-305630.8	1543.8	39.4
24	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr(H ₂ O) ²⁺	-OH ²⁺ Sr(H ₂ O) ²⁺	-313157.1	1456.7	41.3
25	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr ²⁺	-C(OH)OSr ²⁺	-305703.3	1472.4	18.9
26	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr(H ₂ O) ²⁺	-C(OH)OSr(H ₂ O) ²⁺	-313226.2	1387.6	20.9
27	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr ²⁺	-C(O)OH ²⁺ Sr ²⁺	-305646.2	1538.2	35.3
28	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr(H ₂ O) ²⁺	-C(O)OH ²⁺ Sr(H ₂ O) ²⁺	-313164.2	1449.7	38.1
29	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr ⁺	Углеродная поверхность – Sr ²⁺	-305537.6	1283.5	19.5
30	C ₉₈ O ₅ H ₂ Sr(H ₂ O) ⁺	Углеродная поверхность – Sr ²⁺	-313054.5	1205.7	18.8
31	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr ²⁺	Углеродная поверхность – Sr ²⁺	-305696.1	1478.5	26.8
32	C ₉₈ O ₅ H ₃ Sr(H ₂ O) ²⁺	Углеродная поверхность – Sr ²⁺	-313159.6	1454.3	20.7

Электронные (заряды на атомах), геометрические и энергетические характеристики соединений, оптимизированных методом РМЗ, кислородсодержащего углеродного

кластера с катионами Sr^{2+} и $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ приведены в табл. 2, где ΔE_S – энергия гидратации; ΔE_r – энергия реакции образования комплексных соединений кислородсодержащего углеродного кластера с индивидуальными и моногидратированными катионами Sr^{2+} из соответствующих веществ – $\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3$, H_2O и Sr^{2+} .

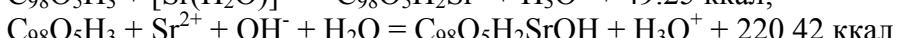
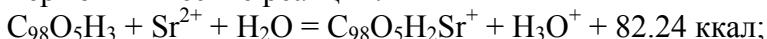
Таблица 2. Электронные, геометрические и энергетические характеристики соединений кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Sr^{2+} и $\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$, рассчитанные методом РМЗ

№	Реактанты	Связь иона Sr^{2+} с функциональной группой	Заряды на атомах Sr и O	$l(\text{Sr}-\text{O})$, Å*	ΔE_S , ккал/моль	ΔE_r , ккал/моль
1	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}^+$	$-\text{COOSr}^+$	1.56 -0.56	2.95	–	5.2
2	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	$-\text{COOSr}(\text{H}_2\text{O})^+$	1.53 -0.39	3.00	-23.2	-18.0
3	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}^+$	$>\text{O}-\text{Sr}^+$	1.57 -0.04	4.17	–	-48.8
4	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	$>\text{O}-\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	1.53 -0.40	2.64	-23.8	-72.9
5	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}^+$	$>\text{C=O}-\text{Sr}^+$	1.47 -0.20	4.43	–	-67.8
6	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	$>\text{C=O}-\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	1.44 -0.21	4.47	-25.6	-93.5
7	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}^+$	$-\text{HC=O}-\text{Sr}^+$	1.52 -0.40	2.64	–	-99.2
8	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	$-\text{HC=O}-\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	1.50 -0.39	2.64	-33.8	-123.0
9	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}^+$	$-\text{OH} \text{Sr}^+$	1.61 -0.26	3.17	–	-60.5
10	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	$-\text{OH} \text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	1.57 -0.25	3.17	-24.1	-84.6
11	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}^{2+}$	$>\text{O}-\text{Sr}^{2+}$	1.63 -0.06	3.96	–	-171.5
12	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	$>\text{O}-\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	1.59 -0.06	2.64	-67.5	-195.9
13	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}^{2+}$	$>\text{C=O}-\text{Sr}^{2+}$	1.72 -0.45	2.77	–	-122.1
14	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	$>\text{C=O}-\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	1.68 -0.44	2.78	-24.4	-149.7
15	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}^{2+}$	$-\text{HC=O}-\text{Sr}^{2+}$	1.54 -0.39	2.94	–	-208.3
16	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	$-\text{HC=O}-\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	1.52 -0.37	2.98	-18.1	-226.4
17	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}^{2+}$	$-\text{OH} \text{Sr}^{2+}$	1.63 -0.23	3.28	–	-160.9
18	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	$-\text{OH} \text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	1.59 -0.23	2.64	-33.6	-195.3
19	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}^{2+}$	$-\text{C(O)OSr}^{2+}$	1.54 -0.45	3.08	–	-234.2
20	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	$-\text{C(O)OSr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	1.48 -0.50	3.31	-30.2	-264.4
21	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}^{2+}$	$-\text{C(O)OHSr}^{2+}$	1.59 -0.29	3.47	–	-177.1
22	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	$-\text{C(O)OHSr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	1.56 -0.29	3.45	-25.3	-202.4
23	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}^+$	Углеродная поверхность – Sr^{2+}	1.46 –	2.82**	–	-68.5
24	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^+$	Углеродная поверхность – Sr^{2+}	1.43 –	2.55**	24.2	-92.7
25	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}^{2+}$	Углеродная поверхность – Sr^{2+}	1.52 –	7.08**	–	-227.0
26	$\text{C}_{98}\text{O}_5\text{H}_3\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	Углеродная поверхность – Sr^{2+}	1.50 –	6.58**	29.2	-197.8

* l – длина химической связи; ** расстояние от катиона Sr^{2+} до поверхности кислородсодержащего углеродного кластера.

На основании данных табл. 1 проведена оценка устойчивости соединений элементарных и гидратированных катионов Sr^{2+} , а также иона $\text{Sr}(\text{OH})^+$ с карбоксильными группами углеродного кластера. Ниже приведены некоторые наиболее вероятные термохимические уравнения реакций катионов Sr^{2+} , $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и $\text{Sr}(\text{OH})^+$ с данными группами:

Термохимические реакции:



Из приведенных уравнений видно, что ионы стронция адсорбируются на карбоксильных группах углеродного кластера по ионообменному механизму, преимущественно в форме $\text{Sr}(\text{OH})^+$.

Анализ данных табл. 2 показывает, что ионы Sr^{2+} образуют достаточно прочные соединения и с карбонильным атомом кислорода в карбоксильной группе (№ 19, 20 в табл. 2, позиция 3 на рис. 1), и с карбонильным атомом кислорода альдегидной группы (№ 15, 16 в табл. 2, позиция 5 на рис. 1). Кроме того, не исключена вероятность участия в образовании комплексов π -электронов поверхностных полисопряженных систем углеродной матрицы. При этом следует отметить, что моногидратированные ионы стронция образуют более прочные соединения с кислородсодержащими группами углеродного кластера, чем негидратированные ионы Sr^{2+} .

Литература

1. 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.
2. Свешникова Д.А., Сулейманов С.И., Магомедов К.Э. Квантово-химическая оценка устойчивости соединений кислородсодержащего углеродного кластера с катионами Ca^{2+} и Sr^{2+} // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер.: Естественные науки. – 2019. – Т. 34, вып. 4. – С. 104–109.
3. Свешникова Д.А., Сулейманов С.И. Квантово-химическая оценка взаимодействия катионов щелочноземельных металлов с кислородсодержащим углеродным кластером. I. Устойчивость углеродного кластера с катионами кальция // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер.: Естественные науки. – 2019. – Т. 34, вып. 4. – С. 110–117.
4. Свешникова Д.А. Ионообменные и комплексообразующие свойства поляризованных активированных углей // Журнал физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 8. – С. 1533–1534.
5. Suleymanov S., Sveshnikova J., Amirov A., Dallaev R. Quantum chemical sustainability assessment of Oxygen-containing Carbon Cluster Compounds with Alkali Metals Cations // Journal of Chemistry and Materials Research. – 2017. – V. 6, № 1. – P. 13–15.
6. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. – New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2005. – 520 p.
7. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. – Oxford: Elsevier Science, 2006. – 554 p.
8. Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon. – New York: Marcel Dekker, 2001. – 416 p.

9. Thiel W. Semiempirical quantum-chemical methods // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2014. – V. 4. – P. 145–157.
10. Dral P.O., Wu X., Thiel W. Semiempirical quantum-chemical methods with orthogonalization and dispersion corrections // J. Chem. Theory Comput. – 2019. – V. 15, № 3. – P. 1743–1760.
11. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: учебное пособие. – 2-е. изд. – Самара: Универс-групп, 2005. – 32 с.

Поступила в редакцию 25 января 2020 г.

UDC 544.188:544.332.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-2-88-93

Quantum-chemical Estimation of the Alkaline Earth Metal Cations Interaction with Oxygen-containing Carbon Cluster. II. Stability of Carbon Cluster with Trontium Cations

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

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; s.sagim.i@ya.ru;

³ Institute of Geothermy problems and renewable energy – branch of JIHT RAS; Russia, 367030, Makhachkala, Imam Shamil Avenue, 39 a

The quantum-chemical study of strontium ion adsorption on the surface of activated carbon modeled by the oxygen-containing carbon cluster $C_{98}O_5H_3$ was performed by means of the semi-empirical PM3 method using the HyperChem program. Comparison of the charge distribution, geometric and energy characteristics of various compounds of the oxygen-containing carbon cluster with elementary, mono-hydrated Sr^{2+} cations, as well as $Sr(OH)^+$ ions show that strontium ions are adsorbed on the carboxyl groups of the carbon cluster both by an ion exchange mechanism, mainly in the form of $Sr(OH)^+$, and interacting with the carbonyl oxygen atom of the carboxyl groups to form strong compounds. In addition, Sr^{2+} ions form fairly strong compounds with the carbonyl oxygen atom of the aldehyde group, and also participate in the formation of π -electron complexes of surface polyconjugated carbon matrix systems. It was found that monohydrated strontium ions form stronger compounds with oxygen-containing groups of the carbon cluster than non-hydrated Sr^{2+} ions.

Received 25 January 2020