

УДК 662.73

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ IIА-ГРУППЫ С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2021 г. Т. А. Яркова^{1,*}, А. М. Гюльмалиев^{2,**}

¹ ФГБОУ ВО Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, 117997 Москва, Россия

² ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119071 Москва, Россия

*e-mail: tat772003@list.ru

**e-mail: gyulmaliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.04.2020 г.

После доработки 22.05.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

Квантовохимическим методом РМ6 выполнен расчет термодинамических характеристик реакций взаимодействия калиевых солей гуминовых кислот с катионами металлов IIА-группы. Выявлено, что термодинамически разрешенным является взаимодействие фенолят-анионов гуминовых кислот с катионами бария, бериллия и кальция из растворов их хлоридов. Даны рекомендации по использованию гуматов калия в качестве ионообменных агентов для уменьшения жесткости воды.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, жесткость воды, катионы металлов IIА-группы, квантовохимический расчет

DOI: 10.31857/S0023117721010102

Элементы IIА-группы периодической системы элементов в природе встречаются в виде минеральных солей: сульфатов, карбонатов, галогенидов ввиду их высокой реакционной способности, которые (гипс, известняк, доломиты, флюорит) проникают в природные водные бассейны. Помимо этого, микробиологические процессы, идущие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий могут служить причинами появления в воде ионов металлов IIА-группы. Ионы кальция (Ca^{2+}), магния (Mg^{2+}) и других металлов обуславливают жесткость воды, величина которой в пресных природных водоемах не постоянна и меняется под действием внешних факторов (таяние снега, засушливое лето, дожди и др.), пределы изменения этой величины в среднем составляют от 100–200 до нескольких г-экв/л. Сульфаты, хлориды и нитраты магния и кальция, растворенные в воде, являются причиной образования постоянной или некарбонатной жесткости воды. Они выпадают в осадок исключительно при полном испарении воды. Временная жесткость характеризуется присутствием в воде наряду с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} гидрокарбонатных или бикарбонатных анионов (HCO_3^-). При кипячении воды гидрокарбонаты разлагаются, образуя плохо растворимый карбонат кальция, углекислый газ и воду. На практике не учитывается незначительное влияние содержания бария (Ba^{2+}) на показатель жесткости воды.

Устранение жесткости воды в настоящее время производится при помощи кипячения (термоумягчение), добавления химических реагентов, способных образовать в ходе реакций ионного обмена нерастворимые, выпадающие в осадок соли (реагентное умягчение), обратного осмоса, катионирования, электродиализа. Каждый из этих способов имеет как свои достоинства, так и ограничения использования. Для удаления катионов металлов IIА-группы, а также подавления болезнетворной микрофлоры, представляет интерес использование торфа, бурого угля, гуминовых кислот различного генезиса, а также препаратов на их основе в качестве ионообменников [1–3]. Основным параметром, определяющим ионообменные свойства материала, является сорбционная емкость, обусловленная содержанием способных к ионному обмену функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных, аминогрупп), а также природой “улавливаемого” иона. Экспериментальные исследования сорбционной способности гуминовых кислот проводились ранее, но были направлены на извлечение катионов тяжелых металлов, поэтому не дают ответа на вопрос, какие структурные фрагменты природных соединений обеспечивают их пригодность к практическому использованию в этой области. Выявлено, что прочностью и природой связи соединений металлов с гуминовыми кислотами определяются преимущественно механизмом взаимодействия иона металла с функциональными

группами природных полимеров, магнитными свойствами металла и зависят от содержания в гуминовых кислотах свободных центров, способных связать металл (прежде всего –COOH и –ОН-групп) [4].

Умягчение воды гуминовыми кислотами может осуществляться различными способами:

– за счет образования комплексов металлов, в которых лигандами являются гуминовые кислоты или сорбции катионов металлов этими природными соединениями;

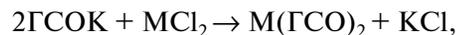
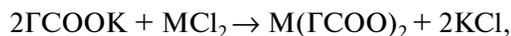
– благодаря ионообменным свойствам гуматов – проведением замены катионов натрия или калия на катионы металлов ПА-группы.

Для оценки возможности использования гуминовых веществ в качестве катионообменников для умягчения воды требуется проведение расчетов по установлению зависимости энергии Гиббса ΔG и энтальпии ΔH реакций их ионного обмена с катионами металлов ПА-группы на модельных структурах гуматов с помощью квантовохимического метода. Метод РМ6 – один из последних вариантов полуэмпирических методов для расчета электронной структуры объемных молекулярных систем (в том числе природных полимеров нерегулярного строения), входит в перечень программ пакета “GAUSSIAN”. Отметим, что за последние 150 лет исследователями были предложены различные структурные модели, отражающие строение гуминовых кислот, некоторые из них, отчасти, умозрительные. Считаем, что в отношении этих природных соединений достоверно можно говорить только о наличии отдельных функциональных групп, подтвержденных физико-химическими методами исследования. Ранее [5] на основании расчетов была предложена среднестатистическая структурная иллюстративная модель гуминовых кислот торфяного происхождения, тождественная элементарному фрагменту структуры гуминовых кислот, где минимизацией полной энергии структурной модели, варьированием валентных углов и межатомных расстояний квантовохимическим методом РМ6 была рассчитана электронная структура гуминовых кислот. В данной работе эта модель, с небольшими изменениями, использована для оценки эффективности реакции обмена калиевых солей гуминовых кислот (Г) по карбоксильным –COOH и фенольным группам –ОН на катионы металлов ПА-группы Be^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} . Очевидно, что диссоциация гуматов калия в водном растворе протекает по следующим схемам:



Для построения моделей реакций, протекающих между гуматами калия и солями металлов ПА-группы, в качестве анионов были выбраны

хлорид-ионы, обуславливающие растворимость рассматриваемых соединений в воде:



где $\text{M} = \text{Be}^{2+}$, Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} .

Проводимое исследование направлено на получение результатов, позволяющих:

– установить приоритет захвата катионов металлов ПА-группы из растворов их солей гуминовыми кислотами;

– выяснить природу функциональных групп, связывающих ионы металла.

Квантовохимические расчеты выполнялись методом РМ6 для получения оптимизированных структурных моделей гуминовых кислот и их соединений с металлами, энтальпии H и энергии Гиббса G каждого компонента, определенных по формулам:

– термическая внутренняя энергия

$$E_{\text{терм}} = E_0 + E_{\text{пост}} + E_{\text{вращ}} + E_{\text{колеб}}, \quad (1)$$

– термическая энтальпия

$$H_{\text{терм}} = E_{\text{терм}} + pV, \quad (2)$$

– энергия Гиббса

$$G_{\text{терм}} = H_{\text{терм}} - TS, \quad (3)$$

где E_0 – энергия нулевых колебаний, $E_{\text{пост}}$, $E_{\text{вращ}}$, $E_{\text{колеб}}$ – энергии поступательного, вращательного и колебательного движений молекулы соответственно, p – атмосферное давление, T – температура при стандартных условиях (298 К), V – объем, S – энтропия.

Далее, по первому следствию из закона Гесса, энтальпия реакции ΔH_p может быть вычислена как разность между суммой теплот образования из простых веществ продуктов реакции и исходных компонентов:

$$\Delta H_p = \sum_i H_{\text{продук}} - \sum_i H_{\text{исходн}}. \quad (4)$$

Энергия Гиббса ΔG_p химической реакции, являясь изменением термодинамической функции состояния системы, рассчитывается по разности:

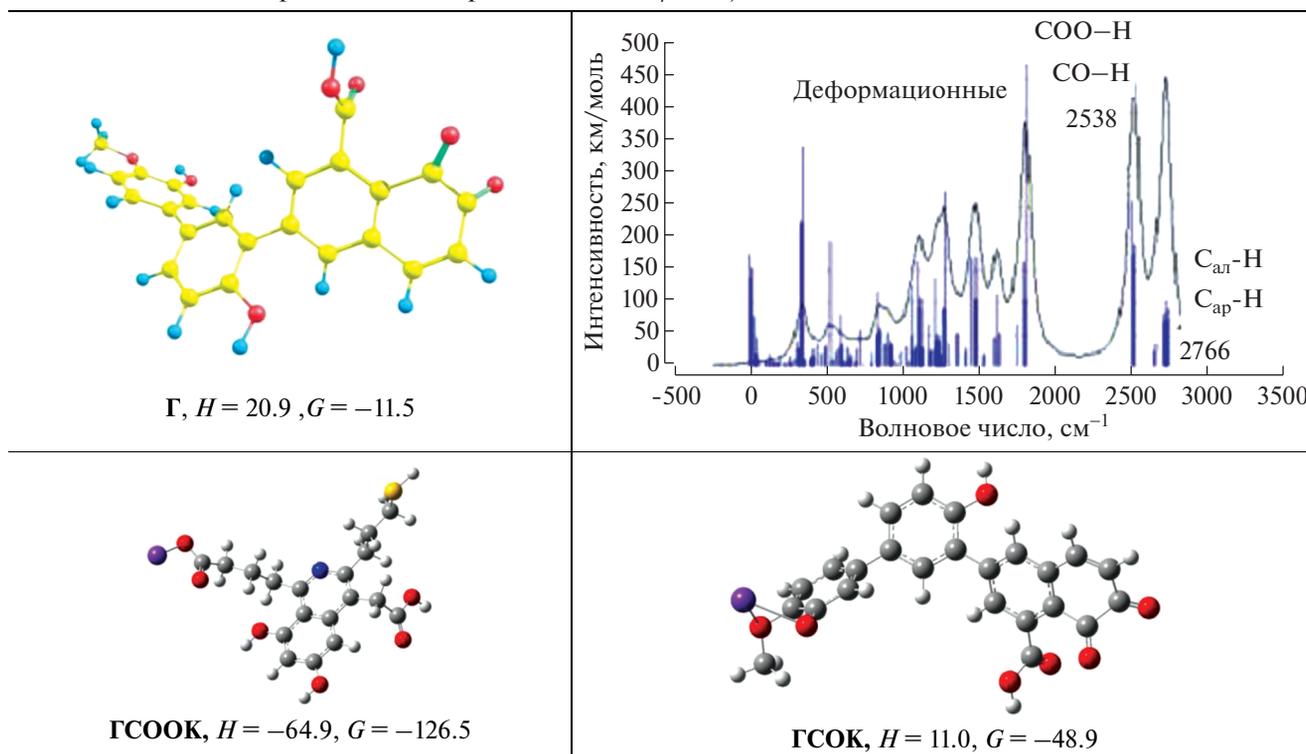
$$\Delta G_p = \sum_i G_{\text{продук}} - \sum_i G_{\text{исходн}}. \quad (5)$$

По значениям энергий Гиббса реакций (ΔG_p) можно вычислить константы равновесия K_p :

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_p}{RT}\right). \quad (6)$$

Результаты расчетов по формулам (1)–(5) приведены в табл. 1–3. Получены теоретические ИК-спектры солей металлов с гуминовыми кислотами.

Таблица 1. Результаты квантовохимических расчетов молекул ГСООК и ГОК методом *PM6* (данные по энтальпии *H* и свободной энергии Гиббса *G* приведены в ккал/моль)



ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование реакций связывания щелочно-земельных элементов гуминовыми кислотами проводили на модельных реакциях. В качестве структуры гуминовой кислоты приняли фрагмент структуры, предложенной в работе [5]. Для проведения расчетов выбрали вариант строения макромолекул, содержащий реакционноспособные функциональные группы, связывающие катионы металлов, у ароматических колец (табл. 1). Результаты расчетов энергии Гиббса и энтальпии модельных реакций связывания металлов ПА-группы щелочными соединениями гуминовых кислот через карбоксильные и фенольные функциональные группы, представлены в табл. 1–5.

В табл. 1 приведен теоретический ИК-спектр исходной модельной структуры гуминовых кислот с расшифровкой частот поглощения $-C-H$ - и $-C-OH_{ар}$ -, $-C-COOH$ -связей, наличие которых является решающим для взаимодействия с рассматриваемыми металлами. Стоит заметить, что полученный спектр типичен встречающимся в литературных источниках [6, 7]. По изменению ИК-спектров можно судить об изменении интенсивности частот поглощения при связывании катионов металлов. В табл. 1 также приведены оптимизированные структуры, энергии Гиббса ($G = -126.5$ ккал/моль) и энтальпии ($H = -64.9$ ккал/моль) модели гуминовой кисло-

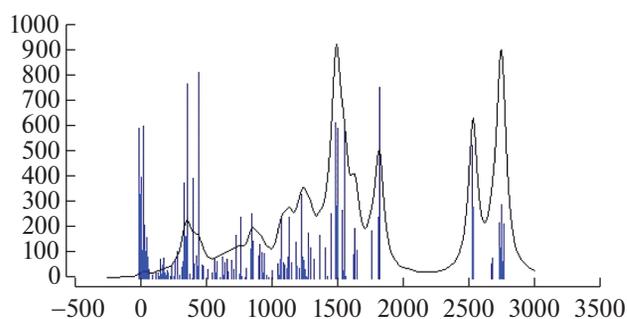
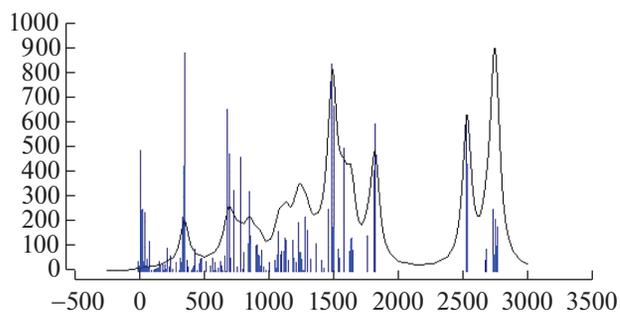
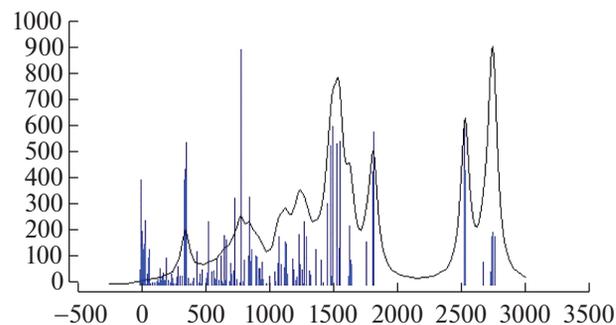
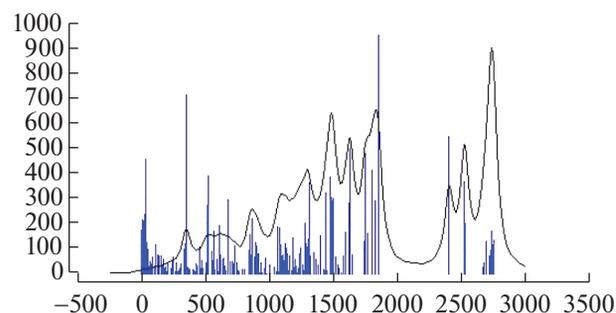
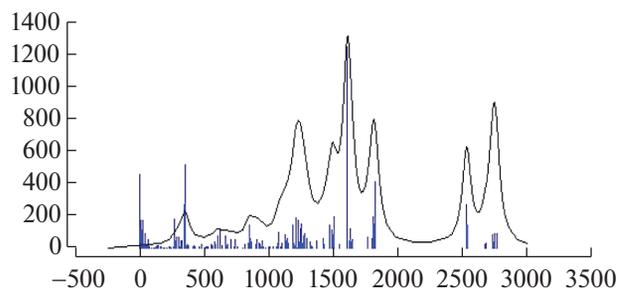
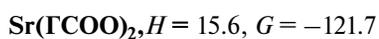
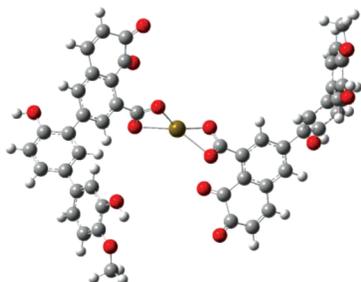
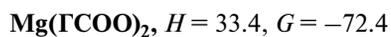
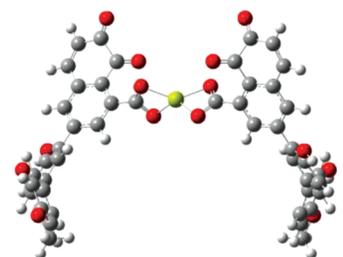
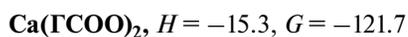
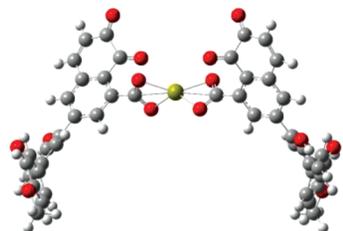
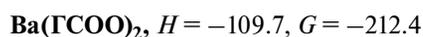
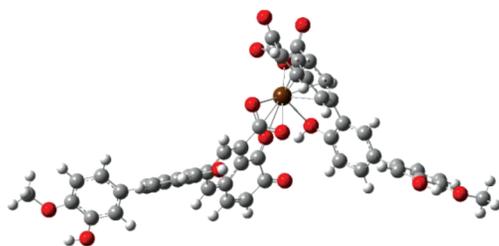
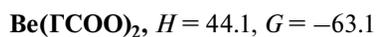
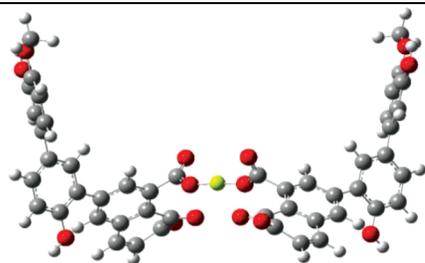
ты с анионом калия, связанным карбоксильной (ГСООК) и фенольной (ГСОК) группами.

В табл. 2 и 3 приведены оптимизированные структуры, энергии и ИК-спектры продуктов взаимодействия гуминовых кислот с катионами металлов ПА-группы посредством карбоксильных $M(GCOO)_2$ и фенольных $M(GCO)_2$ групп соответственно. Для количественной оценки константы равновесия реакций связывания катионов металлов гуминовыми кислотами рассмотрена природа аниона водорастворимой соли.

В табл. 4 приведены расчетные значения энтальпии и энергии Гиббса хлоридов металлов ПА-группы, вычисленные при оптимизации геометрии молекул солей, что позволило определить K_p (табл. 5) реакций связывания этих металлов из водных растворов их хлоридов гуматами калия. В табл. 5 также приведены энергии Гиббса и энтальпии суммарных реакций, которые позволяют провести сравнительный анализ эффективности их протекания. Следует отметить, что значения энергии Гиббса и энтальпии для каждой молекулы вычислены при стандартных условиях. Анализ данных табл. 5. показывает, что отрицательная величина энергии Гиббса характерна для процессов взаимодействия фенолятов калия с хлоридами бериллия, кальция и бария, следовательно, именно эти реакции будут протекать самопроизвольно. Изменение энтальпии в реакциях фенольных гидроксидов гуминовых кислот с катионами

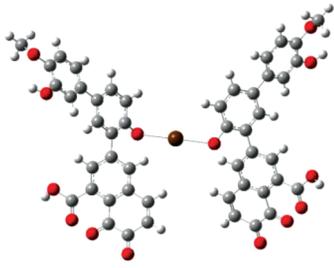
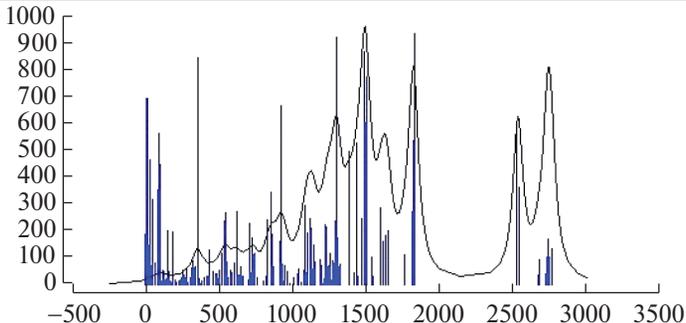
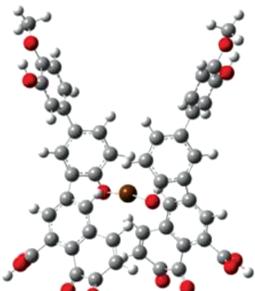
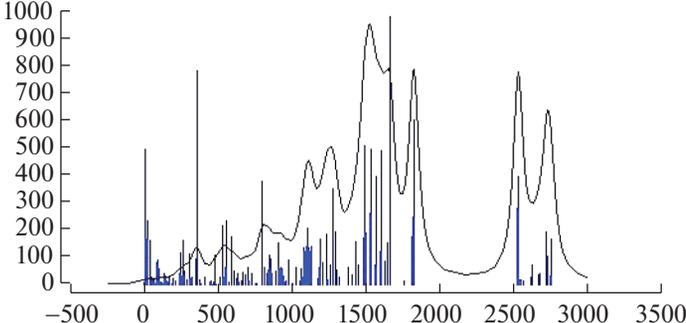
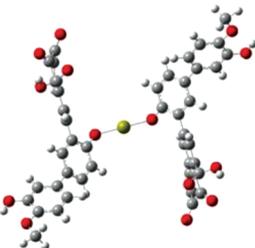
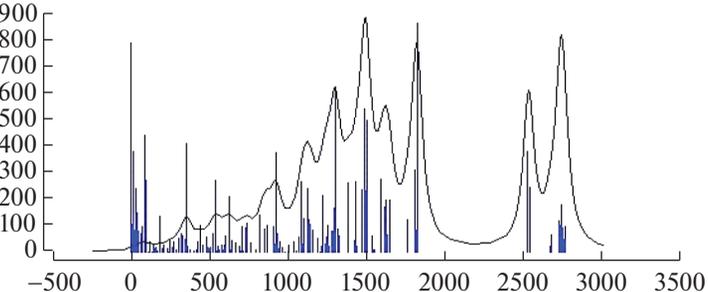
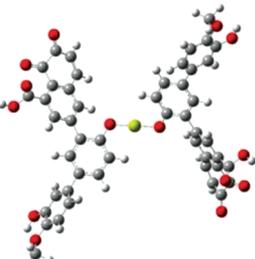
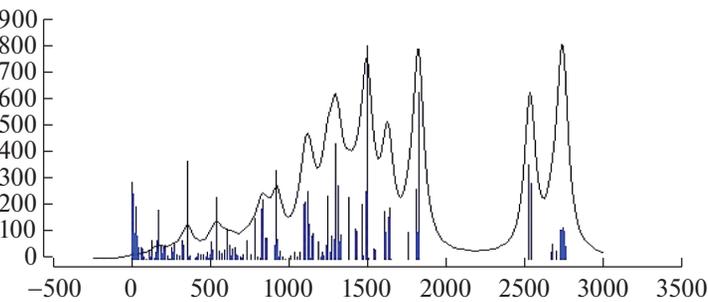
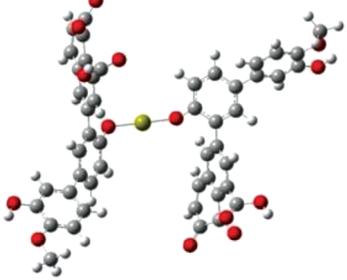
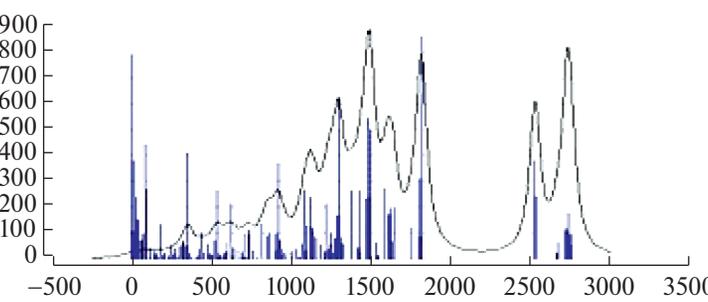
Таблица 2. Результаты расчетов электронной структуры соединений металлов Be, Ba, Ca, Mg, Sr с гуминовыми кислотами через карбоксильную группу, ккал/моль

Замещение карбоксильного водорода элементами ПА-группы



Примечание. На всех спектрах абсцисса – волновое число, см^{-1} , ордината – интенсивность, $\text{км}/\text{моль}$.

Таблица 3. Результаты расчетов электронной структуры соединений металлов Be, Ba, Ca, Mg, Sr с гуминовыми кислотами через фенольную группу, ккал/моль

Замещение гидроксильного водорода элементами ПА-группы	
 <p>Ba(GCO)₂, $H = -143.5$, $G = -245.7$</p>	
 <p>Be(GCO)₂, $H = 32.3$, $G = -76.8$</p>	
 <p>Ca(GCO)₂, $H = 32.4$, $G = -137.4$</p>	
 <p>Mg(GCO)₂, $H = 53.5$, $G = -50.1$</p>	
 <p>Sr(GCO)₂, $H = 34.1$, $G = -77.2$</p>	

Примечание. На всех спектрах абсцисса – волновое число, см⁻¹, ордината – интенсивность, км/моль.

Таблица 4. Расчетные значения энтальпии H и энергии Гиббса G хлоридов металлов IIА-группы, ккал/моль

Формула хлорида	H	G
KCl	-50.6	-67.7
BeCl ₂	-84.0	-102.0
MgCl ₂	-85.0	-104.3
CaCl ₂	-99.1	-119.3
SrCl ₂	-110.6	-132.3
BaCl ₂	-114.8	-137.8

Таблица 5. Значения энергии Гиббса ΔG_p , константы равновесия K_p и энтальпии ΔH_p модельных реакций связывания металлов IIА-группы гуматами калия посредством карбоксильных и фенольных групп

Реакция	ΔG_p , ккал/моль	K_p	ΔH_p , ккал/моль
2ГСООК + BeCl ₂ → Be(ГСОО) ₂ + 2КCl	156.5	$1.78 \cdot 10^{-115}$	144.9
2ГСООК + MgCl ₂ → Mg(ГСОО) ₂ + 2КCl	149.5	$2.41 \cdot 10^{-110}$	147.0
2ГСООК + CaCl ₂ → Ca(ГСОО) ₂ + 2КCl	115.2	$3.40 \cdot 10^{-85}$	112.4
2ГСООК + SrCl ₂ → Sr(ГСОО) ₂ + 2КCl	128.2	$1.00 \cdot 10^{-94}$	3.0
2ГСООК + BaCl ₂ → Ba(ГСОО) ₂ + 2КCl	43.0	$2.96 \cdot 10^{-32}$	-118.1
2ГСОК + BeCl ₂ → Be(ГСО) ₂ + 2КCl	-12.4	$1.24 \cdot 10^9$	-6.9
2ГСОК + MgCl ₂ → Mg(ГСО) ₂ + 2КCl	16.6	$6.74 \cdot 10^{-13}$	15.3
2ГСОК + CaCl ₂ → Ca(ГСО) ₂ + 2КCl	-55.3	$3.53 \cdot 10^{40}$	8.3
2ГСОК + SrCl ₂ → Sr(ГСО) ₂ + 2КCl	17.5	$1.47 \cdot 10^{-13}$	21.5
2ГСОК + BaCl ₂ → Ba(ГСО) ₂ + 2КCl	-145.5	$4.84 \cdot 10^{106}$	-151.9

бериллия и бария также отрицательное, в случае с катионом кальция – незначительно больше нуля, что вкупе с отрицательной энергией Гиббса этого процесса делает протекание реакции термодинамически возможным без дополнительного сообщения энергии системе. Таким образом, ряд извлечения катионов металлов из раствора будет иметь следующий вид: $\text{Ba}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.

ВЫВОДЫ

1. Гуминовые кислоты могут быть рекомендованы для уменьшения жесткости воды как ионообменные материалы, они могут работать как К-обменные катиониты. Рекомендуемая область использования гуматов – очистка природных вод от катионов бария, бериллия и кальция, обычно преобладающих в водных бассейнах.

2. Исследование термодинамической вероятности взаимодействия катионов металлов IIА-группы с карбоксильными группами гуминовых кислот показывает, что энергии Гиббса ΔG_p и энтальпии ΔH_p , всех реакций, кроме реакции образования $\text{Ba}(\text{ГСОО})_2$ ($\Delta H_p = -118.1$ ккал/моль), имеют положительные значения, следовательно, не могут протекать самопроизвольно.

3. Взаимодействие фенольных гидроксидов с катионами бериллия, кальция и особенно бария

возможно с точки зрения рассчитанных термодинамических функций.

Таким образом, согласно результатам расчета ΔG_p , K_p и ΔH_p , гуминовые кислоты могут выступать в роли катионитов благодаря наличию гидроксильных групп, расположенных у ароматических фрагментов (фенольных гидроксидов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яркова Т.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 3 (83). С. 46.
2. Яркова Т.А. Химическая модификация структуры торфяных гуминовых кислот с целью повышения их биологической и сорбционной активности: Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ, 2007. 138 с.
3. Геблер И.В., Страмковская К.К. // Изв. Томск. политехн. ин-та. 1956. Т. 83. С. 240.
4. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г., Абрамец А.М., Монич Г.С., Стригуцкий В.П., Глухова Н.С., Алейникова В.Н. // Вестн. БГУ. Сер. 2: Химия. Биология. География. 2012. № 2. С. 12.
5. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // ХТТ. 2012. № 5. С. 3. [SolidFuelChemistry, 2012, vol. 46, no. 5, p. 278. <https://doi.org/10.3103/S0361521912050138>].
6. Мартыненко С.В., Стекольников К.Е., Котов В.В., Селеменов В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. № 2. С. 199.
7. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. // ХТТ. 2011. № 4. С. 49. [Solid Fuel Chemistry, 2011, vol. 45, no. 4, p. 261. <https://doi.org/10.3103/S0361521911040136>].