



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12505

Квантовохимическое моделирование взаимодействия ионов Ca^{2+} и Ni^{2+} с карбоксильными группами катионита

Сергей Игоревич Каргов, Владимир Александрович Иванов[✉],

Екатерина Анатольевна Карпюк, Ольга Тихоновна Гавлина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

minilana@mail.ru[✉]

Аннотация. Изучено взаимодействие катионов кальция и никеля с ацетат-, сукцинат- и глутарат-анионами, и различными количествами молекул воды. Данное исследование связано с установленными ранее фактами необычного поведения полиакриловых и полиметакриловых ионообменников, таких как достижение разных стационарных объемов зерен в одних и тех же растворах по различающимся траекториям и проявление пластичности зерен в растворах солей двухзарядных ионов.

Результаты квантово-химического моделирования показали, что оптимизированная по энергии структура комплекса $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ аналогична структуре комплекса $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$. Оба катиона находятся в октаэдрическом окружении из 6 атомов кислорода, два из которых представляют собой атомы кислорода карбоксильных групп, два – атомы кислорода несвязанных с ацетат-ионами молекул воды и два – атомы кислорода молекул воды, входящих в мостики между катионом и атомами кислорода карбоксильных групп. Однако расстояния между катионом кальция и атомами кислорода существенно больше, чем соответствующие расстояния в комплексе иона никеля. Добавление последующих молекул воды к ацетатным комплексам приводит к вытеснению атомов кислорода карбоксильных групп во вторую координационную сферу в случае комплекса кальция, но в комплексе иона никеля сохраняется непосредственная координация атомов кислорода карбоксильных групп к катиону.

В случае сукцинат- и глутарат-анионов, содержащих по две ионизированные карбоксильные группы, разделённые, соответственно, двумя и тремя метиленовыми группами, их карбоксильные группы через один из двух атомов кислорода сохраняют непосредственные связи с центральными катионами никеля и кальция даже в присутствии 8 молекул воды, для обоих центральных катионов сохраняются координационные числа 6. Межатомные расстояния Ni–O и Ca–O во всех исследованных комплексах сохранялись практически одинаковыми.

Ион никеля образует более прочные однотипные комплексы с ацетат, сукцинат- и глутарат-анионами по сравнению с ионом кальция, что согласуется с данными о более прочном связывании ионов никеля с полиметакриловым катионитом. Результаты моделирования позволяют допустить, что взаимодействие карбоксильных групп полиметакрилового катионита с противоионами никеля и кальция может также происходить через непосредственную координацию атомов кислорода этих групп к противоиону.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, катионы кальция и никеля, ацетат-, сукцинат- и глутарат-анионы.

Благодарности: работа выполнена в рамках госзадания (тема № 121031300090-2).

Для цитирования: Каргов С.И., Иванов В.А., Карпюк Е.А., Гавлина О.Т. Квантовохимическое моделирование взаимодействия ионов Ca^{2+} и Ni^{2+} с карбоксильными группами катионита // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 5. С. 652-661. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12505>



Original article

Quantum chemical modeling of the interaction of Ca^{2+} and Ni^{2+} ions with carboxyl groups of cation exchanger

Sergey I. Kargov, Vladimir A. Ivanov[✉], Ekaterina A. Karpyuk, Olga T. Gavlina

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, minilana@mail.ru[✉]

Abstract. The interaction of calcium and nickel cations with acetate, succinate and glutarate anions and different numbers of water molecules was studied. This study is related to previously established facts of unusual behavior of polyacrylic and polymethacrylic ion exchangers, such as achieving different stationary volumes of grains in the same solutions along different trajectories and manifestation of grain plasticity in solutions of salts of divalent ions. The results of quantum-chemical modeling showed that the energy-optimized structure of the $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ complex is similar to the structure of the $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ complex. Both cations are in an octahedral environment of 6 oxygen atoms, two of which are oxygen atoms of carboxyl groups, two are oxygen atoms of water molecules not bound to acetate ions, and two are oxygen atoms of water molecules that form bridges between the cation and the oxygen atoms of the carboxyl groups. However, the distances between the calcium cation and the oxygen atoms in the $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ complex are significantly greater than the corresponding distances in the $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ complex. The addition of subsequent water molecules to the acetate complexes results in the displacement of the oxygen atoms of the carboxyl groups into the second coordination sphere in the case of the calcium complex, but in the nickel ion complex, the direct coordination of the oxygen atoms of the carboxyl groups to the cation is maintained. In the case of succinate and glutarate anions containing two carboxyl groups separated by two and three methylene groups, respectively, their carboxyl groups retain direct bonds with the central nickel and calcium cations through one of the two oxygen atoms even in the presence of 8 water molecules; the coordination numbers of 6 are retained for both central cations. The interatomic distances Ni–O and Ca–O in all the studied complexes remained practically the same as in the acetate complexes. The nickel ion forms stronger similar complexes with the acetate, succinate and glutarate anions compared to the calcium ion, which is consistent with the data on the stronger binding of nickel ions to the polymethacrylic cation exchanger. The modeling results allow us to assume that the interaction of the carboxyl groups of the polymethacrylic cation exchanger with the nickel and calcium counterions can also occur through direct coordination of the oxygen atoms of these groups to the counterion. Such a strong binding of polyelectrolyte chains by coordination bonds with nickel counterions leads to the formation of a rigid structure with a reduced swelling degree, which is not capable of quickly rearranging the conformational state in response to a change in external conditions or the imposition (or removal) of a load. At the same time, the carboxyl groups fixed on the polymer chain of the ion exchanger are conformationally in a more difficult position than in the anions studied. Therefore, it can be assumed that for some of the carboxyl groups of the polymethacrylic cation exchanger, direct coordination to metal cations is difficult. In the case of a more weakly binding calcium cation, the interaction occurs through water molecules. Therefore, a change in external conditions, such as a change in the concentration of a solution, a change in temperature, or the imposition (or removal) of a load, primarily causes changes in the number and mutual arrangement of rapidly migrating water molecules.

Keywords: quantum chemical modeling, calcium and nickel cations, acetate, succinate and glutarate anions.

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state task (topic No. 121031300090-2).

For citation: Kargov S.I., Ivanov V.A., Karpyuk E.A., Gavlina O.T. Quantum chemical modeling of the interaction of Ca^{2+} and Ni^{2+} ions with carboxyl groups of cation exchanger. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2024. 24(5): 652-661. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12505>

Введение

Выполнение данного исследования связано с фактами необычного поведения полиакриловых и полиметакриловых ионообменников, установленными нами в предыдущих работах.

Во-первых, было обнаружено, что полиметакриловый катионит КБ-4П2, сшитый дивинилбензолом, в форме ионов магния и никеля после повышения температуры быстро уменьшает свой объём, но после последующего охлаждения объём восстанавливается крайне медленно, что

не может быть объяснено влиянием температуры на кинетику химического процесса, или вообще не восстанавливается [1]. В то же время объем гранулы ионообменника в натриевой и кальциевой формах восстанавливается достаточно быстро.

Во-вторых, было обнаружено, что одна и та же гранула того же катионита в Na-форме, в одном случае в сухом и в другом случае в набухшем в воде состояниях, после помещения в избыток раствора хлорида никеля, как в разбавленный, так и в достаточно концентрированный, (при этом ионит во всех случаях переходит в форму ионов никеля) достигает разных стационарных объёмов [1]. Такой же эффект наблюдается и в случае раствора хлорида кальция, но только при высокой концентрации.

В-третьих, было показано [2], что ионная форма полиметакрилового катионита, и концентрация внешнего раствора влияют на его упруго-пластические свойства. В разбавленных растворах хлорида натрия и хлорида кальция зерно ионита при наложении на него вертикальной нагрузки и последующем снятии нагрузки восстанавливает свой диаметр, проявляя упругие свойства. В концентрированном растворе хлорида кальция диаметр гранулы после снятия нагрузки восстанавливается не полностью. Таким образом, с увеличением концентрации раствора хлорида кальция величина упругой деформации уменьшается, а остаточные (пластические) деформации увеличиваются. В растворе хлорида никеля у полиметакрилового катионита всегда проявляется значительная доля пластичности, а упругие деформации невелики. В то же время в случае полистирольного сульфокатионита КУ-2х8 в аналогичных экспериментах всегда преобладающими являются упругие деформации.

Все эти явления на полиметакриловом катионите КБ-4П2 представляются взаимосвязанными и определяются особенностями взаимодействия противоионов с

карбоксильными функциональными группами ионитов.

Существует много свидетельств того, что функциональные группы полиакрилата и полиметакрилата в растворах взаимодействуют с однозарядными противоионами через гидратные оболочки, а не напрямую путем образования контактных пар, и при этом доминируют электростатические силы [3-6].

Механизм взаимодействия растворимого в воде полиакрилата натрия с двухзарядными ионами более сложный [7-9]. В этом случае полиакрилат может оставаться в растворенном состоянии, но при определенных условиях, которые определяются концентрациями полиакрилата и иона кальция, происходит его осаждение. При этом вблизи порога осаждения полимерные цепи приобретают более компактные формы стержней, «жемчужного ожерелья» и сферических клубков. Это указывает на то, что двухзарядные ионы, связываясь с карбоксильными группами, эффективно нейтрализуют их заряды. В работе [6] методом молекулярной динамики было показано, что взаимодействие иона Ca^{2+} с олигомером Na-полиакрилата из 20 мономерных звеньев в присутствии 7900 молекул воды сопровождается дегидратацией катиона и образованием прочных контактных ионных пар Ca^{2+} с двумя соседними карбоксильными группами. Ионы кальция столь эффективно экранируют отрицательно заряженные карбоксильные группы, что далее отдельные цепи способны приближаться друг к другу, «слипаться» или осаждаться.

Возможностей изучения механизмов взаимодействия ионов металлов со сшитыми полиэлектролитами меньше, чем в случае полиэлектролитов в растворах. Новые возможности открыли методы квантово-химического моделирования. Однако для ионитов с карбоксильными группами таких работ немного [10-12]. В работах [10, 11] методом функционала плотности (DFT) в приближении



V3LYP/6-31++G(d,p) провели оптимизацию структуры и расчет ИК-спектра $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COONa}$ как репрезентативного фрагмента карбоксильного катионообменника. Оказалось, что для гидрато-разделенной ионной пары рассчитанные отношения частот симметричных и асимметричных колебаний карбоксильной группы хорошо согласуются с экспериментальными отношениями частот для полиметакрилового катионообменника КБ-4, а для контактной ионной пары – неудовлетворительно. Такое сравнение позволило сделать вывод, что в данном ионообменнике ион Na^+ отделен от карбоксильной группы молекулами воды, также как и в случае полиметакрилата в растворе.

В работе [12] методом Хартри-Фока с использованием минимального базиса MINI были рассчитаны оптимальные структуры при взаимодействии полиакрилатных олигомеров, включающих до 18 мономерных звеньев, с ионами щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов в присутствии 10 молекул воды на одну карбоксильную группу. Выводы авторов о характере взаимодействия ионов щелочных металлов не совпали с выводами предыдущих работ. Однако такое приближение при моделировании системы, включающей связанные водородными связями молекулы воды, вряд ли можно признать удовлетворительным.

С учетом сказанного выше в настоящей работе предпринято квантово-химическое моделирование взаимодействия простейших фрагментов структуры карбоксильного ионообменника с катионами кальция и никеля.

Теоретическая часть

Выбор метода и базиса расчета

Моделировали взаимодействие катионов кальция и никеля с ацетат-, сукцинат- и глутарат-анионами, и различными количествами молекул воды. Выбор таких анионов в качестве простейших фрагментов определялся достаточно большими

временами счета методом DFT с использованием указанного ниже гибридного функционала.

Расчёты оптимальных структур и энергий связывания катионов Ca^{2+} и Ni^{2+} проводили с использованием программного пакета Firefly [13] методом DFT с гибридным функционалом V3LYP [14, 15]. Для атомов H, C, O и Ca использовали базисный набор 6-31G, дополненный диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах: 6-31++G(d,p). Для атомов Ni использовали базисный набор 6-31G(d). Коррекцию ошибки суперпозиции базисов (BSSE) проводили стандартным способом (counterpoise correction) [16, 17]. Все расчёты проводили с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии. Поиск устойчивых структур комплексов проводили в приближении V3LYP/6-31G. Для каждого комплекса из нескольких устойчивых структур выбирали обладающую минимальной энергией и проводили её дальнейшую оптимизацию в приближениях V3LYP/6-31G(d,p) и V3LYP/6-31++G(d,p).

Катион Ni^{2+} в составе комплексов может существовать в состояниях с разной мультиплетностью – синглетном и триплетном [18]. Поэтому для его комплексов начальные расчёты проводили как для синглетного, так и для триплетного состояний. Расчёты показали, что комплексы с катионом Ni^{2+} в синглетном состоянии обладают более высокой энергией, чем соответствующие комплексы с катионом Ni^{2+} в триплетном состоянии. Поэтому в обсуждении рассматриваются только более стабильные комплексы с катионом Ni^{2+} в триплетном состоянии. Расчёты для комплексов с катионом Ni^{2+} в триплетном состоянии проводили неограниченным методом Хартри-Фока.

Обсуждение результатов

Оптимизированная структура комплекса $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (рис. 1) оказалась подобной структуре тетрагидрата

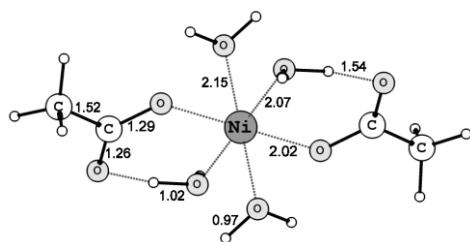


Рис. 1. Структура комплекса $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.

Цифрами здесь и на следующих рисунках указаны межъядерные расстояния в Å.

Fig. 1. Structure of the complex $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.

The numbers here and in the following figures indicate the inter-core distances in Å.

диацетата никеля в кристалле, установленной методом рентгеноструктурного анализа [19-21].

В частности, в обеих структурах один атом кислорода карбоксильной группы координируется непосредственно к катиону Ni^{2+} , а второй – к катиону Ni^{2+} посредством мостика водородных связей через одну молекулу воды. Межъядерные расстояния в оптимизированном комплексе совпадают со значениями в кристалле $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, установленными в работе [21] методом рентгеноструктурного анализа. Кроме того, близкими оказались и значения расстояний $\text{Ni}-\text{O}$ (2.047-2.056 Å) в первой координационной сфере атома никеля в ионите КБ-4П2 в никелевой форме, полученные методом XAFS-спектроскопии [22]. Это показало, что расчёт достаточно адекватно отражает структурные особенности комплекса.

Из рис. 2 видно, что оптимизированная по энергии структура комплекса $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ аналогична структуре комплекса $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ на рис. 1. Однако расстояния между катионом Ca^{2+} и атомами кислорода в комплексе $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ существенно больше, чем соответствующие расстояния в комплексе $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$. Катион кальция в комплексе имеет координационное число 6.

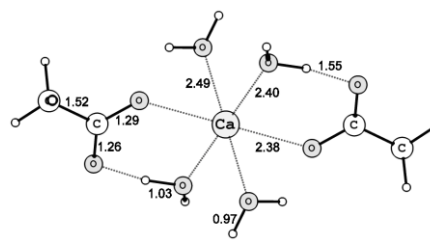


Рис. 2. Структура комплекса $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.

Fig. 2. Structure of the complex $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$.

Статистический анализ Кембриджской структурной базы данных, проведенный в работе [23], показал, что количества структур с координационными числами 6, 7 и 8, составляют 41, 26 и 20%, соответственно, от общего количества структур для соединений кальция, представленных в базе. Таким образом, координационное число 6 встречается наиболее часто. В работах [24-28] методом DFT исследовали аквакомплексы иона кальция и было показано, что наименьшей энергией обладают изолированные кластеры $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ с координационным числом первой гидратной сферы, равным 6.

Добавление пятой и шестой молекул воды к комплексу $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ привело к вытеснению атомов кислорода карбоксильных групп во вторую координационную сферу (рис. 3).

Добавление 7 и 8 молекул воды привело к формированию второй координационной сферы, поскольку энергия образования комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})^{2+}$ и $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ ниже, чем энергия образования комплексов, в которых ион кальция напрямую связан с 7 и 8 молекулами воды в первой координационной сфере $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ и $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$. Однако, небольшие различия в энергиях образования таких комплексов говорят о том, что комплексы с координационным числом 7 и 8 также могут образовываться

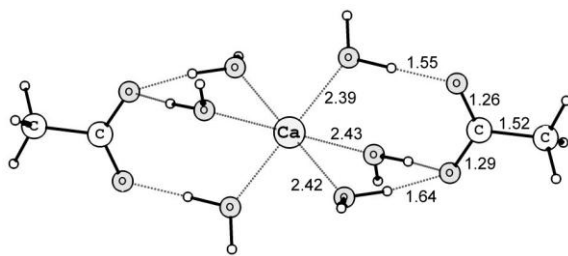


Рис. 3. Структура комплекса $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$.
Fig. 3. Structure of the complex $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$.

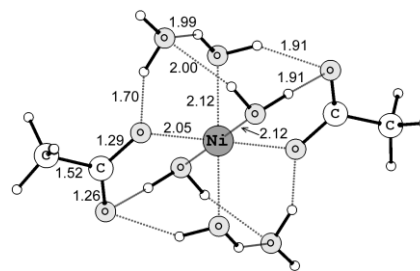


Рис. 4. Структура комплекса $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$.
Fig. 4. Structure of the complex $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$.

в растворах. Тем более что расчетные методы дают лишь усредненную модель, не позволяющую иметь несколько структур одновременно, т. е. не позволяют учитывать влияние динамики. Так как по данным ЯМР время пребывания молекул воды в первой гидратной сфере иона кальция составляет 10^{-11} - 10^{-9} с [26], то такая быстрая динамика позволяет менять координационное число и геометрию комплекса в растворе.

Более существенно отличие в поведении комплексов никеля при добавлении молекул воды к $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$. Так, хотя при добавлении пятой и шестой молекул воды структура комплекса искажается из-за образования дополнительных водородных связей, но непосредственная координация атомов кислорода карбоксильных групп к катиону Ni^{2+} сохраняется (рис. 4). При дальнейшем добавлении 7-ой и 8-ой молекул воды ацетат-анионы также располагаются во второй координационной сфере.

Дальнейшие расчеты были проведены с сукцинат- и глутарат-анионами, содержащими по две ионизированные карбоксильные группы, разделенные, соответственно, двумя и тремя метиленовыми группами $-\text{CH}_2-$. Оказалось, что в случае бидентатных сукцинат- и глутарат-анионов их карбоксильные группы через один из двух атомов кислорода сохраняют непосредственные связи с центральными катионами никеля и кальция даже в при-

сутствии 8 молекул воды, для обоих центральных катионов сохраняются координационные числа 6, по 4 молекулы воды оказываются во вторых координационных сферах. Межатомные расстояния Ni–O и Ca–O во всех исследованных комплексах сохранялись практически такими же, что и в ацетатных комплексах (рис. 5-8)

Репрезентативность выбранных достаточно малых комплексов может вызывать определенные сомнения в плане понимания явлений на полимерном катионите с карбоксильными группами. Тем не менее, приведенные выше результаты подтверждают, что катионы Ni^{2+} и Ca^{2+} при взаимодействии с карбоксильными группами в присутствии молекул воды проявляют как общие закономерности, так и различия, что может лежать в основе различного поведения полиметакрилового катионита в кинетических, dilatометрических и двухтемпературных экспериментах, о которых говорилось выше.

Во-первых, ион никеля образует более прочные однотипные комплексы с ацетат, сукцинат- и глутарат-анионами по сравнению с ионом кальция (таблица), что согласуется с данными о более прочном связывании ионов никеля с полиметакриловым катионитом [29]. При этом основной вклад в энергию образования вносит взаимодействие с анионными комплексообразователями.

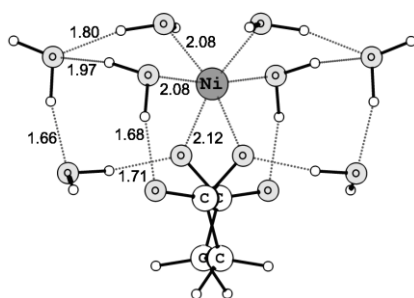


Рис. 5. Структура комплекса $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_8$.
 Fig. 5. Structure of the complex $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_8$.

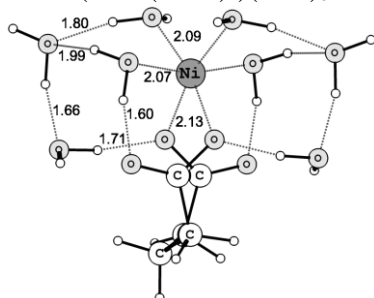


Рис. 7. Структура комплекса $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_8$.
 Fig. 7. Structure of the complex $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_8$.

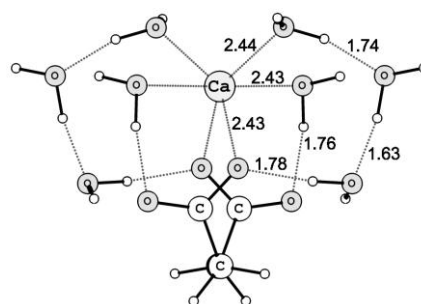


Рис. 6. Структура комплекса $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_8$.
 Fig. 6. Structure of the complex $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_8$.

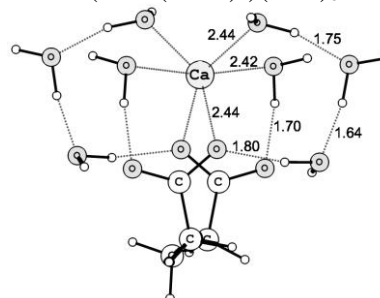


Рис. 8. Структура комплекса $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_8$.
 Fig. 8. Structure of the complex $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_6(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})_8$.

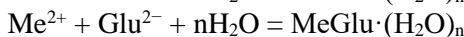
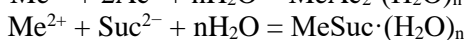
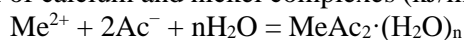
Во-вторых, можно допустить, что взаимодействие карбоксильных групп полиметакрилового катионита с противоионами никеля и кальция может также происходить через непосредственную координацию атомов кислорода этих групп к противоиону. Такое прочное связывание цепей полиэлектролита координационными связями с противоионами никеля приводит к образованию жесткой структуры с пониженной степенью набухания, не способной быстро перестраивать конформационное состояние в ответ на изменение внешних условий. Зерно по своим свойствам становится близким к твердым телам, для которых при наложении определенных нагрузок характерны сдвиговые деформации, определяющие свойство пластичности. Если для кристаллических тел пластичность связана со сдвигом кристаллических слоев или целых блоков кристаллов, для аморфного зерна слабосшитого ионообменника

можно предполагать сдвиг нейтрализованных линейных цепей полиэлектролита.

В-третьих, карбоксильные группы, закрепленные на полимерной цепи ионита, конформационно находятся в более затрудненном положении, чем в исследованных нами анионах. Можно допустить, что для части карбоксильных групп полиметакрилового катионита непосредственная координация к катионам металлов затруднена. Поэтому в случае более слабо связывающегося катиона кальция взаимодействие происходит через молекулы воды и изменение внешних условий, таких как изменение концентрации раствора, изменение температуры или наложение (или снятие нагрузки) вызывает в первую очередь изменения в количестве и взаимном расположении быстро мигрирующих молекул воды.

Таблица. Энергии образования комплексов кальция и никеля (кДж/моль) рассчитанные для реакций

Table. Energies of formation of calcium and nickel complexes (kJ/mol) calculated for reactions



| $n\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ | CaSuc | CaGlu | $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ | NiSuc | NiGlu |
|-----------------------|--------------------------|----------------|----------------|--------------------------|----------------|----------------|
| 0 | -2050 | -2220 | -2260 | -2815 | -2830 | -2875 |
| 1 | | -2320 | -2360 | | -2930 | -3000 |
| 4 | -2300 | -2565 | -2580 | -2890 | -3145 | -3170 |
| 6 | -2420 | -2690 | -2700 | -2965 | -3285 | -3300 |
| 8 | | -2830 | -2840 | | -3395 | -3410 |

Заключение

Таким образом проведенное исследование показало, что ион никеля образует более прочные однотипные комплексы с ацетат, сукцинат- и глутарат- анионами по сравнению с ионом кальция, что согласуется с данными о более прочном связывании ионов никеля с полиметакриловым катионитом. Расстояния между катионом кальция и атомами кислорода существенно больше, чем соответствующие расстояния в комплексах иона никеля. В случае сукцинат- и глутарат-анионов, содержащих по две карбоксильные группы, разделённых, соответственно, двумя и тремя метиленовыми группами, их карбоксильные группы через один из двух атомов кислорода сохраняют непосред-

ственные связи с центральными катионами никеля и кальция даже в присутствии 8 молекул воды, для обоих центральных катионов сохраняются координационные числа 6. Результаты моделирования позволяют допустить, что взаимодействие карбоксильных групп полиметакрилового катионита с противоионами никеля и кальция может также происходить через непосредственную координацию атомов кислорода этих групп к противоиону

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Karpyuk E.A., Titova O.I., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Kargov S.I., Ivanov V.A. Complex formation of divalent cations with carboxylic acid resins as a factor determining different stationary states of their swelling. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2016; 34(4): 362-374. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1155898>
2. Karpyuk E.A., Pastukhov A.V., Gavlina O.T., Kargov S.I., Ivanov V.A. Elastoplastic properties of ion exchangers based on cross-linked polyelectrolytes. *Sorbtsionnyye i Khromatograficheskiye Protsessy*, 2024; 24(2): 170-179. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2024.24/12123> (In Russ.)

3. Boisvert J.-P., Malgat A., Pochard I., Daneault C. Influence of the counter-ion on the effective charge polyacrylic acid in dilute condition. *Polymer*. 2002; 43(1): 141-148. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00603-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00603-6)

4. Ludwig H., Loebel K.-H. Interaction of polyelectrolytes with mono- and divalent cations. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1996; 100(6): 863-868. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19961000629>

5. Pochard I., Couchot P., Foissy A. Potentiometric and conductometric analysis of the binding of barium ions with alkali polyacrylate. *Colloid Polym. Sci.* 1998; 276: 1088-1097. <https://doi.org/10.1007/s003960050350>



6. Molnar F., Rieger J. "Like-charge attraction" between anionic polyelectrolytes: molecular dynamics simulations. *Langmuir*. 2005.; 21(2): 786-789. <https://doi.org/10.1021/la048057c>
7. Sabbagh I., Delsanti M. Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations: Specific interaction effect. *Eur. Phys. J. E*. 2000; 1: 75-86. <https://doi.org/10.1007/s101890050009>
8. Schweins R., Huber K. Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions. *Eur. Phys. J. E*. 2001; 5: 117-126. <https://doi.org/10.1007/s101890170093>
9. Schweins R., Goerigk G., Huber K. Shrinking of anionic polyacrylate coils induced by Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} : A combined light scattering and ASAXS study. *Eur. Phys. J. E*. 2006; 21: 99-110. <https://doi.org/10.1140/epje/i2006-10047-7>
10. Nechaeva L.S., Butyrskaya E.V., Shaposhnik V.A. Strukturno-gruppovoi analiz karboksilnogo kationoobmennika. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protssy*. 2009; 9(2): 208-214. (In Russ.)
11. Butyrskaya E.V., Nechaeva L.S., Shaposhnik V.A., Selemenev V.F. Bezetalonnyi strukturno-gruppovoi analiz supramolekulyarnykh sistem. *Zhurn. analit. khimii*. 2009; 64(10): 1028-1034.
12. Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M. Interionic interactions in carboxylic acid cation exchangers on the base of polyacrylic acid. Ab initio calculations. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2011; 29(3): 458-487. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.573450>
13. Granovsky A.A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
14. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. 1988; 37(2): 785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
15. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993; 98(7): 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
16. Boys S.F., Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*. 1970; 19(4): 553-566. <https://doi.org/10.1080/00268977000101561>
17. Van Duijneveldt F.B., van Duijneveldt-van de Rijdt J.G. C. M., van Lenthe J. H. State of the Art in Counterpoise Theory. *Chem. Rev.* 1994; 94(7): 1873-1885. <https://doi.org/10.1021/cr00031a007>
18. Remko M., Fitz D., Broer R., Rode B. M.. Effect of metal Ions (Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) and water coordination on the structure of L-phenylalanine, L-tyrosine, L-tryptophan and their zwitterionic forms. *J. Mol. Model.* 2011; 17(12): 3117-3128. <https://doi.org/10.1007/s00894-011-1000-0>
19. Van Niekerk J.N., Schoening F.R.L. The crystal structures of nickel acetate, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and cobalt acetate, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*. 1953; 6: 609-612. <https://doi.org/10.1107/S0365110X5300171X>
20. Downie T. C., Harrison W., Raper E. S., Hepworth M. A. A three-dimensional study of the crystal structure of nickel acetate tetrahydrate. *Acta Cryst. B*. 1971; 27(3): 706-712. <https://doi.org/10.1107/S0567740871002802>
21. Treushnikov E.N., Kuskov V.I., Aslanov L.A., Soboleva L.V. Izuchenie raspredeleniya elektronnoi plotnosti v tetragidrate acetata nikelya $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ po rentgenovskim dannym. *Kristallografiya*. 1980; 25(2): 287-293.
22. Trofimova N. N., Titova O. I., Karpuk E. A., Ivanov V. A., Slovokhotov Yu. L., Zubavichus Ya. V., Pomogailo A. D. Local coordination of Co^{2+} and Ni^{2+} cations in polyacrylate matrices. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2013; 77(9): 1127-1130.
23. Dudev M., Wang J, Dudev T., Lim C. Factors governing the metal coordination number in metal complexes from Cambridge structural database analyses. *J. Phys. Chem.*



- B. 2006; 110(4): 1889-1895.
<https://doi.org/10.1021/jp054975n>
24. Pavlov M., Siegbahn P. E. M., Sandström M. Hydration of beryllium, magnesium, calcium, and zinc ions using density functional theory. *J. Phys. Chem. A.* 1998; 102(1): 219-228.
<https://doi.org/10.1021/jp972072r>
25. Peschke M., Blades A.T., Kebarle P. Binding energies for doubly-charged ions $M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}$ and Zn^{2+} with the ligands $L = H_2O$, acetone and *N*-methylacetamide in complexes ML_n^{2+} for $n=1$ to 7 from gas phase equilibria determinations and theoretical calculations. *J. Am. Chem. Soc.* 2000; 122(42):10440-10449.
<https://doi.org/10.1021/ja002021z>
26. Megyes T., Grosz T., Radnai T., Bako I., Palinkas G. Solvation of calcium ion in polar solvents: an X-ray diffraction and ab initio study. *J. Phys. Chem. A.* 2004; 108(35): 7261-7271.
<https://doi.org/10.1021/jp048838m>
27. Carl D. R., Moision R.M., Armentrout P.B. Binding energies for the inner hydration shells of Ca^{2+} : An experimental and theoretical investigation of $Ca^{2+}(H_2O)_x$ complexes ($x = 5-9$). *Int. J. Mass Spectrom.* 2007; 265(2-3): 308-325.
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.03.008>
28. Lei X. L., Pan B. C. Structures, stability, vibration entropy and IR spectra of hydrated calcium ion clusters $[Ca(H_2O)_n]^{2+}$ ($n = 1-20, 27$): A systematic investigation by density functional theory. *J. Phys. Chem. A.* 2010; 114(28): 7595-7603.
<https://doi.org/10.1021/jp102588m>
29. Ivanov V.A., Karpyuk E. A., Gavlina O. T., Kargov S. I. Superheated solutions in dual-temperature ion exchange separations. *React. Func. Polym.* 2018; 122(1): 107-115.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.11.009>

Информация об авторах / Information about the authors

С.И. Каргов – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В.А. Иванов – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Е.А. Карпюк – к.х.н., доцент, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

О.Т. Гавлина – к.х.н., старший научный сотрудник, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

S.I. Kargov – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, skargov@yandex.ru

V.I. Ivanov – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, ivanov@phys.chem.msu.ru

E.A. Karpyuk – Doctor of Chemistry, Docent. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, 89261204843, kat_il@mail.ru

O.T. Gavlina – Doctor of Chemistry, Senior Scientist. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, ogavlina@mail.ru

Статья поступила в редакцию 17.06.2024; одобрена после рецензирования 26.08.2024; принята к публикации 04.09.2024.

The article was submitted 17.06.2024; approved after reviewing 26.08.2024; accepted for publication 04.09.2024.