

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 541.183.12

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-692-701>

Поступило в редакцию 21.07.2021

Received 21.07.2021

Академик В. С. Солдатов, Т. В. Безьязычная, Е. Г. Косандрович*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь***ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ МАГНИЯ И РУБИДИЯ
В СУЛЬФОКАТИОНИТЕ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА**

Аннотация. На основании данных *ab initio* расчета структуры кластеров $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ и $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$, моделирующих структуру набухших сульфостирольных ионитов в соответствующих ионных формах и кластерах воды сравнимого размера, рассчитаны числа молекул воды, непосредственно связанных с катионами и их координационные числа, включающие атомы кислорода сульфогрупп, связанных с катионом. Показано, что первый молекулярный слой вокруг иона магния формируется из молекул воды, имеющих наибольшую энергию связи с кластером, а вокруг иона рубидия – из молекул ближайшего окружения с наименьшими энергиями связи. Это объясняется тем, что перенос молекул воды из ее объема в гидрат магния энергетически выгоден, а в гидрат рубидия – не выгоден. Поэтому ион магния строит свой гидрат преимущественно из молекул воды с наибольшей энергией связи, чтобы получить наибольший энергетический выигрыш, а ион рубидия – из молекул с наименьшей энергией, что обеспечивает наименьший энергетический проигрыш.

Ключевые слова: сульфостирольные иониты, гидратация, ионы магния и рубидия, квантово-химические расчеты структуры, координационные числа

Для цитирования. Солдатов, В. С. Визуализация гидратации ионов магния и рубидия в сульфокатионите с помощью квантово-химического расчета / В. С. Солдатов, Т. В. Безьязычная, Е. Г. Косандрович // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 692–701. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-692-701>

Academician Vladimir S. Soldatov, Tatiana V. Bezyazychnaya, Evgenii G. Kosandrovich*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***VISUALIZATION OF MAGNESIUM AND RUBIDIUM ION HYDRATION
IN SULFOCATIONITE USING QUANTUM CHEMICAL CALCULATION**

Abstract. Based on the data of *ab initio* calculation of the structure of $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ and $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$ clusters, which simulate the structure of swollen sulfostyrene ion exchangers in the corresponding ionic forms and a water cluster of comparable size, the numbers of water molecules directly bound to cations and their coordination numbers, including the oxygen atoms of the sulfonic groups linked to the cation, were calculated. It is shown that the first molecular layer around the magnesium ion is formed from water molecules with the highest binding energy with the cluster, and around the rubidium ion – from the molecules of the nearest environment with the lowest binding energies. This is explained by the fact that the transfer of water molecules from its volume to magnesium hydrate is energetically favorable, but not to rubidium hydrate. Therefore, the magnesium ion builds its hydrate mainly from water molecules with the highest binding energy in order to obtain the greatest energy gain, and the rubidium ion – from molecules with the lowest energy, which provides the smallest energy loss.

Keywords: sulfostyrene ion exchangers, hydration, magnesium and rubidium ions, quantum chemical calculations

For citation. Soldatov V. S., Bezyazychnaya T. V., Kosandrovich E. G. Visualization of magnesium and rubidium ion hydration in sulfocationite using quantum chemical calculation. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 692–701 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-692-701>

Введение. Гидратация ионов в ионитах – концентрированных полиэлектролитных гелях – изучена мало и весьма поверхностно. При этом их гидратация в водных растворах и надмолекулярная структура воды описаны в необозримо большом количестве научных статей, монографий и учебников, а исследования в этом направлении продолжают развиваться с использованием самых современных экспериментальных и теоретических методов. Иониты часто рассматриваются как растворы электролитов, имеющих сходное строение с их мономерным звеном, однако

это слишком грубое приближение, которое несовместимо с их полимерной природой. Тем не менее, процессы гидратации в этих системах имеют много общего, в особенности в том, что касается контактных взаимодействий молекул воды с ионами. Поэтому методы описания состояния ионов и молекул воды в этих системах могут быть адаптированы к особенностям каждой из них.

Долгое время гидратация описывалась в монографической и учебной литературе как образование частиц гидратов присоединением молекул воды к иону [1] и характеризовалась их размером, объемом и числом гидратации (количеством молекул воды, перманентно присоединенных к иону). Практика показала, что расчет этих чисел из экспериментальных данных по исследованию различных физических свойств растворов давал не совпадающие результаты, различающиеся в некоторых случаях более чем на порядок. Однако инерция мышления пользователей этой идеи, которым необходимы количественные критерии гидратации для решения собственных задач в области химии и биологии, такова, что «числа гидратации» до сих пор активно используются. В значительной степени это связано с тем, что количественные критерии современных моделей взаимодействия молекул воды с ионами и изменения структур воды под их влиянием, трудно совместимы с принятыми способами интерпретации закономерности явлений в химических и биологических системах.

В соответствии с современными представлениями, базирующимися на пионерских работах Бернала и Фаулера [1] и О. Я. Самойлова [2], взаимодействие ионов с водой не сводится к образованию гидратов в классическом понимании этого термина. Оно приводит к сложному изменению состояния и движения молекул воды, зависящему от их расстояния от иона и его типа, и не может быть охарактеризована единственным числом. При взаимодействии воды с сильно гидратирующимися небольшими ионами (структурообразующими, положительно гидратирующимися) присоединение молекул воды к иону с образованием неустойчивых соединений не вызывает сомнений. В случае слабо гидратирующихся ионов (структуроразрушающие, отрицательно гидратирующиеся) вопрос образования прямых связей с молекулами воды в набухшем ионите с образованием гидратов, по мнению авторов, остается открытым.

Цель настоящей работы – выяснить этот вопрос с помощью *ab initio* расчета структуры молекулярных моделей магниевой и рубидиевой ионных форм сульфостирольного ионита. Эти ионные формы выбраны в связи с тем, что Mg^{2+} и Rb^{+} резко различаются по интенсивности и типу гидратации. Ион Mg^{2+} сильно гидратируется, он структурирует воду вокруг себя. Rb^{+} гидратируется отрицательно, он разрушает и разрыхляет структуру воды в своей окрестности.

Компромиссом между концепциями «чисел гидратации» и современным подходом к описанию гидратации как совокупности всех явлений, происходящих в водной системе при внесении в нее ионов, является предложенный нами способ описания гидратационной системы как смеси диссоциирующих преобладающих гидратов и не входящей в гидраты воды [3]. Основанием для такого допущения явился ступенчатый характер распределения молекул воды по энергиям в кластерах, моделирующих иониты. Это означает, что молекулы воды образуют группы с приблизительно одинаковой энергией, которые и были определены как гидраты ионных пар, состоящих из подвижных и фиксированных ионов с усредненной энергией связи молекул воды с кластером. Количество групп и молекул воды в каждой из них были использованы в модели «Преобладающих гидратов» в качестве независимо определяемых параметров при расчете изотерм сорбции воды ионитами. Совпадение экспериментальных и расчетных изотерм считалось признаком адекватности модели. По сути дела, наша работа является попыткой в количественном виде выразить идею Менделеева о гидратах как нестойких соединениях растворенного вещества с водой. Эта мысль недвусмысленно высказана им в классической книге «Основы химии» в 1869–1871 гг. [4, с. 40]: «... между теми химическими явлениями, которые выражаются в образовании растворов и совершаются при происхождении прочнейших гидратов существуют постепенные переходы и нет резкой грани. ... Все это просто выражается словами, что вода входит в состав этого гидрата. Исследование же состава сложных веществ, т. е. выражение их превращений, представляет одну из очевидных задач химии...».

Экспериментальная часть. Моделируемые кластеры содержат фрагмент полимерной цепи сульфостирольного ионита с двумя сульфогруппами RSO_3^- , одним ионом Mg^{2+} или двумя ионами Rb^+ и 18 молекулами воды соответственно, что идентично реальному иониту в этих ионных формах. Для расчета исследуемых моделей использовался неэмпирический (*ab initio*) метод в приближении Хартри–Фока и МО ЛКАО. Для кластеров с магнием применен расщепленный валентный базисный набор 6-31G Попла с включением поляризационных d-функций. Этим же методом рассчитывался кластер с 18 молекулами воды. Для систем с Rb расчеты проводились с применением базисного набора MINI Huzinaga с включением внешних поляризационных d-функций на атомах серы, из-за отсутствия базисов Попла для рубидия. Этим же методом рас-

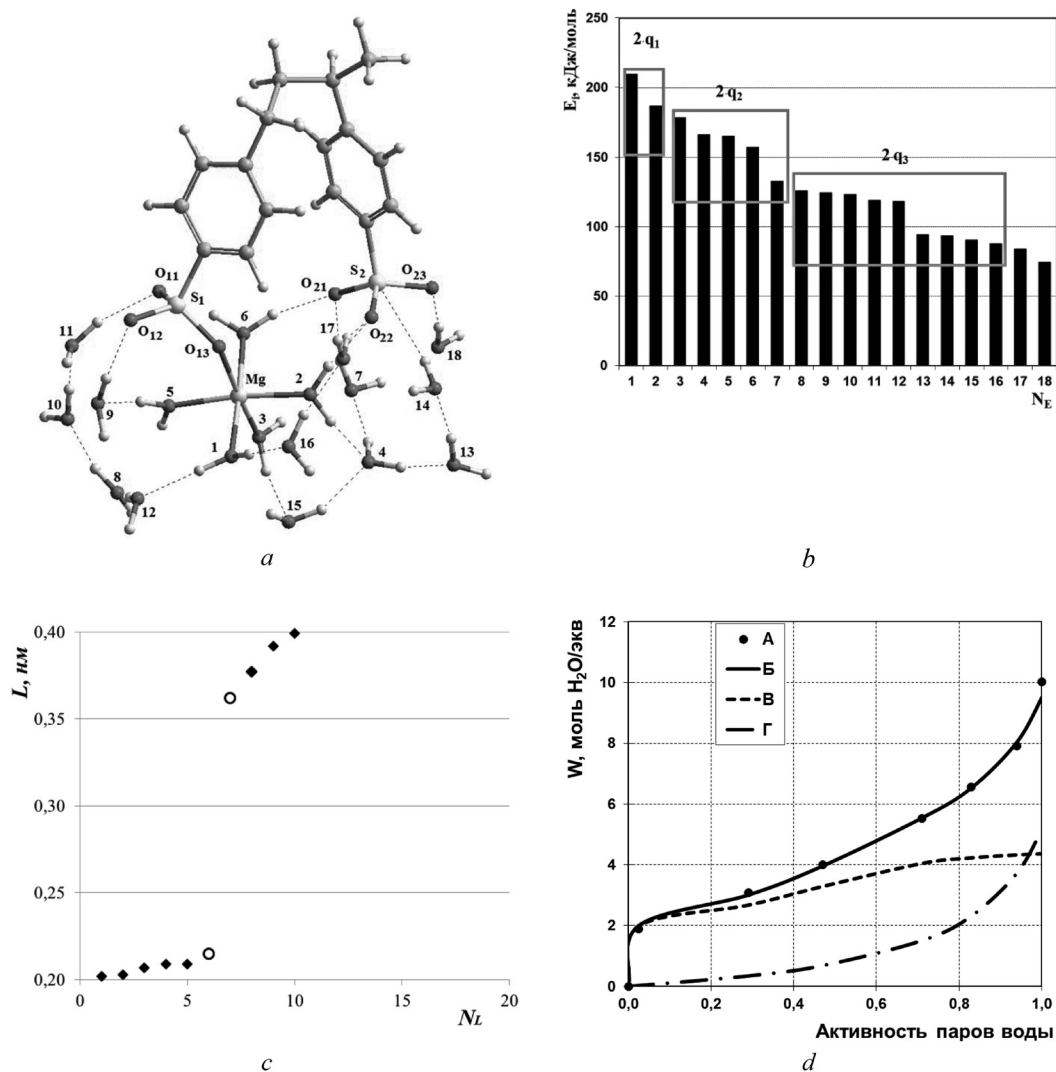


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные данные, характеризующие гидратацию Mg^{2+} ионной формы сульфостирольного ионита: *a* – молекулярная модель оводненного ионита с двумя функциональными группами; *b* – ряд распределения молекул воды в оводненной структуре ионита по энергиям $E_i - N_E$; *c* – ряд распределения молекул воды в оводненной структуре ионита по расстояниям $L_j - N_L$; *d* – изотерма сорбции паров воды (А – экспериментальные данные; Б – расчетная изопиестическая кривая; В – расчетное количество гидратной воды; Г – расчетное количество свободной воды); \blacklozenge – атом кислорода молекулы воды; \circ – атом кислорода сульфогруппы

Fig. 1. Experimental and calculated data characterizing the hydration of the Mg^{2+} ionic form of sulfostyrene ion exchanger: *a* – molecular model of watered ion exchanger with two functional groups; *b* – the series of distribution of water molecules in the watered structure of the ion exchanger by energies $E_i - N_E$; *c* – series of distribution of water molecules in the watered structure of the ion exchanger by distances $L_j - N_L$; *d* – isotherm of water vapor sorption (A – experimental data; Б – calculated isopiestic curve; В – calculated amount of hydrated water; Г – calculated amount of free water); \blacklozenge is the oxygen atom of the water molecule; \circ is the oxygen atom of the sulfonic group

считывался кластер с 16 молекулами воды. В процессе градиентной оптимизации геометрических характеристик достигался минимум полной энергии системы.

В качестве количественных критериев состояния ионов и молекул воды мы использовали координаты и энергии связи молекулы воды в кластере; координаты атомов, образующих водородные связи; расстояния от каждого подвижного иона до ближайшего атома кислорода молекулы воды или функциональной группы ионита и порядки межмолекулярных и ион-молекулярных связей (Bo).

Энергия связи молекулы воды i с кластером (E_i) рассчитывается как разница полной энергии кластера с оптимизированной структурой и этого же кластера после изъятия из него молекулы i с образованием полости. Этот расчет проводится для всех молекул воды в кластере. Энергии E_i сортировались в убывающем порядке с присвоением номера $N_i = 1$ молекуле с наибольшей E_i . Таким образом получали ряд распределения молекул воды по энергиям $E_i - N_i$ (рис. 1, b , 2, b).

Число ближайших соседних с катионом атомов кислорода молекул воды и сульфогруппы определялось из диаграмм рядов $L_j - N_j$, где L_j – расстояние от катиона до каждого атома кислорода в кластере (рис. 1, c , 2, c). Величины L_j получены прямым измерением на трехмерном изображении кластеров (рис. 1, a , 2, a). Полученные величины отсортированы в порядке возрастания, номер $N_j = 1$ присвоен наименьшему значению L_j .

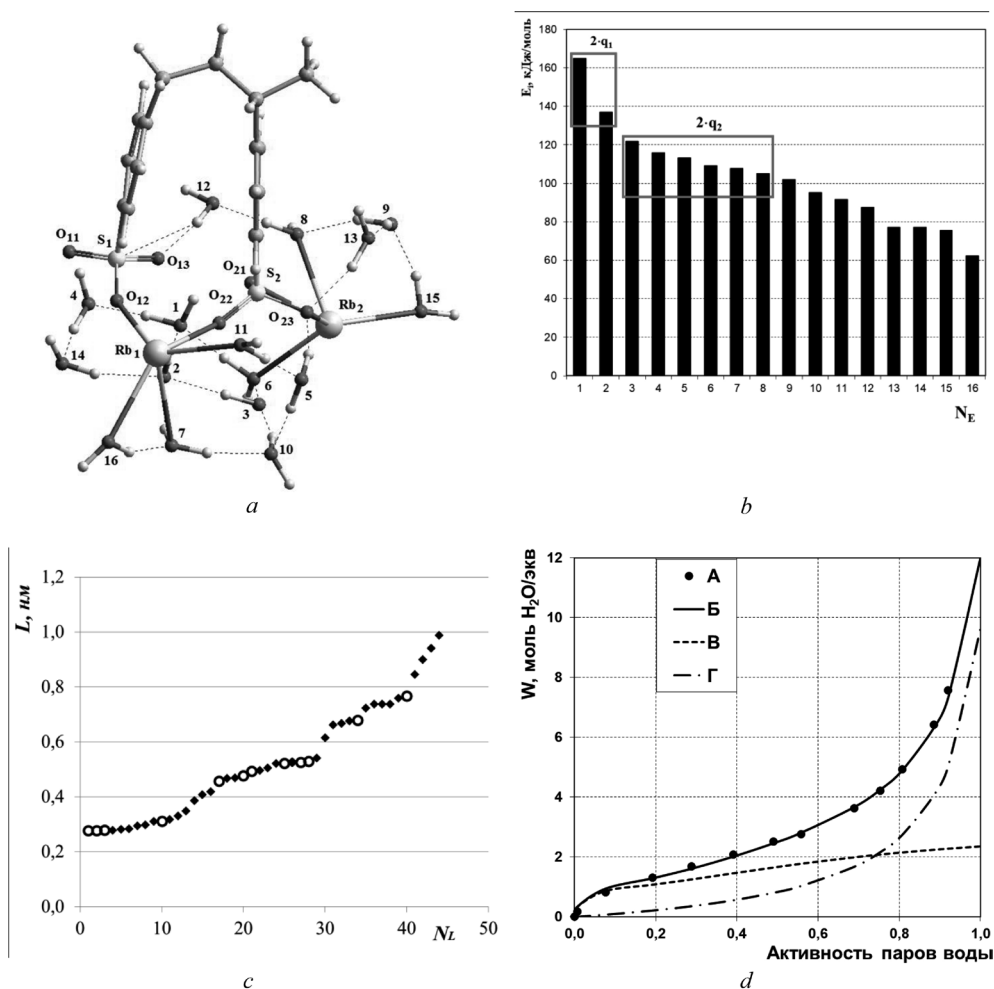


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные данные, характеризующие гидратацию Rb^+ ионной формы сульфостирольного ионита: подписи см. рис. 1

Fig. 2. Experimental and calculated data characterizing the hydration of the Rb^+ ionic form of sulfostyrene ion exchanger: figure captions see fig. 1

Для расчета теоретических изотерм сорбции воды ионами – $W = f(a_w)$ (где W – величина сорбции воды (моль H_2O /экв), а a_w – активность паров воды (отн. ед.)) использовалась модель «Преобладающих гидратов». Для этого необходимо знание следующих параметров: количество преобладающих гидратов i_j ; количество молекул воды в каждом гидрате q_i и энергию Гиббса образования каждого гидрата ΔG_{Hi}^{ow} из молекул жидкой воды. Первые два параметра находились как число ступеней на диаграмме E_i-N_i и количества молекул воды в каждой группе с соблюдением правила отбора этих параметров: их значения должны быть минимальными и достаточными для заданной точности совпадения расчетной кривой с экспериментальными данными. Третий параметр находится простым подбором. Экспериментальные данные по сорбции паров воды Mg и Rb формами сульфостирольных ионитов взяты из [5; 6]. Метод расчетов структурных и энергетических параметров наших систем в деталях описан в [3].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, *a*, 2, *a* представлены двухмерные проекции кластеров с номерами молекул воды, отсортированными по энергиям связи, межатомным и водородным связям. Используя таблицу и эти рисунки можно наглядно определить, где находится любая молекула воды или катион и между какими атомами имеются межатомные или водородные связи.

Взаимосвязь между N_E и N_L для кластера $(RSO_3Rb)_2(H_2O)_{16}$

Relationship between N_E and N_L for the cluster $(RSO_3Rb)_2(H_2O)_{16}$

N_E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
N_L	16	14	11	32	15	7	9	8	12	24	4	19

Ряды E_i-N_i и L_j-N_j по отдельности и при их сравнении позволяют получить информацию об энергетическом и пространственном распределении молекул воды в кластерах. Основное внимание будет обращено на состояние молекул в первом молекулярном слое вокруг катиона, так как оно оказывает наибольшее влияние на общие свойства системы.

Из рис. 1, *b*, 2, *b* видно, что в кластерах $(RSO_3)_2Mg(H_2O)_{18}$ и $(RSO_3Rb)_2(H_2O)_{16}$ присутствуют группы молекул с приблизительно одинаковой энергией связи, разделенные видимыми ступеньками. В обоих случаях расстояния $O \cdots Me^{z+}$ ложатся на одну и ту же кривую L_j-N_j независимо от того, принадлежит ли атом кислорода молекуле воды или сульфогруппе. Это свидетельствует о конкурентном характере замещения этими атомами доступных мест в координационном слое катиона.

В кластере $(RSO_3)_2Mg(H_2O)_{18}$ в первую группу входят 2, во вторую – 4 атома кислорода. Рис. 1, *a*, на котором приведены все идентифицируемые программой водородные связи и номера молекул воды в ряду E_i-N_i , показывает, что ближайшее окружение Mg^{2+} состоит из 5 атомов кислорода воды с наибольшими энергиями связи и одного атома кислорода сульфогруппы. Координационное число этого иона равно их сумме – 6. Рис. 1, *c* показывает, что имеется резкий скачок на диаграмме L_j-N_j между $N_j = 6$ и 7. Таким образом, можно заключить, что Mg^{2+} в набухшем сульфоините образует прочный гидрат с 5 молекулами воды, фиксированный на сульфогруппе. Это самый простой случай, когда ближайшее окружение сильно гидратированного иона заполнено молекулами воды с самой высокой энергией связи с системой. Все атомы кислорода, включая принадлежащий сульфогруппе, находятся практически на одинаковом расстоянии от центра иона магния, которое меньше суммы радиусов ионов магния и кислорода. Порядок этих связей равен 0,157, что свидетельствует о значительной степени их ковалентности. Следует отметить, что число связей Mg^{2+} с сульфогруппой может зависеть от количества молекул воды в кластере, т. е. от сетчатости ионита. Аналогичные данные были получены в [7] для гидратации Li^+ формы этого ионита.

Особенностью рядов E_i-N_i и L_j-N_j для кластеров $(RSO_3Rb)_2(H_2O)_{16}$ являются менее четкие переходы между ступенями на диаграммах (рис. 2, *b* и 2, *c*), чем на диаграммах для Mg (рис. 1, *b* и 1, *c*). При расчете изотермы сорбции воды Rb формой ионита было принято, что, в соответствии с рис. 2, *b*, в его кластере присутствует два преимущественных гидрата с числом молекул воды $q_1 = 1$ и $q_2 = 3$ на ион Rb^+ . Этого было достаточно, чтобы получить совпадение с экспериментальными данными [3]. Два иона рубидия образуют 4 прямые электростатические связи

с атомами кислорода сульфогрупп, которые занимают координационные места, конкурируя с молекулами воды.

Однозначно охарактеризовать координацию молекул воды ионом Rb^+ постоянным числом, по-видимому, в принципе невозможно, так как граница между первым и вторым молекулярными слоями вокруг этого иона диффузна и содержит в переходном состоянии 6 молекул воды. Эти молекулы с конечными вероятностями могут находиться и в первом и во втором молекулярных слоях.

В [8; 9] по определению координационных чисел в гидратах натрия и калия в водных растворах различными квантово-химическими методами было показано, что расхождения в их значениях связаны не только с особенностями применяемых методов, но и с неопределенностью отнесения этих молекул к первому или второму слою. В [7] предлагалось характеризовать первый молекулярный слой минимальным и полным координационным числом: первое относится к ближайшим атомам кислорода, находящимся практически на одинаковом расстоянии от катиона; второе – к атомам кислорода всех молекул воды со значимыми вероятностями нахождения в первом слое и соответствующее его заполнению координируемыми атомами. Такое координационное число включает молекулы в переходном состоянии с различными расстояниями от катиона. Применительно к Rb -кластеру эти числа равны соответственно 3 и 6 атомов кислорода на катион. Отметим, что эта разница не связана с какими-либо неточностями или недостатками метода – она отражает реальное состояние катиона и молекул воды в системе. 12 молекул воды (на два катиона), выбранных по признаку наибольшей энергии связи с системой N_E , имеют номера N_L , не включающие большинство близко расположенных от катиона молекул воды (таблица).

Только одна молекула воды из шестерки молекул воды с наибольшей энергией ($N_E = 1-6$) связана одновременно и с водой и с ионом рубидия, остальные связаны водородными связями преимущественно с 3–4 другими молекулами воды или сульфогруппой и находятся на больших расстояниях от катионов. Расчет изотерм сорбции с помощью модели «Преобладающих гидратов» показал, что основной вклад в свободную энергию гидратации дают три молекулы воды на катион, ни одна из которых не входит в шестерку молекул с наибольшей энергией связи.

В целом в координационной сфере одного иона Rb^+ размещается в среднем (округлено до ближайшего целого) 8 атомов кислорода, 2 из которых принадлежат сульфогруппе и 6 – молекулам воды, из которых 3 непосредственно связаны с катионом ($N_E = 7, 11, 16$ и 6, 8, 15 для первого и второго иона рубидия соответственно).

Ионы рубидия образуют прямые электростатические связи с кислородом сульфогрупп и в то же время имеют по три связи с молекулами воды, по две из которых входят в координационную сферу катиона. Порядок этих связей $Vo < 0,05$. Их наличие подтверждается тем, что атом кислорода молекулы воды ориентируется к катиону и она не образует водородных связей с другими молекулами воды в координационной сфере. Потеря энергии за счет разрыва водородных связей при переходе молекулы воды из объема в гидрат компенсируется, с некоторым избытком, образованием электростатической связи с катионом. Остальные три молекулы воды на катион, присутствующие в координационном слое, не ориентированы атомом кислорода к катиону и не образуют с ним прямых связей.

В число молекул воды, находящихся в координационном слое, не попали молекулы с самыми высокими энергиями связи под номерами $N_E = 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10$. Расчет изотерм сорбции с помощью модели «Преобладающих гидратов» показал, что основной вклад в свободную энергию гидратации дают три первые в этом ряду молекулы воды на катион.

В настоящее время накоплено достаточно много знаний о взаимодействии ионов с водой для того, чтобы утверждать, что оно не сводится к образованию гидратов – диссоциирующих частиц с определенной стехиометрией, находящихся в равновесии с несвязанной водой. Очевидно также, что воздействие ионов на структуру воды распространяется на любые конечные расстояния. Обнаружение эффектов такого воздействия – это только вопрос чувствительности метода. Поэтому имеет смысл применять понятие «гидрат» только к частицам, в которых молекулы воды контактируют непосредственно с ионами, образуя химическую связь. Такое определение этого понятия не претендует на охват всех явлений, происходящих при взаимодействии иона с водой,

но оно конкретно и доступно для независимого определения и, кроме того, позволяет установить различие между гидратной водой и водой, не входящей в гидрат. Это не тождественно разделению молекул воды на связанные и свободные. В ионитах, находящих практическое применение, количество молекул воды, приходящееся на одну функциональную группу, обычно не превышает 10. Они все подвержены ориентирующему действию ионов, которое может трактоваться как образование второго, третьего и последующих гидратационных слоев с прогрессивно уменьшающимся отличием структуры от структуры, не подверженной влиянию ионов. Молекулы воды, находящиеся не слишком далеко за пределами первого молекулярного слоя, неоднородны и могут различаться по степени ориентации в силовом поле иона и взаимному расположению [10]. В рамках настоящей работы этот вопрос не изучался, а кластеры, выбранные для расчетов, слишком малы для его наблюдения. Известный эффект увеличения подвижности молекул воды вблизи отрицательно гидратированных ионов и разрыхления ее структуры не противоречит возможности образования физических гидратов. Хорошо известны многочисленные работы по расчету чисел гидратации ионов из термодинамических и физико-химических свойств растворов [11, с. 245; 12], которые дают положительные числа гидратации для отрицательно гидратированных ионов. Эти методы, в принципе, не содержат информации о локализации молекул, которые считаются связанными в гидраты. Спектральные методы дают резко отличающиеся от них числа гидратации [13; 14]. Квантово-химические расчеты, выполненные в разных базисах и разными методами, также дают различающиеся результаты, но они относятся к координационным числам, которые часто отождествляются с числами гидратации. Имеется несколько причин для несовпадения количественных критериев оценки взаимодействия ионов с водой. При расчете чисел гидратации из термодинамических и физико-химических свойств растворов предполагается, что отличие свойств раствора от свойств воды вызваны исключительно присоединением молекул воды к ионам. Эти методы дают независимые от времени наблюдения (усредненные по времени) величины. По определению все присутствующие в гидрате молекулы одинаковы по локализации у иона и связаны с ним с одинаковой энергией. Другие возможности, на которых акцентирует внимание концепция отрицательной гидратации или гидрофобного эффекта не принимаются во внимание. Данные наших расчетов относятся к мгновенному структурному и энергетическому состоянию системы и в явном виде показывают флуктуации энергии и расстояния между атомами. Поэтому они могут отличаться от параметров состояния молекул, не зависящих от времени или усредненных по времени или относящихся к определенному временному интервалу (это относится к различным спектральным методам).

Полученные в настоящем сообщении данные показывают, что в кластере $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ происходит образование прочного гидрата $\text{RSO}_3^-\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$. Существенно по другому происходит гидратация иона рубидия в кластере $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$. Несмотря на то что этот ион гидратирован отрицательно, полученные данные показывают, что он образует гидрат $\text{RSO}_3^-\text{Rb}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, включающий три прямые электростатические связи с молекулами воды без признаков ковалентности ($B_o < 0,05$) и две связи с атомами кислорода сульфогрупп. Из-за большого ионного радиуса Rb^+ эти связи намного слабее, чем для Mg^{2+} . Расстояния до молекул в первом молекулярном слое Rb^+ превышают сумму ионных радиусов ионов рубидия и кислорода: сумма радиусов иона рубидия и кислорода составляет 2,69 Å, тогда как расстояния $\text{O}^{\delta 2}\cdots\text{Rb}^+$ даже первых шести молекул воды в координационном слое варьируют в пределах 2,77–3,19 Å. Большинство молекул воды с высокой энергией связи сконцентрированы вдали от ионов рубидия и образуют в среднем 3 водородные связи с другими молекулами воды, что энергетически более выгодно, чем образование слабой электростатической связи с катионом.

Данные, представленные на рис. 3, показывают, что энергия связи молекул воды в координационном слое кластера $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ выше, чем в водном кластере $(\text{H}_2\text{O})_{18}$, а в кластере $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$ – ниже, чем в $(\text{H}_2\text{O})_{16}$. Это означает, что перенос молекул воды из воды в гидрат магния энергетически выгоден, а в гидрат рубидия – не выгоден. Поэтому имеется тенденция к тому, чтобы молекулы воды в гидрате магния имели наибольшую энергию связи с системой, а в гидрате рубидия – наименьшую. Ион магния строит свой гидрат преимущественно из молекул воды с наибольшей энергией связи, чтобы получить наибольший энергетический выигрыш,

а ион рубидия – из молекул с наименьшей энергией, что обеспечивает наименьший энергетический проигрыш. Однако распределение молекул воды в ионитных кластерах может осложняться другими процессами, в первую очередь образованием химических связей подвижных ионов с фиксированными ионами, что может привести к хаотизации корреляций между энергией связи молекул воды и их расстояния от гидратируемого иона. Такие примеры описаны в литературе и для гидратации ионов в водных растворах. В [10; 15] прямо утверждается, что координационное число и сила связывания иона с молекулами воды не находятся в соответствии.

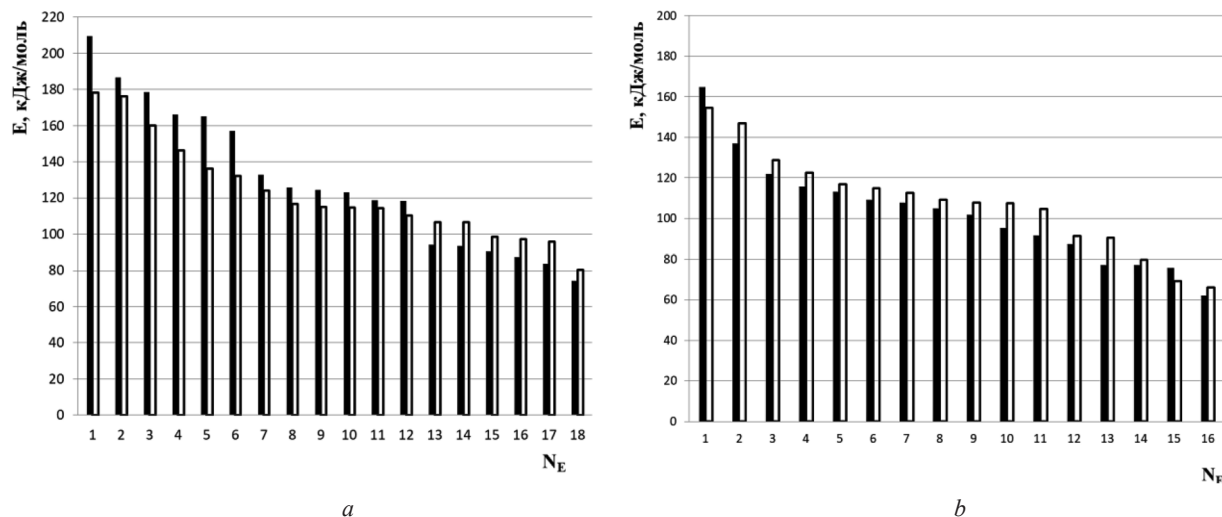


Рис. 3. Распределение молекул воды по энергиям: *a* – кластеры $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (черные столбцы) и $(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (белые столбцы); *b* – кластеры $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (черные столбцы) и $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (белые столбцы)

Fig. 3. Energy distribution of water molecules: *a* – clusters $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (black columns) and $(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (white columns); *b* – clusters $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (black columns) and $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (white columns)

Ряды распределения молекул воды по энергиям и расстояниям позволили определить параметры модели «Преобладающих гидратов»: количество преобладающих гидратов i_i ; количество молекул воды в каждом гидрате q_i и энергию Гиббса образования каждого гидрата ΔG_{Hi}^{ow} , позволяющие с экспериментальной точностью рассчитать изотермы сорбции воды ионитом в Mg^{2+} и Rb^+ формах, представленные на рис. 1, *d* и 2, *d*. В случае образования прочного гидрата положительно гидратированным Mg^{2+} из квантово-химического расчета получаются однозначные значения параметров: $i_i = 3$; $q_i = 1, 2,5$ и $4,5$ молекул H_2O /сульфогруппу; $\Delta G_{Hi}^{ow} = 48,0, 25,0$ и $14,6$ кДж/моль соответственно. Для оценки параметров модели отрицательно гидратированного Rb^+ из 12 молекул воды в первом молекулярном слое выбиралось наименьшее количество молекул воды с наименьшими энергиями связи, достаточное для совпадения расчетной кривой с экспериментальными данными: $i_i = 2$; $q_i = 1$ и 3 молекул H_2O /сульфогруппу; $\Delta G_{Hi}^{ow} = 14,0$ и $5,3$ кДж/моль соответственно. Полученные расчетные кривые (рис. 1, *d* и 2, *d*) свидетельствуют, что в обоих случаях этот метод пригоден для точного описания экспериментальных данных по сорбции воды ионитами.

Заключение. На основании данных *ab initio* расчета структуры кластеров $(\text{RSO}_3)_2\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ и $(\text{RSO}_3\text{Rb})_2(\text{H}_2\text{O})_{16}$, моделирующих структуру набухших сульфостирольных ионитов в соответствующих ионных формах, и кластера воды сравнимого размера, рассчитаны числа молекул воды, непосредственно связанных с катионами, и их координационные числа, включающие атомы кислорода сульфогрупп, связанных с катионом. Показано, что первый молекулярный слой вокруг иона магния формируется из молекул воды, имеющих наибольшую энергию связи с кластером, а вокруг иона рубидия – из молекул ближайшего окружения с наименьшими энергиями связи. Это объясняется тем, что перенос молекул воды из ее объема в гидрат магния энергетически выгоден, а в гидрат рубидия – не выгоден. Поэтому ион магния строит свой гидрат преимущественно из молекул воды с наибольшей энергией связи, чтобы получить наибольший энергетический выигрыш, а ион рубидия – из молекул с наименьшей энергией, что обеспечивает наименьший энергетический проигрыш.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Краткая химическая энциклопедия. – М., 1961. – Т. 1А. – 631 с.
2. Самойлов, О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О. Я. Самойлов. – М., 1957. – 182 с.
3. Soldatov, V. S. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. IV. The state of ions and water molecules in alkali forms of sulfostyrene resins / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich, T. V. Bezyazychnaya // *React. and Funct. Polym.* – 2018. – Vol. 131. – P. 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.010>
4. Менделеев, Д. И. Основы химии / Д. И. Менделеев. – СПб., 1906. – 8-е изд. – 560 с.
5. Studies on ion-exchange resins. V. Water vapor sorption / H. P. Gregor [et al.] // *J. Colloid. Sci.* – 1952. – Vol. 7, N 5. – P. 511–534. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(52\)90034-2](https://doi.org/10.1016/0095-8522(52)90034-2)
6. Киргинцев, А. Н. Изотермы сорбции паров воды ионитом КУ-2 в различных ионных формах / А. Н. Киргинцев, А. В. Лукьянов, А. И. Вулик // *Иониты и ионный обмен.* – М., 1966. – С. 34–39.
7. Солдатов, В. С. Состояние ионов лития в сульфостирольном катионите по данным *ab initio* квантово-химических расчетов / В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович, Т. В. Безъязычная // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2020. – Т. 64, № 4. – С. 421–425. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-4-421-425>
8. Rowley, C. N. The solvation structure of Na⁺ and K⁺ in liquid water determined from high-level *ab initio* molecular dynamic simulations / C. N. Rowley, B. Roux // *J. Chem. Theory Comput.* – 2012. – Vol. 8, N 10. – P. 3526–3535. <https://doi.org/10.1021/ct300091w>
9. Bankura, A. Hydration structure of salt solutions from *ab initio* molecular dynamics / A. Bankura, V. Carnevale, M. L. Klein // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 138, N 1. – P. 014501. <https://doi.org/10.1063/1.4772761>
10. Sripa, P. Characteristics of K⁺ and Rb⁺ as “structure breaking” ions in dilute aqueous solutions: Insights from ONIOM-XS MD simulations / P. Sripa, A. Tongraar, A. Kerdcharoen // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 479. – P. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.09.028>
11. Гордон, Дж. Е. Органическая химия растворов электролитов / Дж. Е. Гордон. – М., 1979. – 712 с.
12. Marcus, Y. Thermodynamics of solvation ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K / Y. Marcus // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87, N 18. – P. 2995–2999. <https://doi.org/10.1039/ft9918702995>
13. Ion effect on the dynamics of water hydrogen bonding network: A theoretical and computational spectroscopy point of view / Q. Zhang [et al.] // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2018. – Vol. 8, N 6. – P. 1–23. <https://doi.org/10.1002/wcms.1373>
14. Nature of the aqueous hydroxide ion probed by X-ray absorption spectroscopy / C. D. Cappa [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111, N 22. – P. 4776–4785. <https://doi.org/10.1021/jp070551c>
15. Zavitsas, A. A. Some opinions of an innocent bystander regarding the Hofmeister series / A. A. Zavitsas // *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* – 2016. – Vol. 23. – P. 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.06.012>

References

1. *Short chemical encyclopedia.* Moscow, 1961, vol. 1A. 631 p. (in Russian).
2. Samoilov O. Ya. *Structure of electrolyte water solution and hydration of ions.* Moscow, 1957. 182 p. (in Russian).
3. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G., Bezyazychnaya T. V. Hydration of ion exchangers: thermodynamics and quantum chemistry calculations. IV. The state of ions and water molecules in alkali forms of sulfostyrene resins. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, vol. 131, pp. 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.010>
4. Mendeleev D. I. *Fundamentals of chemistry.* Saint Petersburg, 1906, 8 ed. 560 p. (in Russian).
5. Gregor H. P., Sundheim B. R., Held K. M., Waxman M. H. Studies on ion-exchange resins. V. Water vapor sorption. *Journal of Colloid Science*, 1952, vol. 7, no. 5, pp. 511–534. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(52\)90034-2](https://doi.org/10.1016/0095-8522(52)90034-2)
6. Kirgintsev A. N., Luk'yanov A. V., Vulikh A. I. Isotermes of water vapor sorption by ion exchanger КУ-2 in different ionic forms. *Ionity i ionnyi obmen* [Ion exchangers and ion exchange]. Moscow, 1966, pp. 34–39 (in Russian).
7. Soldatov V. S., Kasandrovich E. G., Bezyazychnaya T. V. State of the lithium ions in the sulfostyrene cation exchanger according to *ab initio* quantum chemical calculations. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 4, pp. 421–425 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-4-421-425>
8. Rowley C. N., Roux B. The solvation structure of Na⁺ and K⁺ in liquid water determined from high-level *ab initio* molecular dynamic simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2012, vol. 8, no. 10, pp. 3526–3535. <https://doi.org/10.1021/ct300091w>
9. Bankura A., Carnevale V., Klein M. L. Hydration structure of salt solutions from *ab initio* molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 2013, vol. 138, no. 1, pp. 014501. <https://doi.org/10.1063/1.4772761>
10. Sripa P., Tongraar A., Kerdcharoen A. Characteristics of K⁺ and Rb⁺ as “structure breaking” ions in dilute aqueous solutions: Insights from ONIOM-XS MD Simulations. *Journal of Chemical Physics*, 2016, vol. 479, pp. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.09.028>
11. Gordon J. E. *The organic chemistry of electrolyte solutions.* New York, 1975. 554 p.
12. Marcus Y. Thermodynamics of solvation ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1991, vol. 87, no. 18, pp. 2995–2999. <https://doi.org/10.1039/ft9918702995>
13. Zhang Q., Pan Zh., Zhang Lu, Zhang R., Chen Zh., Jin T., Wu T., Chen X., Zhuang W. Ion effect on the dynamics of water hydrogen bonding network: A theoretical and computational spectroscopy point of view. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2018, vol. 8, no. 6, pp. 1–23. <https://doi.org/10.1002/wcms.1373>

14. Cappa C. D., Smith J. D., Messer B. M., Cohen R. C., Saykally R. J. Nature of the aqueous hydroxide ion probed by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 111, no. 22, pp. 4776–4785. <https://doi.org/10.1021/jp070551c>

15. Zavitsas A. A. Some opinions of an innocent bystander regarding the Hofmeister series. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2016, vol. 23, pp. 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.06.012>

Информация об авторах

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Косандрович Евгений Генрихович – д-р хим. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

Безъязычная Татьяна Владимировна – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by.

Information about the authors

Soldatov Vladimir S. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Chief researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Kosandrovich Evgenii G. – D. Sc. (Chemistry), Associate professor, Head of the Laboratory. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by.

Bezyazychnaya Tatiana V. – Ph. D. (Physical and Mathematics), Senior researcher. Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by.