

А. А. Бусыгина, Т. Н. Гришаева, А. Н. Маслий,
Ан. М. Кузнецов, Г. В. Коршин

МОЛЕКУЛЯРНО-КОНТИНУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРИТЕЛЯ В РАСЧЕТЕ ПОКАЗАТЕЛЯ КИСЛОТНОСТИ pK_a ИОНОВ $Pb(II)$ В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Ключевые слова: метод функционала плотности ω -B97X, молекулярно-континуальная модель, гидролиз ионов $Pb(II)$, показатель кислотности pK_a .

В рамках теории функционала плотности с использованием функционала ω -B97X и атомного базиса 6-311++G(d,p) установлена наиболее вероятная структура продукта гидролиза $Pb(II)$ и оценено значение pK_a ионов $Pb(II)$. Полученное значение находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Key words: ω -B97X density functional method, molecular-continuum model, $Pb(II)$ ion hydrolysis, pK_a value.

Within the density functional theory using the ω -B97X functional and the 6-311++G(d,p) atomic basis set, the most favorable structure of $Pb(II)$ hydrolysis products has been elucidated and the pK_a value of $Pb(II)$ ions has been estimated. The obtained result agrees well with available experimental data.

Введение

Как отмечалось в нашей предыдущей работе [1], предсказание с достаточной степенью точности термодинамических параметров гидратации ионов, их показателей кислотности pK_a , констант устойчивости, редокс-потенциалов на основе соответствующих термодинамических циклов имеет большое значение для многих областей химии и биохимии [2,3]. Для этих целей наиболее адекватные количественные результаты могут быть получены в рамках так называемой молекулярно-континуальной модели растворителя. В этой модели несколько молекул растворителя включаются вместе с растворенной частицей (молекулой или ионом) в расчетную квантово-химическую схему, а взаимодействие такой супермолекулы с дальнейшим диэлектрическим окружением в растворе учитывается в рамках модели диэлектрического континуума. Молекулярно-континуальная модель использовалась ранее в многочисленных публикациях, часть которых процитирована в работе [3], а также в ряде наших работ [1,4-14].

В работе [1] в рамках теории функционала плотности нами были воспроизведены с высокой степенью точности экспериментальные значения энтальпии и свободной энергии гидратации ионов $Pb(II)$. Использовались несколько комбинаций функционалов плотности, атомных базисных наборов и две методики построения диэлектрической полости (UFF и UA0) в модели поляризованного континуума PCM. Было показано, что наилучшее согласие с экспериментальными данными по структуре и термодинамике гидратации получается с использованием функционала ω -B97X, атомного базисного набора 6-311++G(d,p) для атомов O и H, электронно-остовных псевдопотенциалов aug-cc-pvdz-PP для атома Pb и модели PCM(UA0) для растворителя.

В продолжение наших исследований целью данной работы были квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности структурных и термодинамических параметров гидролиза ионов $Pb(II)$ и оценки показателя кислотности (гидро-

ролиза) pK_a ионов $Pb(II)$ с использованием вышеназванной комбинации метода и атомного базисного набора.

1. Методика исследования

Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета Gaussian 09 [16] в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала ω -B97X [17], включающего дальнедействующие поправки. Для атомов кислорода и водорода использовался валентно-расщепленный базис 6-311++G(d,p). Попла с поляризационными орбиталями и диффузными гауссовыми функциями на всех атомах, а для атома Pb – электронно-остовные псевдопотенциалы и соответствующий им атомный базис aug-cc-pvdz-PP [18-19].

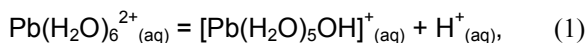
Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния полярного растворителя (водный раствор) в рамках модели поляризованного континуума PCM [20], в которой полость, содержащая растворенную частицу, строится из совокупности пересекающихся атомных сфер определенного радиуса. Для радиусов атомных сфер использовался набор, определенный по методике Simple United Atom Topological Model (UA0) [20].

Для подтверждения достижения истинного минимума в ходе оптимизации геометрии рассчитывались частоты нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот в колебательном спектре оптимизированной структуры означает, что полученная структура отвечает минимуму на полной поверхности потенциальной энергии. На основе полученного спектра частот нормальных колебаний проводился термодинамический анализ, необходимый для расчета полной энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса частиц (при температуре 298.15 K и давлении 1 атм).

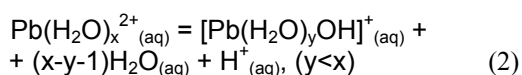
2. Результаты и обсуждение

Реакция первой стадии гидролиза ионов $Pb(II)$ сопровождается отщеплением протона H^+ от исходно-

го аквакомплекса с образованием аквагидроосокомплекса. Обычно этот процесс принято описывать уравнением



полагая, что исходный аквакомплекс $\text{Pb}(\text{II})$ является шестикоординированным, а во внутренней координационной сфере продукта гидролиза (аквагидроосокомплекса) остается пять молекул воды. Следует отметить, что это не совсем строго, поскольку до сих пор существуют разные точки зрения относительно состава аквакомплекса $\text{Pb}(\text{II})$ (см. нашу работу [1] и сноски в ней), а достоверной информации о составе аквагидроосокомплекса $\text{Pb}(\text{II})$ в литературе не имеется. Поэтому, с нашей точки зрения, будет более корректным записать уравнение (1) в общем виде, как:



В нашей работе [1] были проведены квантово-химические расчеты структур $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}_{(\text{aq})}$ для координационного числа x от 6 до 9. Эти структуры показаны на рисунке 1. С целью выяснить, каково

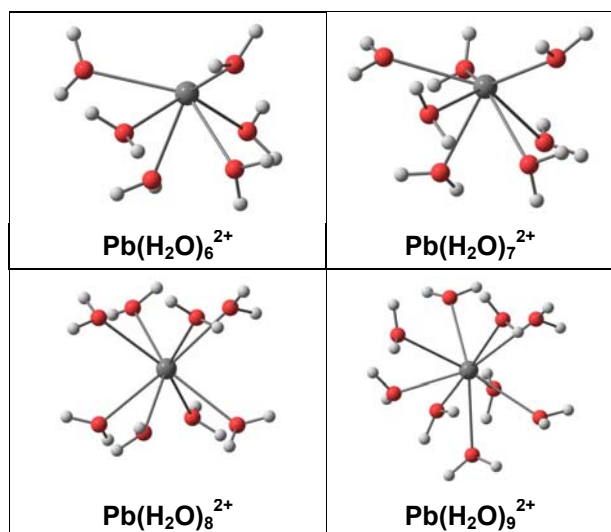


Рис. 1 – Структуры аквакомплексов $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$ ($x=6\div 9$), оптимизированные на уровне теории функционала плотности $\omega\text{-B97X/6-311++G(d,p)}$ с учетом влияния диэлектрической среды (водный раствор) в модели PCM/UA0

строение аквагидроосокомплексов $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_y\text{OH}]^+_{(\text{aq})}$, т.е. каково значение y , мы использовали следующий алгоритм: из исходных комплексов $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}_{(\text{aq})}$ ($x=6\div 9$) удалялся один из протонов, а полученные таким образом комплексы подвергались полной оптимизации геометрии с учетом влияния диэлектрического окружения (водного раствора) в модели PCM(UA0) . Результаты оказались следующими. Во всех случаях по завершении оптимизации геометрии формировались комплексы, во внутренней координационной сфере которых наряду с гидроксильным лигандом оставались четы-

ре молекулы H_2O , а остальные молекулы переходили во вторую координационную сферу, иными словами, формировались структуры $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+ \dots \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+ \dots 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+ \dots 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+ \dots 4\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, в уравнении (2) $y=4$.

Вполне очевидно, что, с энергетической точки зрения, полученные четыре структуры могут соответствовать не глобальным, а локальным минимумам энергии. Чтобы выполнить расчеты в одном и том же приближении для всех значений координационного числа x , мы приняли в качестве продукта уравнения гидролиза (2) аквагидроосокомплекс $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$, а остальные молекулы воды (1, 2, 3 и 4) второй координационной сферы отнесли к объему раствора. При этом структура комплекса $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$ была оптимизирована в континуальной модели растворителя (рисунок 2). В рамках такой модели уравнение (2) можно записать в следующем виде:

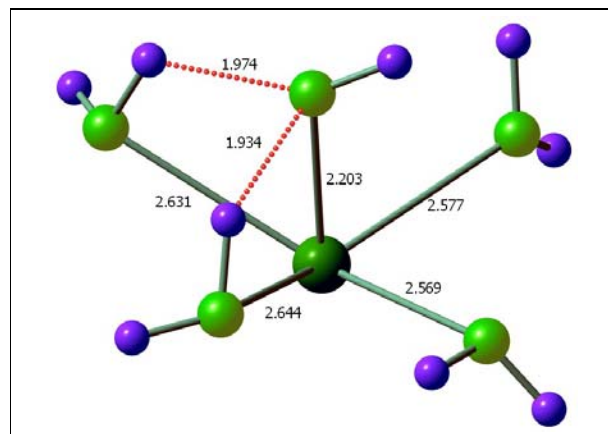
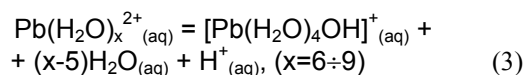


Рис. 2 – Структура аквагидроосокомплекса $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^+$, оптимизированная на уровне теории функционала плотности $\omega\text{-B97X/6-311++G(d,p)}$ с учетом влияния диэлектрической среды (водный раствор) в модели PCM/UA0

Молекулы H_2O в правой части уравнения (3) можно включить в гидратную сферу протона H^+ , что приведет к рассмотрению вместо $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ иона гидроксония $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ и его других гидратных комплексов $\text{H}_5\text{O}_2^+_{(\text{aq})}$, $\text{H}_7\text{O}_3^+_{(\text{aq})}$ и $\text{H}_9\text{O}_4^+_{(\text{aq})}$. Однако, как было показано в [4] и во многих других работах, рассмотрение гидратированного протона в виде таких его гидратных комплексов недостаточно для воспроизведения с достаточной степенью точности значения свободной энергии гидратации протона.

Так, согласно [4], в координационную сферу гидратированного протона следует включить не менее 10 молекул H_2O , чтобы рассчитанная и экспериментальная энергия гидратации H^+ отличались менее, чем на 1 ккал/моль. По этой причине мы воспользуемся подходом, в котором под $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ мы будем понимать протон, гидратированный бесконечно

большим количеством молекул воды с энергией гидратаций, равной экспериментальному значению. В этом случае полную свободную энергию

Гиббса иона $H^+_{(aq)}$ в водном растворе можно представить как

$$G^0(H^+_{(aq)}) = G^0(H^+_{(gas)}) + \Delta_{hydr} G^0(H^+) + RT \ln(24,46) \quad (4)$$

Таблица 1 - Свободная энергия Гиббса и pK_a гидролиза аквакомплексов $Pb(II)$, рассчитанная на уровне теории WB97X/6-311++G(d,p) в модели PCM/UA0 растворителя

Реакция	ΔG^0_{298} , ккал/моль	pK_a
$[Pb(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} = [Pb(H_2O)_4(OH)]^+_{(aq)} + H_2O_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	10,34	7,58
$[Pb(H_2O)_7]^{2+}_{(aq)} = [Pb(H_2O)_4(OH)]^+_{(aq)} + 2H_2O_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	10,55	7,73
$[Pb(H_2O)_8]^{2+}_{(aq)} = [Pb(H_2O)_4(OH)]^+_{(aq)} + 3H_2O_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	10,73	7,86
$[Pb(H_2O)_9]^{2+}_{(aq)} = [Pb(H_2O)_4(OH)]^+_{(aq)} + 4H_2O_{(aq)} + H^+_{(aq)}$	10,81	7,92

Такой прием ранее использовался, например, в работе [21]. В выражении (4) третье слагаемое связано с различием стандартных состояний в газовой фазе и в растворе. В газовой фазе в качестве стандартного состояния идеального газа принято давление 1 атм. (24,46 л/моль), а в растворе стандартной является концентрация 1М (1 моль/л). Поскольку по определению свободная энергия гидратации связана с переходом 1 моля газообразного вещества в раствор, изменение свободной энергии 1 М идеального газа при переходе от 1 атм. (24,46 л/моль) к 1М в растворе (1 моль/л) можно рассчитать по следующей формуле (см. [22,23]):

$$\Delta G^{0 \rightarrow *}_{H^+} = -T \Delta S^{0 \rightarrow *}_{H^+} = RT \ln(V_0/V^*) = RT \ln(24,46) = 1,89 \text{ ккал/моль } (T = 298,15 \text{ K}) \quad (5)$$

Для протона в газовой фазе точный статистико-термодинамический расчет при $T=298,15 \text{ K}$ и давлении 1 атм. дает $G^0(H^+_{(gas)}) = -6,28 \text{ ккал/моль}$ (детали см. в [24]).

В качестве экспериментального значения энергии Гиббса гидратации протона мы использовали $\Delta_{hydr} G^0(H^+) = -264,61 \text{ ккал/моль}$, которое в настоящее время считается наиболее надежным среди других известных экспериментальных значений [25,26].

По определению, показатель кислотности pK_a определяется десятичным логарифмом константы ионизации K_a :

$$pK_a = -\lg K_a \quad (6)$$

которая связана со свободной энергией реакции соотношением:

$$\Delta G^0 = -2,303RT \lg K_a \quad (7)$$

Тогда показатель кислотности можно рассчитать по простой формуле:

$$pK_a = \Delta G^0 / 2,303RT \quad (8)$$

В нашем случае показатель кислотности (гидролиза) ионов $Pb(II)$ в соответствии с уравнением реакции (3) можно рассчитать с учетом того, что ΔG^0 этой реакции определяется разностью полных свободных энергий продуктов и реагентов:

$$pK_a = \{G^0([Pb(H_2O)_4OH]^+_{(aq)}) + (x-5)G^0(H_2O_{(aq)}) - G^0(H^+_{(aq)}) + (x-5)RT \ln[H_2O]\} / 2,303RT \quad (9)$$

В этой формуле свободные энергии аквагидрокомплекса и молекулы воды рассчитываются квантово-химически из процедуры термодинамического анализа, свободная энергия $G^0(H^+_{(aq)})$, рассчитанная по формуле (4), составляет -269 ккал/моль, а четвертое слагаемое представляет собой поправку к свободной энергии реакции (3), связанную с тем, что при расчете стандартного значения свободной реакции концентрации всех реагентов и продуктов реакции должны составлять 1 моль/л, в то время как концентрация воды $[H_2O]$ в жидкой воде при стандартной температуре и давлении равна 55,34 моль/л [27].

Полученные с учетом всего вышесказанного свободные энергии Гиббса и pK_a гидролиза аквакомплексов $Pb(II)$ согласно уравнению (3) при $x=6 \div 9$ приведены в таблице 1.

Как видно из приведенных данных, рассчитанные значения свободной энергии и pK_a для различных по составу исходных аквакомплексов $Pb(II)$ отличаются несущественно. Согласно экспериментальным данным [28,29], первичными продуктами гидролиза ионов $Pb(II)$ в разбавленных растворах являются мооядерный комплекс $[Pb(OH)]^+$ (число молекул воды в ближайшей координационной сфере не указывается) с $pK_a=7,9$ и тетраядерный комплекс $[Pb_4(OH)_4]^+$ в более концентрированных растворах. Близкое значение ($pK_a=7,8$) для первой стадии гидролиза приводится в работе [30]. Полученные нами значения pK_a для всех четырех исходных аквакомплексов (табл. 1) в пределах точности как самого эксперимента, так и квантово-химических расчетов, прекрасно согласуются с экспериментальными данными. При этом, к сожалению, как и на основе расчетов термодинамических параметров гидратации ионов $Pb(II)$ [1], не представляется возможным однозначно установить, какой из аквакомплексов $[Pb(H_2O)_x]^{2+}$ ($x=6 \div 9$) является доминирующим в водном растворе. Можно допустить, что ответ на этот может дать моделирование аквакомплексов $Pb(II)$ с учетом второй координационной сферы молекул воды.

Закключение

Рассчитанный с использованием функционала ω -B97X, атомного базисного набора 6-311++G(d,p) для атомов O и H, электронно-остовных псевдопотенциалов aug-cc-pvdz-PP для

атома Pb и модели РСМ(UA0) для растворителя показатель кислотности (гидролиза) pK_a ионов Pb(II) находится в прекрасном согласии с экспериментом. Это позволяет рекомендовать данную методику для дальнейших исследований различного рода реакций в водных растворах с участием Pb(II), актуальных в свете решения экологических проблем, связанных с токсичностью соединений свинца (см. например, [12]).

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.B37.21.1939).

Литература

- И.Д.Твердов, А.А.Потапова, А.Н.Маслий, Ан.М.Кузнецов, Г.В.Коршин, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, (этот выпуск) (2013).
- Y. Marcus, Ion Solvation; Wiley: Chichester, U.K., 1985. 306 p.
- C.P.Kelly, C.J.Cramer D.G.Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 408-422 (2007).
- V.S.Bryantsev, M.S.Diallo, W.A.Godard III, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 9709-9719 (2008).
- Ан.М.Кузнецов, А.Н.Маслий, М.С.Шапник, *Электрохимия*, **36**, 12, 1471-1476 (2000).
- Ан.М.Кузнецов, А.Н.Маслий, М.С.Шапник, *Электрохимия*, **36**, 12, 1477-1482 (2000).
- Ан.М.Кузнецов, М.С.Шапник, А.Н.Маслий, К.В.Зеленецкая, *Электрохимия*, **38**, 7, 755-762 (2002).
- Ан.М.Кузнецов, А.Н.Маслий, Л.И.Кришталлик, *Электрохимия*, **44**, 1, 39-47 (2008).
- V.V.Bakovets, A.N.Masliy, An.M.Kuznetsov, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 38, 12010-12013 (2008).
- Ан.М.Кузнецов, А.Н.Маслий, Л.И.Кришталлик, *Электрохимия*, **45**, 1, 1-6 (2009).
- А.Н.Маслий, Т.Н.Гришаева, Ан.М.Кузнецов, В.В.Баковец, *Журнал структурной химии*, **50**, 4, 413-418 (2009).
- H.Liu, An.M.Kuznetsov, A.N.Masliy, J.F.Ferguson and G.V.Korshin, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3, 1430-1438 (2012).
- А.Н.Маслий, Ан.М.Кузнецов, Г.В.Коршин, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 15, 7-11 (2012).
- А.А.Бусыгина, Т.Н.Гришаева, А.Н.Маслий, Ан.М.Кузнецов, Г.В.Коршин, *Вестник технологического университета*, **15**, 22, 22-27 (2012).
- И.Д.Твердов, Т.Н.Гришаева, А.Н.Маслий, Ан.М.Кузнецов, Г.В.Коршин, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 4, 58-63 (2013).
- Gaussian 09, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X.Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, 2010.
- J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **128**, 84-106 (2008).
- K.A. Peterson, *Chem. Phys.*, **119**, 11099-11112 (2003).
- B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2563-2569 (2000).
- V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1995-2001 (1998).
- M.D. Liptak, G.C. Shields, *Int. J. Quantum Chem.*, **85**, 727-741 (2001).
- C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, **1**, 1133-1152 (2005).
- C.P. Kelly, C.J. Cramer D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16066-16081 (2006).
- G.J. Tawa, I.A. Topol, S.K. Burt, R.A. Caldwell, A.A. Rashin, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4852-4863 (1998).
- M.D. Liptak, G.C. Shields, *J. Amer. Chem. Soc.*, **123**, 7314-7319 (2001).
- M.D. Liptak, K.C. Gross, P.G. Saybold, S. Feldgus, G.C. Shields, *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, 6421-6427 (2002).
- Д. Эйзенберг, В. Кауцман, Структура и свойства воды. – Пер. с англ. – Л.: Гидрометеониздат, 1975. – 208 с.
- C.F. Baes, R.E. Mesmer Jr., *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley and Sons: New York, 1976; Chapter 15, pp. 358-365 (и сноски там же).
- M. Fiore, S. Orecchio, V. Romano, G. Ruggirello, R. Zingales, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4597-4603 (1996).
- J.J. Cruywagen, R.F. van de Water, *Talanta*, **40**, 7, 1091-1095 (1993).

© А. А. Бусыгина – студ. каф. неорганической химии КНИТУ; Т. Н. Гришаева – к.х.н., асс. каф. неорганической химии КНИТУ; А. Н. Маслий – к.х.н., доц. каф. неорганической химии КНИТУ, masliy@kstu.ru; Ан. М. Кузнецов – д.х.н., проф., зав. каф. неорганической химии КНИТУ, am_kuznetsov@kstu.ru; Г. В. Коршин – проф., Department of Civil and Environmental Engineering, Box 352700, University of Washington, Seattle, WA 98195-2700, United States, korshin@uw.edu.