

Введение В настоящее время установлено, что мышьяк как токсикант окружающей среды содержится во многих водоемах по всему миру, особенно в ряде азиатских стран [1-5]. Среди форм, содержащих мышьяк, обычно присутствующих в грунтовых водах, мышьяковистая кислота H_3AsO_3 (арсенит) обладает более высокой токсичностью, чем мышьяковая кислота H_3AsO_4 (арсенат) [6,7]. Наряду с высокой токсичностью арсенита проблема состоит также в том, что поскольку он представляет собой очень слабую кислоту (константы кислотности pK_1 , pK_2 и pK_3 H_3AsO_3 равны 9.2, 12.1 и 12.7 соответственно [8]), арсенит существует в форме H_3AsO_3 при pH, близком к нейтральному. Вследствие отсутствия заряда H_3AsO_3 значительно более мобилен, чем арсенат, существующий в грунтовых водах главным образом как HAsO_4^{2-} (pK_1 , pK_2 и pK_3 H_3AsO_4 равны 2.2, 6.8 и 11.5 соответственно). В противоположность арсениту, арсенат способен адсорбироваться и иммобилизоваться некоторыми минералами. Технология коагуляции и сорбции, применяемая при очистке питьевой воды, позволяет полностью удалять арсенат из воды, но оказывается менее эффективной в применении к арсениту [9-13]. Установлено, что окисление арсенита с помощью OH^* радикалов, продуцируемых электрохимически с использованием анодов PbO_2 , или прямом электрохимическом окислении на металлических электродах ускоряется в присутствии карбонат- или гидрокарбонат-ионов [14-17]. Предполагается, что этот эффект связан с образованием карбонат-арсенитного комплекса состава $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$. Эксперименты EXAFS показали, что длина связей As-O в этом комплексе по сравнению с таковыми в H_3AsO_3 не претерпевает существенных изменений, что указывает на относительную слабость взаимодействия арсенит-карбонат. Этот результат согласуется с наблюдениями, основанными на данных по растворимости слабых карбонат-арсенитных комплексов [18]. $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$ или подобные комплексы более быстро окисляются гидроксильными радикалами по сравнению с H_3AsO_3 [17], а электрохимическое окисление как $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$, так и H_3AsO_3 протекает через образование нестабильного интермедиата As(IV), что также наблюдалось в экспериментах по радиолизу [17,19,20]. Несмотря на потенциальную важность интермедиатов мышьяка (IV) и присутствие карбонатных эффектов окисления арсенита с помощью OH^* микроскопические аспекты этих процессов адекватно не установлены. Эти аспекты могут быть раскрыты с помощью квантово-химических расчетов, которые позволяют выяснить структурные и термодинамические параметры, соответствующих участников реакций. Ряд работ с применением квантово-химических подходов был выполнен по исследованию структурных и спектроскопических свойств арсенита и арсената, а также их реакций сульфидирования, метилирования и сорбции [21-31]. Например, в работе [23] была исследована структура внутренней сферы гидратированных форм As(III) и проведено сравнение квантово-химических

структурных параметров с данными, полученными методом EXAFS. В работе [26] были выполнены расчеты методом функционала плотности структуры ряда поверхностных комплексов арсенита и арсената в сравнении с данными, полученными методом EXAFS. В работе [30] моделировалась адсорбция As(III) на оксидах марганца. Тоссель [25] провел квантово-химическое исследование стабильности комплексов арсенита с карбонат- и гидрокарбонат-ионами и выяснил стабильность адсорбции гидрокарбоната на кластерах, моделирующих поверхность гидроксида алюминия. Эти расчеты были выполнены на уровне теории HF, MP2 и CCSD(T) с учетом эффектов растворителя в рамках самосогласованного реакционного поля (версия COSMO). Расчеты, представленные в [25], также дают важные оценки структур и энергий некоторых арсенит/карбонатных комплексов и соответствующие ЯМР сдвиги, ИК/КР и абсорбционные спектры. В полную постановку нашей задачи входит детальное квантово-химическое исследование каталитического влияния карбонат- и гидрокарбонат-ионов на процессы окисления арсенита гидроксильными радикалами в водных растворах. В работе [39] проведен первый этап этого исследования. В ней на квантово-химическом уровне рассчитаны структурные и термодинамические характеристики различных форм комплексов, которые могут формироваться при взаимодействии H_3AsO_3 и ионами CO_3^{2-} и HCO_3^- . В нашей данной работе приведены результаты квантово-химического исследования первой стадии непосредственного окисления арсенита гидроксил-радикалом, на основе чего оценена энергия активации и установлен наиболее вероятный механизм этого процесса.

1. Методика исследования

Квантово-химические расчеты были выполнены с помощью программного пакета Gaussian 09 [32] в рамках теории функционала плотности с использованием одного из наиболее популярных гибридных функционалов B3LYP [33,34] и гибридных функционалов второго поколения, включающих дальнедействующие поправки, а именно, ω -B97X [35] и ω -B97XD [36]. Функционал ω -B97XD отличается от ω -B97X тем, что в нем учтены поправки на дисперсионное взаимодействие. В качестве атомных базисных наборов были выбраны стандартный валентно-расщепленный базис 6-311++G(d,p) (TZ-уровень) с поляризационными орбиталями и диффузными гауссовыми функциями на всех атомах, а также электронно-коррелированный базисный набор Даннинга (DZ-уровень) aug-cc-pVDZ, включающий диффузные примитивные гауссианы [37]. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии. Влияние полярного растворителя (водный раствор) учитывалось в рамках модели поляризованного континуума PCM [38], в которой полость, содержащая растворенную частицу, строится из совокупности пересекающихся атомных сфер определенного радиуса. В качестве атомных радиусов использовался набор, определенный по методике UFF (Universal Force Field [38]). Первоначально проводилась полная

оптимизация геометрии систем и поиск переходных состояний в газовой фазе. Далее с использованием полученных геометрий проводилась полная оптимизация геометрии и поиск переходных состояний с учетом влияния растворителя. Для подтверждения достижения истинного минимума или переходного состояния, а также для оценки термодинамических параметров систем производился расчет частот нормальных колебаний. Эти расчеты также использовались для оценки термальных поправок, необходимых для расчета полной энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса частиц (при температуре 298.15 K и давлении 1 атм). Поиск переходных состояний производился по стандартной процедуре, которая подразумевает наличие в колебательном спектре одного колебания с мнимой частотой, имеющей относительно большое абсолютное значение. Все найденные переходные состояния проверялись на соответствие исследуемым реакциям с помощью процедуры поиска пути реакции IRC. Эта процедура позволяла также найти пред- и постреакционные комплексы в реакциях.

2. Результаты и обсуждение

Как отмечалось во введении, окисление H_3AsO_3 гидроксильными радикалами протекает через образование нестабильного интермедиата As(IV) , процесс которого можно представить уравнением $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{OH}^* = \text{H}_2\text{AsO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$ (1)

Нами были исследованы отдельные стадии этого процесса с использованием двух подходов: континуальной модели растворителя и комбинированной молекулярно-континуальной модели. В первой модели проводится квантово-химический расчет всех частиц, участвующих в реакции, с учетом влияния среды (водный раствор) как диэлектрического континуума. В рамках молекулярно-континуальной модели в расчетную схему включается несколько молекул растворителя, составляющих ближайшее окружение растворенной частицы, а взаимодействие с дальнейшим окружением учитывается в континуальном приближении. Согласно первой модели расчеты показывают, что сближение гидроксильного радикала с молекулой H_3AsO_3 приводит к безбарьерному образованию радикала H_4AsO_4^* , который можно рассматривать как предреакционный комплекс (PRE). Далее было сделано допущение о внутримолекулярном переносе атома H от одной из гидроксогрупп к другой через некоторое переходное состояние (TS) с образованием постреакционного комплекса (POST). Была оптимизирована структура переходного состояния, после чего был выполнен спуск по координате реакции в прямом и обратном направлениях. Спуск в обратном направлении привел к структуре предреакционного комплекса $\text{H}_4\text{AsO}_4^*(\text{PRE})$, а спуск в прямом направлении позволил определить структуру постреакционного комплекса в виде $\text{H}_2\text{AsO}_3^* \dots \text{H}_2\text{O}(\text{POST})$, где одна молекула воды связана водородной связью с молекулярным радикалом H_2AsO_3^* . Формально в этой частице атому мышьяка можно приписать степень окисления (IV), что свидетельствует об окислительном характере взаимодействия гидроксильного радикала с молекулой H_3AsO_3 . Схема

(I) $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{OH}^* \rightarrow \text{H}_4\text{AsO}_4^*(\text{PRE}) \rightarrow \text{H}_4\text{AsO}_4^*(\text{TS}) \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^* \dots \text{H}_2\text{O}(\text{POST}) \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^* + \text{H}_2\text{O}$ I II III IV V
 Схема (II) $\text{H}_3\text{AsO}_3 \times 3\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{AsO}_4^* \times 4\text{H}_2\text{O}(\text{PRE}) \rightarrow \text{H}_4\text{AsO}_4^* \times 4\text{H}_2\text{O}(\text{TS}) \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^* \times 3\text{H}_2\text{O} \dots 2\text{H}_2\text{O}(\text{POST}) \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^* \times 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ I II III IV V
 Таблица 1 – Энтальпии, энтропии и свободные энергии Гиббса переходов в соответствии со схемой (I)

Переход	ΔH (ккал/моль)	ΔS (ккал/моль·K)	ΔG (ккал/моль)
I→II	-19,81	-34,51	-10,67
II→III	-21,16	-32,71	-12,55
III→IV	21,75	-1,09	22,84
IV→V	21,84	-0,16	21,68

B3LYP/6-311++G(d,p) B3LYP/aug-cc-pVDZ ΔH_{0298} ккал/моль -19,81 -21,16 21,75 21,84 -15,04 -13,11 0,16 -0,16 ΔS_{0298} ккал/моль·K -34,51 -32,71 -1,09 -0,16 14,02 16,39 22,05 19,58 ΔG_{0298} ккал/моль -9,52 -11,40 22,07 21,88 -19,22 -18,00 -6,41 -6,00
 w-B97X/6-311++G(d,p) w-B97X/aug-cc-pVDZ ΔH_{0298} ккал/моль -21,07 -23,08 24,60 24,35 -16,16 -13,66 2,23 1,92 ΔS_{0298} ккал/моль·K -34,90 -35,32 -1,65 -1,75 13,33 14,45 24,06 23,79 ΔG_{0298} ккал/моль -10,67 -12,55 25,09 24,87 -20,13 -17,97 -4,95 -5,17
 w-B97XD/6-311++G(d,p) w-B97XD/aug-cc-pVDZ ΔH_{0298} ккал/моль -20,67 -22,53 26,88 23,39 -19,15 -13,78 1,34 0,90 ΔS_{0298} ккал/моль·K -34,93 -34,95 -1,79 -1,48 13,00 14,73 24,53 22,55 ΔG_{0298} ккал/моль -10,26 -12,11 27,22 23,83 -23,02 -18,17 -5,98 -5,83

Таким образом, реакцию (1) можно представить совокупностью нескольких стадий, показанных на схеме (I). В таблице 1 для каждой из показанных на схеме (I) стадий приведены термодинамические характеристики, рассчитанные методом функционала плотности с тремя различными функционалами и с двумя атомными базисами. Качественно все шесть комбинаций функционал/базис показывают одинаковые результаты, хотя наблюдаются небольшие количественные различия. На рисунке 1 показаны оптимизированные структуры всех частиц, представленных в схеме (I), а на рисунке 2 (точечная линия) приведена энергетическая диаграмма для изменения свободной энергии Гиббса (за нуль принята полная энергия исходных реагентов). Изменение свободной энергии при переходе II→III из предреакционного комплекса в переходное состояние можно отождествить со свободной энергией активации ΔG_{0act} , которая для расчетного уровня w-B97XD/aug-cc-pVDZ равна 23,83 ккал/моль (табл.1).

Рис. 1 – Структуры исходного состояния (I), предреакционного комплекса (II), переходного состояния (III), постреакционного комплекса (IV) и продуктов (V) в соответствии со схемой (I)
 Рис. 2 – Энергетический профиль пути реакции окисления H_3AsO_3 гидроксильным радикалом, протекающей по схеме (I) (точки) и схеме (II) (пунктир)

Очевидно, что использование молекулярно-континуальной модели взаимодействия частиц (реагентов и продуктов реакции) в растворе должно дать более точные значения термодинамических характеристик реакций по сравнению с континуальной моделью. Поэтому мы использовали молекулярно-континуальную модель, в которой исходная и конечная частицы (H_3AsO_3 и H_2AsO_3^*) сольватированы тремя молекулами H_2O . Тогда уравнение (1) можно записать в следующем виде: $\text{H}_3\text{AsO}_3 \times 3\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^* = \text{H}_2\text{AsO}_3^* \times 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (2)

Ближайшее гидратное окружение радикала H_4AsO_4^* в схеме (I) можно смоделировать четырьмя молекулами H_2O . В соответствии с этим для

сохранения баланса молекул H₂O на всех стадиях процесса к исходным реагентам и продуктам следует добавить дополнительно по одной молекуле H₂O, и процесс будет описываться схемой (II). Рис. 3 – Структура исходного состояния (I), предреакционного комплекса (II), переходного состояния (III), постреакционного комплекса (IV) и продуктов (V) в соответствии со схемой (II) На рисунке 3 показаны оптимизированные структуры всех частиц, представленных в схеме (II), а на рисунке 2 (пунктирная линия) приведена энергетическая диаграмма для изменения свободной энергии Гиббса. Термодинамические характеристики даны в таблице 2. Из расчетов следует, что изменение свободной энергии Гиббса при переходе II→III из предреакционного комплекса в переходное состояние (свободная энергия активации ΔG_{0act}) для расчетного уровня w-B97XD/aug-cc-pVDZ составляет 19,32 ккал/моль (табл.2), что почти на 5 ккал/моль меньше значения, полученного в рамках континуальной модели (23,83 ккал/моль). Таким образом, расчеты показывают, что включение в расчетную схему нескольких молекул растворителя приводит к заметным изменениям рассчитанных параметров, в частности, энергии активации. В случае нашей системы дополнительное включение большего количества молекул воды вряд ли приведет к заметному изменению рассчитываемой энергии активации, поскольку дополнительные молекулы воды будут образовывать водородные связи с уже включенными молекулами и не окажут влияния на перенос атома водорода в переходном состоянии реакции. Таблица 2 – Энтальпии, энтропии и свободные энергии Гиббса переходов в соответствии со схемами (I) и (II), рассчитанные на уровне w-B97XD/aug-cc-pVDZ

Переходы	I→II	II→III	III→IV	IV→V
Схема (I) ΔH ₀₂₉₈ ккал/моль	-22,53	23,39	-13,78	0,90
ΔS ₀₂₉₈ кал/моль·K	-34,95	-1,48	14,73	22,55
ΔG ₀₂₉₈ ккал/моль	-12,11	23,83	-18,17	-5,83
Схема (II) * ΔH ₀₂₉₈ ккал/моль	-27,54	(-27,54)	18,88	(11,02)
ΔS ₀₂₉₈ кал/моль·K	-66,37	(-66,37)	-1,48	(-8,48)
ΔG ₀₂₉₈ ккал/моль	-7,75	(-7,75)	19,32	(13,55)
			-18,13	(-12,36)
			-8,28	(-8,28)

) В скобках приведены значения, полученные для механизма с синхронным участием в переносе двух атомов водорода с переходным состоянием, показанным на рис.4 Следует отметить, что в обеих использованных выше моделях переходное состояние имеет одинаковый характер: осуществляется внутримолекулярный перенос атома водорода от одной гидроксогруппы к другой, результатом которого является образование и отщепление молекулы H₂O. Довольно высокое значение рассчитанной энергии активации позволяет предполагать, что может существовать некий иной механизм переноса, имеющий более низкую энергию активации. В связи с этим мы попытались смоделировать такой механизм, при котором перенос атома H осуществляется не непосредственно от одной гидроксогруппы к другой, а посредством молекулы H₂O ближайшего гидратного окружения частицы H₄AsO₄^{}, т.е. в предреакционном комплексе H₄AsO₄^{*}·xH₂O(PRE). Иными словами, при таком механизме атом водорода одной

гидроксогруппы передается атому кислорода молекулы воды, а при этом синхронно молекула воды передает принадлежащий ей атом Н соседней гидроксогруппе. Такое оптимизированное нами альтернативное переходное состояние показано на рисунке 4. Рис. 4 – Структура переходного состояния (TS) с синхронным участием в переносе двух атомов водорода, альтернативного переходному состоянию, представленному на рис. 2 В таблице 2 сведены результаты, полученные для схем (I) и (II), а также для альтернативного механизма, также протекающего по схеме (II), но с другим переходным состоянием (рис.4). Из этой таблицы следует, что энергия активации такого синхронного двухатомного переноса водорода характеризуется существенно более низкой энергией активации (13,55 ккал/моль) по сравнению с моноатомным переносом (19,32 ккал/моль). По-видимому, это полученное значение в рамках использованной молекулярно-континуальной модели следует считать окончательным для расчетного уровня w-B97XD/aug-cc-pVDZ.

Закключение Таким образом, согласно проведенным расчетам можно сделать вывод о наиболее вероятном механизме протекания первой стадии процесса окисления арсенита гидроксильными радикалами с образованием интермедиата в виде радикала H_2AsO_3^* . Этот механизм представляется следующим: сначала арсенит взаимодействует с гидроксил-радикалом с образованием радикала H_4AsO_4^* , а далее протекает внутримолекулярный перенос Н от одной гидроксильной группы радикала к другой с последующим выделением молекулы воды. В процессе переноса Н принимает участие молекула воды гидратного окружения радикала H_4AsO_4^* , что принципиально влияет на энергию активации элементарного акта. Показано, что использование комбинированной молекулярно-континуальной модели учета влияния диэлектрической среды приводит к более адекватным результатам по сравнению с континуальной моделью. Полученное расчетное значение энергии активации будет использовано в нашем последующем сообщении для сравнения с таковой в каталитической системе $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{—CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3\text{—H}_2\text{O}$.