

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 (кислотные показатели 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 мобильный, чем арсенат, существующий в грунтовых водах главным образом как анион $HAso_4^{2-}$ (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 $[As(OH)_2CO_3]^-$. 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]. $[As(OH)_2CO_3]^-$ или подобные комплексы более быстро окисляются гидроксильными радикалами по сравнению с H_3AsO_3 [17], а электрохимическое окисление как $[As(OH)_2CO_3]^-$, 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 ранее 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 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 исследовал адсорбцию 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. Данная работа является завершением исследования, описанного ранее нами в работах [39, 40]. В полную постановку нашей задачи входит детальное квантово-химическое исследование каталитического влияния карбонат-ионов на процессы окисления арсенита гидроксильными радикалами в водных растворах. В работе [39] был проведен первый этап этого исследования, где на квантово-химическом уровне были рассчитаны структурные и термодинамические характеристики различных форм комплексов, которые могут формироваться при взаимодействии H_3AsO_3 с ионами CO_3^{2-} и HCO_3^- . Далее в работе [40] была исследована первая стадия непосредственного окисления арсенита гидроксил-радикалом, оценена энергия активации и установлен наиболее вероятный механизм этого процесса. В данной работе показано, что при образовании в водном растворе карбонат-арсенитного комплекса энергия активации окисления арсенита гидроксил-радикалами существенно снижается, что свидетельствует о каталитическом влиянии карбонат-иона на процесс окисления. Обсуждаются детальный механизм элементарного акта окисления и соответствующие ему структурные преобразования.

1. Методика исследования В наших предыдущих работах [39,40] квантово-химические расчеты проводились 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]. В качестве атомных базисных наборов использовались валентно-расщепленный базис 6-311++G(d,p) Попла 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]. Полученные в [40] результаты количественно отличаются незначительно для различных комбинаций методов и базисных наборов, а поэтому в данной работе мы ограничились использованием расчетного уровня ω -B97XD/aug-cc-pVDZ. 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 радиусов этих сфер 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 в качестве стартовых полная оптимизация геометрии и поиск переходных состояний проводились с учетом влияния растворителя. Для подтверждения достижения истинного минимума или переходного состояния рассчитывались частоты нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот в колебательном спектре оптимизированной структуры означает, что полученная структура отвечает минимуму на полной поверхности потенциальной энергии, а наличие одного колебания с мнимой частотой, имеющей относительно большое по абсолютной величине значение, – переходному состоянию (TS). Все найденные переходные состояния проверялись на соответствие исследуемым реакциям с помощью процедуры поиска пути реакции IRC (Intrinsic Reaction Coordinate), в рамках которой определялись также структуры пред- и постреакционных комплексов (PRE и POST). 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 К и давлении 1 атм).

2. Результаты и обсуждение

Как было показано в [39], в водных растворах при наличии арсенита H_3AsO_3 в присутствии карбонат- или гидрокарбонат-ионов с наибольшей термодинамической вероятностью образуется комплекс состава $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$. Поэтому в данной работе мы исследовали взаимодействие именно этого аниона с гидроксильными радикалами в предположении, что механизм реакции его окисления гидроксил-радикалами аналогичен механизму окисления арсенита, рассмотренному в [40]. Первую (лимитирующую) стадию полного процесса окисления можно описать реакцией: $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^- + \text{OH}^* = [\text{H}_2\text{AsO}_3]^* + \text{HCO}_3^-$ (1) Как и в [40], для исследования механизма этой стадии использовались два подхода для учета влияния диэлектрической среды (водный раствор): континуальная модель растворителя и комбинированная молекулярно-континуальная модель. В первой модели проводился квантово-химический расчет всех частиц, участвующих в реакции, с учетом влияния растворителя как диэлектрического континуума с помощью модели PCM. В рамках второй, молекулярно-континуальной модели, в расчетную схему включались несколько молекул воды, составляющих ближайшее окружение растворенной частицы, а взаимодействие с дальнейшим окружением учитывалось в континуальном приближении. Рассмотрим результаты, полученные в рамках этих двух моделей. Континуальная модель На

первом этапе было исследовано взаимодействие комплекса $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ - с гидроксил-радикалом. Оказалось, что, как и в случае незакомплексованного арсенита [40], этот процесс протекает безбарьерно с образованием анион-радикала $[\text{As}(\text{OH})_3\text{CO}_3]^-*$, который можно рассматривать как предреакционный комплекс (PRE, Схема I). Далее было рассмотрено два варианта протекания процесса: либо, аналогично [40], атом водорода одной из гидроксо-групп внутримолекулярно переносится от этой гидроксо-группы к другой, либо атом водорода одной из гидроксо-групп переносится к атому кислорода карбонат-иона. В первом случае рассчитанная свободная энергия Гиббса активации составляет 27 ккал/моль, что практически совпадает с таковой в случае использования континуальной модели для незакомплексованного арсенита (27.83 ккал/моль, [40]), т.е. в этом случае присутствие карбонат-иона не оказывает никакого влияния на энергию активации окисления арсенита. Наиболее вероятным оказывается второй механизм переноса водорода. Именно для этого случая на схеме I показана структура переходного состояния (TS). Переносимый атом водорода обозначен как НТ. Свободная энергия активации для такого варианта переноса атома водорода составляет 4.55 ккал/моль, что существенно ниже, чем в континуальной модели для незакомплексованного арсенита, и этот факт уже свидетельствует о каталитическом влиянии карбонат-иона на окисление арсенита. Спуск по координате реакции из переходного состояния, показанного на схеме I, в обратном направлении приводит к структуре предреакционного комплекса $[\text{H}_3\text{AsO}_3\text{CO}_3]^-*$ (PRE), а спуск в прямом направлении – к образованию конечных продуктов в виде радикала H_2AsO_3^* с промежуточной степенью окисления мышьяка IV и гидрокарбонат-иона HCO_3^- . При этом не обнаруживается какого-либо постреакционного комплекса. Как видно, в результате окисления комплекса $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ - гидроксильным радикалом карбонат-ион из внутренней сферы комплекса возвращается в объем раствора в виде гидрокарбонат-иона, что представляется вполне разумным, поскольку именно этот анион доминирует в водном растворе вследствие гидролиза по карбонат-иону. Молекулярно-континуальная модель В предыдущей работе [40] было показано, что использование молекулярно-континуальной модели для учета влияния среды при взаимодействии арсенита с гидроксильным радикалом приводит к снижению свободной энергии активации процесса окисления от 23.8 до 19.3 ккал/моль, т.е. почти на 5 ккал/моль, по сравнению с континуальной моделью, а механизм с синхронным переносом двух атомов водорода дает еще более заметное снижение (около 13.6 ккал/моль). Последнее значение мы будем использовать для сравнения с энергией активации окисления арсенита в присутствии карбонат-иона, т.е. окисления комплекса $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ гидроксильным радикалом. Ближайшее гидратное окружение исходного комплекса $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$, а также предреакционного комплекса $[\text{As}(\text{OH})_3\text{CO}_3]^-*$ можно смоделировать с помощью четырех молекул H_2O ,

образующих максимально возможное число водородных связей с этими частицами. Структуры образующихся при этом частиц $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{As}(\text{OH})_3\text{CO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{PRE})$ показаны на схемах II и III. Исходя из предреакционного комплекса $[\text{As}(\text{OH})_3\text{CO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{PRE})$ нами были получены два переходных состояния: для внутрисферного переноса атома водорода HT от OH-группы на карбонат-ион, а также для синхронного переноса атомов водорода HT1 и HT2 (см. С, схемы II и III). Спуск в прямом направлении из первого переходного состояния приводит к продуктам реакции без формирования постреакционного комплекса, а из второго переходного состояния – к образованию постреакционного комплекса $\text{H}_2\text{AsO}_3\cdot\text{HCO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{POST})$, (см. D, схемы II и III). Таблица 1 – Энтальпии, энтропии и свободные энергии Гиббса переходов в соответствии со схемами I – III, полученные на уровне $\omega\text{-B97XD/ aug-cc-pVDZ}$ с учетом влияния растворителя в модели PCM

Переходы A→B B→C C→D D→E

Схема	$\Delta\text{H}0298$ ккал/моль	$\Delta\text{S}0298$ ккал/моль·К	$\Delta\text{G}0298$ ккал/моль
Схема I	-22,41	3,98	11,17
Схема II	-18,79	2,58	16,25
Схема III	-18,79	9,12	-2,33

Таким образом, для обоих рассмотренных путей полная реакция описывается одним и тем же уравнением: $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^* = \text{H}_2\text{AsO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ (2) Для всех переходов между показанными на схемах I, II и III структурами в таблице 1 приведены рассчитанные термодинамические характеристики, а на рисунке показана энергетическая диаграмма свободной энергии Гиббса. Изменение свободной энергии при переходе B→C из предреакционного комплекса в переходное состояние можно отождествить со свободной энергией активации прямой реакции $\Delta\text{G}0298, \text{act}$. Значения энергий активации $\Delta\text{G}0298, \text{act}$ прямой и обратной реакций, полученные согласно трем описанным выше схемам, приведены в таблице 2. Таблица 2 - Свободные энергии активации $\Delta\text{G}0298, \text{act}$ прямой и обратной реакции первой стадии окисления арсенита гидроксил-радикалом согласно схемам I – III (ккал/моль), полученные на уровне $\omega\text{-B97XD/ aug-cc-pVDZ}$ с учетом влияния растворителя в модели PCM

Схема	Прямая реакция	Обратная реакция
Схема 1	4,55	1,97
Схема 2	2,80	6,83
Схема 3	11,03	15,06

Из анализа полученных результатов следует, что в континуальной модели энергия активации первой стадии окисления арсенита в присутствии карбонат-иона составляет 4.55 ккал/моль для внутрисферного механизма переноса атома водорода HT от OH-группы на карбонат-ион (схема I). Использование более точной, молекулярно-континуальной модели, приводит к снижению энергии активации до 2.8 ккал/моль для того же механизма (схема II). В случае синхронного переноса двух атомов водорода HT1 и HT2 (схема III) энергия активации имеет существенно большее значение (около 11 ккал/моль). Следует отметить, что этот факт противоположен тому, что было установлено для

окисления арсенита в водном растворе в отсутствие карбонат-иона [40]: внутрисферный одноатомный перенос энергетически менее выгоден по сравнению с синхронным двухатомным переносом (энергии активации равны 19.3 и 13.6 ккал/моль соответственно). По-видимому, такую закономерность можно объяснить тем, что в отличие от незакомплексованного арсенита присутствие карбонат-иона в комплексе арсенит-карбонат делает переходное состояние с синхронным переносом двух атомов водорода структурно более напряженным. Таким образом, в результате проведенных исследований на квантово-химическом уровне показано, что образующиеся в водных растворах арсенит-карбонатные комплексы состава $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ характеризуются существенно меньшей энергией активации первой стадии окисления под действием гидроксильного-радикала (2.8 ккал/моль) по сравнению с таковой для незакомплексованного арсенита H_3AsO_3 (13.6 ккал/моль). Полученные результаты объясняют экспериментально наблюдаемое ускорение окисления арсенита с помощью OH^* радикалов, продуцируемых электрохимически, в присутствии карбонат- или гидрокарбонат-ионов [14-17].

Рис. 1 - Энергетическая диаграмма свободной энергии Гиббса (за нуль принята полная энергия исходных реагентов) для переходов, представленных на схемах I, II и III, полученная на уровне $\omega\text{-B97XD/aug-cc-pVDZ}$ с учетом влияния растворителя в модели PCM

Закключение Согласно проведенным расчетам можно сделать вывод о наиболее вероятном механизме протекания первой стадии процесса окисления комплекса $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ - гидроксильными радикалами с образованием интермедиата в виде радикала H_2AsO_3^* . Этот механизм представляется следующим: сначала комплекс $[\text{As}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ - взаимодействует с гидроксил-радикалом с образованием комплексного ион-радикала $[\text{As}(\text{OH})_3\text{CO}_3]^{-*}$, а далее протекает внутримолекулярный перенос H от одной из гидроксильных групп радикала к одному из атомов кислорода в карбонат-ионе с последующим отщеплением молекулы воды и свободного гидрокарбонат-иона. Показано, что использование комбинированной молекулярно-континуальной модели учета влияния диэлектрической среды приводит к более адекватным результатам по сравнению с континуальной моделью. В данной работе перенос атомов водорода рассматривался в классическом приближении без учета возможных эффектов их туннелирования через потенциальный барьер. Фактор туннелирования входит в предэкспоненциальный множитель в формуле для константы скорости реакции. Приблизительно его можно считать одинаковым для всех рассмотренных выше переходных состояний. Его учет в принципе должен способствовать увеличению константы скорости, но вряд ли способен в корне изменить обнаруженные нами эффекты каталитического влияния карбонат-ионов на окисление арсенита гидроксильными радикалами. Другие альтернативные механизмы переноса водорода (спаренный или последовательный электрон-протонный перенос) могут составить предмет наших последующих исследований данной системы.