

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 (гидролиза) 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 К и давлении 1 атм).

2. Результаты и обсуждение Реакция первой стадии гидролиза ионов Pb(II) сопровождается отщеплением протона H⁺ от исходного аквакомплекса с образованием аквагидроксикомплекса. Обычно этот процесс принято описывать уравнением $Pb(H_2O)_6^{2+}(aq) = [Pb(H_2O)_5OH]^+(aq) + H^+(aq)$, (1) полагая, что исходный аквакомплекс Pb(II) является шестикоординированным, а во внутренней координационной сфере продукта гидролиза (аквагидроксикомплекса) остается пять молекул воды. Следует отметить, что это не совсем строго, поскольку до сих пор существуют разные точки зрения относительно состава аквакомплекса Pb(II) (см. нашу работу [1] и сноски в ней), а достоверной информации о составе аквагидроксикомплекса Pb(II) в литературе не имеется. Поэтому, с нашей точки зрения, будет более корректным записать уравнение (1) в общем виде, как: $Pb(H_2O)_x^{2+}(aq) = [Pb(H_2O)_yOH]^+(aq) + (x-y-1)H_2O(aq) + H^+(aq)$, (y