Введение

Возможность предсказания с достаточной степенью точности термодинамических параметров гидратации ионов, включая расчеты их показателей кислотности pK_a , констант устойчивости, редокс-потенциалов на основе соответствующих термодинамических циклов имеет большое значение для многих областей химии и биохимии [1,2]. Точные расчеты, например, свободной энергии гидратации ионов представляет собой довольно сложную проблему, поскольку модели диэлектрического континуума для растворителя зачастую оказываются неадекватными, когда речь идет об ионных частицах в растворе, которые несут на себе сконцентрированные зарядовые плотности с сильными локальными взаимодействиями между частицей и растворителем. Для преодоления недостатков континуальной модели растворителя в настоящее время широко используется так называемая молекулярно-континуальная модель. 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 (см. сноски в работе [3]), а также в ряде наших работ [4-14]. Целью данной работы были квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности структурных и термодинамических параметров гидратации иона $Pb(II)$. Давно известно, что в водных растворах ионы $Pb(II)$ являются токсикантами, а поэтому представляет фундаментальный интерес квантово-химическое моделирование реакций взаимодействия этого гидратированного иона с различными компонентами, присутствующими в водных растворах. Примером таких реакций может служить окисление ионов $Pb(II)$ гидроксильными радикалами с образованием интермедиатов в форме $Pb(III)$, а также дальнейшие пути их распада. Эта проблема рассматривалась нами на квантово-химическом уровне в работе [11], где были исследованы структурные преобразования в ходе этих реакций и сделаны выводы о термодинамической вероятности отдельных ступеней полного процесса. В подобных исследованиях важно выбрать наиболее подходящую комбинацию расчетного метода и используемых атомных базисных наборов, обеспечивающую наилучшую точность расчетов. Одним из критериев такой точности может служить сравнение экспериментальных энтальпии и свободной энергии Гиббса гидратации с таковыми, полученными расчетными методами. В данной работе в рамках молекулярно-континуальной модели гидратации с использованием нескольких функционалов плотности и двух базисных наборов атомных орбиталей нами были проведены расчеты аквакомплексов $Pb(II)$ с различным числом молекул воды в ближайшей гидратной сфере иона. На основе сопоставления полученных результатов с экспериментальными термодинамическими параметрами гидратации иона $Pb(II)$

установлена комбинация функционал/атомный базис, приводящая к наилучшему согласию между теоретическими и экспериментальными данными. 1. Методика исследования Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета Gaussian 09 [15] в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP [16,17] и гибридных функционалов второго поколения, включающих дальнедействующие поправки, а именно, ω -B97X [18] и ω -B97XD [19]. 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 также электронно-коррелированный базисный набор Даннинга (DZ-уровень) aug-cc-pvdz, включающий диффузные примитивные гауссианы [20]. Для атома Pb использовались электронно-остовные псевдопотенциалы и соответствующий им атомный базис aug-cc-pvdz-PP [21-22] для электронов, не включенных в остов. Этими псевдопотенциалами описывается влияние 60 остовных электронов на электроны, входящие в явном виде в расчетную схему, а именно, электроны конфигурации 5s25p65d106s26p2. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния полярного растворителя (водный раствор) в рамках модели поляризованного континуума PCM [23], в которой полость, содержащая растворенную частицу, строится из совокупности пересекающихся атомных сфер определенного радиуса. Для сравнения в качестве радиусов атомных сфер использовались наборы, определенные по двум методикам: Universal Force Field Model (UFF) и Simple United Atom Topological Model (UA0) [23]. 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 гидратации иона (например, катиона металла) описывается как его перенос из газовой фазы в водный раствор: $Mn^{+}(g) \rightarrow Mn^{+}(aq)$. В этом процессе молекулы воды связываются с ионом посредством ион-дипольного взаимодействия, имеющим в основном электростатический характер с некоторым ковалентным вкладом за счет частичного переноса электронной плотности с молекул воды на центральный ион. Структуры гидратированных ионов металлов в водных растворах проявляют набор конфигураций в зависимости от размера и электронных свойств иона. Наиболее типичными конфигурациями являются тетраэдрическая, октаэдрическая, квадратно-антипризматическая и трехшапочная тригонально-призматическая [24]. В случае иона Pb(II) процесс гидратации можно

представить как образование аквакомплекса $Pb(H_2O)_n^{2+}$, где n – число молекул воды во внутренней сфере гидратированного иона: $Pb^{2+}(g) + nH_2O(aq) = Pb(H_2O)_n^{2+}(aq)$ (1) Таким образом, в теоретическом плане исследование гидратации иона $Pb(II)$ сводится к расчету геометрической структуры аквакомплексов $Pb(H_2O)_n^{2+}$ с учетом влияния дальнейшего диэлектрического окружения в рамках модели поляризованного континуума (PCM), а также термодинамических параметров реакции (1) с целью выяснения наиболее вероятного значения координационного числа n . Проведенные нами расчеты по оптимизации геометрии аквакомплексов $Pb(H_2O)_n^{2+}(aq)$ ($n=6, 9$) с использованием трех различных функционалов и двух атомных базисов для атомов O и H с учетом влияния растворителя в модели PCM (UFF и UA0) приводят к структурам, показанным на рисунке 1. Геометрические параметры этих структур при разных комбинациях метода и базиса отличаются несущественно. В настоящее время известны два структурных типа комплексов $Pb(II)$: «hemi-directed» и «holo-directed» (рис. 1). Комплексы первого типа имеют $Pb(H_2O)_6^{2+}$, $Pb(H_2O)_7^{2+}$, $Pb(H_2O)_8^{2+}$, $Pb(H_2O)_9^{2+}$. Рис. 1 - Структуры аквакомплексов $Pb(H_2O)_n^{2+}$ ($n=6, 9$), оптимизированные на уровне теории функционала плотности $w-B97X/6-311++G(d,p)$ с учетом влияния диэлектрической среды (водный раствор) в модели PCM/UA0 несколько необычную структуру, в которой лиганды преимущественно располагаются по одну сторону относительно центрального атома, в то время как во втором типе комплексов лиганды располагаются равномерно (почти симметрично) относительно центрального атома. Как видно из рисунка 1, согласно нашим расчетам, первые два комплекса явно относятся к комплексам первого типа, а два других – второго типа. Тенденция образования комплексов $Pb(II)$ структуры «hemi-directed» связана с электронной валентной конфигурацией $5d^{10}6s^2$ этого иона, где $6s^2$ представляет собой стереохимически активную неподеленную электронную пару, частично поляризованную бр-орбиталями. Несмотря на большое число экспериментальных данных о строении соединений $Pb(II)$ в твердой фазе, данных по координационной химии в растворах (гидратных и сольватных комплексах) в литературе сравнительно мало. Так, присутствие шести молекул воды в координационной сфере гидратированного иона $Pb(II)$ было установлено на основе метода ЯМР [26]. Методом EXAFS в работе [27] было оценено среднее расстояние Pb-O (около 2.50 Å) в кислых водных растворах нитрата свинца(II). Гептааквакомплекс $Pb(II)$ в форме искаженной пентагональной бипирамиды со средним расстоянием Pb-O 2.70 Å был предсказан методом молекулярной динамики Кара-Парринелло (CPMD) в рамках теории функционала плотности [28]. В работе [29] на уровне теории функционала плотности была оптимизирована в газовой фазе структура аквакомплексов $Pb(H_2O)_n^{2+}$ ($n=1, 9$), а термодинамические параметры гидратации были рассчитаны в рамках модели поляризованного континуума для растворителя. Было показано, что гекса-,

гепта- и октааквакомплексы Pb(II) близки по энергетической стабильности, причем несколько доминирующей структурой является Pb(H₂O)₈²⁺ квадратно-антипризматического строения. Согласно ab initio расчетам методом молекулярной динамики квантово-механического зарядового поля (QMCF MD), гидратированный ион Pb(II) имеет в своем ближайшем окружении 7-9 молекул воды, а доминирующей формой также является Pb(H₂O)₈²⁺ квадратно-антипризматического строения [30]. Согласно последним имеющимся экспериментальным данным, полученным методами EXAFS и LAXS [31], в водных растворах среднее расстояние Pb-O в гидратированном ионе Pb(II) равно 2.54 Å, а структура аквакомплекса является шестикоординированной типа «hemidirected» (см. Pb(H₂O)₆²⁺ на рисунке 1). По нашим расчетам, выполненным на уровне ω-B97X/6-311++G(d,p) – PCM (UA0), усредненное расстояние Pb-O в этом комплексе составляет 2.56 Å, что хорошо согласуется с экспериментальным значением. Расчеты, выполненные с другими комбинациями метод/базис, дают приблизительно такие же значения. Остановимся на анализе расчетов термодинамических параметров гидратации Pb(II) по уравнению (1). Так, свободная энергия Гиббса гидратации может быть рассчитана из следующего соотношения: $D_{hydr}G_0 = SG_0^{prod} - SG_0^{react} - DGo^{®*} - nRT \ln([H_2O])$ (2) Здесь первые два слагаемых представляют собой суммы полных свободных энергий Гиббса продуктов и исходных реагентов в уравнении (1), которые получаются из квантово-химической процедуры термохимического анализа при температуре 298.15 К и давлении 1 атм. Третье выражение 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. [32,33]):

Таблица 1 - Энтальпии $D_{hydr}H_0$ и свободные энергии Гиббса $D_{hydr}G_0$ гидратации комплексных ионов Pb(H₂O)_n²⁺ (n=6,9), рассчитанные по уравнению (1) в различных комбинациях функционал/базис в модели PCM (UFF) растворителя n 6 7 8 9

n	6	7	8	9	B3LYP/aug-cc-pvdz - DhydrH0	1463	1481	1500	1512	-DhydrG0	1328	1321	1315	1292	
6					B3LYP/6-311++G(d,p)	-DhydrH0	1474	1494	1513	1528	-DhydrG0	1330	1313	1307	1289
7					w-B97X/aug-cc-pvdz	-DhydrH0	1520	1550	1577	1603	-DhydrG0	1379	1376	1382	1381
8					w-B97X/6-311++G(d,p)	-DhydrH0	1533	1563	1593	1623	-DhydrG0	1371	1377	1385	1385
9					w-B97XD/aug-cc-pvdz	-DhydrH0	1494	1521	1555	1567	-DhydrG0	1344	1338	1333	1329
					w-B97XD/6-311++G(d,p)	-DhydrH0	1509	1536	1563	1589	-DhydrG0	1358	1351	1349	1349

$D_{hydr}H_0(\text{эксп}) = -1572$ кДж/моль [35] $D_{hydr}G_0(\text{эксп}) = -1425$ кДж/моль [36]
 $DGo^{®*} = -TDSo^{®*} = RT \ln(V_0/V^*) = RT \ln(24.46) = 1.89$ ккал/моль (T = 298.15 K)

(3) И, наконец, четвертая поправка в выражении (2) связана с тем, что при

расчете стандартного значения $D_{hydr}G_0$ концентрации всех реагентов и продуктов реакции должны составлять 1 моль/л, в то время как концентрация воды в жидкой воде при стандартной температуре и давлении равна 55.34 моль/л [34]. Коэффициент n отражает число молей H_2O в левой части реакции (1). По аналогии с (2) можно записать выражение для энтропии гидратации $D_{hydr}S_0 = S_{S_0}^{prod} - S_{S_0}^{react} - D_{So}^{\circ} - nR \ln([H_2O])$, (4) а энтальпия гидратации $D_{hydr}H_0$ связана с $D_{hydr}G_0$ и $D_{hydr}S_0$ известным соотношением: $D_{hydr}G_0 = D_{hydr}H_0 - TD_{hydr}S_0$ (5) В таблицах 1 и 2 приведены значения энтальпии и свободной энергии гидратации иона $Pb(II)$, рассчитанные по уравнению (1) с учетом всех вышеприведенных соотношений. Как видно из данных в таблице 1, расчеты, выполненные с применением методики UFF в построении диэлектрической полости в модели PCM для растворителя, в целом (за некоторыми исключениями) довольно плохо

Таблица 2 - Энтальпии $D_{hydr}H_0$ и свободные энергии Гиббса $D_{hydr}G_0$ гидратации комплексных ионов $Pb(H_2O)_n^{2+}$ ($n=6, 9$), рассчитанные по уравнению (1) в различных комбинациях функционал/базис в модели PCM (UA0) растворителя n 6 7 8 9 B3LYP/aug-cc-pvdz - $D_{hydr}H_0$ 1491 1507 1526 1535 - $D_{hydr}G_0$ 1359 1349 1343 1318 B3LYP/6-311++G(d,p) - $D_{hydr}H_0$ 1504 1525 1543 1553 - $D_{hydr}G_0$ 1374 1363 1366 1334 w-B97X/aug-cc-pvdz - $D_{hydr}H_0$ 1547 1576 1600 1630 - $D_{hydr}G_0$ 1419 1413 1432 1434 w-B97X/6-311++G(d,p) - $D_{hydr}H_0$ 1562 1593 1622 1650 - $D_{hydr}G_0$ 1424 1417 1426 1426 w-B97XD/aug-cc-pvdz - $D_{hydr}H_0$ 1525 1550 1575 1597 - $D_{hydr}G_0$ 1382 1385 1396 1380 w-B97XD/6-311++G(d,p) - $D_{hydr}H_0$ 1541 1567 1596 1619 - $D_{hydr}G_0$ 1410 1393 1411 1401 $D_{hydr}H_0(эксп) = -1572$ кДж/моль [35] $D_{hydr}G_0(эксп) = -1425$ кДж/моль [36] согласуются с экспериментальными значениями $D_{hydr}H_0(эксп) = -1572$ кДж/моль и $D_{hydr}G_0(эксп) = -1425$ кДж/моль по данным Маркуса [35,36]. В существенно лучшем согласии с экспериментом выглядят результаты, полученные в модели UA0 (табл. 2). В этой таблице значения, наиболее близкие к экспериментальным, выделены жирным шрифтом. Расчеты, выполненные с функционалом w-B97X, как с aug-cc-pvdz, так и с 6-311++G(d,p) базисным набором, для всех четырех аквакомплексов дают близкие значения $D_{hydr}G_0$ в прекрасном согласии с экспериментом. Близость этих значений не позволяет однозначно сделать вывод о том, какой же из рассмотренных четырех аквакомплексов является доминирующим в водном растворе ионов $Pb(II)$. Как видно из данных, приведенных в таблице 2, наилучшее согласие с экспериментом одновременно для энтальпии и свободной энергии Гиббса гидратации достигается для комплекса $Pb(H_2O)_7^{2+}$ при использовании комбинации w-B97X/aug-cc-pvdz и для комплекса $Pb(H_2O)_6^{2+}$ при использовании комбинации w-B97X/6-311++G(d,p). Учитывая тот факт, что по последним экспериментальным данным [31] аквакомплексы $Pb(II)$ являются шестикоординированными, можно с небольшим преимуществом считать вторую комбинацию по сравнению с первой как наиболее приемлемую для проведения подобных расчетов и рекомендовать ее

для использования в квантово-химических исследованиях реакций с участием $Pb(II)$, протекающих в водных растворах. Отметим, что в настоящее время мы не нашли в литературе ни одной публикации, где авторам удалось бы со столь высокой степенью точности воспроизвести термодинамические параметры гидратации высокозарядных ионов. Вопрос о том, является ли полученное нами столь великолепное согласие теории и эксперимента случайным или закономерным, остается, на наш взгляд, дискуссионным. Заключение

Выполненные в рамках теории функционала плотности квантово-химические расчеты энтальпии и свободной энергии Гиббса гидратации ионов $Pb(II)$ с использованием молекулярно-континуальной модели растворителя показали примерно одинаковую термодинамическую стабильность аквакомплексов $Pb(H_2O)_n^{2+}$ ($n=6, 9$). Наилучшее согласие экспериментальных и теоретических параметров гидратации достигается для шестикоординированного аквакомплекса $Pb(H_2O)_6^{2+}$ на уровне теории $w-B97X/6-311++G(d,p)$ с использованием методики $UA0$ в построении диэлектрической полости в модели поляризованного континуума PCM для растворителя. Данный уровень теории можно рекомендовать для расчетов констант равновесия различного рода реакций с участием ионов $Pb(II)$ в водных средах.