

Введение Термодинамическая возможность протекания любой окислительно-восстановительной реакции определяется значениями стандартного электродного потенциала (редокс-потенциала) ее отдельных полуреакций. Редокс-потенциалы в водных растворах хорошо известны для значительного числа систем [1,2]. Однако, такие данные часто отсутствуют для ряда редокс-процессов электрохимического синтеза, реакций, протекающих при электроосаждении и коррозии металлов, особенно в комплексообразующих системах, многих процессов переноса заряда в биологических системах и др. Поэтому актуальным является принципиальная возможность количественной оценки этих важных характеристик в рамках каких-либо теоретических моделей. Таким инструментом является моделирование на основе методов квантовой химии. В настоящее время квантовая химия не ограничивается изучением структуры и электронного строения отдельных молекул, но широко применяется для расчетов больших молекулярных систем, моделирующих каталитические процессы, межмолекулярные взаимодействия, в частности, взаимодействия супрамолекулярного характера (см., например, [3-10]) и др. Особое место среди объектов квантово-химического моделирования занимает решение электрохимических проблем, которые отличаются своей сложностью в связи с необходимостью детального учета как структуры и электронного строения молекул, ионов и комплексов, так и их сольватации в растворе, возможной адсорбции на электродной поверхности и пр. В качестве примеров мы приведем здесь только наши работы [11-44], в которых в той или иной мере на различных уровнях теории решались задачи различного электрохимического содержания. Следует отметить, что квантово-химическое моделирование редокс-потенциалов представляет собой также задачу, имеющую непосредственную связь с электрохимическими проблемами, и попытки ее решения ранее предпринимались как в наших работах [37,39-41], так и других авторов (см. [45,46] и приведенные там сноски). В данной работе мы приводим результаты квантово-химических модельных расчетов стандартного электродного потенциала E_{0298} в водной среде классической полуреакции $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, экспериментальное значение которого давно и надежно установлено: $E_{0298}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0.356 \text{ В}$, измеренное относительно стандартного водородного электрода. В электрохимическом плане редокс-система $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ характерна тем, что в ходе электронного переноса с электрода на октаэдрический комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ строение его внутренней сферы не изменяется, а длины связей металл-лиганд Fe-C в окисленной и восстановленной форме оказываются примерно одинаковыми. Окисленная и восстановленная форма в этой редокс-системе представляют собой высокозарядные комплексы, которые в водном растворе очень сильно взаимодействуют с диполями молекулы H_2O , а поэтому вода сильно структурирована вблизи комплексов. По этой причине (см. далее) сложность

данной системы заключается в том, что в расчетную квантово-химическую схему кроме комплекса необходимо включать несколько молекул воды, а учет взаимодействия полученного таким образом супермолекулы с дальнейшим диэлектрическим окружением в растворе следует учитывать в континуальном приближении. Супермолекула минимального размера, для которой достигается наилучшее согласие теоретически рассчитанного и экспериментального редокс-потенциала, может быть использована для квантово-химического моделирования реакций в водных растворах с участием цианокомплексов Fe(II) и Fe(III). Методика исследования Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета Gaussian 09 [47] в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP [48,49], гибридных функционалов второго поколения, включающих дальнедействующие поправки, а именно, ω -B97X [50] и ω B97X-D [51], а также сравнительно новый локальный функционал M06L, ориентированный на расчеты термодинамических параметров, химического связывания с участием переходных металлов и нековалентных взаимодействий [52]. В качестве атомных базисных наборов использовался валентно-расщепленный базис 6-311++G(d,p) с поляризационными орбиталями и диффузными гауссовыми функциями на всех атомах, электронно-коррелированный базисный набор Даннинга (DZ-уровень) aug-cc-pVDZ, включающий диффузные примитивные гауссианы [53], и трехкратно валентно-расщепленный базис TZVP Алрича с сотр. [54], хорошо зарекомендовавший себя в расчетах молекулярных магнитных характеристик (см., например, [55-57]). Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния полярного растворителя (водный раствор) в рамках модели поляризованного континуума PCM [58], в которой полость, содержащая растворенную частицу, строится из совокупности пересекающихся атомных сфер определенного радиуса. В качестве радиусов атомных сфер использовались наборы, определенные по методике UFF (Universal Force Field Model) [58]. После полной оптимизации геометрии для подтверждения достижения минимума на многомерной поверхности полной потенциальной энергии рассчитывались частоты нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот в колебательном спектре оптимизированной структуры означает, что полученная структура отвечает минимуму энергии. На основе полученного спектра частот нормальных колебаний проводился термодинамический анализ, необходимый для расчета полной свободной энергии Гиббса частиц (при температуре 298.15K и давлении 1 атм.). Результаты и обсуждение Цианидные комплексы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеют строение правильного октаэдра (рис. 1А) с дублетным ($2S+1=2$) и синглетным ($2S+1=1$) основным электронным состоянием, соответственно. Несмотря на вырожденный характер основного состояния первого комплекса, ян-теллеровские искажения его геометрии оказываются пренебрежимо малыми, а поэтому все шесть связей Fe-C

практически одинаковы. Длины связей в этих комплексах, рассчитанные методами функционала плотности с разными комбинациями функционал/атомный базис в газовой фазе, приведены в таблице 1. А В Рис. 1 - Структура комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (А) и с учетом их ближайшего гидратного окружения $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе (В) Таблица 1 - Рассчитанные газофазные длины связей (в ангстремах) цианидных комплексов железа Газовая фаза $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Расчетный уровень R(Fe-C) R(C-N) R(Fe-C) R(C-N) B3LYP 6-311++G(d,p) 2.002 1.168 2.026 1.179 aug-cc-pVDZ 2.004 1.175 2.027 1.186 TZVP 2.008 1.165 2.041 1.175 wB97X 6-311++G(d,p) 2.001 1.164 2.040 1.175 aug-cc-pVDZ 2.001 1.171 2.040 1.182 TZVP 2.004 1.161 2.054 1.171 wB97X-D 6-311++G(d,p) 1.997 1.165 2.026 1.175 aug-cc-pVDZ 1.999 1.172 2.027 1.183 TZVP 2.001 1.161 2.039 1.172 MO6L 6-311++G(d,p) 2.001 1.164 2.018 1.184 aug-cc-pVDZ 1.992 1.181 2.009 1.191 TZVP 1.999 1.171 2.022 1.181 Согласно имеющимся кристаллографическим данным, длина связи Fe-C в цианидных комплексах зависит от типа противоионов (катионов). Так, например, в $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ она составляет 1.913 Å по данным [59] и 1.926 Å согласно [60], а в комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - 1.89Å [61] и 1.90 Å [62]. Из этих данных следует, что при переходе от окисленной формы к восстановленной длина связи несколько уменьшается, что согласуется с классической теорией поля лигандов: дополнительный электрон в восстановленной форме занимает связывающую молекулярную орбиталь симметрии t_{2g} . Однако, из расчетных данных, приведенных в таблице 1, следует обратная закономерность. Это объясняется тем, что газофазные расчеты высокозарядных цианидных комплексов следует считать условными, поскольку, как следует из анализа этих расчетов, значительное число верхних занятых электронами молекулярных орбиталей имеет положительные значения энергии, что свидетельствует о нестабильности данных комплексов в газофазном состоянии. В реальности их существенная стабилизация достигается либо в кристаллах за счет маделунговского электростатического потенциала, обусловленного главным образом противоионами (катионами), либо в растворах с высокой диэлектрической проницаемостью вследствие значительной сольватации высокозарядных комплексов. В растворах дополнительная стабилизация может осуществляться также за счет образования ионных ассоциатов анионных комплексов с противоионами (например, ионами K^+). Действительно, как показывает анализ расчетов молекулярных орбиталей рассматриваемых комплексов с учетом влияния растворителя (водный раствор, статическая Таблица 2 - Рассчитанные с учетом влияния растворителя (водный раствор) в модели PCM/UFF длины связей (в ангстремах) цианидных комплексов железа PCM/UFF $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Расчетный уровень R(Fe-C) R(C-N) R(Fe-C) R(C-N) B3LYP 6-311++G(d,p) 1.971 1.165 1.959 1.174 aug-cc-pVDZ 1.972 1.172 1.960 1.181 TZVP 1.974 1.162 1.964 1.171 wB97X 6-311++G(d,p) 1.969 1.162 1.970 1.170 aug-cc-pVDZ 1.970 1.168 1.967 1.177 TZVP 1.972 1.159 1.972 1.167 wB97X-D 6-

311++G(d,p) 1.965 1.162 1.959 1.171 aug-cc-pVDZ 1.968 1.169 1.961 1.178 TZVP
1.969 1.159 1.965 1.168 MO6L 6-311++G(d,p) 1.962 1.173 1.947 1.181 aug-cc-pVDZ
1.960 1.178 1.944 1.187 TZVP 1.966 1.169 1.950 1.177 диэлектрическая константа
 $\epsilon = 78.4$), выполненных в рамках модели поляризованного континуума (PCM),
все занятые электронами молекулярные орбитали комплексов имеют
отрицательные значения. Оптимизированные с учетом влияния растворителя
длины связей рассматриваемых цианидных комплексах приведены в таблице 2.
Как видно из этой таблицы, на всех расчетных уровнях длины связей Fe-C в
восстановленной форме комплекса в водном растворе несколько больше
таковых в окисленной форме, что согласуется с отмеченными выше
закономерностями для комплексов в кристалле. Однако, для обеих форм
комплекса они несколько длиннее по сравнению с длинами связи в кристалле.
Эта закономерность вполне объяснима. Отдельные цианидные лиганды CN⁻ в
водном растворе сильно гидратированы. Во внутренней сфере комплекса они, с
одной стороны, стремятся образовать прочную донорно-акцепторную связь с
ионом железа, а с другой - их высокая гидратация в объеме раствора приводит к
некоторому ослаблению связи Fe-C и, как следствие, к ее удлинению. Перейдем
далее к расчету стандартного электродного потенциала редокс-пары [Fe(CN)₆]³⁻/
[Fe(CN)₆]⁴⁻, отвечающего полуреакции: [Fe(CN)₆]³⁻(aq) + e⁻ = [Fe(CN)₆]⁴⁻(aq), (1)
Стандартный электродный потенциал редокс-пары относительно потенциала
E(H) стандартного водородного электрода (S.H.E) может быть рассчитан по
следующей формуле: $E = -\Delta G / nF - E(H)$, (2) где F - константа Фарадея, изменение
стандартной свободной энергии Гиббса полуреакции, n - число электронов,
участвующих в полуреакции, а величина E(H) определяется следующим
соотношением: $E(H) = -[\Delta G(H_2) + \Delta G(H) + \Delta G(H^+)] / F$, (3) включающим свободные
энергии Гиббса диссоциации молекулы водорода, ионизации атома водорода и
"химическую" энергию гидратации протона. Для E(H) часто используется
значение 4.44В. Однако это неправильно. Этот потенциал, который был
предложен Каневским (ЕК) [63-65], может быть рассчитан строго из
термодинамического цикла на основе экспериментальных данных как сумма
работы выхода металла и контактной разности потенциалов металл/раствор
(Вольта-потенциал) при потенциале стандартного водородного электрода. Эта
величина была названа «абсолютным электродным потенциалом стандартного
водородного электрода». Было показано [66,67], что такое определение
условное, поскольку потенциал Каневского включает «реальную» энергию
гидратации протона, которая отличается от «химической» на величину работы
по переносу заряда через поверхностный потенциал воды $\chi(H_2O)$: , (4)
Поверхностный потенциал зависит от структуры воды, а также от присутствия
поверхностно-активных веществ даже в столь малой концентрации, что они не
влияют на э.д.с. гальванической ячейки. Позже Райс и Хеллер [68] получили
практически то же значение (4.43 В), используя более сложное обоснование. Тем

не менее, физический смысл их “абсолютного потенциала” идентичен потенциалу Каневского [66]. В соотношении (3) под $E(H)$ следует понимать так называемый потенциал Трасатти (E_T) [70,71], который отличается от потенциала Каневского на поверхностный потенциал воды: $E_K = E_T + \chi(H_2O)$ (смысл этих двух потенциалов детально рассмотрен в [72]). Определение поверхностного скачка потенциала вода/газ $\chi(H_2O)$ требует некоторых “внетермодинамических” допущений. Одно из них, основанное на экспериментальных реальных энергиях сольватации и расчете химических энергий для феррициний-иона, использовалось в [73,74], где было получено следующее значение: $\chi(H_2O) = +0.16$ В [74].

Таблица 3 - Стандартные электродные потенциалы редокс-пары $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, рассчитанные в континуальной модели PCM/UFF PCM/UFF, В Расчетный уровень B3LYP/6-311++G(d,p) -0.593 B3LYP/aug-cc-pVDZ -0.637 B3LYP/TZVP -0.752 wB97X/6-311++G(d,p) -0.562 wB97X/aug-cc-pVDZ -0.601 wB97X/TZVP -0.716 wB97X-D/6-311++G(d,p) -0.571 wB97X-D/aug-cc-pVDZ -0.621 wB97X-D/TZVP -0.744 MO6L/6-311++G(d,p) -0.558 MO6L/aug-cc-pVDZ -0.555 MO6L/TZVP -0.672 Эксперимент 0.356 В силу сделанных допущений, эта оценка может рассматриваться как верхняя граница $\chi(H_2O)$. Вероятная нижняя граница, $\chi(H_2O) = +0.13$ В, была получена Трасатти [75] на основе совершенно других допущений. Следовательно, значение потенциала Трасатти для стандартного водородного электрода можно принять равным 4.30 ± 0.02 В. Именно это значение будет использовано нами далее. Для расчета стандартного электродного потенциала полуреакции (1) по формуле (2) нам необходимо значение свободной энергии, которую в континуальной модели можно рассчитать как разность полной свободной энергии Гиббса восстановленной и окисленной форм комплекса: $= \{[Fe(CN)_6]^{4-}(aq, PCM)\} - \{[Fe(CN)_6]^{3-}(aq, PCM)\}$ (5)

В таблице 3 приведены полные свободные энергии Гиббса окисленной и восстановленной форм цианидных комплексов железа, полученные в результате оптимизации геометрии комплексов с учетом влияния диэлектрического окружения в континуальной модели растворителя PCM/UFF. В последнем столбце приведены результаты расчетов стандартного электродного потенциала редокс-пары по соотношению (2) с использованием среднего значения $E(H) = 4.30$ В. Как видно из этой таблицы, рассчитанные значения очень сильно отличаются от экспериментального значения 0.356 В. Это явно свидетельствует о несостоятельности чисто континуальной модели учета влияния диэлектрической среды для рассматриваемой здесь системы. Как уже отмечалось во введении, альтернативой континуальной модели может служить комбинированная молекулярно-континуальная модель, которая в настоящее время широко используется для моделирования на молекулярном уровне процессов в полярных средах. 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, например, PCM. Молекулярно-континуальная модель использовалась ранее в многочисленных публикациях (см. сноски в работе [76]), а также в ряде наших работ [34,35, 37,42-44]. Для комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ правильного октаэдрического строения в качестве их симметричного гидратного окружения можно принять структуры, показанные на рис. 1В. В этих структурах каждая из двенадцати молекул H_2O связана с атомами азота двух цианидных лигандов за счет довольно длинных водородных связей $\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$. По-видимому, такое количество молекул H_2O минимально, при котором обеспечивается довольно симметричное гидратное окружение цианидных комплексов с сохранением пространственной эквивалентности всех шести цианидных лигандов. Как видно из расчетных данных, приведенных в таблице 4, использование молекулярно-континуальной модели кардинально изменяет результаты в лучшую сторону: на всех расчетных уровнях стандартный электродный потенциал имеет положительные значения, причем наилучшее согласие теоретического и экспериментального значений по абсолютной величине наблюдается на уровне $w\text{B97X/6-311++G(d,p)}$. Как уже отмечалось выше, функционал плотности $w\text{B97X}$ учитывает дальнедействующие поправки, учет которых, по-видимому, оказался актуальным для расчетов рассматриваемых здесь комплексов. В целом этот функционал дает неплохие результаты и с другими двумя атомными базисами, если учесть возможные погрешности в оценках $E(\text{H})$, которые могут составлять и более 0.02 В. Таблица 4 - Стандартные электродные потенциалы редокс-пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, рассчитанные в молекулярно-континуальной модели с учетом влияния диэлектрического окружения гидратных комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} \times 12\text{H}_2\text{O}$ в модели PCM/UFF PCM/UFF, В*) Расчетный уровень B3LYP/6-311++G(d,p) 0.179-0.219 B3LYP/aug-cc-pVDZ 0.060-0.100 B3LYP/TZVP 0.149-0.189 $w\text{B97X/6-311++G(d,p)}$ 0.315-0.355 $w\text{B97X/aug-cc-pVDZ}$ 0.375-0.415 $w\text{B97X/TZVP}$ 0.247-0.287 $w\text{B97X-D/6-311++G(d,p)}$ 0.457-0.497 $w\text{B97X-D/aug-cc-pVDZ}$ 0.265-0.305 $w\text{B97X-D/TZVP}$ 0.094-0.134 MO6L/6-311++G(d,p) 0.474-0.514 MO6L/aug-cc-pVDZ 0.427-0.467 MO6L/TZVP 0.184-0.224 Эксперимент 0.356 *) Здесь при расчете использовалось значение $E(\text{H}) = 4.30 \pm 0.02$ В. Можно допустить, что расчетная комбинация $w\text{B97X/6-311++G(d,p)}$ при увеличении числа молекул воды в супермолекуле, описывающей гидратное окружение цианидных комплексов, может дать менее точные результаты по сравнению с другими комбинациями, которые дают несколько худший результат в случае супермолекул $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} \times 12\text{H}_2\text{O}$. Тем не менее, уровень $w\text{B97X/6-311++G(d,p)}$ можно считать вполне приемлемым для моделирования процессов в водном растворе с участием цианидных комплексов, рассматривая в качестве реагентов минимальные гидратные комплексы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} \times 12\text{H}_2\text{O}$. Заключение На основе полученных результатов можно сделать вывод, что при квантово-химических расчетах

стандартного редокс-потенциала системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ хорошее согласие с экспериментальным значением может быть достигнуто в комбинированной молекулярно-континуальной модели сольватации, в которой ближайшее окружение комплексов включает двенадцать молекул H_2O , а взаимодействие такой супермолекулы с диэлектрической средой учитывается в континуальной модели РСМ. Из использованных типов функционалов и атомных базисных наборов наилучший результат дает функционал плотности wB97X, учитывающий дальнедействующие поправки, в комбинации с атомным базисом 6-311++G(d,p). Этот уровень расчета можно рекомендовать для квантово-химического моделирования реакций в водных растворах с участием цианидных комплексов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. При этом для получения надежных количественных результатов необходимо в квантово-химическую расчетную схему следует включать двенадцать молекул H_2O , т.е. рассматривать в качестве реагентов гидратные комплексы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.