

УДК 539.19

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ В ВОДНЫХ КЛАСТЕРАХ

С. С. Конохов, А. А. Московский, Д. А. Фирсов, А. В. Немухин

(кафедра физической химии; e-mail: anem@lcc.chem.msu.ru)

Неэмпирическими методами квантовой химии рассчитан энергетический профиль реакции $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ в присутствии 10 молекул воды. На первом этапе при поиске геометрических конфигураций минимальной энергии всей системы для молекул воды использовано приближение потенциалов эффективных фрагментов. Для нахождения глобальных минимумов при каждом значении координаты реакции применен алгоритм областей захвата, комбинирующий методы Монте-Карло и градиентной оптимизации. На следующем этапе энергии системы $(\text{OH}^- + \text{CO}_2)@(\text{H}_2\text{O})_{10}$ рассчитаны методами теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка. Проанализировано изменение в структуре гидратных оболочек участников реакции.

Исследованию реакции $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ уделяется значительное внимание, прежде всего, вследствие ее значимости в биохимических явлениях. Реакция представляет собой одну из стадий процесса гидратации молекул диоксида углерода, ответственного за транспорт CO_2 , а также за кислотно-основной баланс в организмах [1]. Существенное значение для описания возможных механизмов имеет оценка энергии активации реакции $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ в различных средах. С первых квантово-химических расчетов [2, 3] было известно, что в газовой фазе данная реакция проходит без барьера. Согласно экспериментальным данным [3], в водной среде наблюдается барьер, и свободная энергия активации при 298 К оценивается в 12,1 ккал/моль [4]. Существование энергетического барьера в воде было теоретически подтверждено расчетами в модели непрерывной среды [5], а также молекулярно-динамическими вычислениями [6–8]. В работе [9] были получены предварительные результаты о наличии барьера на пути реакции в рамках кластерной модели при явном учете молекул воды. Более подробное исследование реакции $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ в окружении 30 молекул воды, рассматриваемых как эффективные фрагменты, описано в работе [10].

Приближение потенциалов эффективных фрагментов (ЭФ) [11, 12] позволяет существенно продвинуться на пути моделирования явлений сольватации. Согласно этому подходу, молекулы растворителя, в частности воды, включаются в анализируемую квантовую систему, но их влияние на частицы растворенного вещества передается посредством одноэлектронных потенциалов, параметры которых определяются на предварительных стадиях по результатам неэмпирических квантово-химических расчетов. Потенциалы ЭФ включают в себя дальнедействующие мультипольные и поляризационные вклады, а также вклады короткодействующего обменного отталкивания. Важно отметить, что алгоритмы квантово-химических расчетов молекулярных систем с участием ЭФ реализованы в

программах GAMESS [13] и PC GAMESS [14]. Все вычисления, проведенные в настоящей работе, выполнены по программе PC GAMESS.

При моделировании реакций в кластерах молекул растворителя наиболее трудоемким этапом является подстраивание их положений для каждого значения координаты реакции, т.е. многократное решение задачи оптимизации геометрии системы с большим числом степеней свободы. Особенностью алгоритмов поиска стационарных точек на потенциальных поверхностях сложного рельефа, реализованных в обычных комплексах квантово-химических программ, является то, что найденные структуры не могут быть уверенно отнесены к глобальным минимумам. В подавляющем большинстве случаев имеют место конфигурации локальных минимумов, следовательно, рассчитываемые потенциальные кривые пути реакции являются негладкими. Известны некоторые попытки применить для решения структурных задач более совершенные алгоритмы, в частности, при расчетах равновесных геометрических конфигураций кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ (вплоть до $n = 20$ [15]).

В данной работе мы попытались локализовать конфигурации глобальных минимумов для каждой точки на пути реакции $(\text{OH}^- + \text{CO}_2)@(\text{H}_2\text{O})_{10}$ и проанализировать системы водородных связей в найденных структурах.

В качестве координаты реакции выбрано расстояние R между кислородом гидроксил-аниона и углеродом молекулы CO_2 . На первом этапе энергии и силы в подсистеме $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ вычислены методом Хартри–Фока с двухэкспонентными базисами, дополненными поляризационными и диффузными функциями. Описание молекул воды как эффективных фрагментов проведено с параметрами, приведенными в работе [11]. Геометрическая конфигурация молекул H_2O предполагается фиксированной с межъядерными расстояниями O–H, равными 0,9572 Å и углом H–O–H, равным 104,52°. Для каждого значения координаты реакции R все остальные геометрические

параметры системы, включая положения окружающих молекул воды, получены при минимизации полной энергии.

В наших вычислениях был использован алгоритм областей захвата [16], подтвердивший свою эффективность в задачах оптимизации структур молекулярных кластеров $(\text{HF})_n$ [17]. В этой схеме пространство аргументов минимизируемой функции разбивается на области отдельных локальных минимумов, каждый из которых находится обычной градиентной оптимизацией. Для поиска глобального минимума на полученной таким образом вспомогательной кусочно-постоянной функции используется процедура случайного блуждания по алгоритму Метрополиса. В программном блоке минимизации использовано многократное обращение к комплексу PC GAMESS [14].

На втором этапе для каждой найденной конфигурации 35-атомной системы $(\text{OH}^- + \text{CO}_2)@(\text{H}_2\text{O})_{10}$ с заданным значением R энергии пересчитаны полностью неэмпирическим методом теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка MP2/6-311G^{**} .

Профили потенциалов, рассчитанных в приближении Хартри–Фока с эффективными фрагментами для молекул воды и по неэмпирическому методу MP2 , показаны на рис. 1. Поскольку основной интерес представляет анализ энергетического барьера на пути реакции $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$, то значения энергии при $R = 5 \text{ \AA}$ в обоих вариантах приняты за начало отсчета. Потенциальная кривая, относящаяся к расчету методом Хартри–Фока с эффективными фрагментами для молекул воды (рис. 1, кривая 1), получена многократной тщательной проверкой того, что каждая точка соответствует наиболее глубокому минимуму энергии системы. Видно, что только на самой вершине

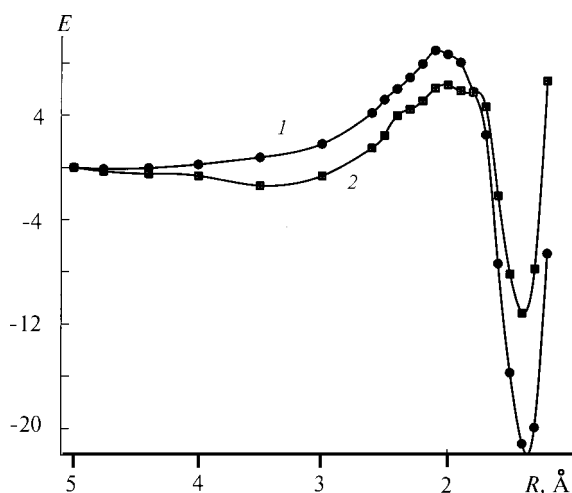


Рис. 1. Профиль минимальной энергии пути реакции $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ в кластере 10 молекул воды вдоль координаты R , соответствующей расстоянию от кислорода гидроксил-аниона до углерода: 1 – расчеты методом Хартри–Фока с эффективными фрагментами для воды, 2 – расчеты неэмпирическим методом MP2/6-311G^{**}

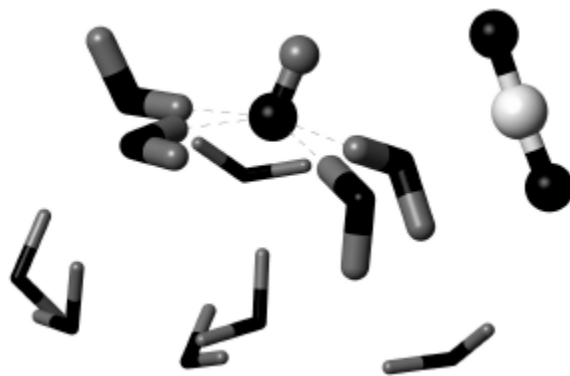


Рис. 2. Равновесная конфигурация системы $(\text{OH}^- + \text{CO}_2)@(\text{H}_2\text{O})_{10}$ для $R = 3,5 \text{ \AA}$, т.е. в области перед энергетическим барьером (выделены 4 молекулы воды, с которыми гидроксил образует водородные связи)

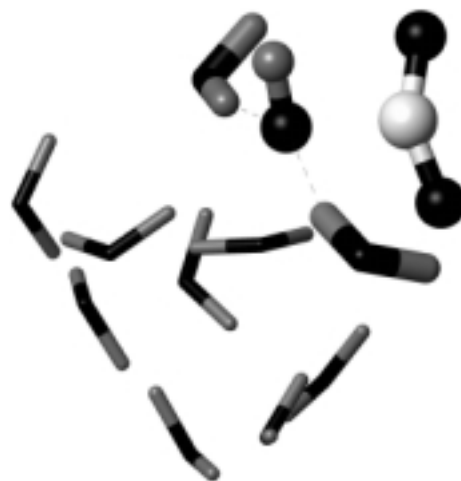


Рис. 3. Равновесная конфигурация системы $(\text{OH}^- + \text{CO}_2)@(\text{H}_2\text{O})_{10}$ для $R = 1,8 \text{ \AA}$, т.е. в области после энергетического барьера (выделены 2 молекулы воды, с которыми гидроксил образует водородные связи)

барьера наблюдается некоторый излом, но в целом полученная функция является гладкой. Потенциальная кривая, полученная при вычислениях методом MP2/6-311G^{**} в геометрических конфигурациях, оптимальных для первоначального варианта расчета (рис. 1, кривая 2), в области барьера демонстрирует изломы, хотя в остальных областях является достаточно гладкой. Последний результат понятен, поскольку оптимизация структур проводилась не в рамках метода MP2/6-311G^{**} . В обоих случаях четко выделен энергетический барьер, высота которого практически совпадает с данными расчетов в кластере 30 молекул воды [10]. Таким образом, можно сделать вывод, что достаточно небольшое число молекул воды ответственно за наличие активационного барьера в водной среде.

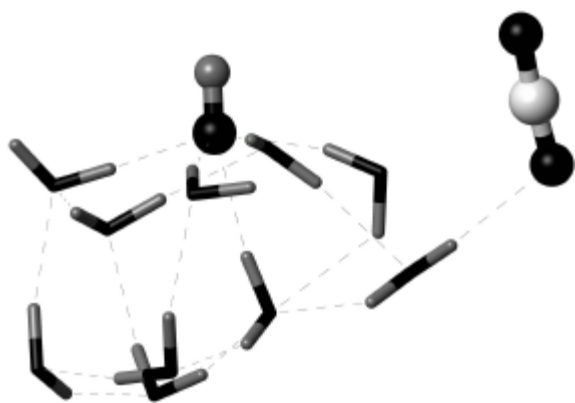


Рис. 4. Равновесная конфигурация системы $(\text{OH}^- + \text{CO}_2)@(\text{H}_2\text{O})_{10}$ и сетка водородных связей в начале реакции ($R = 5 \text{ \AA}$)

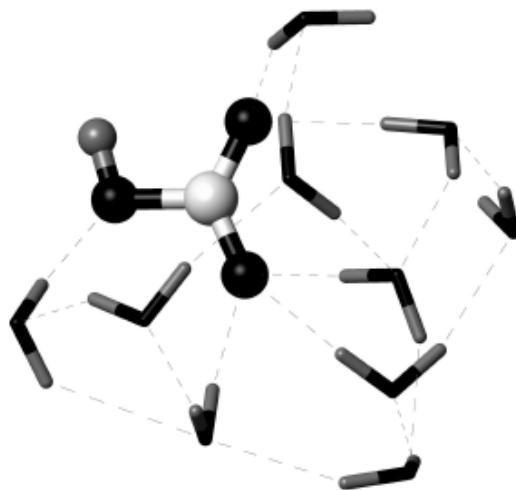


Рис. 5. Равновесная конфигурация системы $(\text{HCO}_3^-)@(\text{H}_2\text{O})_{10}$ и сетка водородных связей в конце реакции ($R = 1,45 \text{ \AA}$)

Анализ расположения молекул в сети водородных связей также подтверждает выводы моделирования с 30 молекулами воды [10]. При движении вдоль координаты реакции до барьера анион гидроксид непосредственно связан водородными связями с четырьмя молекулами воды, как показано на рис. 2 для $R = 3,5 \text{ \AA}$.

Как показано на рис. 3, где представлена структура при $R = 1,8 \text{ \AA}$, в области барьера к гидроксиду прикреплены водородными связями только 2 молекулы воды,

поэтому понятно возрастание энергии при утрате нескольких водородных связей.

В области продукта реакции HCO_3^- происходит существенное перераспределение электронной плотности между атомами реагентов [10], парциальные заряды на атомах кислорода изогнутого фрагмента CO_2 резко возрастают, и, как следствие, молекулы растворителя в кластере перемещаются на другой конец реакционной системы. На рис. 4 и 5 показано это явление.

При написании данной статьи использованы работы, поддержанные РФФИ (проект №01-03-32071)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silverman D.N., Lindskog S. // *Ac. Chem. Res.* 1988. **21**. P. 30.
2. Juhansson B., Karlström G., Wennerström H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. **100**. P. 1658.
3. Liang J.-L., Lipscomb W.N. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. **108**. P. 5051.
4. Pinsent B.R.W., Pearson L., Roughton F.J.W. // *Trans. Far. Soc.* 1956. **52**. P. 1512.
5. Palmer D.A., van Eldik R. // *Chem. Rev.* 1983. **83**. P. 651.
6. Miertus S., Kysel O., Krajcik K. // *Chem. Zvesti.* 1981. **35**. P. 3.
7. Peng Z., Merz K.M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. **114**. P. 2733.
8. Peng Z., Merz K.M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. **115**. P. 9640.
9. Григоренко Б.Л., Князева М.А., Немухин А.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2001. **42**. С. 92.
10. Nemukhin A.V., Topol I.A., Grigorenko B.L., Burt S.K. // *J. Phys. Chem. B.* 2002 (в печати).
11. Day P.N., Jensen J.H., Gordon M.S. et al. // *J. Chem. Phys.* 1996. **105**. P. 1968.
12. Gordon M.S., Freitag M.A., Bandyopadhyay P. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2001. **105**. P. 293.
13. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* 1993. **14**. P. 1347.
14. Granovsky A.A. URL [http:// classic.chem.msu.su/gran/games/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html)
15. Day P.N., Pachter R., Gordon M.S., Merrill G.N. // *J. Chem. Phys.* 2000. **112**. P. 2063.
16. Wales D.J., Doye J.P.K. // *J. Phys. Chem. A.* 1997. **101**. P. 5111.
17. Moskovsky A.A., Grigorenko B.L., Granovsky A.A., Nemukhin A.V. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2000. **74**. Suppl. 2. P. 228.

Поступила в редакцию 20.12.01