

单核 Zn(II) 水合和水解形态的量子化学计算*

朱孟强 潘 纲**

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘 要 利用量子化学计算气相中锌离子各种水合和水解形态的几何结构、电荷分布以及水合和水解反应的 Gibbs 自由能变和焓变。结果表明, 除了水合锌离子外, 锌离子各种水解络合物的配位数均小于 6。对于深度水解产物 $Zn(OH)_3^-$ 和 $Zn(OH)_4^{2-}$, 内层无水分子的键合。水合作用和水解作用互相抑制, 水合作用阻碍了水解产物进一步水解 ($Zn(OH)_2$ 除外), 水解作用使得水合变得困难。内层键合水分子数的增加降低了水合形态中 Zn 上的电荷, 使得水解形态 Zn 上的电荷升高。

关键词 水合, 水解, 锌离子, 量子化学计算。

重金属离子和水分子之间的作用, 例如水合和水解反应, 对水环境中重金属离子的形态、反应活性和生物可利用性等具有重要影响。利用同步辐射技术 (如 XAFS 等) 可以测定环境湿界面上吸附态金属离子的微观结构 (配位数、原子距离、价态等)^[1-3], 但由于技术上的限制尚难以得到金属离子水解形态的全部种类和微观结构。近年来, 由于量子化学计算技术的突破性发展, 人们可以通过理论计算研究环境污染物质的微观形态, 进而深入了解其环境行为。

在酸性溶液中, Zn^{2+} 主要以 $Zn(H_2O)_6^{2+}$ 形式存在^[1,2]。随着稀溶液碱性的增大, 产生单核水解络合物 $Zn(OH)_n(H_2O)_m^{(2-n)}$ ($n = 1-4$, m 未知)^[2]。目前, 用 EXAFS 等实验手段已经得到在极端酸碱条件下 $Zn(OH)_2^{2+}$ 和 $Zn(OH)_4^{2-}$ 的微观结构^[5]。但是很难得到 $Zn(OH)_n(H_2O)_m^{(2-n)}$ ($n = 1-3$) 的结构, 因为 (1) 在水解物种存在的酸度下, 溶解的 Zn(II) 总浓度低于 EXAFS 等实验手段的检测限; (2) 不同 Zn^{2+} 形态同时存在, 无法从 EXAFS 光谱区分出各个形态的微观信息。锌离子水合和水解形态的量子化学计算研究有助于上述问题的解决。另外, 此领域大多数理论计算研究主要集中在水合离子^[6-9], 对水解形态的研究鲜见报道。一些研究者建立了质子键合能、电荷分布、键长等参数与水解常数之间的相关关系, 从而预测水解常数^[10-12]。但是, 内层键合的水分子对水解的影响仍没有深入的理解。

本文分析了气相中 Zn(II) 的水合和水解络合物的稳定几何结构、电荷分布, 阐明了水合、脱水和水解机制以及它们之间的相互影响。

1 方法

用 GAUSSIAN 98 密度泛函 (DFT) 中的 B3LYP 方法, 完成 $Zn(OH)_m(H_2O)_n^{2-m}$ ($m = 0-4$, $n = 0-6$) 的几何优化和频率分析。为了增大发现全局最小点的可能性, 从不同的初始结构进行几何优化。在初始结构中, H_2O 和 OH^- 直接和 Zn^{2+} 配位, 即初始结构中只有内层配位。优化过程中未加任何对称性限制, 所有分子保持自旋限制。对优化得到的结构进行频率分析, 以证明这些结构为势能面极小点。频率分析同时给出了分子的零点能 (ZPE), 以及经过零点能校正的自由能 (G_{298}^0) 和焓变 (H_{298}^0)。以上计算中, Zn 采用 6-311++ G (3df) 基组, O 和 H 采用 6-311++ G (d f) 基组, 这种类型的基组适合于包含电子相关能的计算方法^[13]。另外, 对 B3LYP 优化得到的结构, 用 RMP2/6-311++ g(d f) 进行自然电荷集居分析, 给出各个原子上的电荷。

用气相计算来模拟溶液体系, 由于忽略了外层水分子的影响, 计算结果与实际体系有出入。虽然高效率的计算设备和新的理论方法已经出现^[8], 但因气相计算对计算设备要求不高, 而且能较准确地给出体系一些基本规律, 目前仍为计算化学领域主要采取的计算方案。

2004 年 12 月 7 日收稿。

* 国家自然科学基金项目 (20073060) 和中国科学院优秀“百人计划”资助。 ** 通讯联系人。

2 配位数

频率分析表明,所有的优化结构均为势能面局域极小点. $\text{Zn}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m^{2-n} \cdot v\text{H}_2\text{O}$ 表示分子内层含有 m 个水分子,外层含有 v 个水分子. 水合形态和水解形态无外层水分子,稳定的优化结构为 $\text{Zn}(\text{OH}_2)_6^{2+}$, $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (图 1). 这些结构可能是水溶液中实际存在的形态.

对于 $\text{Zn}(\text{OH}_2)_6^{2+}$, 其优化结构为正八面体,与实验测定^[1,2]和理论计算^[7]的结果一致. 初始配位数为 6 的 $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, 优化后的结构分别为: $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (图 1). 对上述结构去掉外层水分子,得到 $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 对得到的结构再去掉外层水分子,内层水分子不再发生变化,即稳定结构为 $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, 这与 Bock 等^[7]在 RB3LYP/6-311++ G(d,p)的计算结果吻合. 但是他们在 RHF/HUZ³ 计算水平得到配位数为 6 的 $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$, 我们认为 B3LYP方法得到的结果更精确,因为它考虑了电子相关能,这对于过渡金属体系尤为重要.

在 $\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3^-$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ 的优化结构中,所有的水分子均解离到外层,其内层为 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 分别是平面正三角形和正四面体结构(图 1). $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 的结构与固体 $\text{NaZn}(\text{OH})_3$ 的结构相似. 在 $\text{NaZn}(\text{OH})_3$ 结构中, $\text{Zn}(\text{II})$ 处在氧原子构成的三角双锥体中心,三角形平面上的 $\text{Zn}-\text{O}$ 距离为 1.98Å 两端为 2.65Å^[4]. 轴向较长和平面较短的 $\text{Zn}-\text{O}$ 距离表明,在固体 $\text{NaZn}(\text{OH})_3$ 中, Zn 的配位数为 3. 从 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的拉曼光谱中得到 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 为 T_d 对称^[4], 其结构类似于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$. 李贤良^[5]等人由 EXAFS 也得到 pH 14 时 Zn^{2+} 溶液中的 Zn^{2+} 为四配位.

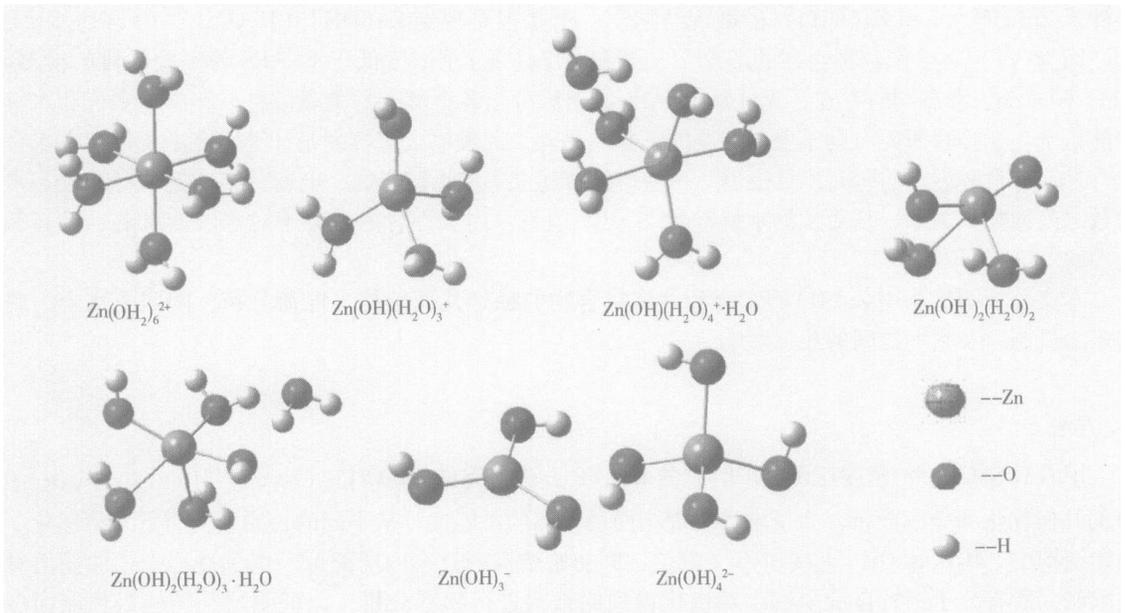


图 1 重要的水合和水解形态络合物的分子图片

Fig 1 Some calculated structures of hydrated and hydrolysis species of Zn

3 键长

理论计算方法得到的 $\text{Zn}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ 中 $\text{Zn}-\text{OH}_2$ 距离为 2.05—2.14Å^[7,17], 实验方法为 2.07—2.18Å^[1-3]. 本文为 2.123Å, 与文献值很好地吻合. 用 EXAFS 测得 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 中 $\text{Zn}-\text{O}$ 的键长为 1.96Å^[7], 与计算结果 (2.033Å) 相差较大. 这可能是由于气相计算忽略了外层水分子的影响, 导致键长的理论计算值大于实验值^[8]. 目前, 尚未见报道其它水解形态 $\text{Zn}-\text{O}$ 键长的实验值.

对于分子内层中同时含有 OH^- 和 H_2O 的锌离子形态, 即 $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n = 1-3$) 和

$Zn(OH)_2(H_2O)_n$ ($n = 1-2$), $Zn-OH$ 距离的计算值小于 $Zn-OH_2$ 距离, 这是因为阳离子-阴离子 ($Zn-OH^-$) 间的相互作用大于阳离子-偶极子 ($Zn-OH_2$) 间的相互作用. 因配体间的排斥作用, 内层平均 $Zn-O$ 距离随着内层配位数的增加而显著增大(图 2). 在相同的配位数, $Zn(OH)_2(H_2O)_2$ 中 $Zn-OH$ 的键长比 $Zn(OH)(H_2O)_3^+$ 中大 0.25Å, 这是两个 OH^- 对 H_2O 的排斥作用大于一个 OH^- 对 H_2O 的排斥作用造成的.

4 电荷分布

计算结果表明, 随着内层水分子的增加, 水合离子 Zn 上的电荷逐渐减小, 水解络合物 Zn 上的电荷逐渐增加(图 3). 中心原子的电荷取决于其对配体的吸引和配体间的静电排斥的净效应. 如果吸引作用占主要地位, 配体数目增加将会导致更多的电子转移给中心原子, 使中心原子电荷降低. 如果排斥作用占主要地位, 配体数目增加将会导致配体与中心原子距离增大, 电荷转移减少, 使得中心原子电荷升高. 对于水合离子, $Zn-OH_2$ 间的吸引作用强于 H_2O-H_2O 间的排斥作用, 因此, 随着 H_2O 的增加, 中心原子上的正电荷减小, 水解络合物则刚好相反. OH^- 对其它配体的排斥作用大于 H_2O 对其它配体的排斥作用是造成这两种不同趋势的主要原因. 对于无内层水分子的 $Zn(OH)_n^{2-}$ ($n = 1-4$), 随着 OH^- 增加, Zn 上的电荷先降低, 后增加(图 3 虚线). 由于在 $Zn(OH)^+$ 和 $Zn(OH)_2$ 中, $Zn-OH$ 的吸引作用是主要的. 因此, $Zn(OH)_2$ 中 Zn 上的电荷比 $Zn(OH)^+$ 小. 随着 OH^- 的增多, 配体间的排斥作用逐渐增大, 压倒中心原子和配体间的吸引作用, 从而 Zn 上的电荷按 $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$ 顺序逐渐升高.

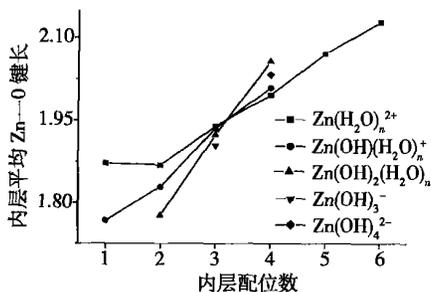


图 2 内层平均 $Zn-O$ 距离随内层配位数的变化

Fig 2 The trend of average $Zn-O$ distance in the inner sphere as a function of inner sphere coordination number

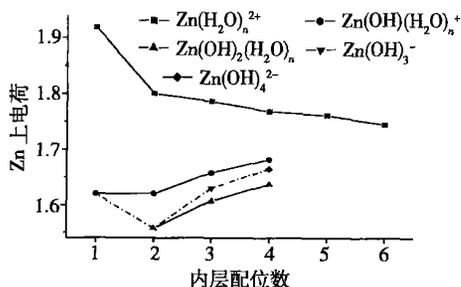


图 3 水合和水解络合物中锌原子电荷随配位数的变化

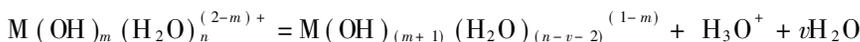
Fig 3 The change of coordination number on central Zn in hydrated and hydrolysis species

5 水合反应

计算结果表明, 键合水分子的 ΔG_{298}^0 按 Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2$ 顺序逐渐增大(图 4A), 即随着 OH^- 配体的增加, 水解程度的加深, 内层键合水分子变的愈来愈困难, 更多的水分子将脱离内层. 这是由于 OH^- 配体愈多, 其对水分子的排斥力愈大, 从而更不容易键合水分子. 这证实了 Baes 等人^[4]的推测. Nordin 等人^[15]也证明, $Al(H_2O)_6^{3+}$ 去掉一个质子, 增加了其它氧原子的不稳定性. 这种配体间的排斥作用也造成随着键合的配体数增加, 键合一个水分子的 ΔG_{298}^0 增大.

6 水解反应

许多研究者^[7, 9, 11]认为, 第一级水解产物不发生脱水过程, 二价水合离子的去质子化可以看成是质子解离或者质子转移过程^[16]. 本文用质子转移来分析锌离子的水解. 水解过程中发生了脱水:



计算结果表明, 随着键合的内层水分子的增加, $Zn(H_2O)_n^{2+}$ ($n = 1-6$) 和 $Zn(OH)(H_2O)_n^+$ ($n = 1-3$) 的去质子 ΔG_{298}^0 愈来愈大, 而 $Zn(OH)_2(H_2O)_n$ ($n = 1-2$) 在微弱地降低(图 4B). 这说明内层水

分子使得 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n^+$ 更难水解, 而 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 的水解更容易. Marshall 等人^[14]在研究锂离子水合和水解时也得到类似的结果, 发现 $\text{Li}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-4$) 的酸性随着水合程度的增大而减小. 键合水分子使得 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 容易水解的原因是由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 键合水分子的 ΔG_{298}^0 为正值.

图 4B 表明, 各级去质子化 ΔG_{298}^0 逐渐增大, 即逐级水解常数依次减小. 某些结果表明, Zn^{2+} 的第二级水解常数大于第一级水解常数, Baes 等人^[4]认为这是由于 ZnO 的溶解度随 pH 变化的函数测不准造成的, 而 Bochatay 等人^[21]则认为是第二级水解反应脱水造成熵增大所致. 我们的计算表明, 脱水引起的熵变不足以改变水解常数大小顺序, 第二级水解常数大于第一级可能是实验上的原因.

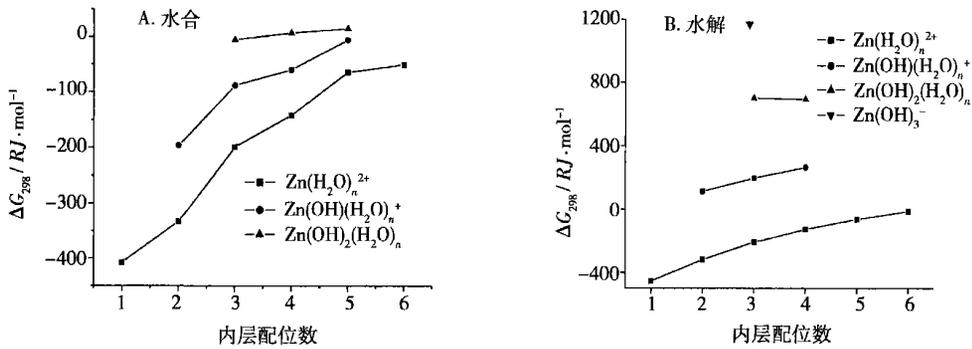


图 4 逐级键合水分子反应 ΔG_{298}^0 计算值和逐级水解反应 ΔG_{298}^0 计算值随配位数的变化

Fig 4 Calculated ΔG_{298}^0 for successive binding water reactions (Fig. 4A) and hydrolysis reactions (Fig. 4B) with different number of water molecules in the inner sphere

锌化合物中锌离子与氧原子配位的配位数多变, 通常有四配位、五配位和六配位, 而其它过渡金属离子主要是六配位^[17]. 我们的计算结果也表明, 除了水合锌离子外, 锌离子水解产物的配位数均小于 6. 然而, 有相当数量的金属离子在水解过程中仍能保持六配位, 例如 Hg^{2+} ^[20], Mn^{2+} 和许多三价金属离子^[12, 13]. 这种差别可能是吸附在矿物表面的锌离子容易发生脱水形成四配位, 而 Cd^{2+} ^[18], Hg^{2+} ^[19], Co^{2+} ^[20] 等仍能保持六配位的原因.

综上所述, 气相中优化得到的几何结构表明, 稳定的水合和水解络合物分别为: $\text{Zn}(\text{OH}_2)_6^{2+}$, $\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. NPA 结果表明, 对于水合离子, 内层水分子的增加导致中心原子 Zn 上的电荷降低, 而对于水解形态, 内层水分子的增加使得 Zn 上的电荷增加. 能量计算表明, 除了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 外, 其它水解产物内层水分子的增加显著地降低了自身的酸性, 即不容易进一步水解. 随着水解程度的加深, 内层键合水分子越来越困难, 内层将会失去更多的水分子. 这些信息有助于了解 Zn 离子在环境中的微观行为, 特别是在生物体中的毒性和颗粒物表面的吸附. 由于本文只考虑第一层水分子, 而且是在气相中作计算, 这些结果有待于进一步验证.

参 考 文 献

- [1] Pan G, Qin Y, Li X et al., EXAFS Studies on Adsorption-Desorption Reversibility at Manganese Oxides/Water Interfaces II Reversible Adsorption of Zinc onto Manganite ($\gamma\text{-MnOOH}$). *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **271**: 28-34
- [2] Li X, Pan G, Qin Y et al., EXAFS Studies on Adsorption-Desorption Reversibility at Manganese Oxides/water Interfaces II Reversible Adsorption of Zinc onto Manganite ($\gamma\text{-MnOOH}$). *J. Colloid Interface Sci.* 2004, **271**: 35-40
- [3] Waychunas G A, Fuller C C, Davis J A et al., Surface Complexation and Precipitate Geometry for Aqueous Zn(II) Sorption on Ferrihydrite I. X-Ray Absorption Extended Fine Structure Spectroscopy Analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002, **66** (7): 1119-1137
- [4] Baes C F, Mesmer R E, *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons Inc. 1976
- [5] 李贤良, 潘纲, 朱孟强等, 用 EXAFS 研究 pH 对水溶液中 Zn(II) 微观结构的影响, 核技术, 2004, **27**: 895-898
- [6] Ricca A, Bauschlicher W C, Successive H_2O Binding Energies for $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n^+$. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 9003-9007

- [7] Bock C W, Kaufman K A, Markham G D et al, Manganese as a Replacement for Magnesium and Zinc: Functional Comparison of the Divalent Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 7360—7372
- [8] Rode B M, Schwenk C F, Tongraar A, Structure and Dynamics of Hydrated Ions: New Insights Through Quantum Mechanical Simulations. *J. Mol. Liq.*, 2004, **10**: 105—122
- [9] Kallies B, Meier R, Electronic Structure of $3d [M(H_2O)_6]^{3+}$ Ions from Sc^{III} to Fe^{III} : A Quantum Mechanical Study Based on DFT Computations and Natural Bond Orbital Analyses. *Inorg. Chem.*, 2001, **40**: 3101—3112
- [10] Pershin A V, Kratz J V, Solution Chemistry of Element 106—Theoretical Predictions of Hydrolysis of Group 6 Cations M_6W_6 and Sg . *Inorg. Chem.*, 2001, **40**: 776—780
- [11] Rosso K M, Rustad J R, Gibbs G V, Trivalent Ion Hydrolysis Reactions II. Analysis of Electron Density Distributions in Metal-Oxygen Bonds. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**: 8133—8138
- [12] Chang C M, Jabout A F, Wang M K et al, A Unified Model for Predicting the Mononuclear First to Fifth Order and the Polynuclear Hydrolysis Constants of Metal Cations. *J. Mol. Struct-Theochem.*, 2003, **664—665**: 21—26
- [13] Foresman J B, Frisch A, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (2nd edition). Gaussian, Inc Pittsburgh PA, 1996: 100
- [14] Marshall C L, Nicholas J B, Brand H et al, *Ab Initio* Molecular Orbital Study of the Acidity of Hydrated Lithium Hydroxide. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 15748—15752
- [15] Nordin J P, Sullivan D J, Phillips B L et al, An ^{17}O -NMR Study of the Exchange of Water on $ADH(H_2O)_5^{2+}$ (aq). *Inorg. Chem.*, 1998, **37**: 4760—4763
- [16] Trachtman M, Markham G D, Glusker J P et al, Interactions of Metal Ions with Water: *Ab Initio* Molecular Orbital Structure, Vibration Frequencies, Charge Distributions, Bonding Enthalpies, and Deprotonation Enthalpies. 2. Monohydroxides. *Inorg. Chem.*, 2001, **40**: 4230—4241
- [17] Bock C W, Kaufman K A, Glusker J P, Hydration of Zinc Ions: A Comparison with Magnesium and Beryllium Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**: 3754—3765
- [18] Bochaty L, Persson P, Metal Ion Coordination at the Water-Manganite (γ - $MnOOH$) Interface. I. An EXAFS Study of Cd(II). *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **229**: 584—592
- [19] Collins C R, Sheman D M, Ragnarsdottir K V, Surface Complexation of Hg on Goethite: Mechanism from EXAFS Spectroscopy and Density Functional Calculations. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **219**: 345—350
- [20] Towle S N, Bargar J R, Brown G E et al, Sorption of Co(II) on Metal Oxide Surfaces II. Identification of Co(II) (aq) Adsorption Sites on the (0001) and (1102) Surfaces of α - Al_2O_3 by Grazing-Incidence XAFS Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **217**: 312—321
- [21] Bochaty L, Persson P, Metal Ion Coordination at the Water-Manganite (γ - $MnOOH$) Interface. II. An EXAFS Study of Zn(II). *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **229**: 593—599

STUDIES OF MONONUCLEAR ZINC SPECIES OF HYDRATION AND HYDROLYSIS BY QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

ZHU Meng-qiang PAN Gang

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

ABSTRACT

Optimal geometries, charge distributions, changes of Gibbs free energy, entropies and enthalpies of hydration and hydrolysis reactions for mononuclear species of Zn^{2+} including hydrated and hydrolysis complexes were investigated in the gas phase using quantum chemical calculations. The coordination number of hydrolysis complexes of zinc was less than 6 except hydrated ion. For the high degree of hydrolysis products $Zn(OH)_3^-$ and $Zn(OH)_4^{2-}$, there were no water molecules in the inner-sphere. Hydration and hydrolysis processes restrained each other. Hydration made hydrolysis products (except $Zn(OH)_2$) difficult to hydrolyze further, while hydrolysis process hindered hydration reaction. The increase of the inner sphere water molecules decreased the charge of Zinc for hydrated ions while increased the charge of zinc for hydrolysis complexes. The results are important to understand aquatic environmental behaviors of zinc.

Keywords hydration, hydrolysis, zinc ion, quantum chemical calculation