

## Компьютерное моделирование устойчивости супероксид-иона $O_2^-$ в континуальной диэлектрической среде

А.В. Рябых<sup>1</sup>, О.А. Маслова<sup>1</sup>, С.А. Безносюк<sup>1</sup>, М.С. Жуковский<sup>2</sup>, А.С. Масалимов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (Барнаул, Россия)

<sup>3</sup>Карагандинский государственный университет (Караганда, Казахстан)

## Computer Simulation of the $O_2^-$ Superoxide Ion Stability in a Continuous Dielectric Medium

A.V. Ryabikh<sup>1</sup>, O.A. Maslova<sup>1</sup>, S.A. Beznosyuk<sup>1</sup>, M.S. Zhukovsky<sup>2</sup>, A.S. Masalimov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Altai State University (Barnaul, Russia)

<sup>2</sup>Polzunov Altai State Technical University (Barnaul, Russia)

<sup>3</sup>Karaganda State University (Karaganda, Kazakhstan)

Проведено компьютерное моделирование и выполнены расчеты параметров устойчивости (полной энергии, энергии связи, энергии ионизации и сродства к электрону, частот колебаний) в основных состояниях молекулы  $O_2$  ( $X^3Z_g^-$ ) и супероксид-иона  $O_2^-$  ( $X^2\Pi_g^-$ ) в диэлектрических средах. Химические частицы помещались в топологическую полость континуальной среды. В CPCM модели учтены энергия кавитации, электростатические и дисперсионные взаимодействия с континуальной поляризуемой средой растворителя. Расчеты реализованы с использованием алгоритмов пакета ORCA методом гибридного функционала плотности B3LYP в базисном наборе 6-31+G(d). Получены расчетные данные для эффективных сред с диэлектрической проницаемостью вакуума, бензола и воды. Показано, что рост диэлектрической проницаемости растворителя значительно увеличивает устойчивость супероксид-иона  $O_2^-$  по отношению к окислению и переходу в инактивированное состояние молекулы кислорода с расчетной энергией сродства к электрону: 0,495 эВ, 2,723 эВ, 3,803 эВ для вакуума, бензола и воды соответственно.

**Ключевые слова:** физика конденсированного состояния, континуальные модели диэлектрической среды растворителя, супероксид-ион кислорода, энергия сродства к электрону, метод функционала плотности, компьютерное моделирование

DOI 10.14258/izvasu(2020)1-05

### Введение

В настоящее время установлено, что супероксид-ионы  $O_2^-$  являются сильными восстановителями, которые реагируют с различными субстратами в кислородных энергетических цепях клеток

In this paper, computer modeling is carried out, and stability parameters (total energy, binding energy, ionization and electron affinity, vibrational frequencies) at the ground states of the  $O_2$  ( $X^3Z_g^-$ ) molecule and the superoxide ion  $O_2^-$  ( $X^2\Pi_g^-$ ) in dielectric media are calculated. Chemical particles have been placed in the topological cavity of the continuum medium. The CPCM model takes into account cavitation energy, electrostatic and dispersion interactions with a continuous polarized solvent medium. Calculations are performed using the algorithms of the ORCA package by the method of the hybrid density functional B3LYP in the basic set 6-31+G(d). The calculated data for effective media with a dielectric constant of vacuum, benzene, and water are obtained. It is shown that an increase in the dielectric constant of the solvent significantly increases the stability of the  $O_2^-$  superoxide ion with respect to oxidation and transition to an inactivated state of an oxygen molecule with a calculated electron affinity of 0.495 eV, 2.723 eV, 3.803 eV for vacuum, benzene, and water, respectively.

**Key words:** condensed matter physics, continuum models of the dielectric medium of a solvent, oxygen superoxide ion, electron affinity energy, density functional method, computer simulation.

и разрушают их инфраструктуры. Такой же эффект они дают в интерфейсах различных аккумуляторов энергии, разлагая растворитель и резко сокращая время жизни электрических цепей [1, 2]. В связи с этим актуальной стала задача инактивации супероксид-ио-

нов  $O_2^-$ . Решение ее представляет научно-практический интерес для различных областей биомедицины и энергетики.

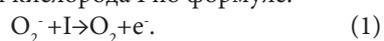
Кислородная молекула является неотъемлемой частью дыхательной цепи клеток организмов, живущих в аэробных условиях. Молекула кислорода  $O_2$  выступает в роли акцептора электронов с энергией сродства  $A = 0,495$  эВ в вакууме. В биохимических реакциях с участием молекулы кислорода в результате присоединения электрона могут образовываться токсичные соединения — активные формы кислорода (АФК). К их числу относится супероксид-ион  $O_2^-$ , в составе которого присутствует неспаренный электрон. Вследствие этого супероксид проявляет крайне высокую разрушительную активность по отношению к молекулярным биоорганическим компонентам клетки. Так что бесконтрольное образование  $O_2^-$  в клетках может провоцировать различные заболевания организма (диабет, рак, болезнь Паркинсона) [3].

Находясь в растворителях и имея в них положительное сродство к электрону, молекулы кислорода способны захватывать электроны катодных электродов. Это снижает электрическую емкость, например, литиевых аккумуляторов и создает АФК  $O_2^-$ , которые вступают во взаимодействие с органическими растворителями и разрушают электрические цепи переноса катионов лития на анодный электрод внутри аккумуляторов [4].

Во всех вышерассмотренных случаях защита от вредоносного воздействия супероксид-ионов  $O_2^-$  может происходить за счет их ионизации. Детали таких механизмов инактивации супероксид-ионов  $O_2^-$  являются дискуссионными. Например, для них не выявлена роль диэлектрической проницаемости среды растворителя. Исследование этого вопроса квантово-механическим методом расчета в рамках континуальной модели сольватации [5] супероксид-иона  $O_2^-$  в различных по диэлектрической проницаемости континуальных средах выполнено в данной работе. Рассмотрено влияние полярного и неполярного растворителей на процесс ионизации супероксид-ионов  $O_2^-$  и их сравнение с хорошо изученным аналогичным процессом в газовой среде.

#### Моделирование инактивации $O_2^-$ в диэлектрическом растворителе

Переход  $O_2^-$  в  $O_2$  состояние описывается как процесс удаления электрона с энергией ионизации супероксид-иона молекулы кислорода I по формуле:



Обратный к этому процесс задает энергию сродства молекулы кислорода:



Из сравнения (1) и (2) видно, что должно выполняться  $A=I$ .

Ионизация в вакууме супероксид-иона может быть описана как процесс в сплошной среде с эффективной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon=1$ . При описании этого процесса в жидком растворителе в исходном приближении используется континуальная модель среды с эффективной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon>1$ . В неполярном растворителе типа бензола  $\epsilon=3$ , а в полярной воде  $\epsilon=80$ . При этом растворенная частица помещается в полость, топологически формируемую под структуру молекулы. В неявных моделях растворителя одним из основных вкладов в энергию Гиббса растворения является энергия кавитации. Прочие вклады задают электростатические и дисперсионные взаимодействия молекулы с континуальной поляризуемой средой растворителя, а также обменно-дисперсионные взаимодействия на границе кавитационной полости [6].

В данной работе используется подход к неявному моделированию процессов растворения в рамках известной Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) [7]. С использованием алгоритмов пакета ORCA [8] проведены расчеты распределения плотности ядерно-электронных систем растворенных молекулы кислорода  $O_2$  и супероксид-иона  $O_2^-$  наиболее точным методом гибридного функционала плотности (B3LYP) в базисном наборе 6-31+G(d).

Валентно-расщепленный double-zeta базис Попла 6-31+G(d) включает 6 простых гауссовых функций и поляризаационные функции d-типа и 4 диффузные функции s-типа и p-типа. Он подходит для расчета молекулярных систем с неподеленными электронными парами, молекулярных анионов, возбужденных состояний [9]. Детальное обсуждение аналогичного расчета в случае растворения органических молекул было дано нами в статье [10].

#### Результаты расчетов инактивации $O_2^-$ в диэлектрическом растворителе

Расчеты были выполнены для трех случаев диэлектрической проницаемости континуальной среды, имитирующих вакуум ( $\epsilon=1$ ), неполярный ( $\epsilon=3$ ) и полярный ( $\epsilon=80$ , вода [11]) растворитель.

Результаты компьютерных расчетов, выполненных на PC со стандартной конфигурацией (Windows 10 64-bit, Intel(R) Core(TM) i5-8400 CPU @ 2.80GHz, RAM 16,0 GB), представлены на рисунке и в таблицах 1–3.

На рисунке представлена кривая полной энергии основного триплетного состояния  $X^3Z_g$  молекулы кислорода. В данной модели она практически не зависит от диэлектрической проницаемости среды. Напротив, отрицательный заряд супероксид-иона  $O_2^-$  в дублетном состоянии  $X^2P_g$  обуславливает зависимость полной энергии от  $\epsilon$ . Видно, что с ростом диэлектрической проницаемости от  $\epsilon=1$  к  $\epsilon=3$  и далее к  $\epsilon=80$  сильно поляризуемой водной среды

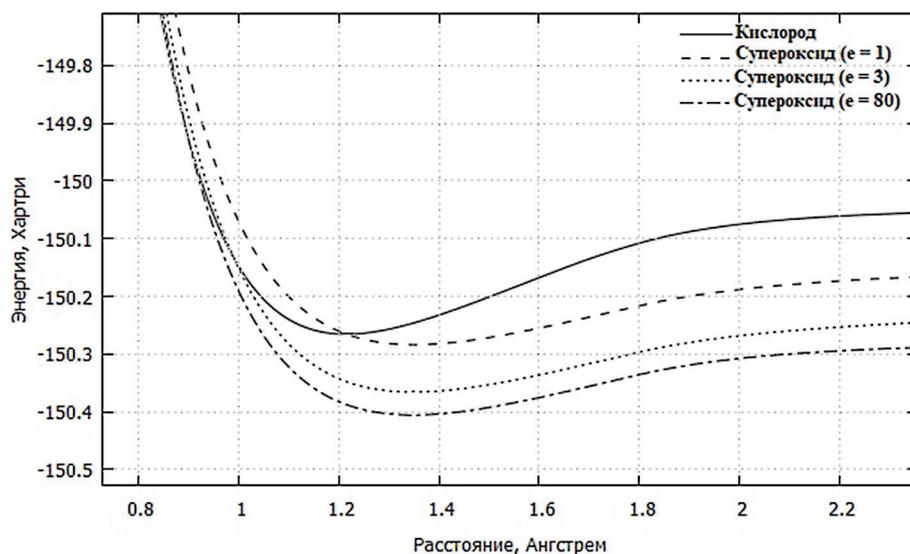


Рис. Кривые энергии связи молекулы  $O_2$  в состоянии  $X^3Z_g^-$  и супероксид-иона  $O_2^-$  в состоянии  $X^2\Pi_g^-$  в трех различных средах:  $\epsilon=1$ ; 3; 80

происходит понижение полной энергии супероксид-иона  $O_2^-$ .

В таблице 1 представлены рассчитанные параметры равновесных состояний молекулы  $X^3Z_g^-$  и супероксид-иона  $X^2\Pi_g^-$  для случая вакуума  $\epsilon=1$ . Здесь использованы обозначения: полная энергия —  $E$ , энергии диссоциации —  $D_0$ , равновесная длина связи —  $R_0$ , энергия сродства к электрону —  $A$ , частоты колебаний —  $\omega_0$ . В таблице также приведены известные данные, полученные экспериментальным пу-

тем [12, 13]. Вычисления в случае вакуума позволяют оценить точность данного расчета в сравнении с прецизионными данными экспериментов. Из таблицы 1 видно, что использованная модель, метод расчета и выбранный базис обеспечивают достаточно высокую точность вычислений. Достигнуто согласие с экспериментальными данными не только для равновесных длин связи, но и энергии сродства молекулы кислорода.

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные параметры равновесных состояний молекулы  $X^3Z_g^- O_2$  и супероксид-иона  $X^2\Pi_g^- O_2^-$  в вакууме

Состояние	$X^3Z_g^- O_2$		$X^2\Pi_g^- O_2^-$	
	Эксперимент	V3LYP	Эксперимент	V3LYP
$R_0, \text{Å}$	1,208	1,215	1,35	1,351
$E, \text{Хартри}$	-	-150,2656	-	-150,2838
$\omega_0, \text{см}^{-1}$	1580	1641	1090	1170
$D_0, \text{эВ}$	5,117	5,616	4,094	3,799
$A, \text{эВ}$	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- + A$			
	Эксперимент		V3LYP	
	0,451 ± 0,007		0,495	

В таблицах 2 и 3 приведены численные результаты расчетов параметров равновесных состояний молекулы  $O_2$  ( $X^3Z_g^-$ ) и супероксид-иона  $O_2^-$  ( $X^2\Pi_g^-$ ) в растворителях соответственно с  $\epsilon=3$  и  $\epsilon=80$ .

Таблица 2

Рассчитанные параметры равновесных состояний молекулы  $O_2$  ( $X^3Z_g^-$ ) и супероксид-иона  $O_2^-$  ( $X^2\Pi_g^-$ ) в растворителе с  $\epsilon=3$

Состояние	Метод	$R_0, \text{Å}$	$E, \text{Хартри}$	$\omega_0, \text{см}^{-1}$	$D_0, \text{эВ}$
$X^3Z_g^- O_2$	V3LYP	1,214	-150,2657	1642	5,562
$X^2\Pi_g^- O_2^-$	V3LYP	1,349	-150,3658	1185	3,199

Таблица 3

Рассчитанные параметры равновесных состояний молекулы  $O_2$  ( $X^3Z_g$ ) и супероксид-иона  $O_2^-$  ( $X^2\Pi_g$ ) в растворителе с  $\epsilon=80$

Состояние	Метод	$R_0, \text{Å}$	$E, \text{Хартри}$	$\omega_0, \text{см}^{-1}$	$D_0, \text{эВ}$
$X^3Z_g O_2$	V3LYP	1,214	-150,2658	1642	5,481
$X^2\Pi_g O_2^-$	V3LYP	1,348	-150,4056	1193	3,116

Вычисленное в формуле (2) сродство к электрону  $A$  оказалось равным 2,723 эВ и 3,803 эВ соответственно для  $\epsilon=1$  и  $\epsilon=80$ .

#### Заключение

Из анализа численных результатов компьютерного моделирования следуют общие выводы, касающиеся роли диэлектрической проницаемости среды растворителя в процессах инактивации супероксид-ионов  $O_2^-$ .

Во-первых, во всех рассмотренных случаях защита от вредоносного воздействия супероксид-ионов  $O_2^-$  требует затрат энергии на преодоление активационного барьера отрыва электрона, обусловленного положительной энергией сродства к электрону молекулы кислорода, или, что то же самое, положительной энергией ионизации супероксид-иона  $O_2^-$  в его основном дублетном по спине состоянии ( $X^2\Pi_g$ ).

Во-вторых, усиление поляризационных свойств растворителя ведет к росту активационного барьера отрыва электрона при прочих равных условиях. Так,

энергия сродства  $A$  молекулы кислорода в нормальной водной среде ( $\epsilon=80$ ) оказывается на 1,1 эВ выше, чем в бензоле ( $\epsilon\approx 3$ ), и на 3,3 эВ выше, чем в воздухе ( $\epsilon\approx 1$ ). Поэтому водный растворитель дополнительно затрудняет инактивацию супероксид-ионов  $O_2^-$ . Это важный энергетический фактор повышения агрессивности АФК в водных растворах электролитов в аккумуляторных батареях и в биоорганизмах.

В-третьих, детали квантовых механизмов инактивации супероксид-ионов  $O_2^-$  во многом определяются катализаторами процессов переноса электронов в органических растворителях аккумуляторных батарей и водных коллоидов белковых систем живых организмов. Поэтому влияние диэлектрических свойств растворителя может проявляться и через модифицирование катализа.

Несомненно, это потребует в будущем комплексных исследований вопроса как методами натурного, так и компьютерного экспериментов.

### Библиографический список

1. Barja G. Mitochondrial Oxygen Radical Generation and Leak: Sites of Production in States 4 and 3, Organ Specificity, and Relation to Aging and Longevity. // J. Bioenergetics and Biomembranes. 1999. Vol. 31.
2. Kazemiabnavi S., Dutta P., Banerjee S. A density functional theory based study of the electron transfer reaction at the cathode-electrolyte interface in lithium-air batteries // Phys. Chem. 2015. Vol. 17.
3. Dawson T.M., Dawson V.L. Molecular Pathways of Neurodegeneration in Parkinson's Disease // Science. 2003. Vol. 302(5646).
4. Sankarasubramanian S., Seo J., Mizuno F., Singh N., Prakash J. Elucidating the Oxygen Reduction Reaction Kinetics and the Origins of the Anomalous Tafel Behavior at the Lithium-Oxygen Cell Cathode J. // Phys. Chem. 2017. № 121.
5. Spaeth J.R., Kevrekidis I.G., Panagiotopoulos A.Z. A comparison of implicit- and explicit-solvent simulations of self-assembly in block copolymer and solute systems // Chem. Phys. 2011. Vol. 134.
6. Mathew K., Sundararaman R., Letchworth-Weaver K., Arias T.A., Hennig R.G. Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways. // Chem. Phys. 2013. Vol. 140. № 8.
7. Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. Energies, Structures, and Electronic Properties of Molecules in Solution with the C-PCM Solvation Model // Chem. Phys. 2003. Vol. 24. № 6.
8. ORCA, An Ab Initio, DFT and Semiempirical electronic structure package. Version 4.2.0. Department of theory and spectroscopy. Directorship: Frank Neese. Max Planck Institute fuer Kohlenforschung, Kaiser Wilhelm Platz 1, D-45470 Muelheim/Ruhr, Germany. 2019. URL: <http://www.orcaforum.kofo.mpg.de>.
9. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56.
10. Шеповалов К.М., Маслова О.А., Безносюк С.А., Жуковский М.С., Жуковская Т.М. Оптимальность и точность

компьютерных вычислений свободной энергии Гиббса гидратации молекул в континуальных моделях сольватации // Изв. Алт. гос. ун-та. 2019. № 1(105).

11. Malmberg C.G., Maryott A.A. Dielectric constant of water from 0° to 100 °C // Journal of Research of the Natural Bureau of Standards. 1956. Vol. 56. № 1.

12. Huber K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure: IV Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold Company. New York, 1979.

13. Rienstra-Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Shaefer H.F. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations // Chem. Rev. 2002. Vol. 102.