

**Оценка протолитической способности ряда ОН-кислот
полуэмпирическими методами квантовой химии**

**Evaluation of protolytic ability for the series of ОН-acids
by the semiempirical methods of quantum chemistry**

Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф., Ембергенова А.К.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: irinamorozo@mail.ru)

AM1 және PM3 жартылайэмпирикалық әдістер мен ОН-қышқылды қатарының протолиттік қабілеті бағаланды. Квантты-химиялық есептеулер HyperChem 6.03 бағдарламасымен орындалды. Зерттелген қышқылдар қатары үшін pK_a қышқылды көрсеткіші есептелген және мәндерінің арасындағы жоғарғы корреляциясы көрсетілді. PM3 жартылайэмпирикалық әдісі арқылы pK_a мәнінің теориялық бағалауының жоғары дәлділігі көрсетіліп, орташа және әлсіз қышқылдардың pK_a мәндері есептеу және тәжірибе мәндерімен сәйкес келетіні анықталды.

Evaluation of protolytic ability for the series of ОН-acids by the AM1 and PM3 semi empirical methods were produced. Quantum chemical calculations were performed in the HyperChem 6.03 program. A high correlation between the computed and experimental pK_a values for a number of acids investigated were shown. More accurate theoretical evaluation of pK_a values by using the semi empirical method PM3 was stated. A good convergence of pK_a values calculated with experimental ones for acids of medium strength and weak acids in the case of semi-empirical method PM3 was recorded.

Кислотность химического соединения является важной характеристикой, дающей представление о физико-химических свойствах вещества. В этой связи одним из актуальных вопросов современной химии является поиск новых и совершенствование существующих методов оценки кислотности различных веществ.

Оценка кислотности химических соединений методами квантовой химии часто основывается на определении энергии депротонирования кислоты как разности полных энергий нейтральной молекулы кислоты HA и ее аниона A^- [1]. Ранее [1–3] нами было показано, что между энергией депротонирования кислот, оцененной методами квантовой химии, и экспериментально найденными значениями показателя кислотности pK_a существует прямая пропорциональная зависимость. Представлялось интересным оценить влияние используемого метода квантово-химического расчета на корреляцию между двумя этими величинами.

Согласно протонной теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури, основание — это частица, способная поделиться одной из своих электронных пар с протоном и образовать с ним ковалентную связь. Кислотой по Бренстеду-Лоури является частица, способная отдавать протон, т.е. способная к депротонированию [4]. Кислотность соединений количественно оценивается константой равновесия (K) реакции переноса протона от кислоты к основанию (1), в роли которого чаще всего выступает молекула растворителя [1]:



$$K = \frac{[A^-][BH^+]}{[HA][:B]}. \quad (2)$$

В случае водных растворов оценивается константа равновесия процесса диссоциации кислоты:



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}. \quad (4)$$

Для удобства вместо константы диссоциации обычно пользуются величиной pK_a , которая служит показателем кислотности вещества, представляет собой отрицательный логарифм константы диссоциации кислоты K_a и вычисляется по формуле

$$pK_a = -\lg K_a. \quad (5)$$

Для большинства известных кислот pK_a принимает значения в интервале от 1 до 14, для сильных кислот, которые в водном растворе диссоциируют практически полностью, величина pK_a принимает отрицательные значения. При этом чем кислота сильнее, тем меньше величина pK_a .

С целью оценки влияния используемого метода квантово-химического расчета на корреляцию между энергией депротонирования кислоты и значением показателя ее кислотности pK_a нами была проведена серия квантово-химических расчетов различными методами для ряда ОН-кислот. В качестве модельных объектов для расчетов нами был взят ряд из девяти ОН-кислот, диапазон значений величины pK_a которых представлен достаточно широко (от -10 до 16). Экспериментальные значения величин pK_a для ряда исследуемых ОН-кислот взяты из справочника [5] (растворитель — вода; 25°C).

Оценку энергии депротонирования исследуемых кислот предполагалось выполнить полуэмпирическими методами AM1 и PM3. В качестве полуэмпирических методов нами были выбраны методы AM1 и PM3, так как они являются наиболее точными и предназначены для выполнения расчетов структур молекул, содержащих атомы 1-й и 2-й главных подгрупп [6]. Полуэмпирические расчеты были произведены с помощью программы HyperChem 6.03 с полной оптимизацией геометрических параметров с гамильтонианами AM1 и PM3. Для оптимизации геометрии использовалась процедура EF (*eigenvector following*) [7] как наиболее быстрая.

Результаты оценки энергии депротонирования для исследуемого ряда ОН-кислот как разницы ΔE в полных энергиях кислоты и ее аниона, рассчитанных полуэмпирическими методами AM1 и PM3, представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Полные энергии кислот и их анионов, энергии депротонирования (ΔE) кислот, оцененные полуэмпирическими методами AM1 и PM3 и справочные значения величины pK_a

№	Название кислоты	Формула	AM1			PM3			pK_a
			$-E_{\text{полн}}$, ккал/моль		ΔE ,	$-E_{\text{полн}}$, ккал/моль		ΔE ,	
			молекула	анион	ккал/моль	молекула	анион	ккал/моль	
1	Хлорная кислота	HClO_4	38140,73	37865,54	275,19	34605,82	34354,21	251,61	-10
2	Серная кислота (K_1)	H_2SO_4	34699,15	34432,86	266,29	32119,44	31808,76	310,68	-3
3	Азотная кислота	HNO_3	27180,57	26917,04	263,53	24335,63	24037,33	298,3	$-1,64$
4	Муравьиная кислота	HCOOH	18375,12	18079,68	295,44	16997,46	16664,66	332,8	3,75
5	Уксусная кислота	CH_3COOH	21975,03	21672,53	302,5	20449,91	20116,55	333,36	4,76
6	Хлорноватистая кислота	HOCl	16298,09	15976,66	321,43	14417,67	14062,77	354,9	7,53
7	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	27003,15	26706,95	296,2	25291,19	24960,04	331,15	10
8	Пероксид водорода	H_2O_2	15363,36	15031,13	332,23	14212,14	13841,8	370,34	11,7
9	Метанол	CH_3OH	11622,89	11289,43	333,46	10934,3	10566,78	367,52	16

Примечание. Кислоты расположены в порядке возрастания значения величины pK_a .

На рисунке 1 представлены графики зависимости между энергией депротонирования ΔE , оцененной полуэмпирическими методами AM1 и PM3, и справочными значениями величины pK_a для рассматриваемого ряда ОН-кислот, а также приведены прямые, построенные путем линейной аппроксимации кривых, выполненной методом наименьших квадратов, и значения коэффициента корреляции Пирсона.

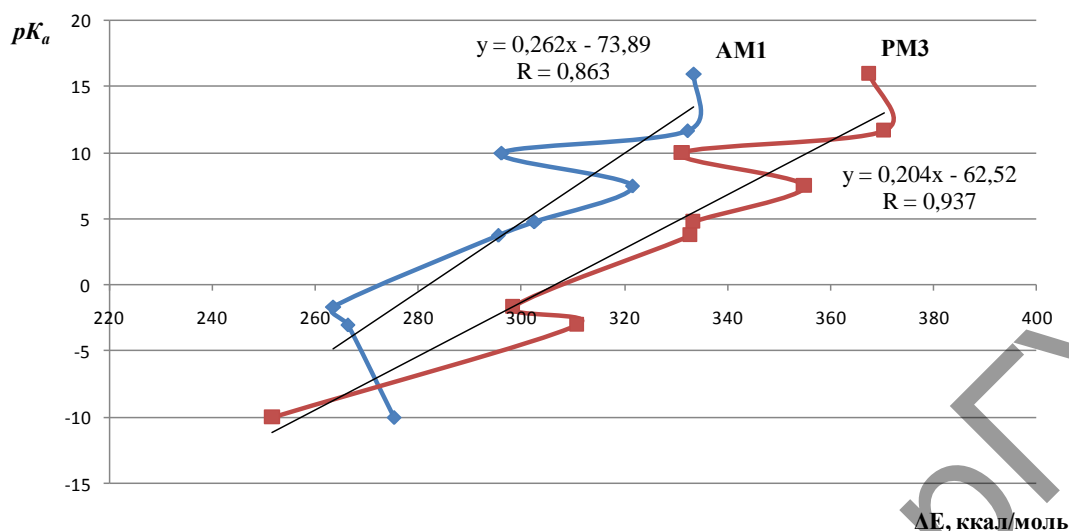


Рис. 1. Графики зависимости значения величины pK_a от энергии депротонирования, оцененной методами AM1 и PM3, для исследуемого ряда ОН-кислот

Как видно из представленных в таблице 1 и на рисунке 1 данных, между справочными значениями величины pK_a и расчетными значениями энергии депротонирования ΔE наблюдается прямая пропорциональная зависимость, как в случае применения полуэмпирического метода AM1, так и в случае применения полуэмпирического метода PM3. В обоих случаях наблюдается достаточно высокий уровень корреляции между величинами pK_a и ΔE . Однако в случае выполнения квантово-химических расчетов методом PM3 коэффициент корреляции ($R = 0,937$) находится ближе к 1, что указывает на наличие сильной связи между энергией депротонирования кислоты и значением показателя ее кислотности pK_a .

Полученное расчетным методом значение энергии депротонирования кислоты ΔE позволяет произвести теоретическую оценку величины pK_a с помощью следующего уравнения [3]:

$$(pK_a)_{\text{расчет}} = \frac{1}{2,3RT} \left(\Delta E - \frac{5}{2} RT - 260,5 \text{ ккал/моль} \right), \quad (6)$$

где 260,5 ккал/моль — это энергия сольватации протона в водной среде при температуре +25 °С.

В таблице 2 приведены значения величины $(pK_a)_{\text{расчет}}$ для ряда исследуемых кислот, полученные в результате подстановки величин ΔE , оцененных полуэмпирическими методами AM1 и PM3, в уравнение (6). На рисунке 2 представлены графики зависимостей справочного значения величины pK_a от расчетного $(pK_a)_{\text{расчет}}$.

Т а б л и ц а 2

Полные энергии кислот и их анионов, энергии депротонирования (ΔE) кислот, оцененные полуэмпирическими методами AM1 и PM3 и справочные значения величины pK_a

№	Название кислоты	Формула	$(pK_a)_{\text{расчет}}$		pK_a (справочное значение)
			AM1	PM3	
1	Хлорная кислота	HClO_4	1,53	-2,67	-10
2	Серная кислота (K_1)	H_2SO_4	-0,05	7,86	-3
3	Азотная кислота	HNO_3	-0,54	5,66	-1,64
4	Муравьиная кислота	HCOOH	5,15	11,81	3,75
5	Уксусная кислота	CH_3COOH	6,40	11,91	4,76
6	Хлорноватистая кислота	HOCl	9,78	15,75	7,53
7	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	5,28	11,52	10
8	Пероксид водорода	H_2O_2	11,70	18,51	11,7
9	Метанол	CH_3OH	11,92	18,00	16

Как видно из данных, представленных в таблице 2 и на рисунке 2, точного количественного соответствия между расчетными и справочными значениями величины pK_a не наблюдается. Это объясняется тем, что расчеты данного типа представляют собой весьма трудную для квантовой химии задачу. Однако существующая линейная зависимость между справочным значением pK_a и расчетным значением $(pK_a)_{\text{расчет}}$ (рис. 2) позволяет провести линейную аппроксимацию методом наименьших квадратов:

$$(pK_a)_{\text{теор.}} = a(pK_a)_{\text{расчет}} + b, \quad (7)$$

здесь под $(pK_a)_{\text{теор.}}$ подразумевается теоретически оцененное значение величины pK_a .

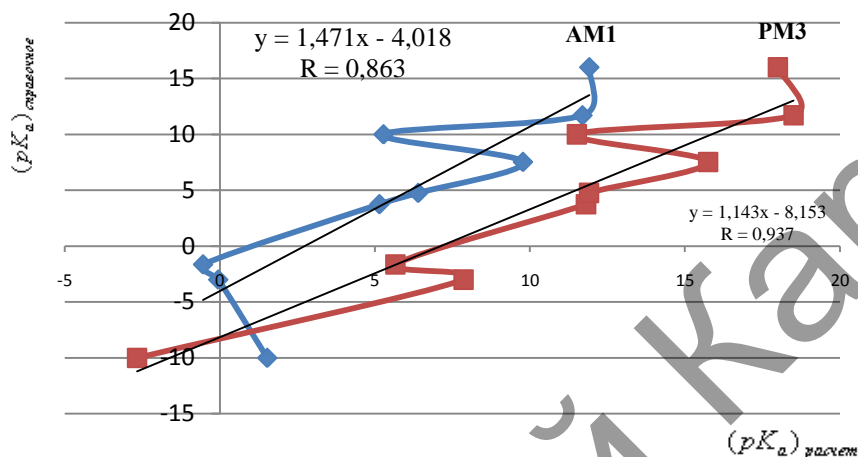


Рис. 2. Графики зависимости справочного значения величины pK_a от расчетного значения $(pK_a)_{\text{расчет}}$ для исследуемого ряда OH-кислот

Обработка данных таблицы 2 методом наименьших квадратов дает следующие числовые значения коэффициентов a и b для уравнения (7) и коэффициенты корреляции Пирсона:

Метод выполнения расчетов	Уравнение линейной аппроксимации (7)	Коэффициент корреляции Пирсона
AM1	$(pK_a)_{\text{теор.}} = 1,471 \cdot (pK_a)_{\text{расчет}} - 4,018,$ (8)	$R = 0,863$
PM3	$(pK_a)_{\text{теор.}} = 1,143 \cdot (pK_a)_{\text{расчет}} - 8,153,$ (9)	$R = 0,937$

Оценка показателя кислотности исследуемого ряда соединений с учетом уравнений (8–9) представлена в таблице 3.

Таблица 3

Теоретически оцененные показатели кислотности $(pK_a)_{\text{теор.}}$ и справочные значения величины pK_a для ряда исследуемых кислот

№	Название кислоты	Формула	pK_a (справочное значение)	$(pK_a)_{\text{теор.}}$		Относительная погрешность, %	
				AM1	PM3	AM1	PM3
1	Хлорная кислота	HClO_4	-10	-1,77	-11,20	82,32	12,05
2	Серная кислота (K_1)	H_2SO_4	-3	-4,09	0,83	36,38	127,70
3	Азотная кислота	HNO_3	-1,64	-4,81	-1,68	193,44	2,66
4	Муравьиная кислота	HCOOH	3,75	3,56	5,35	5,13	0,004
5	Уксусная кислота	CH_3COOH	4,76	5,40	5,46	13,37	0,001
6	Хлорноватистая кислота	HOCl	7,53	10,37	9,85	37,69	0,003
7	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10	3,75	5,01	62,51	0,005
8	Пероксид водорода	H_2O_2	11,7	13,19	13,00	12,76	0,001
9	Метанол	CH_3OH	16	13,52	12,42	15,52	0,002
	Среднее значение					51,01	15,82

Среднее значение относительной погрешности оценки кислотности исследуемого ряда соединений полуэмпирическим методом AM1 составило 51,01 %, методом PM3 — 15,82 %. Обращает на себя внимание тот факт, что погрешности оценки протолитической способности кислот средней силы и слабых кислот (порядковый номер с 4 по 9 в таблице 3) методом PM3 очень малы.

На рисунке 3 представлены графики зависимости справочного значения величины pK_a от теоретически оцененного (pK_a)_{теор.} для исследуемого ряда кислот.

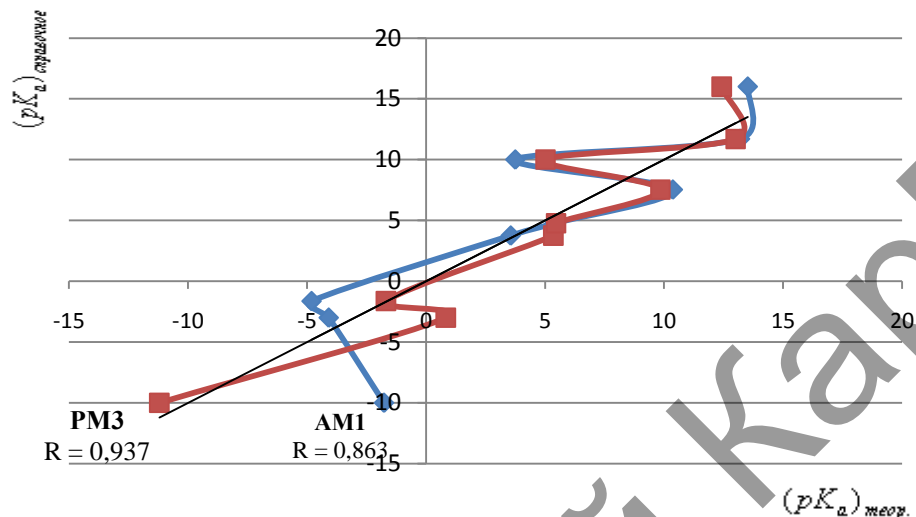


Рис. 3. Графики зависимости справочного значения величины pK_a от теоретически оцененного (pK_a)_{теор.} для исследуемого ряда OH-кислот

Необходимо отметить равенство коэффициентов корреляции для графиков, представленных на рисунках 1–3. Это позволяет говорить о правильности выбранной методики теоретической оценки кислотности химических соединений и на основании квантово-химических расчетов энергии депротонирования судить о протолитической способности исследуемого вещества.

Таким образом, проведенные расчеты показали высокую корреляцию между энергией депротонирования исследованных кислот, оцененной полуэмпирическими методами, и справочными значениями показателя кислотности pK_a . При этом нами была отмечена более высокая точность оценки кислотности исследуемого соединения с помощью полуэмпирического метода PM3. Для кислот средней силы и слабых кислот зафиксирована хорошая сходимость теоретически оцененного методом PM3 значения показателя кислотности со справочными значениями pK_a .

References

1. *Pustolaikina I.A.* Investigation of the possibility of pK_a values predicting by the quantum chemistry methods // *Bulletin of KSU. Chemistry Series.* — 2009. — № 3(55). — P. 4–9.
2. *Pustolaikina I.A.* Quantum-chemical approach to the rate of acidity prediction of OH-acids // *Bulletin of KSU. Chemistry Series.* — 2010. — № 1(57). — P. 28–33.
3. *Pustolaikina I.A., Kurmanova A.F., Embergenova A.* Evaluation of the phenols acidity by quantum chemistry methods // *Theoretical and Experimental Chemistry: Materials of the IV International Scientific and Practical Conference, devoted to 80th anniversary of Professor M.I.Bakeev.* — Karaganda: KSU Publishing, 2010. — P. 242–244.
4. *Vedernikov A.N.* Acidity and basicity of organic compounds in solution and gas phase // *Soros Educational Journal.* — 2000. — № 8. — P. 47–53.
5. *Lurie Y.Y.* *Handbook of Analytical Chemistry.* — M.: Chemistry, 1979. — 480 p.
6. *HyperChem. Computational Chemistry. Part 2. Theory and Methods.*
7. *HyperChem for Windows. Reference Manual.*