

Квантовохимическая оценка протолитической способности
ряда ОН-кислот *ab initio*-методами

Quantum chemistry evaluation of protolytic ability
for the series of ОН-acids by the *ab initio* methods

Пустолайкина И.А.

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

ОН-қышқылдар қатарының қышқылдық көрсеткіштері шамасының кванттық химиялық бағалауы жүргізілді. рKa шамасы қышқылдың бейтарап молекуласының және оның анионының толық энергиялары айырмасының, қышқылдың протонсыздану энергиясының есептеу негізінде бағаланды. Бөлшектердің толық энергияларының есептеулері Gaussian-2003 бағдарламасында STO-3G және 6-31G базистерінде *ab initio* әдістерімен жүргізілді. рKa қышқылдығының көрсеткіші есептеліп, тәжірибелік мәндер арасындағы жоғары дәлдік көрсетілген. рKa шамасының кванттық химиялық бағалауының жоғары дәлдігі *ab initio* әдісімен 6-31G кеңейтілген базисінде табылған. рKa шамасының кванттық химиялық бағалауының дәлдігімен қышқылдың протонсыздану энергиясының есептеу дәлдігі арасындағы тура байланыс туралы болжау жасалды. Қышқылдың протонсыздану энергиясын есептеу дәлдігін жоғарылату үшін есептеулерді *ab initio* әдістерімен максималды мүмкін базисте сольватацияны ескеріп өткізуі ұсынылған.

Quantum chemical estimation of the acidity rate for the model series of ОН-acids is conducted. The value of pKa was estimated on the basis of calculating of the acid deprotonation energy ΔE as the difference between the total energies of the neutral acid molecule and its anion. Calculations of the particles total energy were performed in the program Gaussian-2003 by the STO-3G and 6-31G *ab initio*-methods. A high correlation between the computed and experimental pKa is shown. More accurate theoretical estimation of pKa values by using the extended 6-31G *ab initio*-method is considered. The assumption about a direct dependence between the accuracy of quantum-chemical evaluation of pKa values and the accuracy of the calculating acid deprotonation energy is made. To improve of the calculating accuracy of the acid deprotonation energy is proposed to calculate by *ab initio*-methods taking into account solvation in the best possible basis.

Ранее [1] было показано, что оценка кислотности химических соединений полуэмпирическими методами квантовой химии позволяет достичь хорошей сходимости расчетных результатов величины pK_a с экспериментальными данными для кислот средней силы и слабых кислот. Представлялось интересным оценить величину pK_a того же модельного ряда ОН-кислот [1], но уже на основании *ab initio*-расчетов.

Величину pK_a предполагалось оценивать на основании расчета энергии депротонирования кислоты ΔE как разности полных энергий нейтральной молекулы кислоты НА и ее аниона A^- по формуле

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

где 260,5 ккал/моль — энергия сольватации протона в водной среде при комнатной температуре [2].

Ab initio-расчеты полных энергий нейтральной молекулы кислоты НА и ее аниона A^- были произведены с помощью программы Gaussian-2003 [3] с полной оптимизацией геометрических параметров в базисах STO-3G и 6-31G без учета растворителя.

Энергии депротонирования исследуемого ряда ОН-кислот, оцененные как разница ΔE между полной энергией кислот и их анионов *ab initio*-методом в базисе STO-3G, представлены в таблице 1. Здесь и далее кислоты расположены в порядке возрастания значения величины pK_a , экспериментальные значения величин pK_a для ряда исследуемых ОН-кислот взяты из справочника [4] (растворитель — вода, 25 °С).

Т а б л и ц а 1

Полные энергии кислот и их анионов, энергии депротонирования (ΔE) кислот, оцененные *ab initio*-методом в базисе STO-3G, и экспериментальные значения величины pK_a

№ п/п	Название кислоты	Формула	$E_{\text{полн.}}$, а.у.		ΔE , а.у.	$(pK_a)_{\text{экс.}}$
			молекула	анион		
1	Хлорная кислота	HClO_4	-749,93	-749,29	0,63	-10
2	Серная кислота (K_1)	H_2SO_4	-689,34	-688,65	0,69	-3
3	Азотная кислота	HNO_3	-275,66	-274,96	0,69	-1,64
4	Муравьиная кислота	HCOOH	-186,21	-185,45	0,76	3,75
5	Уксусная кислота	CH_3COOH	-224,80	-224,04	0,76	4,76
6	Хлорноватистая кислота	HClO	-528,93	-528,21	0,72	7,53
7	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	-301,73	-300,98	0,74	10
8	Пероксид водорода	H_2O_2	-148,76	-147,93	0,82	11,7
9	Метанол	CH_3OH	-113,54	-112,70	0,84	16

Из представленных в таблице 1 данных видно, что между энергией депротонирования кислоты ΔE и экспериментальным значением ее pK_a существует прямая пропорциональная зависимость: чем больше величина pK_a — тем больше энергия депротонирования кислоты. Наименьшей энергией депротонирования характеризуется наиболее сильная кислота — хлорная кислота, что является логичным с точки зрения энергетики реакции, так как на отрыв протона от сильной кислоты требуется меньше энергии, чем от более слабой.

На рисунке 1 показан график зависимости между энергией депротонирования ΔE , оцененной *ab initio*-методом в базисе STO-3G, и экспериментальными значениями величины pK_a для рассматриваемого ряда ОН-кислот. Также приведены прямая, построенная путем линейной аппроксимации кривой, выполненной методом наименьших квадратов, и значение коэффициента корреляции Пирсона.

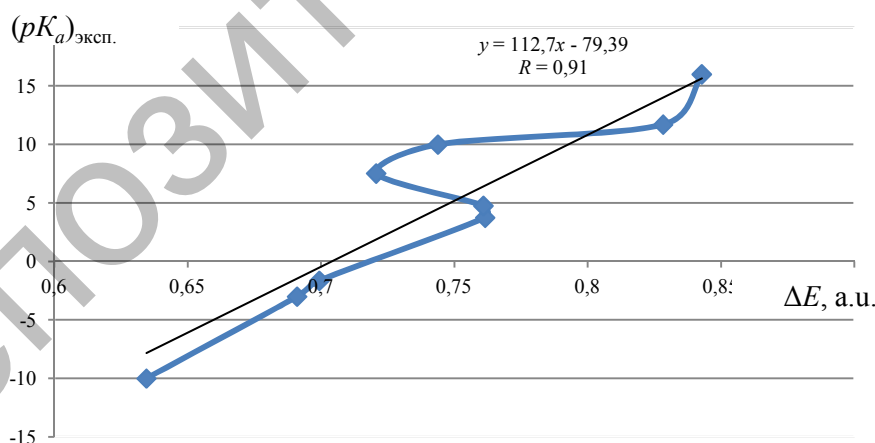


Рис. 1. График зависимости экспериментального значения величины pK_a от энергии депротонирования ΔE , оцененной *ab initio*-методом в базисе STO-3G, для исследуемого ряда ОН-кислот

На основании рисунка 1 можно отметить существование сильной взаимосвязи (коэффициент корреляции $R = 0,91$) между расчетными значениями энергии депротонирования ΔE и экспериментальными значениями величины pK_a .

Аналогичные *ab initio*-расчеты полных энергий нейтральной молекулы кислоты НА и ее аниона A^- были проведены в расширенном базисе 6-31G. Полученные энергии депротонирования исследуемого ряда ОН-кислот представлены в таблице 2.

Полные энергии кислот и их анионов, энергии депротонирования (ΔE) кислот, оцененные *ab initio*-методом в расширенном базисе 6-31G, и экспериментальные значения величины pK_a

№ п/п	Название кислоты	Формула	$E_{\text{полн.}}$, а.у.		ΔE , а.у.	$(pK_a)_{\text{эксп.}}$
			молекула	анион		
1	Хлорная кислота	HClO ₄	-758,77	-758,30	0,47	-10
2	Серная кислота (K ₁)	H ₂ SO ₄	-697,66	-697,17	0,48	-3
3	Азотная кислота	HNO ₃	-279,27	-278,76	0,51	-1,64
5	Муравьиная кислота	HCOOH	-188,66	-188,09	0,57	3,75
6	Уксусная кислота	CH ₃ COOH	-227,70	-227,12	0,57	4,76
7	Хлорноватистая кислота	HClO	-534,79	-534,23	0,56	7,53
8	Фенол	C ₆ H ₅ OH	-305,44	-304,85	0,59	10
9	Пероксид водорода	H ₂ O ₂	-150,71	-150,09	0,61	11,7
10	Метанол	CH ₃ OH	-114,98	-114,33	0,64	16

Как видно из представленных в таблице 2 данных, между экспериментальными значениями величины pK_a и расчетными значениями энергии депротонирования ΔE в случае применения расширенного базиса 6-31G наблюдается прямая пропорциональная зависимость. Необходимо отметить, что энергия депротонирования кислоты, оцененная *ab initio*-расчетами в расширенном базисе 6-31G, меньше для всего ряда исследуемых кислот по сравнению с ΔE , полученной неэмпирическими расчетами в базисе STO-3G.

На рисунке 2 представлен график зависимости между энергией депротонирования ΔE , оцененной *ab initio*-методом в расширенном базисе 6-31G, и экспериментальными значениями величины pK_a для рассматриваемого ряда OH-кислот, а также приведены прямая линейной аппроксимации и значение коэффициента корреляции Пирсона.

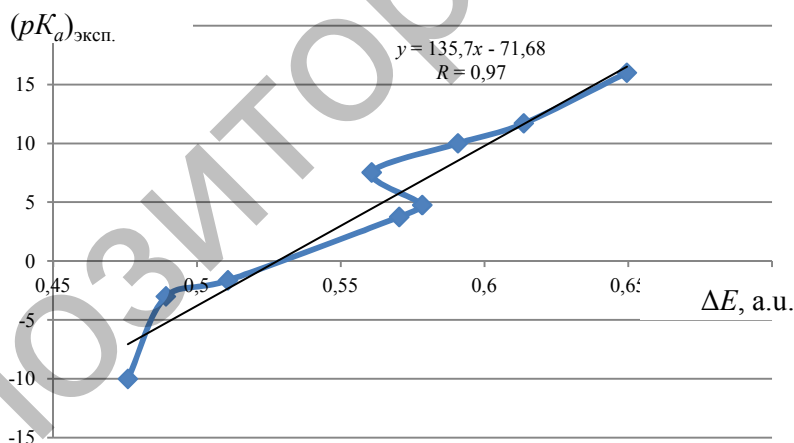


Рис. 2. График зависимости экспериментального значения величины pK_a от энергии депротонирования ΔE , оцененной *ab initio*-методом в расширенном базисе 6-31G, для исследуемого ряда OH-кислот

Сравнение прямых линейной аппроксимации на рисунках 1 и 2 позволяет отметить наличие большей корреляции между экспериментальными значениями величины pK_a и энергией депротонирования ΔE , оцененной *ab initio*-методом в расширенном базисе 6-31G ($R = 0,97$).

На основании энергии депротонирования кислоты ΔE с учетом уравнения (1) и перейдя к атомным единицам (а.у.), можно произвести теоретическую оценку величины pK_a исследуемого ряда OH-кислот:

$$(pK_a)_{\text{расчет}} = (\Delta E - 0,415133229 - \frac{5}{2} \cdot 0,000943203) / (2,3 \cdot 0,000943203). \quad (2)$$

В таблице 3 приведены значения величины $(pK_a)_{\text{расчет}}$ для ряда исследуемых кислот, полученные в результате подстановки величин ΔE из таблиц 1 и 2 в уравнение (2).

Т а б л и ц а 3

Расчетные и экспериментальные значения величины pK_a для ряда исследуемых кислот

№ п/п	Название кислоты	Формула	$(pK_a)_{\text{эксп.}}$	$(pK_a)_{\text{расчет}}$	
				STO-3G	6-31G
1	Хлорная кислота	HClO_4	-10	100,08	26,96
2	Серная кислота (K_1)	H_2SO_4	-3	126,12	33,06
3	Азотная кислота	HNO_3	-1,64	129,97	43,01
4	Муравьиная кислота	HCOOH	3,75	158,62	70,45
5	Уксусная кислота	CH_3COOH	4,76	158,32	74,15
6	Хлорноватистая кислота	HOCl	7,53	139,79	66,04
7	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10	150,45	79,87
8	Пероксид водорода	H_2O_2	11,7	189,38	90,43
9	Метанол	CH_3OH	16	196,06	106,96

Из представленных в таблице 3 данных видно, что точного количественного соответствия между расчетными и экспериментальными значениями величины pK_a не наблюдается. Однако существующая линейная зависимость между этими величинами (рис. 3) позволяет провести линейную аппроксимацию величины $(pK_a)_{\text{расчет}}$ методом наименьших квадратов:

$$(pK_a)_{\text{теор.}} = a(pK_a)_{\text{расчет}} + b \quad (3)$$

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

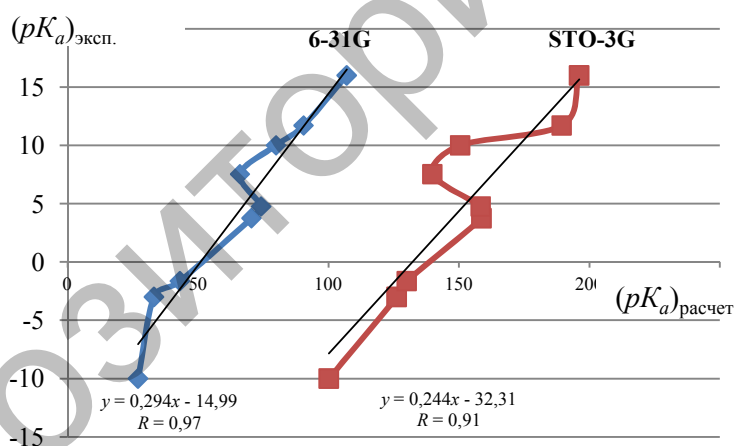


Рис. 3. Графики зависимости экспериментального значения величины pK_a от рассчитанного *ab initio*-методами в базисах STO-3G и 6-31G для исследуемого ряда ОН-кислот

Обработка данных таблицы 3 методом наименьших квадратов дает следующие числовые значения коэффициентов a и b для уравнения (3) и коэффициенты корреляции Пирсона:

Базис <i>ab initio</i> -расчетов	Уравнение линейной аппроксимации (3)	Коэффициент корреляции Пирсона
STO-3G	$(pK_a)_{\text{теор.}} = 0,244 \cdot (pK_a)_{\text{расчет}} - 32,31$ (4)	$R = 0,91$
6-31G	$(pK_a)_{\text{теор.}} = 0,294 \cdot (pK_a)_{\text{расчет}} - 14,99$ (5)	$R = 0,97$

Оценка показателя кислотности исследуемого ряда соединений с учетом уравнений (4, 5) представлена в таблице 4.

Теоретически оцененные и экспериментальные значения величины pK_a
для ряда исследуемых кислот

№ п/п	Название кислоты	Формула	$(pK_a)_{\text{эксп.}}$	$(pK_a)_{\text{теор.}}$		Относительная погрешность, %	
				STO-3G	6-31G	STO-3G	6-31G
1	Хлорная кислота	HClO_4	-10	-7,88	-7,06	21,11	29,36
2	Серная кислота (K_1)	H_2SO_4	-3	-1,53	-5,26	48,78	75,63
3	Азотная кислота	HNO_3	-1,64	-0,59	-2,34	63,68	42,93
4	Муравьиная кислота	HCOOH	3,75	6,39	5,72	70,51	52,63
5	Уксусная кислота	CH_3COOH	4,76	6,32	6,81	32,77	43,07
6	Хлорноватистая кислота	HOCl	7,53	1,79	4,42	76,09	41,22
7	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10	4,40	8,49	55,99	15,05
8	Пероксид водорода	H_2O_2	11,7	13,89	11,59	18,80	0,86
9	Метанол	CH_3OH	16	15,52	16,45	2,94	2,85
	<i>Среднее значение</i>					43,41	33,73

Из представленных в таблице 4 данных видно, что относительная погрешность теоретической оценки величины pK_a варьируется от 0,86 % для пероксида водорода в расширенном базисе 6–31G до 76,09 % для хлорноватистой кислоты в базисе STO-3G. Это позволяет предположить, что решающее значение в данной методике теоретической оценки кислотности химических соединений имеет точность расчета энергии депротонирования кислоты. Поскольку данная реакция происходит в водной среде, то необходим учет влияния растворителя при выполнении квантовохимических расчетов. Следует отметить, что относительная погрешность оценки кислотности исследуемого ряда соединений *ab initio*-методом в расширенном базисе 6–31G составила 33,73 %, что почти на 10 % меньше, чем в базисе STO-3G (43,41 %). Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о необходимости проведения *ab initio*-оценки величины энергии депротонирования кислоты ΔE как можно в более расширенном базисе, так как данная величина является достаточно маленькой и требуется максимально высокая точность ее расчета.

В целом, проведенные *ab initio*-расчеты в базисах STO-3G и 6-31G показали высокую корреляцию между энергией депротонирования исследованных кислот и экспериментальными значениями показателя кислотности pK_a . При этом нами была отмечена более высокая точность *ab initio*-оценки кислотности исследуемого соединения в расширенном базисе 6-31G. В дальнейшем представляется интересным сравнить точность квантовохимической оценки кислотности химических соединений полуэмпирическими, *ab initio*- и DFT-методами, а также с учетом влияния растворителя и без него.

References

1. Pustolaikina I.A., Kurmanova A.F., Embergenova A.K. Evaluation of protolytic ability for the series of OH-acids by the semiempirical methods of quantum chemistry // Vestnik of KSU. Chemistry Series. — 2011. — № 1(61). — P. 4–9.
2. Bell R.P. The Proton in Chemistry. — London – New York: Chapman and Hall, 1973. — 396 p.
3. Gaussian 03, Revision C.01 / Frisch M.J., Trucks G.W. et al. — Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2003.
4. Lurie Y.Y. Handbook of Analytical Chemistry. — M.: Chemistry, 1979. — 480 p.