

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций
Высшая инженерно-физическая школа

Определение константы диссоциации молекулы нитроуксусной кислоты

Отчет по лабораторной работе №6, вариант 16

Работу

выполнил:

В. Х. Салманов

Группа:

3430302/60201

Преподаватель:

И. М. Соколов

Санкт-Петербург

2020

Содержание

1. Цель работы	3
2. Постановка задач	4
3. Теоретическая информация	5
3.1. Модель поляризуемого континуума (PCM)	5
3.2. Расчет pK_a	5
4. Результаты	7
5. Выводы	8
6. Контроль результатов	9
7. Приложенные файлы	10

1. Цель работы

Расчитать pK_a молекулы нитроуксусной кислоты.

2. Постановка задач

Провести оптимизацию нейтральной и депротонированной форм (с отщепленным H3-атомом) молекулы методом B3LYP/6-31G. Расчитать полную энергию систем с учетом сольватации методом B3LYP/6-311G++(2d,p). Привести следующие результаты:

- значения полной энергии с учетом сольватации и энергию сольватации;
- значение pK_a .

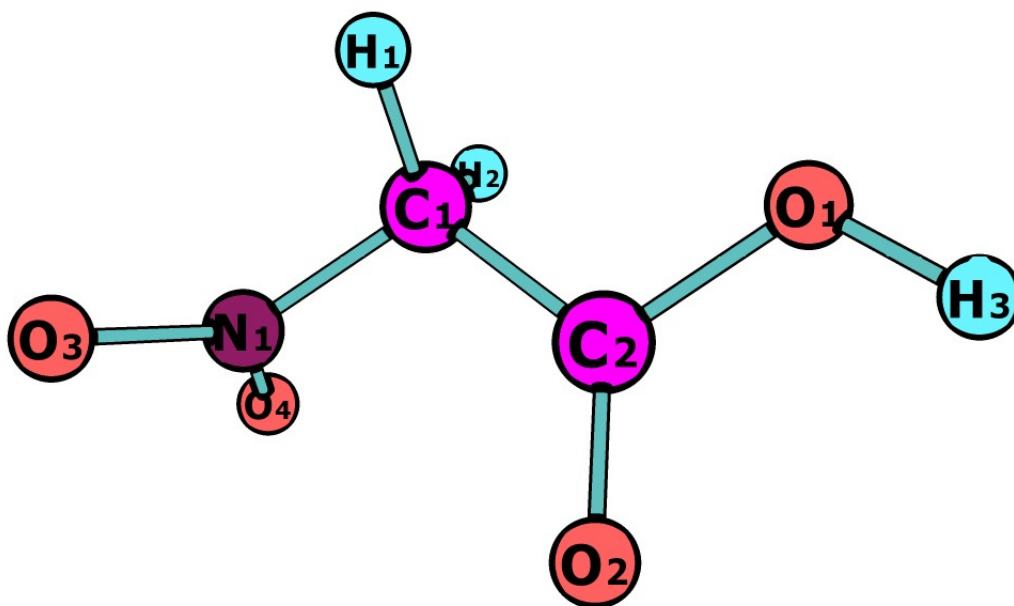


Рисунок 2.1. Молекула нитроуксусной кислоты

3. Теоретическая информация

3.1. Модель поляризуемого континуума (PCM)

Модели поляризуемого континуума является широко используемым методом в вычислительной химии для моделирования сольватации эффектов. Если бы каждая молекула растворителя рассматривалась отдельно, то вычислительные затраты на моделирования процессов с учетом сольвента росли бы очень сильно. Рассмотрение растворителя в качестве непрерывной поляризуемой среды делает квантово-химические вычисления возможными. Широко используется два типа PCM: диэлектрический PCM (D-PCM), в котором континуум является поляризуемым, и проводниковый PCM (C-PCM), в котором континуум является проводником.



Рисунок 3.1. Модель поляризуемого континуума

3.2. Расчет pK_a

Константа диссоциации кислоты (K_a) — константа равновесия реакции диссоциации кислоты на катион водорода и анион кислотного остатка. Чаще вместо самой константы диссоциации K_a используют величину pK_a , которая определяется как отрицательный десятичный логарифм самой константы K_a :

$$pK_a = -\lg(K_a)$$

Величина pK_a связана с разностью энергий между депротонированной и нейтральной формами $D = E^- - E^0$ следующим теоретическим соотношением (при $T = 293$):

$$(pK_a)'_T = \frac{1}{2.3RT} \left(D - \frac{5}{2}RT - 0.41345 \right)$$

где 0.41345 Хатри – энергия сольватации протона в водной среде.

Для получения реального приближенного значения pK_a по полученному значению используются эмпирические соотношения, зависящие от конкретного варианта метода

расчета. В рассматриваемом методе B3LYP/6-31G такое эмпирическое соотношение имеет следующий вид:

$$(pK_a)_T = -6.9 + 0.55 (pK_a)'_T$$

4. Результаты

Для нейтральной и депротонированной форм молекулы была проведена оптимизация методом B3LYP/6-31G. В полученных минимумах были проведены SP-вычисления методом B3LYP/6-311G++(2d,p).

Таблица 4.1

Значения энергии для форм молекулы (в Хартри)

Форма соединения	Полная энергия с учетом сольватации	Энергия сольватации
Нейтральная	-433.538121	-0.019305
Депротонированная	-433.090787	-0.096514

Вычислим значение pK_a .

$$D = E^- - E^0 = 0.447334$$

$$(pK_a)_T = 1.23$$

Экспериментальное значение $pK_a = 1.68$ ¹

¹<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/bioassay/448096#sid=1037022226§ion=Version>

5. Выводы

Расчитанное значение pK_a отличается от экспериментального на десятые доли единиц. Таким образом, сольватационная модель РСМ достаточно хорошо позволяет теоретически оценить константу диссоциации кислоты.

6. Контроль результатов

- для каждой из рассчитываемых форм минимум энергии действительно найден, о чем свидетельствует наличие в выходном файле слов “EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED”;
- действительно использовались базисы 6-31G при оптимизации и 6-31G++(2d,p) при SP-вычислениях;
- полученные значения pK_a не противоречит здравому смыслу.

7. Приложенные файлы

- `struct.mol` – исходная структура;
- `optimized_neutral.mol` - оптимизированная нейтральная структура;
- `optimized_anion.mol` - оптимизированная депротонированная структура;
- файлы в папке `inp` – файлы на вход GAMESS;
- файлы в папке `outp` – выходные файлы GAMESS.