

УДК 541.128

Яцимирський А.В., к.х.н., доц.

## ОБЧИСЛЕННЯ $pK_a$ АРОМАТИЧНИХ СУЛЬФОКИСЛОТ ДЛЯ ОЦІНКИ КИСЛОТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ НА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна, e-mail: av\_yats@ukr.net

Одним з найбільш перспективних носіїв для створення твердих кислотно-основних каталізаторів є активоване вугілля (АВ). Перевагами АВ є його висока питома поверхня та можливість хімічного прищеплення певних груп з утворенням стійких С-Х зв'язків (Х=S, N).

Для моделювання поверхні АВ було обрано поліциклічні ароматичні вуглеводні типу коронена  $C_{24}H_{12}$ . За обрахунками для  $C_{24}H_{12}$ ,  $C_{54}H_{18}$  і  $C_{96}H_{24}$  спостерігається зменшення довжини та зростання порядку зв'язку периферійних зв'язків С-С. Однак зміни параметрів зв'язку С-С прямують до певної границі [1] і адекватною моделлю може слугувати вже  $C_{24}H_{12}$ .

Методики модифікування АВ передбачають отримання умовної сполуки  $C_{24}H_{11}SH$ , або  $C_{24}H_{11}SHX$ , де Х = Br,  $CF_3$ ,  $CCl_3$ , Н,ОН тощо, з кінцевим продуктом  $C_{24}H_{10}SO_3H$ . Для вивчення властивостей таких каталізаторів, оцінки їхньої каталітичної активності було б цікаво обчислити, або принаймні оцінити їхню кислотність. Її можна оцінити за реакцією депротонування, за константою кислотності, або за  $pK_a$  в розчині. Визначення кислотності в розчині є кращим наближенням до реальності. Визначення  $pK_a$  експериментальним шляхом нашоується принаймні на дві труднощі: складність самого експерименту та великий розкид розмірів часточок АВ. Існує досить багато варіантів теоретичного розрахунку  $pK_a$  [2, 3]. Для теоретичного обрахунку  $pK_a$  є проблемою те, що вона має логарифмічну залежність, і тому дуже чутлива до точності визначення енергії Гіббса.

Був обраний метод за яким проводиться кореляція між експериментальним значенням  $pK_a$  та обрахованим значенням різниці електронної енергії за присутності розчинника [4].

$$pK_a = -\lg K_a = \frac{\Delta G_r}{2,303RT} = a_f \Delta E_{el}^{aq} + b_f, \text{ де } a$$

та b – параметри, що визначаються методом найменших квадратів (вони містять систематичні похибки квантово-хімічної і сольватаційної моделей, ентропійні ефекти тощо), f – визначає певний клас сполук (за функціональною групою), а  $\Delta E_{el}^{aq} = E_{A^-} - E_{AH}$  різниця між електронною енергією аніона та електронною енергією молекули.

Для використання цієї методики потрібні експериментальні значення  $pK_a$ , але більш-менш широко вони є для малих ароматичних молекул. Для поліароматичних вуглеводнів, наприклад коронена чи антрацена, практично немає даних щодо  $pK_a$  його похідних.

Для ряду фенолів та тіолів було адаптовано цю методику [5] для програмного пакету ORCA [6]. Оскільки метою є розрахунок  $pK_a$  для досить великої молекули, то слід користуватися максимально економним варіантом розрахунку при збереженні прийнятної точності. Такою прийнятною точністю вважають одну одиницю  $pK_a$  (5,703 кДж/моль для енергії). В табл.1 наведено дані для фенолів та тіолів розраховані програмним пакетом ORCA функціоналом OLYP в Ahlrichs-VTZ базисі [7] в присутності розчинника води. Експериментальні дані наведені з робіт [8, 9].

**Таблиця 1.** Експериментальні та обраховані величини  $pK_a$  деяких ароматичних сульфокислот, фенолів та тіолів.

Назва	$pK_a$ , Ехр	$pK_a$ , Calc	$\Delta pK_a$
2,4,5-триметилфенол	10,89	11,00	0,11
2-метилфенол	10,32	10,32	0,00
4-метоксифенол	10,24	10,52	0,28
3-метилфенол	10,09	10,13	0,04
фенол	9,98	9,90	-0,08
3-амінофенол	9,96	10,27	0,31
3-гідроксифенол	9,44	9,67	0,23
4-хлорфенол	9,38	9,21	-0,17
4-бромфенол	9,35	9,11	-0,24
3-хлорфенол	8,88	8,79	-0,09
3-бромфенол	8,87	8,69	-0,18
4-гідроксиізохінолін	8,47	7,74	-0,73
3-нітрофенол	8,36	8,10	-0,26
4-ціанофенол	7,95	7,46	-0,49
2,6-дінітрофенол	3,73	4,57	0,84
бутан-1-л-тіол	10,66	10,50	-0,16
етантіол	10,61	10,34	-0,27
3-меркаптопропан-1,2-діол	9,46	9,70	0,24
метилтіогліколят	8,08	7,95	-0,13
4-метилбензотіол	6,82	6,96	0,14
3-амінобензотіол	6,79	7,06	0,27
4-метоксибензотіол	6,78	7,08	0,30
3-метилбензотіол	6,66	6,90	0,24
тіофенол	6,62	6,64	0,02
3-гідрокситіофенол	6,5	6,50	0,00
4-хлорбензотіол	6,14	5,99	-0,15
4-бромбензотіол	6,02	5,92	-0,10
3-хлорбензотіол	5,78	5,69	-0,09
3-нітробензотіол	5,24	4,96	-0,28
$C_6H_5SO_3H$	-6,66	-6,70	-0,04
м- $CH_3C_6H_4SO_3H$	-6,62	-6,59	0,03
м- $CF_3C_6H_4SO_3H$	-6,96	-6,96	0,00
м- $NO_2C_6H_4SO_3H$	-7,12	-7,10	0,02
п- $CH_3C_6H_4SO_3H$	-6,57	-6,56	0,01
п- $BrC_6H_4SO_3H$	-6,83	-6,84	-0,01
п- $ClC_6H_4SO_3H$	-6,82	-6,83	-0,01

Відхилення значень  $pK_a$  обчисленого від експериментального ( $\Delta pK_a$ ) не перевищують одиниці, що є цілком задовільним результатом. Максимальні відхилення можна спостерігати в азотвмісних сполуках, а також в 4-метоксибензентіолі. Здатність до передбачення методу досить висока. В цілому  $\Delta pK_a$  для тіолів менші ніж для фенолів. Джерелом похибки може бути обчислення електронної енергії як такої, тобто в вакуумі, й сольватні ефекти. Метод розрахунку  $pK_a$  не дозволяє розділити ці впливи.

Здатність методу до передбачення відносної кислотності дещо краща ніж для абсолютних значень кислотності. Можна побачити, що похибка виникає при обчисленні  $pK_a$  для сполук, де є неподілені електронні пари. Зі збільшенням розміру атому цей ефект стає не таким різким, як можна це побачити на прикладі тіолів.

Аналізуючи отримані дані, видно, що для цього ряду сульфокислот  $\Delta pK_a$  max складає лише 0,04 одиниці. Перевірку застосованості цього методу розрахунку  $pK_a$  для будь-яких сполук із сульфогрупою виконано на прикладі сірчаної кислоти. Експериментальні значення  $pK_a$  для неї лежать у широкому інтервалі, в залежності від методу визначення  $pK_a$ .

Загальноприйнятим нині є значення  $pK_a$  для сірчаної кислоти, що дорівнює -3,00. Хоча зазначається, що це значення отримано теоретичним шляхом. Отриманий нами результат дорівнює -7,56, який не погано корелює з результатом, отриманим за допомогою ЯМР-спектроскопією, що дає значення  $pK_a = -8,30$  [10].

Таким чином запропоновану методику визначення кислотності можна застосовувати, але переважно для однотипного ряду сполук. Слід провести ще детальніші дослідження для деяких функціональних груп і спробувати встановити системний характер похибки в розрахунку кислотності принаймні в однотипному ряду сполук. Є тенденція до зниження кислотності ароматичного типу сполук з аміногрупою. Отримані параметри за якими можна буде розраховувати кислотність для модельних сполук.

**Список використаних джерел**

1. Быков Д.А., Задерко А.Н., Дацюк А.М., Дилюк В.Е., Яцимирский В.К., Лобанов В.В. Реакционная способность двойных связей в активированном угле: квантово-химическое исследование // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2008. – т. 44, № 1. – С. 30-34.
2. Donoso J.; Muñoz F. et al. Avoiding Gas-Phase Calculations in Theoretical  $pK_a$  Predictions // Theor. Chem. Acc. – 2011. – V. 130. – P. 1-13.
3. Schmidt am Busch M, Knapp E.W. Accurate  $pK_a$  determination for a heterogeneous group of organic molecules // Chem. Phys. Chem. – 2004. – № 5. – P. 1513-1522.
4. Zhang S, Baker J, Pulay P. A Reliable and Efficient First Principles-Based Method for Predicting  $pK_a$  Values. 1. Methodology // J. Phys. Chem. – 2010. – V. 114. – P. 425-431.
5. Бондар Г.М. Квантово-механічний розрахунок  $pK_a$  для фенолів та тіолів // Чотирнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Збірка тез доповідей. К. (или Вісник КНУ. Хімія). – 2013. – № 14. – С. 136.
6. ORCA An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package ORCA Version 2.8 Users Guide. – 2010. <http://www.mpibac.mpg.de/bac/logins/neese/description.php>.
7. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms Li to Kr // J. Chem. Phys. – 1992. – V. 97, № 4. – P. 2571-2577.
8. Zhang S, Baker J, Pulay P. A Reliable and Efficient First Principles-Based Method for Predicting  $pK_a$  Values. 2. Organic Acids // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V. 114, № 1. – P. 432-442.
9. David C. French, David S. Crumrine. Improved Correlation of S-33 Chemical Shifts with  $pK_a$ 's of Arenesulfonic Acids: Use of S-33 NMR for  $pK_a$  Determination // J. Org. Chem. – 1990. – V. 55, № 20. – P. 5494-5496.
10. J. Peter Guthrie. Hydrolysis of esters of oxy acids:  $pK_a$  values for strong acids; relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and  $pK_a$  holding over a range of 20  $pK_a$  units // Can. J. Chem. – 1978. – V. 56. – P. 2342-2354.

Стаття надійшла до редакції: 29.07.2013

**CALCULATION OF  $pK_a$  FOR AROMATIC SULFONIC ACIDS FOR EVALUATION ACIDITY OF CATALYST ON ACTIVATED CHARCOAL****Yatsymyrskyy A.V.**

It was calculated a  $pK_a$  values for set of the aromatic sulfur acids. The  $pK_a$  values don't deviate from its experimental values more than one unit. Tested method can be applied to theoretical predication of the acidity of activated charcoal catalyst with different functional groups on its surface.