

УДК 544.362

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ. ТЕСТОВЫЕ РАСЧЕТЫ

Н. О. Онижук, В. В. Иванов, Ю. В. Холин, А. В. Пантелеймонов

Представлены результаты тестовых неэмпирических расчетов pK_a , основанных на различных термодинамических циклах. Рассматривались неорганические системы содержащие до четырех атомов. Приведенные данные позволяют сделать вывод о принципиальной важности учета эффектов электронной корреляции на уровне функционала V3LYP. Базис с двукратным расщеплением валентной оболочки, включающий один набор поляризационных и диффузных функций, достаточен для адекватного описания малых систем с широким интервалом pK_a .

Ключевые слова: pK_a , квантовая химия, термодинамический цикл.

Введение

Современный уровень компьютерной техники и наличие соответствующих программных средств (Gaussian [1], GAMESS [2]) позволяют проводить квантовохимические расчеты ряда важных физико-химических характеристик молекул. Среди них – константы диссоциации (K_a) кислот в водной среде, для которых в последние годы проведено множество расчетов (см., например, книгу [3] и ссылки в ней). Для теоретических оценок pK_a ранее использовались полуэмпирические методы. Известно также множество эмпирических QSAR^{*)} моделей (см., например, [4-6]), которые обычно используются при оценке биоактивности молекул. Но в последние годы значительная масса расчетов базируется на неэмпирических (*ab initio*) методах квантовой химии [7]. Такие расчеты основываются на известном термодинамическом соотношении

$$K_a = \exp(-\Delta G_{aq} / RT), \quad pK_a = -\log K_a. \quad (1)$$

Здесь величина K_a выражается через свободную энергию Гиббса реакции диссоциации кислоты в водной среде, ΔG_{aq} .

Таким образом, адекватная *ab initio* оценка pK_a гарантируется достаточно точным расчетом свободной энергии ΔG_{aq} . Решение этой задачи представляет собой сложную проблему, поскольку для такого вычисления нужны надежные оценки ряда расчетных (а часто и экспериментальных) параметров, связанных с особенностями вычислительного метода. Кроме того, для расчета ΔG_{aq} можно использовать несколько термодинамических циклов (некоторые из них описаны в работах [3,8,9]). Практический выбор одного из циклов следует обосновать оценочными тестовыми расчетами.

В целом, на фоне обильных публикаций результатов неэмпирических расчетов pK_a , характерно отсутствие систематических исследований о влиянии метода и базиса АО на оценки искомой величины. Хотя современная квантовая химия предлагает широкий спектр методов и базисов, которые – в пределе – гарантируют точное решение уравнения Шредингера, тем не менее, при расчете конкретных систем приходится ограничиваться практически реализуемыми подходами. Их тестирование должно быть составной частью расчетов pK_a .

При этом необходимо подчеркнуть то обстоятельство, что традиционное поляризационно-континуальное описание эффектов неспецифической сольватации является лишь весьма приближенной моделью, совершенно не предполагающей точного описания характеристик реальной системы.

К сожалению, в современной научной литературе этим вопросам не всегда уделяется должное внимание. Как правило, в публикациях лишь приводят данные, полученные при расчете тем или иным методом в определенном базисе. А иногда даже не описывают использованный термодинамический цикл.

Перечисленные обстоятельства побудили нас провести ряд тестовых расчетов pK_a в разных базисах и методах. Были выбраны четыре небольшие (не более четырех атомов в молекуле ки-

*) QSAR – Quantitative Structure-Activity Relationship.

слоты) системы с различными значениями pK_a (экспериментальные величины находятся в интервале от 9.2 до -1). Выбор расчетных методов и базисов определялся принципиальной возможностью их применения к практически интересным системам, содержащим множество тяжелых атомов.

Вычислительные схемы

Оценки геометрии, энергетических характеристик молекул и параметры их взаимодействия с растворителем проводили с помощью программы Gaussian 09 [1]. При расчетах использовали метод Хартри-Фока (Hartree-Fock, **HF**), теорию функционала плотности (DFT, функционал **B3LYP**) и многочастичную теорию возмущений Меллера-Плессетт второго порядка (**MP2**)[†]. В качестве базисов были отобраны распространенные Попловские базисы, реализованные во всех современных квантовохимических программах – 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p) и 6-311++G(2d,2p). Эффекты сольватации учитывали в рамках метода **COSMO** (Conductor Like Screening Model) [10]. Наши расчеты показали, что использование различных вариантов поляризационно-континуальной модели (PCM) с реалистичным выбором полости не приводит к существенным различиям в оценках энергетических параметров сольватируемой системы (для водных растворов). Оптимальность геометрий молекул, ионов и комплексов контролировали по отсутствию мнимых частот колебаний. Свободные энергии Гиббса получали для стандартной температуры 298 К.

В результате расчетов получили значения энергии Гиббса для стандартного состояния 1 атм.

Для перевода полученных значений в стандартное состояние 1 моль/л согласно с [11] вводили поправку

$$\Delta G^* = \Delta G^\circ + RT \ln(RT)^{\Delta n}, \quad (2)$$

где Δn – изменение числа молей вещества при реакции, ΔG° – изменение энергии Гиббса для стандартного состояния 1 атм, а ΔG^* соответствует стандартному состоянию 1 моль/л.

Для теоретической оценки pK_a использовали два подхода. Первый основан на рассмотрении реакции диссоциации кислоты, второй – взаимодействия кислоты с гидроксид-анионом.

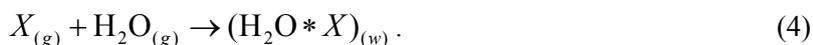
Диссоциация кислоты. Схемы I и II (рис. 1) соответствуют простейшим описаниям реакции отщепления иона водорода. Различия заключаются в моделях сольватации.

В первом случае (схема I) энергия Гиббса для сольватации (ΔG_{sol}) частиц рассчитывается в рамках поляризационной модели **COSMO**:



где $X_{(g)}$ – частица в газовой фазе, $X_{(w)}$ – сольватированная частица.

Во втором случае (схема II) при расчете **COSMO** явно учитывается молекула воды. Таким образом, $\Delta G'_{sol}$ для частицы X описывает такую реакцию:



Значения pK_a находили как

$$pK_a = \frac{\Delta G_{aq}}{RT \ln 10}, \quad (5)$$

в котором ΔG_{aq} имеет вид (см., например, [4])

$$\Delta G_{aq} = \Delta G_{gas} + \Delta \Delta G_{sol}, \quad (6)$$

$$\Delta G_{gas} = G_{gas}(H^+) + G_{gas}(A^-) - G_{gas}(HA). \quad (7)$$

Для приведения к стандартному состоянию 1 моль/л вводили поправку (2). Величина энергии Гиббса сольватации $\Delta \Delta G_{sol}$ в выражении (6), (рис. 1, схема I) определяется как суммарный эффект:

$$\Delta \Delta G_{sol} = \Delta G_{sol}(H^+) + \Delta G_{sol}(A^-) - \Delta G_{sol}(HA). \quad (8)$$

[†] *Общий обзор квантовохимических методов расчета см., например, в [12].*

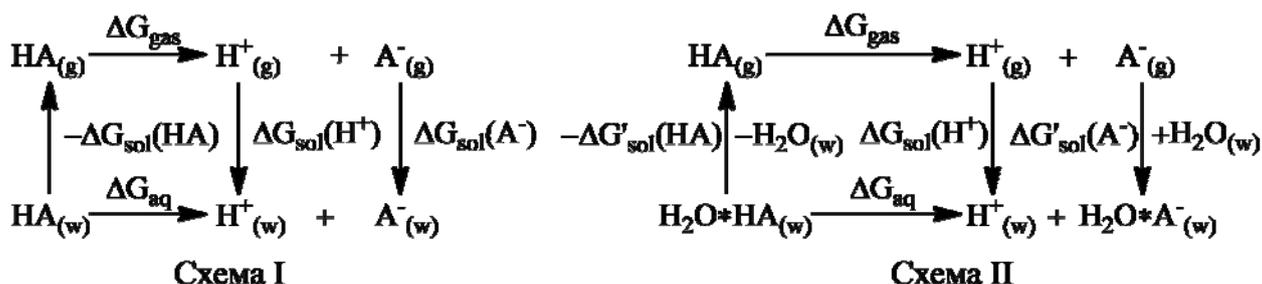


Рисунок 1. Термодинамические циклы диссоциации. Схема I – учет сольватации лишь в рамках континуальной модели. Схема II – с явным учетом взаимодействия молекулярной формы кислоты и ее аниона с молекулой воды.

С учетом (3) и (4) схема II отличается от схемы I заменой $\Delta G_{sol}(X)$ на $\Delta G'_{sol}(H_2O * X)$, где $X = A^-, HA$.

В качестве энергии сольватации протона, $\Delta G_{sol}(H^+)$ использовали экспериментальную величину -265.9 ккал/моль для стандартного состояния протона в газовой фазе и ионов водорода растворе 1 моль/л [13]. Энергию Гиббса для свободного протона невозможно получить при квантово-химических расчетах. Эту величину оценивают методами статистической физики. Внутренняя энергия идеального одноатомного газа равна $(3/2)RT$; энтальпия катиона водорода $H^\circ(H^+) = (5/2)RT = 1.48$ ккал/моль. В рамках теории Сакура-Тетроде [14] значение энтропийного фактора $TS(H^+) = 7.76$ ккал/моль при 298 К и 1атм. Тогда величина энергии Гиббса равна $G^\circ(H^+) = H - TS = -6.26$ ккал/моль для стандартного состояния в 1 атм.

Реакция кислоты с гидроксид-ионом. Схемы III и IV, основанные на взаимодействии молекулы кислоты с гидроксид-ионом, приведены на рис. 2. Различия между ними, как и в случае схем I и II (рис. 1), в наличии молекулы воды при расчете сольватации в цикле IV. В этом случае значение pK_a можно вычислить по формуле [15]

$$pK_a = \frac{\Delta G'_{aq}}{RT \ln 10} + pK_w + \log[H_2O], \quad (9)$$

где $[H_2O] = 55.34$ моль/л – концентрация воды в водных растворах, а K_w – ионное произведение воды.

$$\Delta G'_{aq} = \Delta G'_{gas} + \Delta \Delta G_{sol}, \quad (10)$$

$$\Delta G'_{gas} = G_{gas}(H_2O) + G_{gas}(A^-) - G_{gas}(HA) - G_{gas}(OH^-). \quad (11)$$

Значения $\Delta \Delta G_{sol}$ находили по формуле

$$\Delta \Delta G_{sol} = \Delta G_{sol}(A^-) + \Delta G_{sol}(H_2O) - \Delta G_{sol}(HA) - \Delta G_{sol}(OH^-). \quad (12)$$

Хотя поляризационно-континуальный расчет молекулы H_2O в среде воды показал результат, близкий к экспериментальному (отклонение ~ 1 ккал/моль), расчеты иона OH^- в водной среде, однако, дают заниженную на 11-18 ккал/моль величину $\Delta G_{sol}(OH^-)$. Поэтому, для соблюдения эквивалентной точности величин, входящих в разностное выражение (12), для $\Delta G_{sol}(OH^-)$ и для $\Delta G_{sol}(H_2O)$ мы использовали экспериментальные значения -104.7 ккал/моль [16] и -6.32 ккал/моль [13], соответственно.

Результаты и обсуждение

Цианистоводородная кислота, HCN. Расчет константы диссоциации HCN показал довольно хорошее согласие с экспериментальными данными. Различные методы дали весьма разные оценки pK_a . Наилучшие результаты продемонстрировал метод **B3LYP** в базисах с наличием диффузных орбиталей (табл. 1). Вместе с тем, расчет методом **HF** для схем III-IV показал явно неадекватный результат. При этом разброс для четырех схем оказался довольно велик. Тем не

мнее, и метод **V3LYP**, и метод **HF** лучшие результаты показали при расчете в рамках схемы II, т. е. при расчете неспецифической сольватации для частицы с одной молекулой воды. Дополнительное расщепление валентной оболочки и добавление поляризационных функций не слишком сильно влияет на точность расчета pK_a . Однако наличие диффузных орбиталей является критически важным. Примечательно, что результаты метода **MP2** заметно уступают результатам, полученным в методе **V3LYP**.

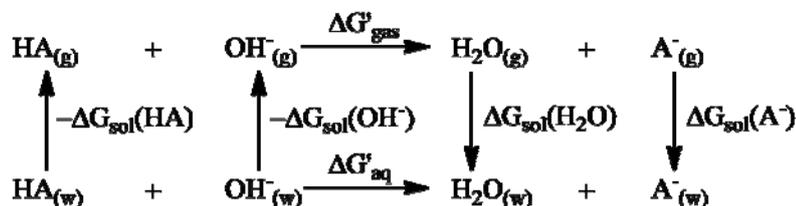


Схема III

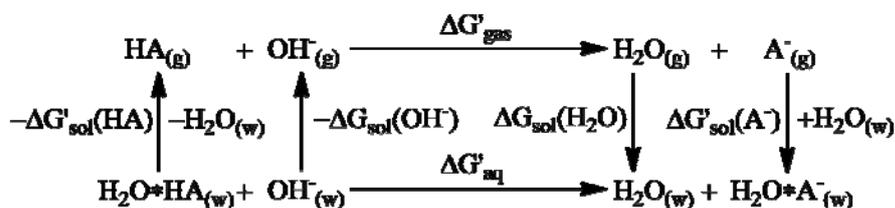


Схема IV

Рисунок 2. Термодинамические циклы, основанные на реакции кислоты с гидроксид-ионом. Схема III – без учета взаимодействия кислоты и её аниона с молекулой воды, схема IV – с учетом такого взаимодействия.

Следует отметить, что, по-видимому, основная доля ошибки возникла при расчете сольватации частиц. Отклонение от экспериментальной величины ΔG_{gas} , полученной из базы данных NIST [17], составляло лишь 0 – 1.9 ккал/моль для всех расчетов, которые проводились с учетом диффузных орбиталей.

Таблица 1. Значения pK_a кислоты HCN в водном растворе, полученные по схемам I-IV.

Метод	Базис	pK_a , схемы расчета			
		I	II	III	IV
HF	6-31G(d,p)	20.83	18.61	-4.97	-7.20
	6-31++G(d,p)	11.38	10.90	5.46	4.98
	6-311++G(d,p)	11.39	10.89	5.16	4.67
	6-311++G(2d,2p)	11.53	10.96	4.63	4.06
DFT/V3LYP	6-31G(d,p)	24.67	19.63	-2.78	-7.83
	6-31++G(d,p)	11.96	9.58	13.24	10.86
	6-311++G(d,p)	11.84	9.80	12.76	10.72
	6-311++G(2d,2p)	11.91	9.82	12.13	10.04
MP2	6-31G(d,p)	26.22	22.14	-1.34	-5.42
	6-31++G(d,p)	13.62	11.79	14.80	12.98
	6-311++G(d,p)	13.25	11.65	12.59	10.99
	6-311++G(2d,2p)	12.19	10.41	12.66	10.88
Экспериментальное значение [18]		9.21			

Азидоводородная кислота, HN₃. Для кислоты HN₃ вычисленные оценки pK_a существенно расходятся с экспериментом (табл. 2). Методы **HF** и **MP2** ни в одной схеме расчета не привели к адекватным результатам. Это связано, по-видимому, с ошибкой расчета энергии частиц в га-

зовой фазе. Отклонения расчетного ΔG_{gas} от экспериментального, описанного в базе данных NIST [17], составляли 8-12 ккал/моль для расчетов в базисах с учетом диффузных орбиталей. Метод **V3LYP** дал слегка завышенные результаты по схеме II (pK_a в пределах 5.2-6.3), остальные схемы оказались менее точными. Поскольку отклонения расчетных значений ΔG_{gas} от соответствующих экспериментальных величин состояли лишь 0.2-1.1 ккал/моль, ошибка метода связана с погрешностью учета энергии сольватации. Дважды и трижды валентно-расщепленный базис с диффузными функциями дает примерно одинаковые оценки при разных поляризационных добавках. Таким образом, усложнение базиса оказывает не столь значительное влияние на результаты расчета, однако различие в значениях вычисленных pK_a более значительно, чем в случае HCN.

Таблица 2. Значения pK_a кислоты HN_3 в водном растворе, полученные по схемам I-IV.

Метод	Базис	pK_a , схемы расчета			
		I	II	III	IV
HF	6-31G(d,p)	20.73	18.53	-5.08	-7.28
	6-31++G(d,p)	14.21	13.01	8.29	7.09
	6-311++G(d,p)	14.98	13.72	8.76	7.49
	6-311++G(2d,2p)	15.59	13.77	8.69	6.87
DFT/V3LYP	6-31G(d,p)	16.75	13.38	-10.71	-14.08
	6-31++G(d,p)	7.70	5.26	8.98	6.55
	6-311++G(d,p)	7.96	5.76	8.88	6.68
	6-311++G(2d,2p)	8.71	6.29	8.93	6.51
MP2	6-31G(d,p)	11.37	7.74	-16.19	-19.81
	6-31++G(d,p)	2.48	0.37	3.67	1.56
	6-311++G(d,p)	3.90	1.53	3.25	0.88
	6-311++G(2d,2p)	3.19	1.04	3.66	1.51
Экспериментальная величина [19]		4.74			

Таблица 3. Значения pK_a кислоты HNCO в водном растворе, полученные по схемам I-IV.

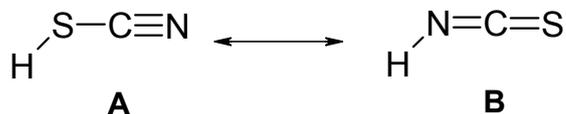
Метод	Базис	Рассчитанное pK_a			
		I	II	III	IV
HF	6-31G(d,p)	15.22	13.09	-10.59	-12.72
	6-31++G(d,p)	8.56	7.42	2.64	1.50
	6-311++G(d,p)	9.06	7.75	2.84	1.52
	6-311++G(2d,2p)	9.68	8.21	2.78	1.31
DFT/V3LYP	6-31G(d,p)	17.71	12.46	-9.75	-15.00
	6-31++G(d,p)	7.81	4.88	9.09	6.16
	6-311++G(d,p)	8.08	5.19	9.00	6.11
	6-311++G(2d,2p)	8.65	5.08	8.87	5.30
MP2	6-31G(d,p)	15.47	11.34	-12.08	-16.21
	6-31++G(d,p)	7.81	4.88	9.00	6.06
	6-311++G(d,p)	7.39	5.07	6.74	4.41
	6-311++G(2d,2p)	6.54	2.94	7.02	3.42
Экспериментальная величина [20]		3.47			

Циановая кислота, HNCO. Расчет pK_a циановой кислоты показал большую согласованность различных расчетов, чем в случае азидоводорода, однако почти все оценки оказались завышенными (см. табл. 3). Наибольшую близость к экспериментальным данным обеспечила схема IV в методе **MP2** при базисе 6-311++G(2d,2p), что является, скорее, исключением, так как для всех

остальных расчетных методов наилучшим образом проявила себя схема II. Методы **B3LYP** и **MP2** показали близкие результаты, **HF** оказался неадекватным. Вновь подтверждена критическая значимость наличия в базе диффузных орбиталей.

Расхождение между расчетной и экспериментальной величинами энергии Гиббса для диссоциации в газовой фазе не превышало 1.8 ккал/моль. Таким образом, основная причина погрешности в расчете pK_a – недостаточно точный учет энергии сольватации.

Тиоциановая кислота, HNCS. При расчете константы диссоциации роданистоводородной кислоты необходимо учитывать, что в растворе кислота существует в виде двух таутомерных форм



Расчеты выполнили для обоих таутомеров. При этом было обнаружено, что в методе **B3LYP** содержание таутомера **A** не превышает десятитысячных долей процента. Методы **MP2** и **HF** показали несколько большие значения, однако и здесь содержание таутомера **A** остается лишь в пределах 4.5 % для **HF** и 0.3% для **MP2**. Поэтому мы приводим данные только для диссоциации таутомера (**B**). Экспериментальные величины демонстрируют заметный разброс значений pK_a (табл. 4). **B3LYP** и **MP2** качественно верно описывают систему, однако разброс оценок оказывается значителен. При этом необходимо учесть и тот факт, что погрешность оценки ΔG_{gas} для **MP2** довольно велика – до 4 ккал/моль.

В целом, можно ожидать, что для сильных кислот расчет не дает точной оценки по причине дисбаланса в точности описания сольватации молекулярной и диссоциированной форм.

Таблица 4. Значения pK_a кислоты HNCS (таутомер B) и процентное содержание таутомера A (в последнем столбце).

Метод	Базис	Расчитанное значение pK_a				% (A)
		I	II	III	IV	
HF	6-31G(d,p)	-3.30	-2.98	-29.11	-28.79	0.74
	6-31++G(d,p)	-6.26	-5.11	-12.18	-11.04	1.17
	6-311++G(d,p)	-6.08	-5.20	-12.31	-11.43	4.38
	6-311++G(2d,2p)	-5.86	-3.78	-12.76	-10.68	3.03
DFT/B3LYP	6-31G(d,p)	4.61	2.13	-22.84	-25.33	$5 \cdot 10^{-6}$
	6-31++G(d,p)	-0.27	-2.90	1.01	-1.62	$7 \cdot 10^{-5}$
	6-311++G(d,p)	-0.26	-3.32	0.66	-2.40	$2 \cdot 10^{-4}$
	6-311++G(2d,2p)	0.31	-1.99	0.53	-1.77	$1.5 \cdot 10^{-4}$
MP2	6-31G(d,p)	2.53	0.86	-25.03	-26.69	0.15
	6-31++G(d,p)	-1.88	-4.33	-0.70	-3.15	0.19
	6-311++G(d,p)	-1.38	-3.75	-2.04	-4.40	0.04
	6-311++G(2d,2p)	-2.79	-4.93	-2.31	-4.46	0.31
Экспериментальные оценки		-1.1 (см. [21]); -1.85 (см. [22]); -1.4 (см. [23])				

Выводы

Несмотря на значительный прогресс прикладной квантовой химии, решение ряда актуальных физико-химических задач связано с большими сложностями при практических вычислениях. Среди таких задач – расчет констант диссоциации молекул в среде. Точное описание геометрии молекул, вычисления энергии Гиббса диссоциации в газовой фазе и эффектов неспецифической сольватации являются в совокупности, необходимыми условиями адекватного расчета pK_a . Представленные в статье данные позволяют сделать несколько выводов.

1. Метод Хартри-Фока не в состоянии обеспечить надежное оценивание pK_a .

2. Для расчета представленных систем успешным оказывается дважды валентно-расщепленный базис при наличии диффузных и поляризационных функций, 6-31++G(d,p).
3. Расчет методом DFT **B3LYP** показал лучшее соответствие экспериментальным данным, чем **MP2**. Даже расчет диссоциации в газовой фазе приводил к заметным ошибкам в методе **MP2**.
4. Из рассмотренных четырех термодинамических схем наиболее удачной представляется схема II – прямая диссоциация с расчетом неспецифической сольватации комплекса «частица-молекула воды».

Для того чтобы выяснить устойчивость квантовохимических оценок физико-химических параметров с учетом среды, необходимы систематические расчеты в различных базисах. Использование теории DFT также открывает ряд вопросов относительно выбора обменно-корреляционного функционала. В настоящей работе мы использовали наиболее популярный из них – **B3LYP**. Сколь-нибудь систематическое исследование применимости иных функционалов не представляется возможным ввиду их обилия. Тем не менее, в дальнейшем интересно проанализировать результаты новых гибридных функционалов (M05, M06, M06-2X, M06-HF и т.д.) которые также должны приводить к адекватным результатам.

Литература / References

1. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E. и др. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
2. Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T. и др. // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 1. – P. 1347-1363.
3. Shields G. C., Seybold P. G. Computational Approaches for the Prediction of pKa Values. QSAR in Environmental and Health Sciences. New York: CRC Press. – 2014 – 142 p.
4. Jover J, Bosque R., and Sales J. // QSAR Comb. Sci. – 2008. – N 10. – P. 1204-1215.
5. Meloun M., Bordovská S. // Anal Bioanal Chem. – 2007. – V. 389. – P. 1267-1281.
6. Milletti F., Storchi L, Sforza G. Cruciani G. // J. Chem. Inf. Model. – 2007. – V. 47. – P. 2172-2181.
7. Alongi K. S., Shields G. C. // Annual Reports in Comp. Chem. 2010. – V. 6. – P. 113-137.
8. Pliego J. R. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 367. – P. 145-149.
9. Kelly C. P., Cramer C. J., Truhlar D. G. // J. Phys. Chem. A – 2006. – V. 110, №7. – P. 2493-2499.
10. Klamt A., Schuurmann G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1993. – V. 2, №5. – P. 799-805.
11. Liptak M. D., Gross K. C., Seybold P. G., Feldgus S., and Shields G. C. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124, № 22. – P. 6421-6427.
12. Cramer C. J. Essentials of Computational Chemistry. Theory and Models. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Ltd. – 2004 – 596 p.
13. Camaioni D. M., Schwerdtfeger C. A. // J. Phys. Chem. A – 2005. – V. 109, № 47. – P. 10795-10797.
14. McQuarrie D. M. Statistical Mechanics. New York: Harper and Row – 1970 – 641 p.
15. Brown T. N., Mora-Diez N. // J. Phys. Chem. B – 2006. – V. 110, № 18. – P. 9270-9279.
16. Kelly C. P., Cramer C. J., Truhlar D. G. // J. Phys. Chem. B 2006 – V. 110, № 32 – P. 16066-16081.
17. Bartmess J. E. Negative Ion Energetics Data. <http://webbok.nist.gov>.
18. Ang K. P. // J. Chem. Soc. – 1959 – P. 3822-3825.
19. Cotton F. A. and Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. New York: John Wiley and Sons, Inc. – 1962. – 170 p.
20. Dräger, M. and Gattow, G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1968. – V. 7 – P. 868–879.
21. Covington A. K. and Matheson R. A. // J. Solution Chem. – 1976. – V. 5 – P. 781-786.
22. Morgan T. D. B., Stedman G. and Whincup P. A. E. // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 4813-4822.
23. Tribalat S., Caldero J. // Bull. Soc. Chim. France. – 1966. – № 2. – P. 774-775.

Поступила до редакції 03 березня 2016 р.

М. О. Оніжук, В. В. Іванов, Ю. В. Холін, А. В. Пантелеймонов. Квантовохімічні оцінки констант дисоціації. Тестові розрахунки.

Представлено результати тестових неемпіричних розрахунків pK_a , що основані на різних термодинамічних циклах. Досліджувались неорганічні системи що включають не більше чотирьох атомів. Наведені дані дозволяють зробити висновок про принципове значення врахування ефектів електронної кореляції на рівні функціоналу B3LYP. Базис с двократним розщепленням валентного шару, що включає один набір поляризаційних та дифузних функцій, є достатнім для адекватного опису малих систем із широким інтервалом pK_a .

Ключові слова: pK_a , квантова хімія, термодинамічний цикл.

M. O. Onizhuk, V. V. Ivanov, Y. V. Kholin, A. V. Panteleimonov. Quantum chemical evaluation of dissociation constants. Test calculations.

The results of nonempirical pK_a calculations, based on different thermodynamic cycles, are presented. The inorganic systems which include up to four atoms have been investigated. The obtained data lead to conclusion about vital importance of taking into account of electron correlation effects at the B3LYP functional level. The double-zeta basis set with one set of polarization and diffuse functions is enough for adequate estimations of small systems with wide pK_a interval.

Keywords: pK_a , quantum chemistry, thermodynamic cycle.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 26 (49), 2016