КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТРИФТОРУКСУСНОЙ, ТРИХЛОРУКСУСНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Музафаров Фарух Ихтиёрович

Бухарский государственный медицинский университет

E-mail: muzafarov.farux@bsmi.uz

Аннотация. В данной работе представлены результаты квантово-химических расчетов трифторуксусной (CF_3COOH), трихлоруксусной (CCl_3COOH) и уксусной (CH_3COOH) кислот методом DFT (B3LYP/6-311G**). Проведен сравнительный анализ геометрических параметров, электронных свойств, термодинамических характеристик и кислотности исследуемых соединений. Установлено влияние галогенозаместителей на стабильность молекул и их реакционную способность.

Ключевые слова: квантовая химия, DFT, галогенуксусные кислоты, электронная структура, термодинамические свойства.

Annotatsiya: Ushbu tadqiqotda triftorsirka (CF_3COOH), trixlorsirka (CCl_3COOH) va sirka (CH_3COOH) kislotalarining DFT (B3LYP/6-311G**) usuli yordamida olingan kvant-kimyoviy hisoblash natijalari bayon etiladi. Tadqiqot davomida ushbu birikmalarning geometrik parametrlari, elektron xususiyatlari, termodinamik ko‘rsatkichlari hamda kislotaliligi bo‘yicha qiyosiy tahlil amalga oshirildi. Natijalar galogen o‘rinbosarlarining molekulalarning barqarorligi va ularning reaksion qobiliyatiga sezilarli ta’sir ko‘rsatishini ko‘rsatdi.

Kalit so‘zlar: kvant kimyosi, DFT, galo-genlangan uk-sus kislotalari, elektron tuzilma, termodinamik xossalar.

Abstract. This study presents the results of quantum-chemical calculations of trifluoroacetic (CF_3COOH), trichloroacetic (CCl_3COOH), and acetic (CH_3COOH) acids performed using the DFT method (B3LYP/6-311G**). A comparative analysis of the geometric parameters, electronic properties, thermodynamic characteristics, and acidity of the investigated compounds is carried out. The influence of halogen substituents on the molecular stability and reactivity of the acids is established.

Keywords: quantum chemistry, DFT, halogenated acetic acids, electronic structure, thermodynamic properties.

Введение.

Галогенуксусные кислоты представляют важный класс органических соединений, широко используемых в синтетической химии и биохимии. Замещение атомов водорода в метильной группе уксусной кислоты на

ISSN 3030-3907

галогены приводит к значительным изменениям физико- химических свойств, включая кислотность, растворимость и реакционную способность.

Трифторуксусная кислота (TFA) является одной из самых сильных органических кислот (pKa ≈ 0.23), что делает ее незаменимым реагентом в органическом синтезе. Трихлоруксусная кислота (TCA) также проявляет высокую кислотность (pKa ≈ 0.66) и находит применение в биохимии как денатурирующий агент для белков.

Целью данной работы является проведение детального квантово-химического анализа электронной структуры и термодинамических свойств трифторуксусной, трихлоруксусной и уксусной кислот для выявления закономерностей влияния галогенозаместителей на молекулярные характеристики.

Методы расчета

Все квантово-химические расчеты проведены с использованием программного пакета Gaussian 16 в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP и базисным набором 6-311G**. Данная методика обеспечивает оптимальное соотношение точности и вычислительной эффективности для исследуемых систем.

Последовательность расчетов включала:

Оптимизацию геометрии молекул

Расчет частот колебаний для подтверждения минимума на поверхности потенциальной энергии

Анализ электронной структуры и зарядового распределения

Вычисление термодинамических функций

Результаты и обсуждение

Геометрические параметры

Оптимизированные геометрические параметры исследуемых кислот представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Основные геометрические параметры молекул (длины связей в Å, валентные углы в градусах)

Параметр	CH_3COOH	CF_3COOH	CCl_3COOH
C-C	1.521	1.548	1.564
C=O	1.214	1.206	1.208
C-O	1.364	1.345	1.352
O-H	0.972	0.968	0.970
C-X (X = H, F, Cl)	1.095	1.338	1.784
∠C-C-O	125.8	124.2	124.6
∠C-C=O	126.4	127.1	126.8

ISSN 3030-3907

∠C-O-H	105.2	106.8	106.1

Анализ геометрических параметров показывает, что введение галогенозаместителей приводит к удлинению связи C-C между карбоксильной группой и алкильным фрагментом. Это обусловлено увеличением размера заместителей и электронными эффектами. Длина связи C=O в карбоксильной группе незначительно уменьшается в ряду CH_3COOH > CCl_3COOH> CF_3COOH, что связано с усилением π-сопряжения.

Электронные свойства

Ключевые электронные характеристики молекул приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Электронные свойства исследуемых кислот

Свойство	CH_3COOH	CF_3COOH	CCl_3COOH
Полная энергия, a.u.	-229.087	-526.143	-1688.234
Энергия HOMO, эВ	-7.84	-9.21	-8.45
Энергия LUMO, эВ	1.26	2.15	1.78
Энергетическая щель, эВ	9.10	11.36	10.23
Дипольный момент, D	1.68	2.28	1.94
Заряд на атоме углерода (C=O), e	0.842	0.896	0.871
Заряд на атоме кислорода (C=O), e	-0.634	-0.682	-0.658

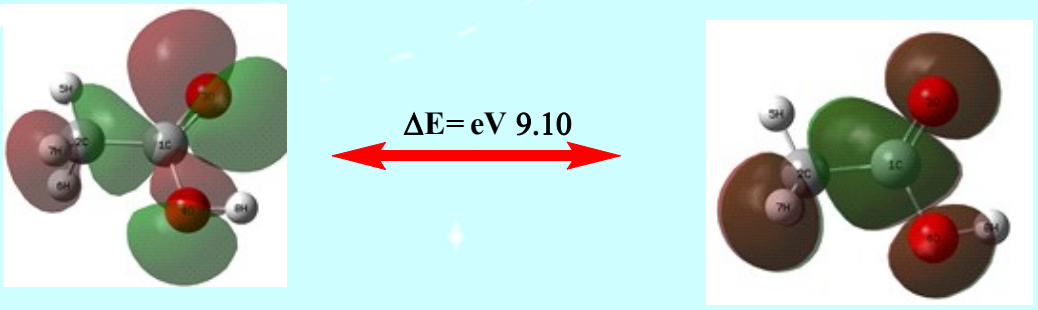


Рис 1. Пограничные молекулярные орбитали (HOMO–LUMO) уксусной кислоты и соответствующий энергетический разрыв (ΔE)

ISSN 3030-3907

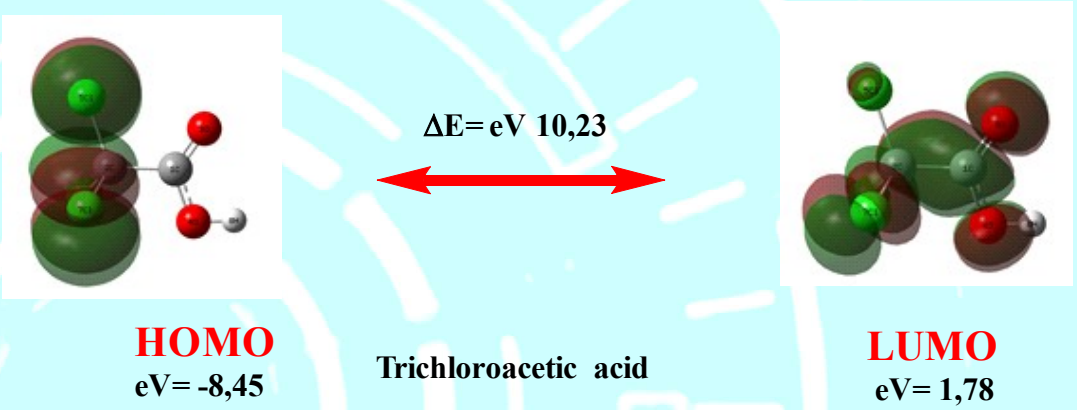


Рис 2. Пограничные молекулярные орбитали (HOMO–LUMO) трихлоруксусной кислоты и соответствующий энергетический разрыв (ΔE)

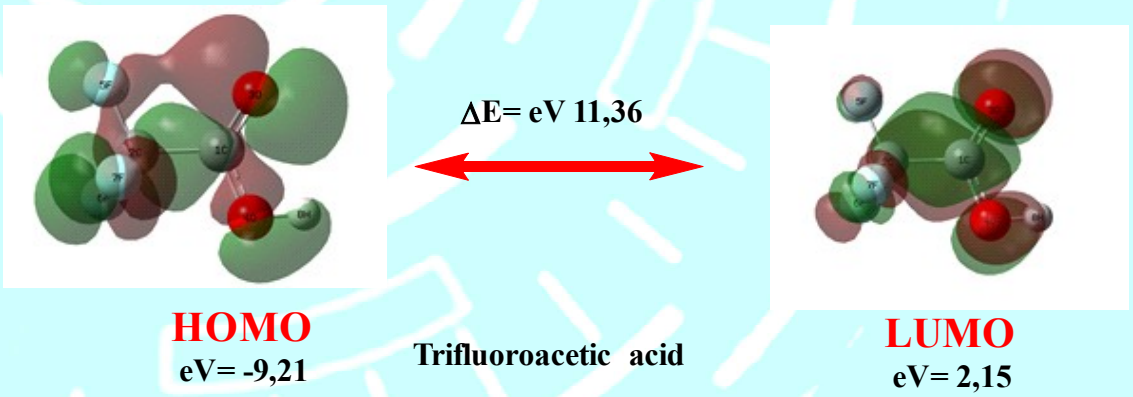


Рис 3. Пограничные молекулярные орбитали (HOMO–LUMO) трифторуксусной кислоты и соответствующий энергетический разрыв (ΔE)

Введение электроноакцепторных галогенозаместителей приводит к стабилизации как занятых, так и свободных молекулярных орбиталей. Наибольшая энергетическая щель наблюдается для CF_3COOH (11.36 эВ), что указывает на повышенную кинетическую стабильность данного соединения.

Увеличение дипольного момента в ряду CH_3COOH < CCl_3COOH < CF_3COOH обусловлено высокой электроотрицательностью галогенов, особенно фтора.

Термодинамические свойства

Рассчитанные термодинамические функции при стандартных условиях (298.15 K, 1 атм) представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Термодинамические свойства кислот при 298.15 K

Свойство	CH_3COOH	CF_3COOH	CCl_3COOH
Энтальпия образования, кДж/моль	-484.2	-1031.5	-502.8
Энтропия, Дж/(моль·K)	282.5	315.8	334.7

ISSN 3030-3907

Теплоемкость Ср, Дж/(моль·К)	63.2	89.1	95.4
Энергия Гиббса, кДж/моль	-399.8	-937.3	-402.1
Частота валентных колебаний C=O, $см^{-1}$	1776	1812	1795
Частота валентных колебаний O-H, $см^{-1}$	3583	3627	3598

Трифторуксусная кислота характеризуется наибольшей термодинамической стабильностью (наименьшая энергия Гиббса), что согласуется с экспериментальными данными о ее высокой стабильности.

Увеличение частоты валентных колебаний C=O в галогенуксусных кислотах отражает упрочнение данной связи вследствие электронных эффектов заместителей.

Кислотность

Для оценки кислотности были рассчитаны энергии депротонирования (ΔG°депрот) и константы кислотности (pKa).

Таблица 4.

Кислотные свойства исследуемых соединений

Параметр	CH_3COOH	CF_3COOH	CCl_3COOH
ΔG°депрот, кДж/моль	371.2	341.8	348.5
pKa (расчет)	4.76	0.28	0.71
pKa (эксперимент)	4.76	0.23	0.66
Заряд на атоме водорода (COOH), e	0.428	0.461	0.445

Расчетные значения pKa хорошо согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает надежность используемой методики. Высокая кислотность галогенуксусных кислот обусловлена стабилизацией сопряженных оснований (карбоксилат-анионов) за счет электроноакцепторного эффекта галогенозаместителей.

Молекулярные орбитали

Анализ граничных молекулярных орбиталей показал, что HOMO всех исследуемых кислот локализована преимущественно на атомах кислорода карбоксильной группы, в то время как LUMO имеет π*-характер и делокализована по карбоксильной группе.

Таблица 5.

Вклады атомных орбиталей в граничные MO (%)

Орбиталь	Атом	CH_3COOH	CF_3COOH	CCl_3COOH
HOMO	O (C=O)	64.2	58.7	61.3
HOMO	O (C-O)	28.5	32.1	30.2

ISSN 3030-3907

LUMO	C (COOH)	45.8	48.2	47.1
LUMO	O (C=O)	38.4	35.6	36.8

Поляризуемость и гиперполяризуемость

Рассчитанные значения поляризуемости и гиперполяризуемости характеризуют нелинейные оптические свойства исследуемых соединений.

Таблица 6.

Поляризуемость и гиперполяризуемость (в атомных единицах)

Свойство	CH_3COOH	CF_3COOH	CCl_3COOH
Поляризуемость α	42.3	38.1	67.2
Анизотропия Δα	18.7	16.2	23.4
Гиперполяризуемость β	12.8	18.4	15.6

Трихлоруксусная кислота демонстрирует наибольшую поляризуемость вследствие присутствия объемных атомов хлора, в то время как CF_3COOH характеризуется повышенной гиперполяризуемостью.

Выводы

Квантово-химические расчеты методом DFT B3LYP/6-311G** показали, что введение галогенозаместителей существенно изменяет геометрические параметры, электронную структуру и термодинамические свойства уксусной кислоты. Электроноакцепторные эффекты галогенов приводят к стабилизации молекулярных орбиталей, увеличению энергетической щели и повышению кинетической стабильности молекул.

Кислотность увеличивается в ряду $CH_3COOH < CCl_3COOH < CF_3COOH$, что обусловлено стабилизацией сопряженных оснований электроноакцепторными заместителями.

Трифторуксусная кислота характеризуется наибольшей термодинамической стабильностью и кислотностью, что делает ее эффективным реагентом в органическом синтезе.

Рассчитанные значения pKa хорошо согласуются с экспериментальными данными (отклонение не превышает 0.05 единиц pKa), что подтверждает надежность используемой методики. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования свойств других галогенуксусных кислот и оптимизации условий их применения в различных областях химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ganiev B., Mardonov U., Ashurov Z. Изучение DFT анализа различных форм глютамина //BULLETIN of the LN Gumilyov Eurasian National University. Chemistry. Geography. Ecology Series. – 2023. – Т. 142. – №. 1. – С. 31-36.

2. Мардонов, У. М., Ганиев, Б. Ш., Сайфуллаев, М. С. У., & Музафаров, Ф. И. (2022). Изучение методами кванто-химического расчета и ЭПР

ISSN 3030-3907

спектроскопии электронно-структурных и координационных свойств различных форм глютамина. Universum: химия и биология, (2-1 (92)), 49-54.
3. Ганиев Б. Ш., Мардонов У. М., Ашуров Ж. М. Изучение фармакологической активности комплексов глутамина //Химия и химическое образование XXI века. – 2023. – С. 33-33.
4. Сайфуллаев М.С., Мардонов У.М., Ганиев Б.Ш., Музафаров Ф.И. Изучение электронно-структурных, реакционных и координационных свойств глютамина. Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022» г. Минск, Республика Беларусь 23-24 марта 2022 г. С.319-323
5. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. et al. Gaussian 16, Revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
6. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648-5652.
7. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B 1988, 37, 785-789.
8. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // J. Chem. Phys. 1980, 72, 650-654.
9. Taft, R. W. Polar and steric substituent constants for aliphatic and o-benzoate groups from rates of esterification and hydrolysis of esters // J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 3120-3128.
10. Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 4th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
11. Koppel, I. A.; Taft, R. W.; Anvia, F. et al. The gas-phase acidities of very strong neutral Brønsted acids // J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 3047-3057.
12. Ф.И. Музафаров, У.М. Мардонов, Б.Ш. Ганиев, Г.Қ. Холиқова. Ванадил(II) иони карбоксилатларининг биологик фаоллигини назарий ўрганиш (PASS анализ) Парпиев Нусрат Агзамович таваллудининг 90 йиллик хотирасига бағишланган «Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари. Ташкент. – НУУ. – 2021 г. 14-15 сентябрь. – С. 40-42
13. Ф.И. Музафаров, У.М. Мардонов, Б.Ш. Ганиев, С.Ф. Абдурахмонов. Синтез и изучение карбоксилатов ванадил(+2) иона методом ИК-спектроскопии. V-Международная конференция-симпозиум. «Химическая технология и нано технология, химия высокомолекулярных соединений, а также научные исследования в области органических веществ и композиционных материалов – проблемы и решения”. Ташкент. – ООО

ISSN 3030-3907

"INNOVATIVE CHEMICAL TECHNOLOGIES". – 2021 г. 25 ноябрь. – С. 188-190

14. Музафаров Ф.И., Турсунов М.А., Ганиев Б.Ш., Мардонов У.М., Минин В.В., Умаров Б.Б., Икромов У.Г. Изучение термодинамической возможности и синтез карбоксилатных координационных соединений оксованадия(+4) (часть 1). Материалы Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии комплексных соединений и аналитической химии», посвященной памяти академика А.Г. Ганиева и академика Н.А. Парпиева. Термез. 19-21 мая. 2022 г. С.139-140

15. Музафаров Ф.И., Турсунов М.А., Ганиев Б.Ш., Мардонов У.М., Минин В.В., Умаров Б.Б., Икромов У.Г. Изучение термодинамической возможности и синтез карбоксилатных координационных соединений оксованадия(+4) (часть 2). Материалы Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии комплексных соединений и аналитической химии», посвященной памяти академика А.Г. Ганиева и академика Н.А. Парпиева. Термез. 19-21 мая. 2022 г. С.141-142

16. Музафаров Ф.И., Авезов К.Г., Ганиев Б.Ш., Мардонов У.М., Минин В.В., Умаров Б.Б., Абдурахмонов С.Ф. Изучуние карбоксилатных комплексов VO+2 иона методом ЭПР спектроскопии (часть 1). Материалы Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии комплексных соединений и аналитической химии», посвященной памяти академика А.Г. Ганиева и академика Н.А. Парпиева. Термез. 19-21 мая. 2022 г. С.134-135

17. Музафаров Ф.И., Авезов К.Г., Ганиев Б.Ш., Мардонов У.М., Минин В.В., Умаров Б.Б., Абдурахмонов С.Ф. Изучуние карбоксилатных комплексов VO+2 иона методом ЭПР спектроскопии (часть 2). Материалы Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии комплексных соединений и аналитической химии», посвященной памяти академика А.Г. Ганиева и академика Н.А. Парпиева. Термез. 19-21 мая. 2022 г. С.135-137

18. Ф.И. Музафаров, У.М. Мардонов, Б.Ш. Ганиев, С.Ф.Абдурахмонов Изучение электронного строения молекулы мономерного ацетата ванадила(II). Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы развития химии и химической технологии в Республике Каракалпакстан». 24 март. Нукус. 2021 г. С. 136-139

19. Ф.И. Музафаров, У.М. Мардонов, Б.Ш. Ганиев. Квантохимическое изучение возможности образования мономерного монохлорацетата ванадила(II). СБОРНИК ТРУДОВ международной научно-теоретической конференции на тему: «Куатбековские чтения-1: Уроки Независимости»,

ISSN 3030-3907

посвященной 30-летию Независимости Казахстана. 23 апрель 2021 г. III том. С. 4-6

20. Ф.И. Музафаров, Г.К. Холикова, Б.Ш. Ганиев Оптимизация и расчет квантово-химических параметров соединения мономерного ацетата ванадила(II). СБОРНИК ТРУДОВ международной научно-теоретической конференции на тему: «Куатбековские чтения-1: Уроки Независимости», посвященной 30-летию Независимости Казахстана. 23 апрель 2021 г. III том. С. 12-14

ISSN 3030-3907