

Анализ точности расчета Red/Ox потенциалов замещенных фенолов, хинонов и анилинов полуэмпирическими методами AM1, RM1 и PM7

© Вакулин¹ Иван Валентинович, Бугаец²⁺ Дарья Викторовна
и Зильберг^{2*} Руфина Алексеевна

¹ Башкирский государственный университет. Кафедра органической и биоорганической химии.
ул. З. Валиди, 32. г. Уфа, 450076. Тел./факс: (347) 229-97-29.

² Башкирский государственный университет. Кафедра аналитической химии.
ул. З. Валиди, 32. г. Уфа, 450076. Тел./факс: (347) 229-97-29. E-mail: bugaec_dasha@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: PCM/AM1, PCM/PM7, PCM/RM1, стандартные RedOx потенциалы, точность расчета, замещенные анилины, фенолы, хиноны.

Аннотация

Количественная оценка методами квантовой химии изменения стандартного RedOx потенциала определяемых органических веществ, возникающего при введении на поверхность электрода модифицирующих добавок, может явиться удобным критерием для подбора оптимальных модификаторов. Спектр применяемых модификаторов достаточно широк, вплоть до использования высокомолекулярных соединений. Поэтому при расчете RedOx потенциалов большое значение приобретает выбор приближения оптимального по точности и оперативности. С использованием полуэмпирического метода NDDO в современных вариантах параметризации AM1, PM7 и RM1 для большого набора замещенных анилинов (13), фенолов (30) и хинонов (12) проведен расчет стандартных RedOx потенциалов в водной среде. Сольватационные эффекты учтены использованием континуальной модели PCM. По результатам расчетов представлен сравнительный анализ точности указанных методов с неэмпирическими методами M2/6-31G(d) и BPW91/cc-pVDZ и между собой. Также проведено сравнение двух схем расчетов, использующих энтальпию образования ΔH_f^0 или полные энергии E_{total} .

Показано, что наиболее точным полуэмпирическим приближением при расчете стандартных RedOx потенциалов является параметризация RM1, результаты которой сопоставимы по точности с неэмпирическими приближениями. Также показано, что схема расчета потенциалов, использующая полные энергии, обеспечивает наилучшую точность для всех вариантов параметризации. Установлено, что точность расчета стандартного RedOx потенциала зависит от структуры соединения. Наибольшая точность характерна для замещенных анилинов средняя абсолютная ошибка CAO(RM1) = 0.10 В, в то время как для замещенных хинонов точность расчета оказывается наименьшей CAO(RM1) = 1.24 В. На всем наборе соединений CAO (RM1) не превышает 0.6 В. Расчетные значения могут быть скореллированы по уравнению $E^0(\text{RedOx}) = 0.1514 * E^0(\text{RedOx})_{calc} + 0.5282$; $R^2 = 0.2195$.