

А. Я. Самуилов, Н. Н. Шишкина, Я. Д. Самуилов

ГАЗОФАЗНАЯ КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ АССОЦИАТОВ МЕТАНОЛА

*Ключевые слова: водородная связь, ассоциаты, газофазная кислотность, газофазная основность.**Квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(df, p) рассчитаны газофазные кислотности и основности линейных комплексов с водородной связью метанола (мономера, димера и тримера). Увеличение степени ассоциации комплексов метанола приводит к резкому возрастанию как кислотных, так и основных свойств.**Keywords: hydrogen bond, cluster, gas-phase acidity, gas-phase basicity.**By quantum-chemical B3LYP/6-311++G(df, p) method calculated gas-phase acidity and basicity of linear hydrogen-bonded complexes of methanol (monomer, dimer and trimer). The increase of the degree of association complexes of methanol leads to a sharp increase in both acidic and basic properties.***Введение**

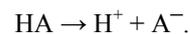
Многие органические соединения способны к образованию комплексов с водородной связью. К таким соединениям относятся вода, спирты, фенолы, карбоновые кислоты, меркаптаны, амиды, карбаматы и т.д. [1]. Как правило, образование подобных комплексов рассматривают как структурирующий вещество фактор. Этот эффект действительно важен. Например, образование межмолекулярных комплексов с водородной связью определяет в значительной степени строение и физико-механические показатели многих полимерных материалов. [2, 3]. Однако роль комплексов с водородной связью в химических превращениях не ограничивается структурирующим фактором. Как отмечалось нами неоднократно, комплексы с водородной связью сильно отличаются по своим химическим свойствам от мономерных молекул [4-8]. Это вызвано тем, что образование подобных комплексов связано с возрастанием их как электронодонорных [4-10], так и электроноакцепторных свойств [9-11] по сравнению с мономерными молекулами. Донорно-акцепторные взаимодействия между реагирующими молекулами являются важнейшим фактором, определяющим реакционную способность. Чем больше интенсивность этих взаимодействий, тем выше активность взаимодействующей системы [12, 13]. Поэтому следует ожидать, что реакционная способность комплексов с водородной связью соединений будет выше, чем активность мономерных молекул. Это явление было подтверждено при рассмотрении реакций изоцианатов с ассоциатами спиртов [4-8].

Многие химические реакции можно рассматривать как результат кислотно-основного взаимодействия. Выдвинутый Пирсоном [14] в 1963 г. принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), получил в настоящее время широкое распространение в химии при рассмотрении путей взаимодействия во многих превращениях [15-16]. В этой связи появлялся вопрос, насколько различаются кислотно-основные свойства комплексов с водородной связью и их мономеров? С целью выяснения этого вопроса мы квантово-химическим методом

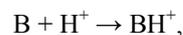
определили газофазную бренстедовскую кислотность и основность линейных ассоциатов метанола.

Экспериментальная часть

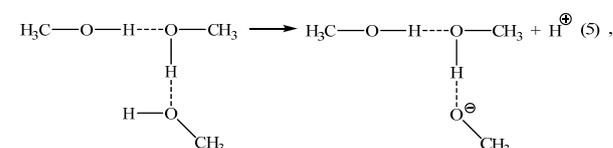
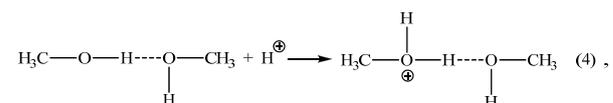
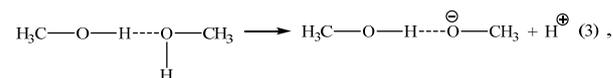
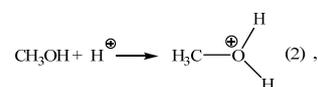
Для количественной характеристики бренстедовской кислотности в газовой фазе химических соединений используют изменения энтальпии (ΔH_{acid}) и свободной энергии (ΔG_{acid}) в процессе диссоциации кислоты [17]:

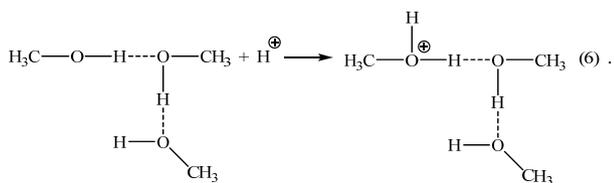


Для характеристики же газофазной бренстедовской основности используют изменения энтальпии и свободной энергии в ходе протонирования соединения:



взятые с обратным знаком. Эти величины получили названия соответственно сродства к протону *PA* (proton affinity) и газофазной основности *GB* (gas-phase basicity) [18]. Нами квантово-химическим гибридным методом B3LYP 6-311++G(df, p) были рассчитаны указанные термодинамические величины, а также энтропии превращений для следующих взаимодействий:





Все расчеты включали полную оптимизацию геометрии рассматриваемых соединений. Вычисления проводили с использованием пакета прикладных программ GAUSSIAN 09 [19].

Обсуждение результатов

В таблице 1 приведены данные газовой кислотности линейных ассоциатов метанола.

Таблица 1 - Свободные энергии (ΔG_{acid}), энтальпии (ΔH_{acid}), энтропии (ΔS_{acid}) диссоциации линейных ассоциатов метанола в газовой фазе при 298K

Реакция	ΔG_{acid} , кДж/моль	ΔH_{acid} , кДж/моль	ΔS_{acid} , Дж/К·моль
1	1543	1575	106
3	1454	1483	97
5	1395	1430	119

Экспериментальные величины ΔG_{acid} и ΔH_{acid} для мономера метанола равны соответственно 1571 и 1597 кДж/моль при 298K [20]. Различие в полученных нами и экспериментально определенными параметрами газовой кислотности составляет менее 2%. Это указывает на корректность проведенных нами расчетов.

Энтропии диссоциации линейных ассоциатов характеризуются, как и следовало ожидать положительными величинами, и относительно они меняются на незначительные величины. Изменения в свободных энергиях диссоциации вызваны, в первую очередь, различиями в энтальпиях диссоциации. Как следует из данных таблицы 1, с увеличением степени ассоциации спирта энтальпии и свободные энергии диссоциации уменьшаются, т.е. с увеличением степени ассоциации спирта возрастает бренстедовская кислотность. Из вычисленных с использованием величин ΔG_{acid} констант равновесия диссоциации следует, константа диссоциации димера метанола в $4.0 \cdot 10^{15}$ раз превосходит константу диссоциации мономера метанола. Константа диссоциации линейного тримера метанола в $8.8 \cdot 10^{25}$ раз больше константы диссоциации мономера метанола. Тример метанола в $2.2 \cdot 10^{10}$ раз является более кислым, чем димер метанола. Из приведенных данных следует, что *в химических реакциях, в которых важны кислотные свойства спиртов, не имеет смысла рассматривать превращения с участием их мономерных форм. Все эти превращения должны протекать с участием ассоциатов спиртов.*

В таблице 2 приведены данные по газовой основности линейных ассоциатов метанола.

Таблица 2 - Газофазная основность (GB), сродство к протону (PA) и энтропии протонирования (ΔS) линейных ассоциатов метанола в газовой фазе при 298K

Реакция	GB, кДж/моль	PA, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/К·моль
2	712	743	103
4	830	871	140
6	894	930	120

Экспериментальные величины газовой основности и сродства к протону для мономера метанола составляют соответственно 724 и 754 кДж/моль [21]. Полученные нами расчетные величины по основности отличаются от экспериментальных менее чем на 2%.

Энтропии реакций протонирования отрицательные величины, что обусловлено потерей трех поступательных степеней свободы движения в ходе взаимодействия. Изменения в газовой основности ассоциатов метанола контролируется различиями в величинах сродства к протону. Как следует из данных, приведенных в таблице 2, с увеличением степени ассоциации метанола возрастает и их основность. Из констант основности, вычисленных с использованием данных таблицы 2, следует, что димер метанола в $4.9 \cdot 10^{20}$ раз более основен, чем мономер метанола. Основность тримера метанола превосходит основность мономера в $8.1 \cdot 10^{31}$ раз. Тример метанола более основен, чем димер метанола в $1.7 \cdot 10^{11}$ раз. Полученные результаты указывают на то, что *в химических реакциях, в которых становятся важными основные свойства спиртов, не имеет смысла рассматривать взаимодействия с участием их мономерных форм. Они должны протекать с участием ассоциатов спиртов.*

Заключение

Полученные данные указывают на то, что образование комплексов с водородной связью спиртами не ограничивается лишь изменением донорно-акцепторных свойств ассоциатов. При этом происходит чрезвычайно сильное изменение кислотно-основных свойств. Бренстедовская кислотность и основность комплексов с водородной связью спиртов возрастает с увеличением степени их ассоциации. Полученные данные являются базой для более углубленной трактовки механизмов химических превращений с участием спиртов.

Литература

1. Hydrogen Bonding – New Insights/ Series: “Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics”. Vol. 3. Ed. S.J.Grabowski. Dordrecht. Springer. 2006.- 519 p.

2. Hydrogen Bonded Polymers/ Series: "Advances in Polymer Science". Vol. 207. Ed. W.Binder.- Berlin: Springer, 2007.- 206 p.
3. Sherrington, D.C. Self-assembly in synthetic macromolecular systems *via* multiple hydrogen bonding interactions /D. C. Sherrington, K. A. Taskinen //Chem.Soc.Rev. - 2001.- V. 30, Iss. 2.- P. 83-93.
4. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое изучение реакций фенилизоцианата с линейными ассоциатами метанола. Присоединение по С=N связи/ А. Я. Самуилов, Л. А. Зенитова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов// Ж. орган. химии.- 2008.- Т. 44, № 9.- С. 1332-1338.
5. Самуилов, А.Я. Роль водородных связей в механизмах органических реакций/ А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов// Бутлеровские сообщения. -2011.- Т. 28, № 19.- С. 1-15.
6. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое изучение реакций изоцианатов с линейными ассоциатами метанола. IV. Механизм автокаталитической реакции метилизоцианата с линейными ассоциатами метанола/ А. Я. Самуилов, Т. А. Камалов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов// Ж. орган. химии.- 2012.- Т. 48, № 2.- С. 173-178.
7. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое изучение реакций изоцианатов с линейными ассоциатами метанола.V. Реакции арилизоцианатов с линейными ассоциатами метанола/ А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов// Ж. орган. химии.- 2012. - Т. 48, № 2.- С. 179-188.
8. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое изучение реакций изоцианатов с ассоциатами метанола. VI. Квантово-химическая характеристика относительной активности линейного и циклического тримера метанола в реакции с метилизоцианатом/ А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов //Ж. орган. химии.- 2012.- Т.48, № 12.- С. 1541-1546.
9. Gupta, K. Polarizability, Ionization Potential, and Softness of Water and Methanol Clusters: An Interrelation/ K. Gupta, T. K. Ghanty, S. K. Ghosh// J. Phys. Chem. A.- 2012.- V. 116, Iss. 25. – P. 6831–6836.
10. Almeida, T.S. Electronic properties of liquid ammonia: A sequential molecular dynamics/quantum mechanics approach/ T. S. Almeida, K. Coutinho, B. J. C. Cabral, S. Canuto// J. Chem. Phys.- 2008.- V. 128, Iss.1.- P. 014506-1 – 014506-9.
11. Melicherčík, M. Electron Affinities of Uracil: Microsolvation Effects and Polarizable Continuum Model/ M. Melicherčík, L. F. Pašteka, P. Neogrady, M. Urban//J. Phys. Chem. A.- 2012.- V. 116, Iss. 9.- P. 2343–2351.
12. Самуилов, Я.Д. Реакционная способность органических соединений/ Я.Д.Самуилов, Е.Н.Черезова. - Казань: КГТУ, 2010.- 420 с.
13. Fleming, I. Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions/ I.Fleming.- Chichester: Wiley, 2010.- 515 p.
14. Pearson, R.G. Hard and Soft Acids and Bases/ R.G.Pearson// J.Am.Chem.Soc.- 1963.- V. 85, Iss. 22.- P. 3533-3539.
15. Ho, T.-L. Hard soft acids bases (HSAB) principle and organic chemistry/ T.-L. Ho// Chem.Rev. - 1975.- V. 75, Iss. 1.- P. 1-20.
16. Реутов, О.А. Органическая химия. Ч. 1./ О.А.Реутов, А.Л.Курц, К.П.Бутин.- М: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012.- 567 с.
17. Carroll, F.A. Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry/ F.A.Carroll.- Hoboken: Wiley, 2010.- 944 p.
18. Maksić, Z.B. Advances in Determining the Absolute Proton Affinities of Neutral Organic Molecules in the Gas Phase and Their Interpretation: A Theoretical Account/Z. B. Maksić, B. Kovačević, R. Vianello//Chem. Rev.- 2012.- V. 112, Iss. 10.- P. 5240–5270.
19. Frisch, M. J. Gaussian 09, revision A.02. /M.J. Frisch, G.W.Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, R. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A.Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox.- Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
20. Ervin, K.M. Anchoring the Gas-Phase Acidity Scale/ K. M. Ervin, V. F. DeTuri// J. Phys. Chem. A - 2002.- V. 106, Iss. 42.- P. 9947-9956.
21. Bouchoux, G. Gas-Phase Basicities of Polyfunctional Molecules.Part 1: Theory and Methods / G. Bouchoux // Mass Spectr. Rev.- 2007.- V. 26, Iss. 6.- P.775– 835.

© Я. Д. Самуилов – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ ysamuilov@yandex.ru;
 Н. Н. Шишкина – к.х.н., ассистент той же кафедры; А. Я. Самуилов – к.х.н., доцент той же кафедры samuilov.alex@yandex.ru.