

А. Я. Самуилов, С. В. Нестеров, Н. Н. Шишкина,  
Я. Д. Самуилов

## КОМПЛЕКСЫ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ ФЕНОЛА И МЕТАНОЛА: СТРОЕНИЕ, ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ, ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

*Ключевые слова:* комплексы с водородной связью, термодинамика, потенциалы ионизации, сродство к электрону, газофазная кислотность и основность.

*Определены термодинамические параметры образования комплексов с водородной связью фенола и метанола в газовой фазе. Комплексы с водородной связью фенола и метанола характеризуются по сравнению с молекулами фенола и метанола повышенными донорно-акцепторными и кислотно-основными свойствами.*

*Keywords:* complexes with hydrogen bonding, thermodynamics, ionization potentials, electron affinities, gas-phase acidity and basicity.

*The thermodynamic parameters of the formation of complexes with hydrogen bonding of phenol and methanol in the gas phase were determined. Hydrogen-bonded complexes of phenol and methanol are characterized as compared to molecules of phenol and methanol increased donor-acceptor and acid-base properties.*

### Введение

Традиционный взгляд на роль комплексов с водородной связью в химии и биологии заключается в том, что они рассматриваются как фактор, обуславливающий образование в материалах супрамолекулярных структур [1]. В высокомолекулярных соединениях, таких, как полиуретаны, полиамиды, полимочевины и т.д., межмолекулярные комплексы с водородной связью определяют многие их физико-механические показатели [2]. Однако роль комплексов с водородной связью в химии гораздо более широкая. В ряде работ [3-7] нами было показано, что комплексы с водородной связью обладают в химических превращениях значительно более высокой реакционной способностью по сравнению с их мономерными формами. Образование комплексов с водородной связью сопровождается возрастанием их донорно-акцепторных [3-8] и кислотно-основных свойств [9] по сравнению с мономерами. Изменение указанных свойств способно вызвать существенное различие в реакционной способности между комплексами с водородной связью и их образующими мономерами [10]. В настоящей работе нами изучено изменение донорно-акцепторных и кислотно-основных свойств при образовании смешанных комплексов с водородной связью фенола и метанола по сравнению с мономерами.

### Экспериментальная часть

В качестве способа исследования использовался квантово-химический метод B3LYP/6-311++G(df,p) [11, 12]. Расчеты проводили с использованием пакета прикладных программ GAUSSIAN 09 [13] с полной оптимизацией геометрии всех рассматриваемых соединений.

Фенол, относительно молекулы метанола, может выступать в качестве донора водорода (фенол D), и в качестве его акцептора (фенол А). В соответствии с этим, в системе фенол - метанол возможно существование двух линейных димерных комплексов с водородной связью: «фенол D- метанол А» (I) и «фенол А - метанол D» (II).

Первые потенциалы ионизации (количественная мера электронодонорных свойств соединений [10] комплексов вычисляли как разницу энтальпий образования катион-радикалов в их основном состоянии и электронейтральных комплексов.

Первые величины сродства к электрону (количественная мера электроноакцепторных свойств [10]) вычисляли как разницу энтальпий образования анион радикалов комплексов в их основном состоянии и электронейтральных комплексов. Полученные величины потенциалов ионизации и сродства к электрону являются адиабатическими.

Параметрами газофазной кислотности являлись свободные энергии Гиббса, энтальпии, энтропии реакций диссоциации комплексов с водородной связью с образованием протона и аниона комплекса.

Параметрами газофазной основности являлись свободные энергии, энтальпии, энтропии реакций протонирования комплексов с водородной связью.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены оптимизированные квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(df, p) шаростержневые модели комплексов с водородной связью типа «фенол D- метанол А» (I) и «фенол А - метанол D» (II).

Длина водородной связи в комплексе «фенол D- метанол А» характеризуется меньшей величиной, чем для комплекса «фенол А - метанол D». Величина угла центров, связанных водородных связей O-H-O, также больше для комплекса (I) по сравнению с комплексом (II). Наблюдаемые различия в геометрических параметрах двух рассматриваемых комплексов с водородной связью указывают на то, что комплекс (I) является более стабильным, чем комплекс (II). Этот вывод впоследствии нашел свое подтверждение при рас-

смотрении термодинамики образования указанных комплексов.

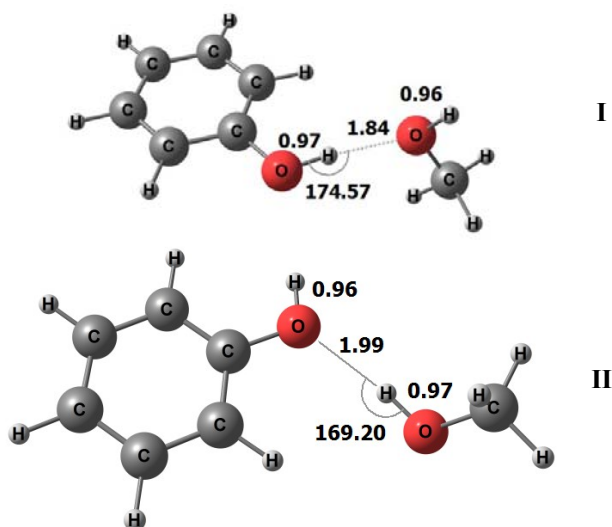


Рис. 1 - Структура линейных димерных комплексов с водородной связью I и II. Приведены длины связей в Å и величины углов в градусах

В таблице 1 приведены термодинамические параметры образования комплексов I и II из молекул фенола и метанола, величины их потенциалов ионизации и сродства к электрону, газофазной кислотности и основности.

Таблица 1 - Свободные энергии ( $\Delta G$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ), энтропии ( $\Delta S$ ) образования комплексов с водородной связью фенола и метанола (I и II) в газовой фазе, их параметры газофазной кислотности и основности при 298K, потенциалы ионизации ( $I_D$ ) и сродство к электрону ( $E_A$ )

Параметр	Комплекс фенола с метанолом	
	I	II
$\Delta G$ , кДж/моль	9.8	19.6
$-\Delta H$ , кДж/моль	23.5	10.8
$-\Delta S$ , Дж/К·моль	115.5	100.2
$I_D$ , эВ	7.63	8.12
$E_A$ , эВ	0.22	0.24
$\Delta G_{acid}$ , кДж/моль	1370.0	1360.4
$\Delta H_{acid}$ , кДж/моль	1400.8	1387.6
$G_B$ , кДж/моль	816.6	826.3
$P_A$ , кДж/моль	850.2	863.4

Образование комплексов (I, II) сопровождается понижением, как энтальпий, так и энтропий. Вклад энтропийных членов в свободные энергии Гиббса является преобладающим, что приводит к их положительным величинам. Из величин свободных энергий Гиббса следует, что комплекс (I) является более устойчивым, чем комплекс (II). Этот вывод находится в соответствии со сделанным выше заключением и экспериментальными данными работы [14].

Потенциал ионизации фенола составляет 8.49 эВ [15], а метанола - 10.84 эВ [18]. Как следует из

приведенных данных, электронодонорные свойства комплексов (I и II) выше, чем отдельных мономерных молекул, что должно обуславливать их повышенную активность в реакциях нуклеофильного типа. Экспериментально определенный потенциал ионизации для комплекса (I) равен 7.84 эВ [17].

Сродство к электрону фенола составляет -1.01 эВ [18]. Оценка сродства к электрону метанола приводит к величине -0.7 эВ [19]. Из данных таблицы 1 следует, что комплексы (I и II) обладают большими электроноакцепторными свойствами по сравнению с отдельными мономерными молекулами фенола и метанола.

Свободные энергии и энтальпии диссоциации фенола в газовой фазе равны 1433 и 1462 кДж/моль [20], а метанола соответственно 1543 и 1575 кДж/моль [21]. Их комплексы (I и II) являются более сильными кислотами Бренстеда-Лаури, чем мономерные молекулы фенола и метанола.

Газофазное сродство к протону фенола, рассчитанное методом MP 2/6-31G(d), для случая протонирования атома кислорода составляет 748.5 кДж/моль [22]. Сродство к протону метанола составляет 754.3 кДж/моль [23]. Комплексы (I и II) характеризуются гораздо более высокими основными свойствами.

Таким образом, комплексы фенола с метанолом характеризуются по сравнению с изолированными молекулами более высокими донорно-акцепторными и кислотно-основными свойствами. Поэтому существуют предпосылки для того, что в химических превращениях указанные комплексы будут проявлять повышенную реакционную способность по сравнению с отдельными молекулами фенола и метанола.

## Литература

1. J.W.Steed, J.L.Atwood. *Supramolecular Chemistry*. Chichester, Wiley, 2009. 970 p.
2. *Supramolecular Chemistry*. Ed. A.Narada. Weinheim, Wiley-VCH, 2012. 372 p.
3. Я.Д. Самуилов, Н.Н. Шишкина, А.Я.Самуилов. *Вест. КГТУ*, **15**, 23, 16-19 (2012).
4. А.Я. Самуилов, Ф.Б. Балабанова, Я.Д. Самуилов, А.И. Коновалов. *Ж.орг.химии*. **48**, 12, 1541-1546 (2012).
5. А.Я.Самуилов, Ф.Б.Балабанова, Я.Д.Самуилов, А.И.Коновалов. *Ж.орг.химии*. **48**, 2, 179-180 (2012).
6. А.Я.Самуилов, Т.А.Камалов, Ф.Б.Балабанова, Я.Д.Самуилов, А.И.Коновалов. *Ж.орг.химии*. **48**, 2, 173-178 (2012).
7. А.Я. Самуилов, Ф.Б. Балабанова, Т.А. Камалов, Я.Д. Самуилов, А.И. Коновалов. *Ж.орг.химии*. **46**, 10, 1450-1457 (2010).
8. А.Я.Самуилов, Я.Д.Самуилов. *Бутлер.сообщения*. **28**, 19, 1-15 (2011).
9. А.Я. Самуилов, Н.Н. Шишкина, Я.Д. Самуилов. *Вест. КГТУ*. **15**, 23, 13-16 (2012).
10. Я.Д.Самуилов, Е.Н.Черезова. Реакционная способность органических соединений. Казань, КГТУ, 2010. 420 с.
11. A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **96**, 3, 2155-2160 (1992).
12. A.D.Becke. *J. Chem. Phys.* **97**, 12, 9173-9177 (1992).

13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. GAUSSIAN 09. Gaussian Inc., PA, **2009**.
14. . A. Westphal, Ch. Jacoby, Ch.Ratzer, A.Reichelt, M.Schmitt. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **5**, 19, 4114-4122 (2003).
15. K. Fuke, H.Yoshiuchi, K. Kava. *Chem.Phys.Lett.* **108**, 2, 179-184 (1984)
16. Y.J. Shi, S. Consta, A.K. Das, B. Mallik, D. Lacey, R.H. Lipson. *J.Chem.Phys.* **116**, 16, 6990-6999 (2002).
17. M. Schmitt, J. Küpper, D. Spangenberg, A. Westphal. *Chem.Phys.* **254**, 2-3, 349-361 (2000).
18. K.D. Jordan, J.A. Michejda, P.D. Burrow. *J.Am.Chem.Soc.* **98**, 23, 7189-7191 (1976).
19. K. Gupta, T.K. Ghanty, S.K. Ghosh. *J. Phys. Chem. A.* **116**, 25, 6831-6836 (2012).
20. . G. Bouchoux. *Chem.Phys.Lett.* **506**, 4-6, 167-174 (2011).
21. J.E. Bartmess, J.A. Scott, R.T. McIver. *J.Am.Chem.Soc.* **101**, 20, 6046-6056 (1979).
22. G. Bouchoux, D. Defaye, T. McMahon, A. Likholyot, O. Mo, M. Yanez. *Chemistry - Europ.J.* **8**, 13, 2900-2909 (2002).
23. E.P. Hunter; S.G. Lias. , *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **27**, 3, 413-656 (1998).

© **А. Я. Самуилов** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; **С. В. Нестеров** – студ. КНИТУ; **Н. Н. Шишкина** – доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; **Я. Д.Самуилов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, ysamuilov@yandex.ru.