

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

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ, ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АССОЦИАТОВ ФЕНОЛА

Ключевые слова: фенол, ассоциаты, потенциал ионизации, сродство к электрону, газофазная кислотность, основность.

Квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G (df, p) определены геометрии, термодинамические параметры образования гомоассоциатов фенола. Определены их потенциалы ионизации, величины сродства к электрону, параметры газофазной кислотности и основности. Донорно-акцепторные, кислотно-основные свойства комплексов с водородными связями фенола увеличиваются с ростом степени их ассоциации.

Keywords: Phenol, cluster, ionization potential, electron affinity, gas-phase acidity, basicity

Geometry and thermodynamic parameters of the formation of phenol homoassociates were determined by B3LYP/6-311++G(df,p) quantum-chemical method. Ionization potentials, electron affinities, gas-phase parameters of acid and base were determined. Donor-acceptor, acid-base properties of hydrogen-bonded complexes of phenol increases with the degree of their association.

Введение

Ассоциаты спиртов, когда они в химических превращениях выступают в качестве нуклеофилов, проявляют повышенную реакционную способность [1 – 7]. Этому способствует то, что комплексы с водородными связями спиртов обладают повышенными электронодонорными и кислотно-основными свойствами [8, 9].

Фенолы относятся к соединением, которые даже в газовой фазе легко образуют за счет водородных связей ассоциаты, которые существуют в виде линейного димера и циклического \square примера [10]. Электронные структуры спиртов и фенолов существенно различны. Неподеленные пары электронов на атомах кислорода гидроксильных групп в спиртах в значительной степени локализованы на атомах кислорода. В фенолах же они делокализованы на ароматическом ядре, что, в частности, обуславливает повышенные кислотные свойства фенолов по сравнению со спиртами. Вставал вопрос о том, какие наблюдаются различия в донорно-акцепторных и кислотно-основных свойствах ассоциатов фенола и его мономера? С целью выяснения различий между мономерной и ассоциированными формами фенола, мы квантово-химическими методами определили их донорно-акцепторные и кислотно-основные свойства.

Квантово-химические расчеты

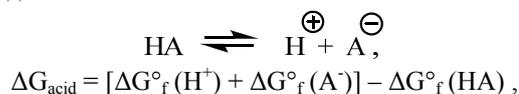
В настоящей работе для вычислений использовали квантово-химический гибридный метод B3LYP (сочетание методов MO LCAO и DFT). Расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ *Gaussian 09* [11]. Оптимизацию геометрических параметров всех молекулярных структур проводили с использованием базисного набора 6-311++G(d,p). Используемый подход позволяет корректно описывать термодинамические параметры реакций [12]. Для подтверждения того, что структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии, и для определения энергии нулевых колебаний, на том же теоретическом уровне были проведены расчеты колебательных частот.

Значения стандартных энтальпий образования и свободных энергий Гиббса в газовой фазе ($T=298,15$ К, $p=1$ атм) рассчитаны с учетом энергии нулевых колебаний, а также соответствующих термических поправок к электронной энергии.

Потенциалы ионизации вычисляли как разницу энтальпий образования катион-радикалов соединений и соответствующих электронейтральных соединений в их основном состоянии. Полученные потенциалы ионизации являются адиабатическими.

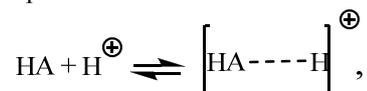
Сродство к электрону определяли как разницу энтальпий образования анион-радикалов и соответствующих электронейтральных соединений в их основном состоянии. Полученные величины сродства к электрону являются адиабатическими.

Газофазную кислотность (ΔG_{acid}), энтальпии диссоциации (ΔH_{acid}) соединений определяли как разницу свободных энергий (энтальпий) образования протона, аниона брэнстедовской кислоты и недиссоциированного соединения:



$$\Delta H_{\text{acid}} = [\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}^{\oplus}) + \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{A}^{\ominus})] - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{HA}).$$

Газофазную основность (GB) и сродство к протону (PA) определяли как свободные энергии (энтальпии) реакций протонирования соединений, взятых с обратным знаком:



$$\text{GB} = - \Delta G_{\text{p-iii}},$$

$$\text{PA} = - \Delta H_{\text{p-iii}}.$$

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены шаростержневые модели мономера фенола, его линейного димера и циклического тримера.

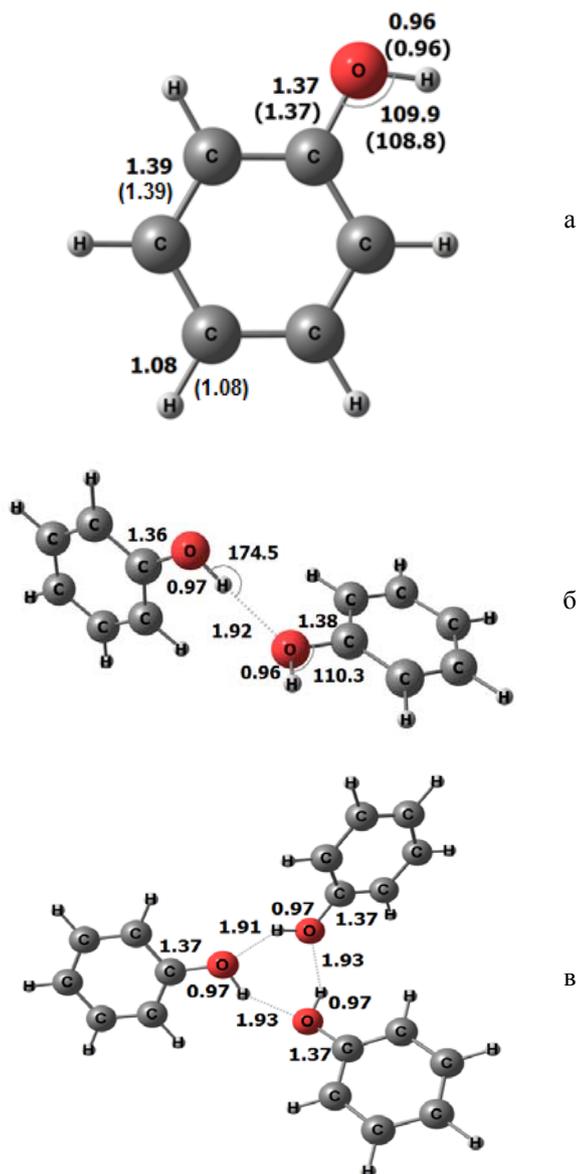


Рис. 1 - Шаростержневые модели ассоциатов фенола: а – мономера фенола; б – линейного димера фенола; в – циклического тримера фенола. Приведены длины связей в Å и углы в градусах

На рис. 1а в скобках приведены экспериментальные данные по геометрии мономера фенола [13]. Расчетные и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии друг с другом.

Геометрия линейного димера фенола была исследована квантово-химическим методом МР 2 с использованием различных базисов [14]. В зависимости от базиса длина водородной связи колеблется в интервале $1.88 \div 1.99$ Å, а угол $O-H-O$ – $167.6 \div 171,1^\circ$.

Определенная методом микроволновой спектроскопии усредненная длина водородной связи в

циклическом тримере фенола равна 1.89 Å [10].

В химическом отношении ароматические ядра в линейном димере, циклическом тримере фенола сильно неэквивалентны. Это следует из рис. 2, на котором приведены структуры высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) этих ассоциатов.

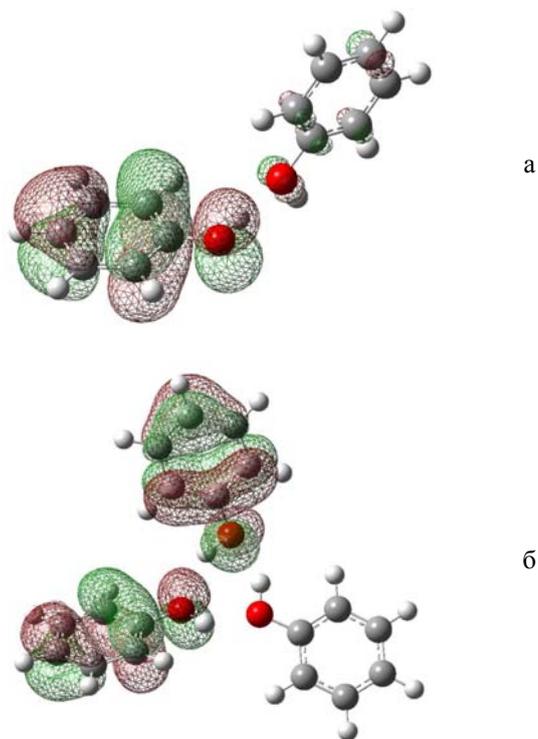


Рис. 2 - Структуры ВЗМО: а – линейного димера фенола; б – циклического тримера фенола

Как следует из рис. 2а, ВЗМО в линейном димере локализована только на ароматическом ядре фенола, выступающего в качестве донора протона. В реакциях электрофильного замещения (нитрование, сульфирование, алкилирование и т.д.) активным будет именно это ароматическое ядро.

В циклическом тримере фенола ВЗМО делокализована на двух ядрах. Они и будут являться центрами атаки в электрофильных превращениях.

Термодинамические параметры образования ассоциатов из мономера фенола приведены в таблице 1.

Образование и линейного димера, и циклического тримера фенола является экзотермическим. Однако для всех процессов характерны большие отрицательные величины энтропий ассоциации. Изменения свободных энергий

контролируется энтропийными эффектами. Это приводит к положительным значениям свободных энергий образования ассоциатов фенола.

Таблица 1 - Изменения свободных энергий (ΔG , кДж/моль), энтальпий (ΔH , кДж/моль), энтропий (ΔS , Дж/К·моль) в процессе образования гомоассоциатов фенола из мономера в газовой фазе при 298К

Процесс	ΔG	$-\Delta H$	$-\Delta S$
2 PhOH → Линейный димер	16.0	14.5	102.3
3 PhOH → Циклический тример	27.8	48.2	255.1
Линейный димер + PhOH → Циклический тример	11.8	33.8	152.8

В таблице 2 приведены величины потенциалов ионизации и сродства к электрону мономера и ассоциатов фенола.

Таблица 2 - Потенциалы ионизации (I) и сродство к электрону (E_A) мономера фенола и его ассоциатов

Ассоциат фенола	I, эВ	E_A , эВ
Мономер	8.34	- 0.45
Линейный димер	7.69	0.80
Циклический тример	7.65	- 0.25

Потенциал ионизации мономера фенола, определенный методом фотоэлектронной спектроскопии, равен 8.50 эВ [15].

Как видно из таблицы 2, при переходе от мономера фенола к его ассоциатам происходит существенное уменьшение потенциалов ионизации, т.е. идет возрастание электронодонорных свойств. Увеличиваются и электроноакцепторные свойства. Особенно большим сродством к электрону обладает линейный димер фенола. Связано это с тем, что структура анион-радикала линейного димера в корне отлична от самого димера (рис. 3).

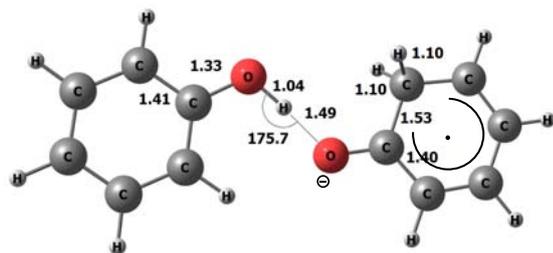


Рис. 3 - Структура анион-радикала линейного димера фенола

В анион-радикале линейного димера фенола происходит перемещение атома водорода от гидроксильной группы на ароматическое ядро. Это ароматическое ядро представляет собой σ -комплекс с атомом водорода. Локализация радикального центра идет на этом ядре. Анионный же центр локализован на атоме кислорода, от которого перемещался атом водорода.

В таблице 3 приведены кислотно-основные свойства мономера фенола и его ассоциатов.

Таблица 3 - Кислотно-основные свойства (кДж/моль) мономера фенола и его ассоциатов в газовой фазе при 298К

Ассоциат фенола	ΔG_{acid}	ΔH_{acid}	GB	PA
Мономер	1408	1442	706	737
Линейный димер	1323	1346	802	840
Циклический тример	1283	1310	843	873

Из данных 3 следует, что ассоциация фенола приводит к сильному возрастанию как газофазной кислотности, так и основности. Наблюдается такая же картина, как это было обнаружено для спиртов [1 – 9].

Полученные данные являются базой для пересмотра механизма химических реакций с участием фенолов. В тех превращениях, в которых в определении активности становятся важными донорно-акцепторные, или кислотно-основные свойства фенолов, взаимодействия должны протекать не с участием мономеров фенолов. Эти реакции должны протекать с участием ассоциатов фенолов.

Литература

1. А. Я. Самуилов, Л. А. Зенитова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов А.И. *Ж.орг.химии.*, **44**, 9, 1332-1338 (2008).
2. А. Я. Самуилов, Л. А. Зенитова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж.орг.химии*, **45**, 1, 75-80 (2009).
3. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Т. А. Камалов, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. Химии*. **46**, 10, 1450-1457 (2010).
4. А. Я. Самуилов, Т. А. Камалов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. Химии*, 2012, **48**, 2, 173-178 (2012).
5. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. Химии*, **48**, 2, 179-188 (2012).
6. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж.орг.химии*, **48**, 12, 1541-1546 (2012).
7. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. Химии*, **49**, 1, 32-37 (2013).
8. А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов. *Бутлеровские сообщения*, **28**, 19, 1-15 (2011).
9. А. Я. Самуилов, Н. Н. Шишкина, Я. Д. Самуилов. *Вестник КГТУ*, **15**, 23, 13-16 (2012).
10. Seifert N.A., Steber A.L., Neill J.L., Pérez C., Zaleski D.P., Pate B.H., Lesarri A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 27, 11468-11477 (2013)
11. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, L. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J.

- Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. *Gaussian 09*, Gaussian Inc., PA, (2009).
12. А. Я. Самуилов, Н. Н. Шишкина, А. В. Сапожников, Н. В. Савин, Я. Д. Самуилов. *Вестник КГТУ*, **17**, 3, 7 – 10 (2014).
13. N. W. Larsen N.W. *J. Mol. Struct.*, **51**, 175-190 (1979).
14. R. Brause , M. Santa, M. Schmitt, K. Kleinermanns. *Chem. Phys. Chem.*, **8**, 9, 1394-1401 (2007).
15. Л. В. Гурвич., Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. Наука, Москва, 1974. 351 с.

© **А. Я. Самуилов** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетических каучуков КНИТУ; **Н. Н. Шишкина** - канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетических каучуков КНИТУ; **Я. Д. Самуилов** – д-р хим. наук, профессор каф. технологии синтетических каучуков КНИТУ, ysamuilov@yandex.ru.

© **А. Y. Samuilov** - associate professor, department of synthetic rubber technology of Kazan National Research Technological University; **N. N. Shishkina** - associate professor, department of synthetic rubber technology of Kazan National Research Technological University; **Y. D. Samuilov** - Prof., Kazan National Research Technological University, ysamuilov@yandex.ru.