

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

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АССОЦИАТОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

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

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

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

Geometry and thermodynamic parameters of the formation of ethylene glycol 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 ethylene glycol increases with the degree of their association.

Введение

Множество органических соединений - спирты, фенолы, карбоновые кислоты, амины, фосфины, меркаптаны, амиды, карбаматы и т.д. - способны образовывать в растворах, в жидкой и газовой фазах комплексы с водородными связями [1 - 7]. Поведение биологически важных молекул неразрывно связано с такими комплексами [8 - 10].

На примере ассоциатов метанола было показано, что они в химических превращениях проявляют повышенную активность по сравнению с мономерной формой спирта [11 - 17]. Причиной этого являются повышенные донорно-акцепторные [11 - 13, 18] и кислотно-основные свойства [18, 19] ассоциатов метанола по сравнению с его мономером.

С целью выяснения того, не являются ли отмеченные свойства ассоциатов специфической особенностью одноатомных спиртов, в настоящей работе исследованы донорно-акцепторные и кислотно-основные свойства двухатомного спирта - этиленгликоля. Этиленгликоль является крупнотоннажным промышленным соединением, широко используемым в химии полимеров [20]. Он легко образует гомоассоциаты различной структуры [21 - 23]. Донорно-акцепторные и кислотно-основные свойства ассоциатов этиленгликоля в газовой фазе вычислялись методами квантовой химии.

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* [24]. Оптимизацию геометрических параметров всех молекулярных структур проводили с использованием базисного набора 6-311++G(d,p). Используемый подход позволяет корректно описывать термодинамические параметры реакций [25]. Для подтверждения того, что структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии, и для определения энергии

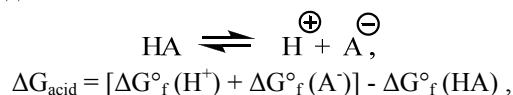
нулевых колебаний, на том же теоретическом уровне были проведены расчеты колебательных частот.

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.

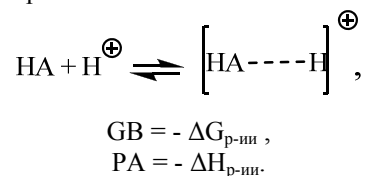
Сродство к электрону определяли как разницу энтальпий образования анион-радикалов и соответствующих электронейтральных соединений в их основном состоянии. Полученные величины сродства к электрону являются адиабатическими.

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



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

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



Обсуждение результатов

Нами были рассмотрены ряд структур мономерного этиленгликоля и его комплексов с водородной связью (гомоассоциатов): открытоцепного, циклического (с внутримолекулярной водородной связью) мономера, линейного и циклического димеров, циклического тримера этиленгликоля. На рис. 1 приведены шаростержневые модели этих ассоциатов.

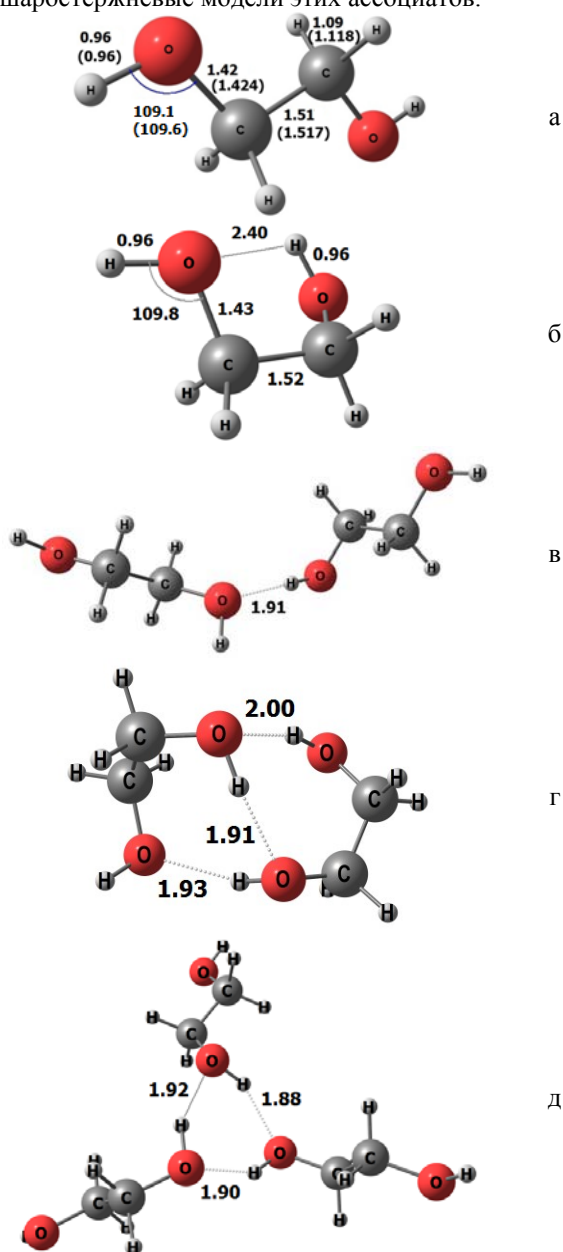


Рис. 1 - Шаростержневые модели ассоциатов этиленгликоля: а - мономерного открытоцепного; б - мономерного циклического; в - димерного линейного; г - димерного циклического; д - тримерного циклического. Приведены длины связей в Å

В скобках на рис 1а приведены экспериментальные данные по геометрии открытоцепного мономера этиленгликоля [26]. Наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и вычисленных величин.

Термодинамические параметры образования обсуждаемых ассоциатов этиленгликоля приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Термодинамические параметры образования гомоассоциатов из мономерного открытоцепного этиленгликоля в газовой фазе при 298К

Процесс	ΔG , кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/К·моль
$M \rightleftharpoons$ Циклический мономер	- 6.9	10.2	10.9
$2M \rightleftharpoons$ Линейный димер	18.8	14.5	111.9
$2M \rightleftharpoons$ Циклический димер	3.9	50.2	182.1
$3M \rightleftharpoons$ Циклический тример	25.6	52.0	260.4
Линейный димер + M $\rightleftharpoons$ Циклический тример	6.8	37.5	148.5

M^* - открытоцепной мономер этиленгликоля.

Образование всех ассоциатов этиленгликоля протекает экзотермично. Однако только при образовании циклического мономера (рис. 1 б) процесс сопровождается понижением свободной энергии Гиббса. Во всех остальных случаях большие отрицательные величины энтропий реакций приводят к повышению свободных энергий ассоциации.

В таблице 2 приведены потенциалы ионизации и величины сродства к электрону гомоассоциатов этиленгликоля.

Таблица 2 - Потенциалы ионизации (I) и сродства к электрону (E_A) гомоассоциатов этиленгликоля

Ассоциат	I, эВ	E_A , эВ
Открытоцепной мономер	9.34	0.52
Циклический мономер	9.43	0.45
Линейный димер	8.54	0.09
Циклический димер	8.28	0.95
Циклический тример	8.31	- 0.09

Переход от открытоцепного мономера к циклическому мономеру сопровождается незначительным снижением и электронодонорных, и электроакцепторных свойств. Однако переход от мономерных форм этиленгликоля к димерным, тримерным ассоциатам сопровождается сильным возрастанием электронодонорных свойств. В реакциях, где молекулы этиленгликоля выступают как нуклеофилы, активность этих ассоциатов

будет несравненно выше по сравнению с мономерными формами.

В таблицах 2 и 3 приведены данные по газофазной кислотности и основности гомоассоциатов этиленгликоля.

Таблица 2 - Газофазная кислотность гомоассоциатов этиленгликоля при 298К

Ассоциат	ΔG_{acid} , кДж/моль	ΔH_{acid} , кДж/моль
Открытоцепной мономер	1520	1554
Циклический мономер	1489	1513
Линейный димер	1417	1445
Циклический димер	1383	1410
Циклический тример	1380	1394

Таблица 3 - Газофазная основность гомоассоциатов этиленгликоля при 298К

Ассоциат	GB , кДж/моль	PA , кДж/моль
Открытоцепной мономер	722	753
Циклический мономер	760	793
Линейный димер	837	876
Циклический димер	876	906
Циклический тример	884	917

Как следует из таблицы 2, образование и внутримолекулярной, и межмолекулярных водородных связей сопровождается резким возрастанием кислых свойств ассоциатов этиленгликоля. Циклический мономер в $2.7 \cdot 10^5$ раз более кислый, чем открытоцепной мономер. Циклический тример этиленгликоля в $3.5 \cdot 10^{24}$ является более сильной кислотой Бренстеда, чем открытоцепной мономер, и в $3.5 \cdot 10^{19}$ более сильной кислотой, чем циклический мономер. С увеличением степени ассоциации этиленгликоля, как и в случае метанола, происходит возрастание газофазной кислотности.

Экспериментально определенная величина газофазной основности этиленгликоля равна 802 кДж/моль [27], а сродства к протону - 820 кДж/моль [28]. Эти величины наиболее близки к газофазной основности циклического мономера этиленгликоля - расхождения между рассчитанными для него величинами и экспериментальными данными составляет соответственно 5.3 и 3.3%. Образование и внутримолекулярной, и межмолекулярных связей между молекулами этиленгликоля приводит к возрастанию основности. Циклический мономер в $4.6 \cdot 10^6$ раз более основен, чем открытоцепной мономер. Циклический тример в $2.5 \cdot 10^{28}$ раз более основен, чем открытоцепной мономер этиленгликоля.

Таким образом, в реакциях с участием этиленгликоля, где важны кислотно-основные взаимодействия между реагентами, активность

ассоциатов будет намного выше, чем мономерных форм этиленгликоля. Обнаруженная подобная закономерность на примере ассоциатов метанола [19], имеет, по всей видимости, общий характер.

Литература

1. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, *Водородная связь*. Мир, Москва, 1964. 462 с.
2. S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*. Oxford University Press., Oxford. 1977. 375 p.
3. *Hydrogen Bonding - New Insights* / Ed. S. J. Grabowsri. Springer, Dordrecht, 2006. 519 p.
4. G. Gilli, P. Gilli. *The Nature of the Hydrogen Bond*. Oxford University Press., Oxford, 2009. 317 p.
5. *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis* / Ed. P. M. Pihko. Wiley-VCH, Weinheim, 2009. 383 p.
6. P. Hobza, K. Müller-Dethlefs. *Non-Covalent Interaction. Theory and Experiment*. RSC, Cambridge, 2010. 225 p.
7. A. K. Baev. *Specific Intermolecular Interaction of Organic Compounds*. Springer, Heidelberg, 2012. 434 p.
8. G. A. Jeffrey, W. Saenger. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Springer, Berlin, 1994. 569 p.
9. D. Whitford. *Proteins. Structure and Function*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. 542 p.
10. A. Kessel, N. Ben-Tal. *Introduction to Proteins. Structure, Function, and Motion*. CRC Press., Boca Raton, 2011. 654 p.
11. А. Я. Самуилов, Л. А. Зенитова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов А.И. *Ж.орг.химии.*, **44**, 9, 1332-1338 (2008).
12. А. Я. Самуилов, Л. А. Зенитова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж.орг.химии*, **45**, 1, 75-80 (2009).
13. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Т. А. Камалов, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. химии*. **46**, 10, 1450-1457 (2010).
14. А. Я. Самуилов, Т. А. Камалов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. химии*, 2012, **48**, 2, 173-178 (2012).
15. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. химии*, **48**, 2, 179-188 (2012).
16. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж.орг.химии*, **48**, 12, 1541-1546 (2012).
17. А. Я. Самуилов, Ф. Б. Балабанова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. *Ж. орг. химии*, **49**, 1, 32-37 (2013).
18. А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов. *Бутлеровские сообщения*, **28**, 19, 1-15 (2011).
19. А. Я. Самуилов, Н. Н. Шишкина, Я. Д. Самуилов. *Вестник КГТУ*, **15**, 23, 13-16 (2012).
20. H. Yoe, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong. *Chem.Soc.Rev*, **41**, 11, 4218-4244 (2012).
21. I. Bakó, T. Grósz, G. Pálinkás, M. C. Bellissent-Funell. *J.Chem.Phys*, **118**, 7, 3215 - 3221 (2003).
22. A. Keiser, O. Ismailova, A. Koskela, S. E. Huber, M. Ritter, R. Cosenza, W. Benger, R. Nazmutdinov, M. Probst. *J.Molec.Liquids*, **189**, 20-29 (2014).
23. Д. К. Белашенко, Н. Н. Родникова, Н. К. Балабаев, И. А. Солонина. *Ж.физ.химии*, **88**, 1, 72-80 (2014).
24. 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).

25. А. Я. Самуилов, Н. Н. Шишкина, А. В. Сапожников, Н. В. Савин, Я. Д. Самуилов. *Вестник КИТУ*, **17**, 3, 7 - 10 (2014).
26. M. R. Kazerouni, L. Hedberg, K. Hedberg. *J.Am.Chem.Soc.*, **119**, 35, 8324-8331 (1997).
27. C. Guenat, R. Houriet, D. Stahl, F. J. Winkler. *Helv. Chim.Acta.*, **68**, 6, 1647-1657 (1985).
28. G. Bouchoux, S. Jezequel, F. Penand-Berruyer. *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 4, 421-427 (1993).

© **А. Я. Самуилов** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии синтетических каучуков КНИТУ; **А. Р. Валеев** – аспирант той же кафедры; **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.

© **A. Y. Samuilov** - associate professor, department of synthetic rubber technology of Kazan National Research Technological University; **A. R. Valeev** – a post graduate student in the same department; **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.