

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 вещества 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 ( $\Delta H_{acid}$ ) и свободной энергии ( $\Delta G_{acid}$ ) в процессе диссоциации кислоты [17]:  $HA \rightarrow H^+ + A^-$ . Для характеристики же газофазной бренстедовской основности используют изменения энтальпии и свободной энергии в ходе протонирования соединения:  $B + H^+ \rightarrow BH^+$ , 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 газофазной кислотности линейных ассоциатов метанола. Таблица 1 - Свободные энергии ( $\Delta G_{acid}$ ), энтальпии ( $\Delta H_{acid}$ ), энтропии ( $\Delta S_{acid}$ ) диссоциации линейных ассоциатов метанола в газовой фазе при 298K Реакция  $\Delta G_{acid}$ , кДж/моль  $\Delta H_{acid}$ , кДж/моль  $\Delta S_{acid}$ , Дж/К·моль 1 1543 1575 106 3 1454 1483 97 5 1395 1430 119 Экспериментальные величины  $\Delta G_{acid}$  и  $\Delta H_{acid}$  для мономера метанола равны соответственно 1571 и 1597 кДж/моль при 298K [20]. Различие в полученных нами и экспериментально определенными параметрами газофазной 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  $\Delta G_{acid}$  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 газофазной основности линейных ассоциатов метанола. Таблица 2 - Газофазная основность (GB), сродство к протону (PA) и энтропии протонирования ( $\Delta S$ ) 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 газофазной 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 газофазной 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  $8.1 \cdot 10^3$  раз. Тример метанола более основен, чем димер метанола в  $1.7 \cdot 10^1$  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.