

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 A). В соответствии с этим, в системе фенол - метанол возможно существование двух линейных димерных комплексов с водородной связью: «фенол D- метанол A» (I) и «фенол A - 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 A» (I) и «фенол A - метанол D» (II). Длина водородной связи в

комплексе «фенол D- метанол A» характеризуется меньшей величиной, чем для комплекса «фенол A - 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 рассмотрении 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 (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) образования комплексов с водородной связью фенола и метанола (I и II) в газовой фазе, их параметры газофазной кислотности и основности при 298K, потенциалы ионизации (ID) и сродство к электрону (EA)

Комплекс	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль	ID, эВ	EA, эВ	ΔG_{acid} , кДж/моль	ΔH_{acid} , кДж/моль	GB, кДж/моль	PA, кДж/моль
I	9.8	23.5	115.5	7.63	0.22	1370.0	1400.8	816.6	850.2
II	19.6	10.8	100.2	8.12	0.24	1360.4	1387.6	826.3	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.