

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 соединениям, которые даже в газовой фазе легко образуют за счет водородных связей ассоциаты, которые существуют в виде линейного димера и циклического тримера [10]. Электронные структуры спиртов и фенолов существенно различны. Неподделенные 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). Использованный 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 ($T=298,15\text{ K}$, $p=1\text{ атм}$) 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: $\Delta G_{\text{acid}} = [\Delta G^{\circ f}(\text{H}^+) + \Delta G^{\circ f}(\text{A}^-)] - \Delta G^{\circ f}(\text{HA})$, $\Delta H_{\text{acid}} = [\Delta H^{\circ f}(\text{H}^+) + \Delta H^{\circ f}(\text{A}^-)] - \Delta H^{\circ f}(\text{HA})$.

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

обратным знаком: $GB = -\Delta G_{р-ии}$, $PA = -\Delta H_{р-ии}$. Обсуждение результатов На рис. 1 приведены шаростержневые модели мономера фенола, его линейного димера и циклического римера. а б в Рис. 1 - Шаростержневые модели ассоциатов фенола: а - мономера фенола; б - линейного димера фенола; в - циклического римера 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 О-Н-О - $167.6 \div 171.1^\circ$. Определенная методом микроволновой спектроскопии усредненная длина водородной связи в циклическом римера фенола равна 1.89 Å [10]. В химическом отношении ароматические ядра в линейном димере, циклическом римера фенола сильно неэквивалентны. Это следует из рис. 2, на котором приведены структуры высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) этих ассоциатов. а б Рис. 2 - Структуры ВЗМО: а - линейного димера фенола; б - циклического римера 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 римера 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 римера 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 , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль
$2 \text{ PhOH} \rightarrow \text{Линейный димер}$	16.0	14.5	102.3
$3 \text{ PhOH} \rightarrow \text{Циклический тример}$	27.8	48.2	255.1
$\text{Линейный димер} + \text{PhOH} \rightarrow \text{Циклический тример}$	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 (EA) мономера фенола и его ассоциатов

Ассоциат фенола	I, эВ	EA, 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 298K

Ассоциат фенола	ΔG_{acid}	ΔH_{acid}	GB	PA	Мономер
Линейный димер	1323	1346	802	840	1408 1442 706 737
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.