

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). Использованный 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 ( $T=298,15\text{ K}$ ,  $p=1\text{ атм}$ ) 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 ( $\Delta G_{\text{acid}}$ ), энтальпии диссоциации ( $\Delta H_{\text{acid}}$ ) 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:  $G_B = -\Delta G_{р-ии}$ ,  $P_A = -\Delta H_{р-ии}$ . 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. а б в г д 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	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/К·моль	M
Циклический мономер	-6.9	10.2	10.9	2M
Линейный димер	18.8	14.5	111.9	2M
Циклический димер	3.9	50.2	182.1	3M
Циклический тример	25.6	52.0	260.4	Линейный димер + M
Циклический тример	6.8	37.5	148.5	M*

М\* - 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 (EA) гомоассоциатов этиленгликоля

Ассоциат	I, эВ	EA, 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 электроноакцепторных 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	$\Delta G_{acid}$ , кДж/моль	$\Delta H_{acid}$ , 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.