

УДК 544.142.4:54-145.4

## ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ N-МЕТИЛИМИДАЗОЛА И N-МЕТИЛПИРРОЛА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

*М.А. Варфоломеев, К.В. Зайцева, Б.Н. Соломонов*

### Аннотация

Изучены процессы водородного связывания N-метилимидазола, N-метилпиррола и пиридина с хлороформом и алифатическими спиртами. Показано, что протоноакцепторность этих соединений увеличивается в ряду N-метилпиррол-пиридин-N-метилимидазол. Обнаружено, что энтальпия специфического взаимодействия аминов в спиртах существенно меньше этой величины для спиртов в аминах, причем для N-метилпиррола она положительная. Обсуждена природа такого поведения молекул в растворе. Рассчитаны энтальпии водородной связи аминов с кластерами спирта. Проанализировано влияние кооперативного эффекта на полученные значения.

**Ключевые слова:** водородная связь, алифатические спирты, кооперативность, реорганизация, азотсодержащие гетероциклы, энтальпия, калориметрия растворения.

### Введение

Межмолекулярные взаимодействия приводят к существенному изменению свойств органических молекул при переносе их из газовой фазы в раствор [1]. Особую роль среди них играют водородные связи, поскольку они проявляются только в определенных системах. Их энергия может достигать 160 кДж/моль [2], и именно они оказывают наибольшее влияние на реакционную способность молекул в конденсированном состоянии [3, 4]. В настоящее время актуальным направлением в этой области является исследование невалентных взаимодействий в самоассоциированных за счет водородных связей растворителях [5–7]. К таким растворителям относятся вода, спирты, амиды и т. д. Их способность образовывать различные надмолекулярные структуры за счет водородных связей приводит к появлению ряда особенностей в их поведении. В первую очередь это высокие значения температур кипения и плавления, значения вязкости и сжимаемости, изменение теплоемкости и другие [8].

Взаимодействие растворяемых веществ с ассоциированными растворителями также имеет ряд особенностей. Они связаны с проявлением в среде водородосвязанной жидкости таких явлений, как сольвофобность [9] кооперативность [10, 11] и реорганизация [9, 12]. Именно два последних обусловлены образованием многочастичных ассоциативных комплексов. Под кооперативностью понимается упрочнение водородных связей в сложных кластерах по сравнению с комплексами состава 1 : 1. Реорганизация растворителя – это процесс разрыва водородных связей растворитель – растворитель из-за конкуренции

с растворимым веществом за активные центры молекулы растворителя. Безусловно, все это усложняет оценку и анализ термодинамических параметров невалентных взаимодействий в самоассоциированных системах. Лишь недавно в работе [13] был предложен количественный метод определения энтальпий специфического взаимодействия, который в том числе позволяет изучать термодинамику сольватации в водородосвязанных жидкостях [14]. Наиболее хорошо среди них изучены алифатические спирты, которые близки по способности к самоассоциации к воде. Так, в работе [15] было показано, что процесс взаимодействия протоноакцепторов с алифатическими спиртами является сложным. Он состоит из стадий разрыва и образования водородных связей. При изучении взаимодействия аминов со спиртами был обнаружен ряд закономерностей между их структурой и величиной энтальпии специфического взаимодействия [15, 16].

В настоящей работе продолжено исследование водородного связывания аминов со спиртами. В качестве объектов выбраны N-метилимидазол и N-метилпиррол, которые являются фрагментами многих биомолекул, лекарственных соединений и других практически важных веществ. На их примере делается попытка выяснить, как влияет размер ароматического цикла и число гетероатомов в молекуле на энтальпию специфического взаимодействия аминов с алифатическими спиртами. Для сравнения будут использованы данные, полученные при изучении взаимодействия пиридина с теми же растворителями.

### 1. Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы Acros Organics (мин. 99%). Перед проведением эксперимента их дополнительно очищали по стандартным методикам [17].

Измерения энтальпий растворения проводили при 298 К с использованием дифференциального квази-адиабатического калориметра. Методика определения этих величин была подробно описана ранее [13]. Калориметр калибровали по известной величине энтальпии растворения KCl в воде при предельном разбавлении [18]. Экспериментальные и литературные данные хорошо соотносились между собой в пределах экспериментальной ошибки измерения. Концентрация растворенных веществ не превышала 0.01 М для спиртов и 0.02 М для пиридина. Полученные энтальпии растворения были усреднены по результатам 6 измерений. Погрешность калориметрического эксперимента после статистической обработки данных составила 0.1 кДж/моль.

### 2. Обсуждение результатов

N-метилпиррол, N-метилимидазол представляют собой азотсодержащие ароматические основания. Из литературы известно, что такие соединения способны образовывать сильные водородные связи с протонодонорами, однако отсутствуют количественные данные по значениям параметров основности для N-метилпиррола и N-метилимидазола. Сравнить эти основания по силе можно с помощью термодинамических функций водородного связывания. Для этого нужно взять одно соединение, выступающее как протонодонор, и сопоставить энтальпии специфического взаимодействия с протоноакцепторами между собой. В настоящей работе были рассчитаны энтальпии специфического

взаимодействия аминов с хлороформом. Хлороформ обычно используется как стандартный протондонор, имеющий в составе молекулы один активный атом водорода и не обладающий протонакцепторными свойствами. Значения энтальпий специфического взаимодействия могут быть рассчитаны по нескольким методам [19, 20]. Был выбран метод, известный как метод Соломонова, который базируется на следующих принципах и определениях.

Энтальпия сольватации соединения А в растворителе S ( $\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S}$ ) представляет собой энтальпию изотермического переноса А из идеального газа в предельно разбавленный раствор при 298.15 К и 1 атм. Энтальпия растворения А в растворителе S ( $\Delta_p H^{A/S}$ ) есть энтальпия переноса А из стандартного состояния (твердое, жидкое и газообразное) в предельно разбавленный раствор при 298.15 К и 1 атм. Энтальпии растворения и сольватации для жидких веществ связаны между собой следующим уравнением:

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S} = \Delta_p H^{A/S} - \Delta_{\text{пар}} H^A, \quad (1)$$

где  $\Delta_{\text{пар}} H^A$  – молярная энтальпия парообразования А при 298.15 К. Энтальпия сольватации  $\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S}$  также может быть представлена в виде суммы энтальпии неспецифической сольватации ( $\Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{A/S}$ ) и энтальпии специфического взаимодействия ( $\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/S}$ ):

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S} = \Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{A/S} + \Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/S}. \quad (2)$$

В свою очередь, энтальпию неспецифической сольватации можно представить в виде суммы двух термов: энтальпии образования полости в растворителе S и энтальпии неспецифического взаимодействия, которые обусловлены ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Энтальпию неспецифической сольватации можно найти из следующего уравнения [13]:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{A/S} = & (\delta_{\text{пол}} h^S - \delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}) \cdot V_X^A + \Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_{12}} + \\ & + (a_R + b_R \sqrt{\delta_{\text{пол}} h^S}) \left[ (\Delta_p H^{A/R} - \Delta_p H^{A/C_6H_{12}}) - (\delta_{\text{пол}} h^R - \delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}) \cdot V_X^A \right], \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Delta_p H^{A/R}$ ,  $\Delta_p H^{A/C_6H_{12}}$  – энтальпии растворения А в стандартном растворителе R (не способен к образованию специфических взаимодействий с растворяемым веществом) и в циклогексане соответственно;  $V_X^A$  – характеристический объем А по Мак-Говену;  $\delta_{\text{пол}} h^S$ ,  $\delta_{\text{пол}} h^R$  и  $\delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}$  – удельные относительные энтальпии образования полости в растворителях S, R и циклогексане, характеризующие способность данных веществ к неспецифическим взаимодействиям. Значение  $\delta_{\text{пол}} h^S$  может быть найдено по следующему уравнению:

$$\delta_{\text{пол}} h^S = \frac{\Delta_p H^{C_n H_{2n+2}/S}}{V_X^{C_n H_{2n+2}}}, \quad (4)$$

где  $\Delta_p H^{C_n H_{2n+2}/S}$  – энтальпия растворения линейного алкана в исследуемом растворителе S;  $V_X^{C_n H_{2n+2}}$  – характеристический объем молекулы данного линейного алкана.

Исходя из уравнений (1)–(3), можно получить уравнение для определения энтальпии специфического взаимодействия:

$$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/S} = \Delta_{\text{раств}} H^{A/S} - (\delta_{\text{пол}} h^S - \delta_{\text{пол}} h^{C_6 H_{12}}) \cdot V_X^A - \Delta_{\text{раств}} H^{A/C_6 H_{12}} - (a_R + b_R \sqrt{\delta_{\text{пол}} g^S}) \left[ (\Delta_{\text{раств}} H^{A/R} - \Delta_{\text{раств}} H^{A/C_6 H_{12}}) - (\delta_{\text{пол}} h^R - \delta_{\text{пол}} h^{C_6 H_{12}}) \cdot V_X^A \right]. \quad (5)$$

Для расчета энтальпий специфического взаимодействия аминов с хлороформом в качестве стандартного растворителя R был взят бензол, поскольку тетрахлорметан способен к специфическому взаимодействию с аминами [21]. Для бензола  $a^R = 0.20$  и  $b^R = 0.38$  [15]. Значение удельной относительной энтальпии образования полости в хлороформе ( $\delta_{\text{пол}} h^{CHCl_3} = 3.47 \cdot 10^2$  кДж/см<sup>3</sup>), в бензоле ( $\delta_{\text{пол}} h^{C_6 H_6} = 5.02 \cdot 10^2$  кДж/см<sup>3</sup>) и циклогексане ( $\delta_{\text{пол}} h^{C_6 H_{12}} = 1.42 \cdot 10^2$  кДж/см<sup>3</sup>) взяты из работы [13]. Значения характеристических объемов  $V_X^A$  рассчитаны по аддитивной схеме [22].

В табл. 1 представлены необходимые для расчета энтальпии растворения аминов в хлороформе [23–25], стандартном растворителе (бензоле) [20, 24, 25] и циклогексане [20, 24, 25], характеристические объемы молекул основания по Мак-Говену. Там же показаны полученные энтальпии специфического взаимодействия оснований в хлороформе.

Табл. 1

Характеристические объемы по Мак-Говану, энтальпии растворения пиридина, N-метилпиррола и N-метилимидазола в хлороформе, бензоле, циклогексане, а также энтальпии специфического взаимодействия в хлороформе

Основание (A)	$V_X^A$	$\Delta_p H^{A/CHCl_3}$	$\Delta_p H^{A/C_6 H_6}$	$\Delta_p H^{A/C_6 H_{12}}$	$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/CHCl_3}$
Пиридин	0.6753	–8.2 [23]	0.1 [20]	8.2 [20]	–8.1
N-метилпиррол	0.7183	–6.2 [24]	0.7 [24]	7.9 [25]	–6.6
N-метилимидазол	0.6772	–9.4 [25]	3.6 [25]	15.8 [25]	–13.2

Энтальпии специфического взаимодействия в хлороформе отвечают энтальпиям образования комплексов состава 1 : 1. Таким образом, по значениям энтальпий специфического взаимодействия в хлороформе можно судить о силе основания. Из табл. 1 видно, что энтальпия специфического взаимодействия аминов с хлороформом увеличивается вдвое при переходе от N-метилпиррола к N-метилимидазолу. Это связано с тем, что N-метилимидазол содержит два центра связывания в виде двух атомов азота с неподеленной электронной парой при одинаковом размере цикла. Энтальпия специфического взаимодействия пиридина с хлороформом выше, чем таковая для комплекса N-метилпиррола. Отсюда можно сделать вывод, что размер цикла амина, по видимому, оказывает влияние на его протоноакцепторные свойства.

Следующим этапом нашего исследования стало изучение взаимодействия аминов с алифатическими спиртами. Алифатические спирты представляют собой ассоциированные за счет водородных связей растворители. Исследование взаимодействия с такими растворителями является важной задачей, поскольку в них проявляется ряд особенностей. Подробно они уже были описаны выше.

В случае неассоциированных растворителей энтальпия специфического взаимодействия представляет собой энтальпию локализованного донорно-акцепторного взаимодействия, включая водородную связь. В случае ассоциированного растворителя молекула растворенного вещества может конкурировать за протоноакцепторные или протонодонорные «места» в растворителе с молекулами растворителя. Следовательно, энтальпия специфического взаимодействия в ассоциированном растворителе может отличаться от энтальпии водородного связывания в комплексах состава 1 : 1 между молекулами растворенного вещества и растворителя. Согласно работе [15]  $\Delta_{\text{вз(сп)}}H^{A/S}$  для ассоциированных растворителей определяется уравнением (6):

$$\Delta_{\text{вз(сп)}}H^{A/S} = \Delta_{\text{вс}}H^{A...S} + \Delta_{\text{реорг}}H^S, \quad (6)$$

где  $\Delta_{\text{вс}}H^{A/S}$  – энтальпия взаимодействия А с ассоциатами растворителя,  $\Delta_{\text{реорг}}H^S$  – энтальпия реорганизации, которая представляет собой энтальпию процесса, связанного с разрывом водородных связей растворитель-растворитель (эндо-эффект). С одной стороны, энтальпия специфического взаимодействия аминов в алифатических спиртах увеличивается за счет того, что амины вступают в водородное связывание не только с одной молекулой спирта, но и с его ассоциатами. В этом случае происходит упрочнение водородного связывания за счет кооперативного эффекта [14]. С другой стороны, она уменьшается за счет реорганизации молекул растворителя (уравнение (6)). Таким образом, величина энтальпии специфического взаимодействия аминов в спиртах определяется двумя конкурирующими факторами.

Для определения энтальпий специфического взаимодействия ароматических аминов в алифатических спиртах мы использовали уравнение (5). Все необходимые для этого данные представлены в табл. 2. Это удельные относительные энтальпии образования полости в алифатических спиртах, а также энтальпии растворения пиридина, N-метилпиррола и N-метилимидазола в спиртах, которые взяты из литературы [14, 15, 24, 25] и частично измерены в данной работе. Поскольку тетрахлорметан способен к донорно-акцепторному взаимодействию с аминами, в качестве стандартных растворителей были использованы бензол и циклогексан.

Рассчитанные энтальпии специфического взаимодействия пиридина, N-метилпиррола и N-метилимидазола с алифатическими спиртами приведены в табл. 3. Вследствие наличия двух активных центров в молекуле N-метилимидазола энтальпии специфического взаимодействия со спиртами для него оказались выше, чем в случае пиридина.

Табл. 2

Энтальпии растворения пиридина, N-метилпиррола и N-метилимидазола в алифатических спиртах при 298 К (кДж/моль), удельные относительные энтальпии образования полости в спиртах ( $\times 10^2$  кДж/см<sup>3</sup>)

Спирт (S)	$\delta_{\text{пол}} h^S$	$\Delta_p H^{C_5H_5N/S}$	$\Delta_p H^{C_5H_7N/S}$	$\Delta_p H^{C_4H_6N_2/S}$
Метанол	5.1 [14]	-4.1 [15]	3.39 [24]	-6.9 [25]
Этанол	2.8 [14]	-1.5 [15]	4.4 [25]	-3.3 [25]
Пропанол-1	1.5 [14]	-0.9	5.6 [25]	-2.7 [25]
Бутанол-1	1.6 [14]	-0.2 [15]	6.2 [25]	-1.9 [25]
Октанол-1	1.1 [14]	0.8 [15]	6.7 [25]	-1.4 [25]

Табл. 3

Энтальпии специфического взаимодействия пиридина, N-метилпиррола и N-метилимидазола с алифатическими спиртами и энтальпии специфического взаимодействия спиртов в пиридине при 298 К (кДж/моль)

Спирт (S)	$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{S/C_5H_5N}$	$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{C_5H_5N/S}$	$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{C_5H_7N/S}$	$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{C_4H_6N_2/S}$
Метанол	-16.2 [15]	-5.8 [15]	3.2	-9.6
Этанол	-15.9 [15]	-3.2 [15]	3.7	-7.8
Пропанол-1	-15.3 [15]	-2.1 [15]	4.2	-8.7
Бутанол-1	-15.8 [15]	-1.9 [15]	4.9	-7.8
Октанол-1	-15.6 [15]	-1.0 [15]	4.9	-8.2

Из табл. 3 видно, что энтальпии специфического взаимодействия ароматических аминов со спиртами ниже по абсолютному значению, чем энтальпии специфического взаимодействия с хлороформом, соответствующие образованию комплексов состава 1 : 1, хотя протонодонорность последнего существенно меньше. Отметим, что представленные в табл. 3 значения энтальпий специфического взаимодействия спиртов в пиридине больше, чем энтальпии специфического взаимодействия пиридина в спиртах. Это подтверждает предложенную схему сложного процесса специфического взаимодействия. Если принять во внимание, что энтальпия специфического взаимодействия (уравнение (6)) состоит из двух термов, можно объяснить положительные значения энтальпий специфического взаимодействия N-метилпиррола со спиртами (табл. 3). По-видимому, эндотермичный вклад реорганизации растворителя оказывается большим по величине, чем экзотермичная энтальпия образования кооперативной водородной связи N-метилпиррола с ассоциатами спирта. К тому же, основность N-метилпиррола имеет более низкое по сравнению с алифатическими спиртами значение. Так, например, энтальпия специфического взаимодействия этанола в хлороформе ( $\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{C_2H_5OH/CHCl_3} = -7.3$  кДж/моль [26]) превышает энтальпию специфического взаимодействия для N-метилпиррола (см. табл. 1). Энтальпия образования кооперативной водородной связи более основного N-метилимидазола со спиртами оказывается выше энтальпии реорганизации спирта. Таким образом, суммарная величина энтальпии специфического взаимодействия отрицательна.

Табл. 4

Энтальпии самоассоциации алифатических спиртов, а также энтальпии образования водородной связи пиридина, N-метилпиррола и N-метилимидазола с кластерами спиртов при 298 К (кДж/моль)

Спирт (ROH)	$\Delta_{\text{ассоц}} H^{\text{ROH}}$	$\Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_n \dots \text{NC}_5\text{H}_5}$	$\Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_n \dots \text{NC}_5\text{H}_7}$	$\Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_n \dots \text{NC}_4\text{H}_6\text{N}}$
Метанол	-15.1 [14]	-20.9	-11.9	-24.7
Этанол	-16.9 [14]	-20.1	-13.2	-24.7
Пропанол-1	-17.7 [14]	-19.8	-13.5	-26.4
Бутанол-1	-17.7 [14]	-19.6	-12.8	-25.5
Октанол-1	-17.7 [14]	-18.7	-12.8	-25.9

Вопрос о величине энтальпии реорганизации (уравнение (6)) обсуждался в ряде работ [12, 27, 28]. Например, авторы работы [12] предположили, что вклад реорганизации в энтальпию сольватации в алифатических спиртах непостоянен и зависит от структуры ассоциатов спирта. По нашему мнению, энтальпия реорганизации равна энтальпии самоассоциации, взятой с обратным знаком:

$$\Delta_{\text{реорг}} H^S = -\Delta_{\text{ассоц}} H^S. \quad (7)$$

Энтальпия самоассоциации представляет собой среднее значение энтальпии образования водородной связи в различных ассоциатах спирта [14].

В соответствии с таким представлением энтальпия кооперативной водородной связи в среде ассоциированного спирта определяется по следующему уравнению:

$$\Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_m \dots \text{B}} = \Delta_{\text{вз(сп)}} H^{\text{B}/(\text{ROH})_n} + \Delta_{\text{ассоц}} H^{\text{ROH}}. \quad (8)$$

Для того чтобы оценить энергию кооперативной водородной связи по уравнению (8), воспользовались данными по энтальпиям самоассоциации алифатических спиртов из работы [15] (табл. 4). В табл. 4 приведены значения  $\Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_n \dots \text{B}}$  для комплексов пиридина, N-метилпиррола и N-метилимидазола с алифатическими спиртами. Значения энтальпий образования кооперативной водородной связи при переходе от метанола к октанолу-1 остаются постоянными для всех спиртов. В соответствии с основностью аминов, за меру которой взяли энтальпии специфического взаимодействия с хлороформом, энтальпии кооперативной водородной связи увеличиваются от N-метилпиррола к N-метилимидазолу.

В ходе настоящей работы нами проведен анализ термодинамических параметров специфических взаимодействий ароматических третичных аминов с алифатическими спиртами. На основе полученных данных удалось подтвердить, что этот процесс является сложным и состоит из стадий разрыва и образования водородных связей. Поскольку энтальпии двух стадий имеют разный знак, в зависимости от прочности комплексов растворяемого вещества с растворителем суммарная величина специфического взаимодействия может быть как отрицательной (N-метилимидазол), так и положительной (N-метилпиррол). Самопроизвольность в последнем случае определяется энтропийным фактором. Полученные данные необходимо учитывать при оценке реакционной способности молекул в конденсированном состоянии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00751), грантов МК-1462.2008.3 и BRHE Y5-C-07-12.

### Summary

*M.A. Varfolomeev, K.V. Zaitseva, B.N. Solomonov.* Thermodynamics of Hydrogen Bonds Formation of N-methylimidazole and N-methylpyrrole with Aliphatic Alcohols.

Hydrogen bond, one of the most important types of intermolecular interactions, has a strong influence on properties and reactivity of organic compounds in condensed phase. The net of hydrogen bonds determines the special physical properties of associated solvents (melt and boiling points, viscosity est.). Such solvents can be regarded as a mixture of associates different in structure and composition, which are in equilibrium with each other. The examples of such solvents are water, alcohols, amines etc. The interaction of associated solvents with various solutes has several features. Solvophobic effect, cooperativity and reorganization make the thermodynamic investigation of such interactions rather difficult. It was shown that interaction of proton acceptors with aliphatic alcohols consists of two steps: disruption of alcohol's associates and specific interaction with solute's molecule. The aim of this work is to investigate the specific interactions of aliphatic alcohols with aromatic amines (N-methylimidazole and N-methylpyrrol) and to find out how size of amine's ring and quantity of N-atoms in molecule can influence the thermodynamic parameters of hydrogen bonding. For comparison we used data obtained for pyridine.

Firstly we compared pyridine, N-methylimidazole and N-methylpyrrol by their proton acceptor ability using specific interaction enthalpies with  $\text{CHCl}_3$ . Chloroform is used as a standard proton donor with one acid H-atom in molecule. For calculation of specific interaction enthalpies we used Solomonov method. It is based on separation of solvation enthalpy into contributions of specific interactions and nonspecific solvation. Enthalpies of specific interaction with chloroform doubly increased going from N-methylpyrrol to N-methylimidazole, which is due to two activity centers in N-methylimidazole molecule. Size of amine ring also influences the proton acceptor properties.

The specific interaction enthalpy of proton acceptor with associated alcohol differs from the enthalpy of formation of hydrogen bonded complexes stoichiometry one to one. On the one hand its value increases due to interaction of amines with cooperative complexes of alcohols. On the other hand this enthalpy decreases due to reorganization of solvent molecules. Thus, the value of specific interaction enthalpy is determined by two competing factors.

The specific interaction enthalpies obtained for N-methylpyrrol and N-methylimidazole with alcohols are smaller than the enthalpies of specific interaction with chloroform, which confirms the suggested scheme. Because of two active N-atoms with lone pair in N-methylimidazole molecule, the specific interaction enthalpies of this amine with alcohols are larger than those of pyridine. Basing on the suggested scheme of complex specific interaction process we can also explain endothermic specific interaction enthalpies of N-methylpyrrol. Obviously, the endothermic term of solvent reorganization covers the exothermic enthalpy of cooperative hydrogen bonding.

Assuming that the reorganization enthalpy is an association enthalpy with the opposite sign, we calculated the enthalpies of cooperative hydrogen bonding of N-methylpyrrol and N-methylimidazole with aliphatic alcohols. Its values increase from N-methylpyrrol and N-methylimidazole in accordance with their proton acceptor ability.

**Key words:** hydrogen bond, aliphatic alcohols, cooperativity, reorganization, nitrogen-containing heterocycles, enthalpy, calorimetry of solution.



## Литература

1. *Reichardt C.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH, 2002. – 761 p.
2. *Steiner T.* The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P. 48–76.
3. *Prins L.J., Timmerman P., Reinhoudt D.N.* Non-covalent synthesis of organic nanostructures // *Pure Appl. Chem.* – 1998. – V. 70, No 8. – P. 1459–1468.
4. *Foti M.C., Barclay L.R.C., Ingold K.U.* The role of hydrogen bonding on the H-atom-donating abilities of catechols and naphthalene diols and on a previously overlooked aspect of their infrared spectra // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 12881–12888.
5. *Michniewicz N., Czarnecki M.A., Hawranek J.P.* Near-infrared spectroscopic study of liquid propanols // *J. Mol. Struct.* – 2007. – V. 844–845. – P. 181–185.
6. *Wieczorek R., Haskamp L., Dannenberg J.J.* Molecular orbital calculations of water clusters on counterpoise-corrected potential energy surfaces // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108, No 32. – P. 6713–6723.
7. *Gomez-Zavaglia A., Fausto R.* Self-Aggregation in pyrrole: matrix isolation, solid state infrared spectroscopy, and DFT study // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108. – P. 6953–6967.
8. *Apelblat A.* The concept of associated solutions in historical development. Part 1. The 1884–1984 period // *J. Mol. Liq.* – 2006. – V. 128. – P. 1–31.
9. *Цевадзе А.Ю.* Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 544 с.
10. *Dannenberg J.J.* Cooperativity in hydrogen bonded aggregates. Models for crystals and peptides // *J. Mol. Struct.* – 2002. – V. 615, No 1–3. – P. 219–226.
11. *Hunter C.A., Tomas S.* Cooperativity, partially bound states, and enthalpy-entropy compensation // *Chem. Biol.* – 2003. – V. 10, No 11. – P. 1023–1032.
12. *Symons M.C.R., Thomas V.K., Fletcher N.J., Pay N.G.* Structure of methanol + inert solvent systems // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1981. – V. 77. – P. 1883–1890.
13. *Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Mileshko N.M.* A new method for the extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation // *J. Phys. Org. Chem.* – 2005. – V. 18, No 1. – P. 49–61.
14. *Solomonov, B.N., Novikov, V.B., Varfolomeev, M.A., Klimovitskii, A.E.* Calorimetric determination of hydrogen-bonding enthalpy for neat aliphatic alcohols // *J. Phys. Org. Chem.* – 2005. – V. 18, No 11. – P. 1132–1137.
15. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B.* A new method for the determination of cooperative hydrogen bonding enthalpy of proton acceptors with associated species of alcohols // *J. Phys. Org. Chem.* – 2006. – V. 19, No 4. – P. 263–268.
16. *Marczak W., Heintz A., Bucek M.* Calorimetric investigations of hydrogen bonding in binary mixtures containing pyridine and its methyl-substituted derivatives. II. The dilute solutions of methanol and 2-methyl-2-propanol // *J. Chem. Thermodyn.* – 2004. – V. 36. – P. 575–582.
17. *Perrin D.D., Armarego L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. – Oxford: Pergamon Press. – 1980. – 568 p.
18. *Sanahuja A., Cesari E.* Enthalpy of solution of KCl and NaCl in water at 298.15 K // *J. Chem. Therm.* – 1984. – V. 16, No 12. – P. 1195–1202.
19. *Arnett E.M., Murty T.S.S.R., Schleyer P.V.R.* Hydrogen bonding. I. Two approaches to accurate heats of formation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – P. 5955–5957.

20. Stephenson W.K., Fuchs R. Enthalpies of hydrogen bond formation of 1-octanol with aprotic organic solvents. A comparison of solvation enthalpy, pure base, and non-hydrogen bonding base line methods // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63. – P. 342–348.
21. Drago R.S., Parr L.B., Chamberlain C.S. Solvent effects and their relationship to the E and C equation // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – P. 3203–3209.
22. Abraham M.H., McGowan J.C. The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid chromatography // *Chromatographia.* – 1987. – V. 23. – P. 243–246.
23. Spencer J.N., Swelgart J.R., Brown M.E., Bensing R.L., Hassinger T.L., Kelly W., Housel D.L., Relsinger G.W., Reifsnnyder D.S., Gleim J.E., Peiper, J.C. Solvation Effects on the Thermodynamics of Hydrogen Bonded Systems. 3 // *J. Phys. Chem.* – 1977. – V. 81. – P. 2237–2240.
24. Catalan J., Gomez J., Couto A., Laynez J. Toward a solvent basicity scale: the calorimetry of the pyrrole probe // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 1678–1681.
25. Catalan J., Gomez J., Saiz J.L., Couto A., Ferraris M., Laynez J. Calorimetric quantification of the hydrogen-bond acidity of solvents and its relationship with solvent polarity // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1995. – V. 2. – P. 2301–2305.
26. Новиков В.Б., Абайдуллина Д.И., Гайнутдинова Н.З., Варфоломеев М.А., Соломонов Б.Н. Калориметрическое определение энтальпии специфического взаимодействия хлороформа и некоторых протоноакцепторов // *Журн. физ. химии.* – 2006. – Т. 80, № 11. – С. 2011–2015.
27. Борисов М.Д., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. Энтальпия сольватации органических соединений – неэлектролитов в ассоциированных растворителях // *Журн. общ. химии.* – 1991. – Т. 61, № 2. – С. 329–341.
28. Siegel G.G., Huyskens P.L., Vanderheyden L., Bunsenges Ber. Competition between solute-solvent and solvent-solvent hydrogen bonds: pyridines in alcohols and in water // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 549–553.

Поступила в редакцию  
21.04.09

---

**Варфоломеев Михаил Алексеевич** – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: [vma.ksu@gmail.com](mailto:vma.ksu@gmail.com)

**Зайцева Ксения Валерьевна** – аспирант кафедры физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: [zakvl@yandex.ru](mailto:zakvl@yandex.ru)

**Соломонов Борис Николаевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: [Boris.Solomonov@ksu.ru](mailto:Boris.Solomonov@ksu.ru)