

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИББСА ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ
ПРОТОНАКЦЕПТОРОВ С РАСТВОРИТЕЛЕМ
В МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2011 г. Б. Н. Соломонов, К. В. Зайцева, М. А. Варфоломеев, И. А. Седов

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета**E-mail: Boris.Solomonov@ksu.ru*

Поступила в редакцию 11.05.2010 г.

Предложен метод расчета энергий Гиббса водородного связывания растворенных веществ с ассоциированными растворителями с помощью термодинамического анализа экспериментальных значений энергий Гиббса сольватации. Метод применен к растворам различных протонакцепторов в метаноле. Показано, что вклад процессов водородного связывания в энергию Гиббса сольватации в метаноле в большинстве случаев сильно отличается по величине от энергии Гиббса образования эквимольных комплексов растворенного вещества с метанолом. Продемонстрирована необходимость учета вкладов сольвофобных эффектов для изучения межмолекулярных взаимодействий в ассоциированных растворителях по термодинамическим данным.

Ключевые слова: энергия Гиббса, водородное связывание, ассоциированные растворители, сольватация, метанольные растворы, сольвофобные эффекты.

Водородные связи (ВС) играют большую роль в химических и биологических системах. Существуют различные экспериментальные и теоретические методы определения термодинамических функций ($\Delta_{\text{ВС}}G$, $\Delta_{\text{ВС}}H$, $\Delta_{\text{ВС}}S$) образования ВС. Наиболее часто используется ИК-спектроскопия, с помощью которой эти термодинамические функции можно определять, например, в среде инертного растворителя [1]. Обобщение полученных за многие годы экспериментальных данных привело к созданию ряда эмпирических уравнений, которые позволяют рассчитывать энергии Гиббса и энтальпии образования простых эквимольных водородносвязанных комплексов априори. К их числу относятся уравнения Драго [2], Раевского [3], Абрахама [4], предсказательная точность которых вполне сопоставима с точностью эксперимента.

Кроме того, существует ряд методов определения термодинамических функций образования ВС растворенного вещества с растворителем в предельно разбавленном растворе из данных о термодинамических функциях растворения или сольватации (метод “чистого основания” [5], метод базовой линии инертных растворителей [6], метод базовых линий инертных соединений [7]). В наиболее общем виде методы выделения вклада термодинамических функций образования ВС в термодинамические функции сольватации представлены в работах [8, 9]. В этих работах было показано, что термодинамические функции образования водородносвязанных комплексов растворенное вещество–растворитель состава 1 : 1 в

большинстве случаев существенно не отличаются от термодинамических функций ВС между молекулами растворителя и растворенного вещества в среде инертного растворителя (тетрахлорметана).

Поскольку эти функции можно рассчитать с помощью вышеупомянутых эмпирических уравнений, молекулярные дескрипторы в которых известны для широкого спектра органических структур, то может показаться, что прочная основа для количественного учета влияния ВС на различные физико-химические и биологические процессы уже создана. Однако подобный подход неприменим в случае ассоциированных растворителей, к которым относятся такие важные среды, как вода и алифатические спирты. Еще десятилетия назад было отмечено [10], что энергетика образования ВС между молекулой А и водородносвязанными ассоциатами B_n существенно отличается от энергетики образования эквимольных комплексов А–В. Это явление получило название эффекта кооперативности водородных связей. Процесс связывания в ассоциированном растворителе может включать, помимо собственно образования ВС между молекулой растворенного вещества и растворителем, реорганизацию ВС в ассоциатах растворителя. Число разрывающихся или образующихся в процессе сольватации ВС растворитель–растворитель может зависеть от соотношения между числом активных атомов водорода и неподеленных электронных пар как в молекуле растворителя, так и в молекуле растворенного вещества. Эти отличия можно проиллюстрировать следующими примерами. Энтальпия

образования ВС метанола с ацетоном, определенная в среде CCl_4 , составляет -10.5 кДж моль $^{-1}$, в среде ацетона -10.0 кДж моль $^{-1}$ [9]. В то же время энтальпия образования ВС ацетона с метанолом в метанольной среде отличается даже по знаку ($+1.4$ кДж моль $^{-1}$). Энергия Гиббса образования ВС триэтиламина, растворенного в воде, составляет -21.5 кДж моль $^{-1}$, а в ВС-комплексе триэтиламин – вода состава 1 : 1 она оценивается в -9.5 кДж моль $^{-1}$ [11]. Происходит упрочнение ВС в воде, в противоположность первому примеру, где увеличивается энтальпия образования ВС, что соответствует ослаблению ВС.

Таким образом, проблема определения термодинамических функций ВС в ассоциированных растворителях остается актуальной. Прежде всего отметим, что для определения термодинамических функций образования ВС в ассоциированных растворителях не могут быть использованы спектральные методы, поскольку множеству образующихся комплексов с ассоциатами растворителя, вообще говоря, невозможно приписать конкретные структуры, не делая необоснованных предположений. Поэтому единственной возможностью определения этих величин является теоретический анализ термодинамических функций растворения и сольватации.

Однако величины термодинамических функций растворения и сольватации отражают не только энергию ВС, но и энергию так называемых неспецифических (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий растворенного вещества с растворителем. Поэтому необходимы методы, которые позволили бы выделить из них вклад, связанный с образованием ВС. Для энтальпии ВС в алифатических спиртах такой подход нами был разработан ранее [12]. Настоящая работа посвящена способу выделения вклада водородного связывания в энергию Гиббса сольватации в ассоциированных растворителях на примере растворов ряда протоакцепторов в метаноле. Отметим, что методы определения энергии Гиббса и энтальпии водородного связывания по данным о термодинамических функциях сольватации существенно различаются между собой.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим процесс сольватации, т.е. переноса некоторого вещества А из газовой фазы в предельно разбавленный раствор в растворителе S при 298.15 К, используя в качестве стандартных состояний давление в 1 бар и гипотетический раствор с единичной мольной долей растворенного вещества. Энергия Гиббса этого процесса $\Delta_{\text{solv}} G^{A/S}$ может быть представлена в виде двух составляющих:

$$\Delta_{\text{solv}} G^{A/S} = \Delta_{\text{solv(нечп)}} G^{A/S} + \Delta_{\text{вз(чп)}} G^{A/S} \quad (1)$$

Здесь $\Delta_{\text{solv(нечп)}} G^{A/S}$ – энергия Гиббса неспецифической сольватации без образования водородных или других нековалентных донорно-акцепторных связей между растворенным веществом и растворителем, $\Delta_{\text{вз(чп)}} G^{A/S}$ – энергия Гиббса специфических взаимодействий, в рассматриваемых нами случаях отражающая вклад процессов водородного связывания в энергию Гиббса сольватации. Последняя величина определяется отношением общей концентрации растворенного вещества $[A]_{\Sigma}$ к концентрации его не участвующей в водородных связях формы $[A]_{\text{своб}}$:

$$\Delta_{\text{вз(чп)}} G^{A/S} = -RT \ln [A]_{\text{своб}} / [A]_{\Sigma} \quad (2)$$

При этом упомянутый выше выбор стандартного состояния будет влиять на величину $\Delta_{\text{solv(нечп)}} G^{A/S}$, но не на $\Delta_{\text{вз(чп)}} G^{A/S}$.

В [13] мы показали, что в ассоциированных растворителях имеют место сольвофобные эффекты, которые вносят существенный вклад в энергию Гиббса сольватации. Этот вклад положителен и приводит, в частности, к ухудшению растворимости неполярных соединений. Для ассоциированных растворителей уравнение (1) преобразуется

$$\Delta_{\text{solv}} G^{A/S} = \Delta_{\text{solv(нечп)}} G^{A/S} + \Delta_{\text{с.з}} G^{A/S} + \Delta_{\text{вз(чп)}} G^{A/S}, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{с.з}} G^{A/S}$ – вклад сольвофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации.

По всей видимости, в алифатических спиртах сольвофобный эффект значительно влияет на энергию Гиббса, но не на энтальпию сольватации [14]. Хотя в спиртах этот эффект менее выражен, чем гидрофобный эффект в воде, его учет при определении величины $\Delta_{\text{вз(чп)}} G^{A/S}$ по данным об энергии Гиббса сольватации, как будет показано ниже, необходим.

Согласно уравнению (3), чтобы рассчитать энергию Гиббса специфического взаимодействия, помимо знания экспериментального значения $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S}$, необходимо рассчитать величины $\Delta_{\text{solv(нечп)}} G^{A/S}$ и $\Delta_{\text{с.з}} G^{A/S}$. Первая величина может быть рассчитана по предложенному нами ранее [14] уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{solv(нечп)}} G^{A/S} &= \Delta_{\text{solv}} G^{A/S_0} + (\delta g^S - \delta g^{S_0}) V_x^A + \\ &+ (a + b(\delta g^S)^{1/2}) \left[(\Delta_{\text{solv}} G^{A/S_R} - \Delta_{\text{solv}} G^{A/S_0}) - \right. \\ &\quad \left. (\delta g^{S_R} - \delta g^{S_0}) V_x^A \right]; \quad (4) \\ a &= -(\delta g^{S_0})^{1/2} / ((\delta g^{S_R})^{1/2} - (\delta g^{S_0})^{1/2}), \\ b &= 1 / ((\delta g^{S_R})^{1/2} - (\delta g^{S_0})^{1/2}). \end{aligned}$$

Здесь $\Delta_{\text{solv}} G^{A/S_0}$ и $\Delta_{\text{solv}} G^{A/S_R}$ – энергии Гиббса сольватации в стандартных растворителях S_0 и S_R ; δg^S ,

δg^{S_0} и δg^{S_R} – удельные относительные энергии Гиббса образования полости в растворителях S, S_0 и S_R ; V_x^A – характеристический объем растворенной молекулы по Мак-Говану [15]. Значения δg^S вычисляются исходя из значений энергий Гиббса сольватации октана в растворителе S ($\Delta_{\text{solv}}G^{C_8H_{18}/S}$) и гексадекане ($\Delta_{\text{solv}}G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}} = -10$ кДж моль⁻¹):

$$\delta g^S = (\Delta_{\text{solv}}G^{C_8H_{18}/S} - \Delta_{\text{solv}}G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}}) / V_x^{C_8H_{18}}. \quad (5)$$

При расчете величины δg^S для ассоциированных растворителей должен быть учтен ненулевой вклад сольвофобного эффекта октана в $\Delta_{\text{solv}}G^{C_8H_{18}/S}$. Уравнение (5) преобразуется в

$$\delta^* g^S = (\Delta_{\text{solv}}G^{C_8H_{18}/S} - \Delta_{c.э}G^{C_8H_{18}/S} - \Delta_{\text{solv}}G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}}) / V_x^{C_8H_{18}}. \quad (6)$$

Согласно [13], энергия Гиббса сольвофобного эффекта в метаноле для широкого круга неэлектролитов подчиняется линейной зависимости от V_x^A :

$$\Delta_{c.э}G^{A/CH_3OH} = 5.30V_x^A + 0.15. \quad (7)$$

Теперь в нашем распоряжении имеются все необходимые уравнения для вычисления энергии Гиббса специфических взаимодействий различных соединений в метаноле, отражающей вклад процессов ВС в энергию Гиббса сольватации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены литературные данные по энергиям Гиббса сольватации ряда протоноакцепторов в гексадекане [16] (стандартный растворитель S_0 в уравнении (4), $\delta g^{S_0} = 0.0$), бензоле [17, 18] (стандартный растворитель S_R в уравнении (4), $\delta g^{S_R} = 1.66 \times 10^{-2}$ кДж см⁻³) и метаноле [19] ($\delta g^S = 2.58 \times 10^{-2}$ кДж см⁻³). Там же указаны величины характеристических молекулярных объемов V_x [15].

В табл. 2 приведены рассчитанные значения энергий Гиббса неспецифической сольватации (уравнение (4)), сольвофобного эффекта (уравнение (7)), и специфических взаимодействий протоноакцепторов из табл. 1 в метаноле. Отметим, что если бы последняя величина рассчитывалась без учета сольвофобного эффекта в метаноле, то были бы получены, в частности, значения $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{A/S} = 2.8$ кДж моль⁻¹ для ацетона в метаноле или $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{A/S} = 3.4$ кДж моль⁻¹ для ацетонитрила в метаноле. Положительное значение вклада процессов водородного связывания в энергию Гиббса является абсурдным, противоречащим критерию возможности протекания термодинамических процессов. Учет сольвофобного эффекта приводит к

Таблица 1. Энергии Гиббса ($-\Delta_{\text{solv}}G$, кДж моль⁻¹) сольватации при 298 К ряда протоноакцепторов (А) в гексадекане (I), бензоле (II) и метаноле (III) и характеристические объемы их молекул по Мак-Говану (V_x^A , см³ моль⁻¹)

А	$V_x^A \times 10^2$	I	II	III
Ацетон	0.5470	-1.3	1.9	0.6
Бутанон	0.6879	2.1	4.7	3.2
2-Пентанон	0.8288	4.7	7.6	4.5
2-Гексанон	0.9697	7.6	10.2	5.9
2-Гептанон	1.1106	10.5	12.7	9.1
Диэтиламин	0.7720	2.7	2.7	5.4
Триэтиламин	1.0538	6.3	6.6	6.0
Ацетонитрил	0.4042	-1.1	2.2	1.0
Метилацетат	0.6057	-0.1	3.0	0.8
Пропилацетат	0.8875	5.1	7.8	4.2
Бутилацетат	1.0284	8.1	10.2	6.5
Метилпропаноат	0.7466	2.9	5.2	2.2
Метилгексаноат	1.1693	11.1	13.1	8.5
Метилпентаноат	1.0284	8.4	10.4	6.4
1,4-Диоксан	0.6810	5.5	7.5	4.8

отрицательным значениям, которые соответствуют этому критерию.

Для сопоставления в табл. 2 приведены стандартные энергии Гиббса образования ВС в комплексах $CH_3OH \cdots A$ состава 1 : 1 в среде тетрагидрометана. Они имеют более низкие значения, чем $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{A/CH_3OH}$. Это означает, что термодинамика процессов ВС при растворении в метаноле существенно отличается от таковой для эквимольных комплексов в инертной среде. По всей видимости, при образовании водородной связи растворенной молекулы протоноакцептора с жидким метанолом разрываются некоторые связи метанол-метанол. Часть энергии Гиббса образования ВС метанола с растворенным веществом уходит на компенсацию положительной энергии Гиббса этого процесса. Самые сильные протоноакцепторы из рассмотренных нами – амины – имеют величину $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{A/CH_3OH}$, более близкую к энергии Гиббса ВС в эквимольных комплексах. Это может означать, что для аминов при образовании ВС с ассоциатами метанола происходит значительное кооперативное усиление водородной связи. Еще более выраженный кооперативный эффект наблюдается в водных растворах аминов [11].

Степень закомплексованности алифатических кетонов в метанольном растворе, согласно уравнению (2), составляет 40–60%. Этот результат на качественном уровне согласуется с тем фактом, что в ИК-спектрах разбавленных растворов кетонов в

Таблица 2. Энергии Гиббса (кДж моль⁻¹) различных типов межмолекулярных взаимодействий ряда протоноакцепторов А с метанолом при 298 К

А	$-\Delta_{\text{solv(несп)}}G^{A/\text{CH}_3\text{OH}}$	$\Delta_{\text{с.э.}}G^{A/\text{CH}_3\text{OH}}$	$-\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{A/\text{CH}_3\text{OH}}$	$-\Delta_{\text{ВС}}G^{\text{CH}_3\text{OH}\dots\text{A}/\text{CCl}_4}$
Ацетон	1.5	3.0	1.2	7.2
Бутанон	3.2	3.8	1.9	7.0
2-Пентанон	6.6	4.5	1.2	7.1
2-Гексанон	9.4	5.3	0.9	7.1
2-Гептанон	9.1	6.0	2.5	
Диэтиламин	2.7	4.2	7.3	10.4
Триэтиламин	4.7	5.7	5.6	9.9
Ацетонитрил	3.1	2.3	0.5	6.3
Метилацетат	2.0	3.4	0.7	6.5
Пропилацетат	4.2	4.9	1.0	7.1
Бутилацетат	6.5	5.6	1.9	7.0
Метилпропаноат	2.2	4.1	0.9	
Метилгексаноат	8.5	6.3	1.8	
Метилпентаноат	6.4	5.6	1.6	
1,4-Диоксан	7.6	3.8	0.9	6.9

спиртах можно выделить две полосы валентных колебаний карбонильной группы, соответствующие свободным и связанным водородной связью с растворителем карбонилам [20]. Проверить точность полученных значений $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{A/\text{CH}_3\text{OH}}$ сопоставлением с результатами применения экспериментальных и, в частности, спектральных методов, невозможно в силу объективных причин. Главная из них — невозможность варьировать концентрацию участвующих в ВС молекул метанола без нарушения состава его ассоциатов. Этим можно объяснить отсутствие в литературе каких-либо экспериментальных данных о константах комплексообразования между молекулой растворенного вещества и ассоциированными растворителями.

Однако нашу модель можно проверить, основываясь на другом методе выделения вклада неспецифической сольватации в энергию Гиббса сольватации. Например, авторы [21] предложили способ определения энтальпии ВС, суть которого заключается в следующем. Рассматривается зависимость между π^* -константами различных растворителей и разностями энтальпий сольватации в этих растворителях вещества А, способного к образованию ВС с растворителем S, и модельного соединения М, которое имеет близкую к молекуле А структуру, но не образует ВС с растворителем S. Базовая линия строится на основе растворителей, которые не способны к специфическим взаимодействиям ни с А, ни с М, а отклонение от нее в случае растворителя S равно $\Delta_{\text{вз(сп)}}H^{A/S}$. Эта зависимость, по мнению авторов, учитывает различие в

энтальпиях неспецифической сольватации А и М, возникающее вследствие того, что структуры соединений М и А несколько различаются.

Мы воспользовались аналогичной методикой, применив ее к определению энергии Гиббса специфических взаимодействий между растворенным веществом и метанолом. Согласно уравнению (7), энергия Гиббса сольвофобных эффектов в метаноле для молекул с близкими значениями V_x^A также будет приблизительно одинакова. Тогда величина $\Delta_{\text{solv}}G^{A/S} - \Delta_{\text{solv}}G^{M/S}$ не содержит вклада сольвофобного эффекта и соответствует энергии Гиббса специфических взаимодействий А с метанолом. Для примера мы определили $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{A/\text{CH}_3\text{OH}}$ ацетона, метилацетата и триэтиламина (табл. 1). В качестве модельных соединений М были взяты близкие по характеристическому молекулярному объему углеводороды: пропан ($V_x^A = 53.13 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$), бутан ($V_x^A = 67.22 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$) и гептан ($V_x^A = 99.49 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$) соответственно. Данные по энергиям Гиббса сольватации этих соединений в различных растворителях были взяты из работ [17, 18], значения π^* -констант — из работы [22]. Значения $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{A/\text{CH}_3\text{OH}}$, определенные этим методом, составили -2.0 , -2.1 и $-6.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для ацетона, метилацетата и триэтиламина соответственно. Они согласуются со значениями $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{A/\text{CH}_3\text{OH}}$, определенными по уравнению (4) (табл. 1). Это соответствие свидетельствует в пользу корректности предложенной схемы определения

вклада энергии Гиббса ВС растворенного вещества с растворителем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00751-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Joesten M.D., Schaad L.J.* // Hydrogen bonding. N.Y.: Marcel Dekker, 1974.
2. *Drago R.S., O'Bryan N., Vogel G.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 13. P. 3924.
3. *Raevsky O.A., Grigor'ev V.Y., Kireev D.B., Zefirov N.S.* // Quantitative Structure-Activity Relationships 1992. V. 11. № 1. P. 49.
4. *Abraham M.H.* // Chem. Soc. Rev. 1993. V. 22. № 2. P. 73.
5. *Arnett E.M., Joris L., Mitchell E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 8. P. 2365.
6. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. № 9. P. 2529.
7. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Успехи химии 1991. V. 60. №1. P.45.
8. *Sedov I.A., Solomonov B.N.* // Fluid Phase Equilib. 2009. V. 276. № 2. P. 108.
9. *Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Mileshko N.M.* // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. № 1. P. 49.
10. *Hankins D., Moskowitz J.W., Stillinger F.H.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 12. P. 4544.
11. *Solomonov B.N., Sedov I.A., Akhmediyarov A.A.* // J. Phys. Org. Chem. 2009. V. 22. № 1142. P. 1147.
12. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B.* // Ibid. 2006. V. 19. № 4. P. 263.
13. *Седов И.А., Столов М.А., Соломонов Б.Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
14. *Седов И.А., Соломонов Б.Н.* // Там же. 2008. V. 82. № 5. P. 817.
15. *Abraham M.H., McGowan J.C.* // Chromatographia. 1987. V. 23. № 4. P. 243.
16. *Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1994. № 8. P. 1777.
17. *Katritzky A.R., Oliferenko A.A., Oliferenko P.V. et al.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2003. V. 43. № 6. P. 1794.
18. *Li J., Zhu T., Hawkins G.D., Winget P. et al.* // Theor. Chem. Accounts. 1999. V. 103. № 1. P. 9.
19. *Abraham M.H., Whiting G.S., Carr P.W., Ouyang H.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1998. № 6. P. 1385.
20. *Nyquist R.A.* // Vibrational Spectroscopy. 1994. V. 7. № 1. P. 1.
21. *Stephenson W.K., Fuchs R.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2535.
22. *Kamlet M.J., Abboud J.L., Taft R.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 18. P. 6027.