

УДК 544.313.2:544.353.2

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИББСА СОЛЬВАТАЦИИ 2,2'-ДИПИРИДИЛА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2019 г. И. А. Кузьмина^а, М. А. Волкова^{а,*}, К. И. Кузьмина^а, Н. В. Белова^а, В. А. Шарнин^а

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

* e-mail: oxt703@isuct.ru

Поступила в редакцию 20.08.2018 г.

После доработки 04.10.2018 г.

Принята к публикации 11.11.2018 г.

Методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации 2,2'-дипиридила (2,2'-Dipy) в метаноле (MeOH), ацетонитриле (AN), диметилсульфоксиде (DMSO) и N,N-диметилформамиде (DMF). Проведена оценка вкладов от универсальных и специфических типов взаимодействий между молекулами 2,2'-Dipy и молекулами растворителей в изменение энергий Гиббса сольватации амина при замене MeOH на AN, DMSO и DMF.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, энергии Гиббса, сольватация, 2,2'-дипиридил, неводные растворители

DOI: 10.1134/S0044453719060165

Реакции, протекающие в жидкой фазе, сопровождаются сольватационными процессами как реагентов, так и продуктов [1]. В свою очередь, изменения в сольватном состоянии молекул зависят от изменений в сольватном состоянии их отдельных атомов, функциональных групп и реакционных центров. Одна из важных задач современной экспериментальной химии – определение ключевых термодинамических характеристик сольватации (ΔG , ΔH , $T\Delta S$) заряженных частиц и нейтральных молекул в растворителях различной природы.

В связи с этим в настоящей работе методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации ($\Delta_{\text{soln}}G_{\text{расч}}^0$) полигетероциклического амина 2,2'-дипиридила (2,2'-Dipy) в метаноле (MeOH), ацетонитриле (AN), диметилсульфоксиде (DMSO) и N,N-диметилформамиде (DMF). Проведена оценка вкладов от универсальных и специфических типов взаимодействий между молекулами 2,2'-Dipy и молекулами растворителей в изменение энергий Гиббса сольватации амина при замене MeOH на AN, DMSO и DMF.

Выбор 2,2'-Dipy в качестве объекта исследования обусловлен его широким практическим применением как лиганда, способного образовывать прочные комплексы с ионами металлов [2]. Производные 2,2'-Dipy применяются для синтеза полифункциональных макроциклических соединений на основе краун-эфиров и супрамолекуляр-

ных систем, которые могут использоваться как хемосенсоры, молекулярные переключатели, управляемые молекулярные устройства и машины [3].

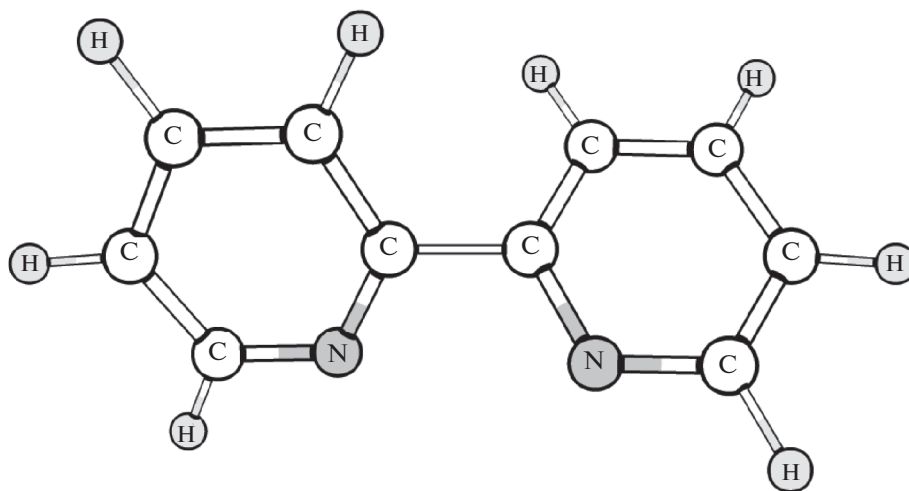
МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 [4] с использованием метода функционала плотности DFT с функционалом B3LYP [5–7]. Во всех расчетах использовался базис 6-31G [8, 9], дополненный поляризационными функциями [10]. После процедуры оптимизации геометрического строения молекулы 2,2'-Dipy в свободном и сольватированном состояниях выполнялся расчет частот колебаний. Отсутствие мнимых частот свидетельствует о том, что полученная структура относится к минимуму на поверхности потенциальной энергии. Энергии Гиббса сольватации молекул рассчитывались в рамках самосогласованной модели реактивного поля растворителя (SCRFF). В настоящей работе была использована модель поляризованного континуума (PCM – Polarized Continuum Model [11]), в которой форма диэлектрической полости, образуемой молекулами растворителя, определяется пересечением нескольких сфер с радиусами, соответствующими эффективным радиусам атомов.

Рассчитанные значения $\Delta_{\text{solv}}G^0(2,2'\text{-Dipy})$ приведены в табл. 1. Визуализация полученной структуры выполнена с помощью программы Chem-Craft [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2,2'-Dipy – слабоосновный ароматический амин. Структура молекулы 2,2'-Dipy представлена ниже:



Выделим следующие вклады в сольватацию 2,2'-Dipy: вклад от сольватации атомов азота амино-групп и вклад от сольватации углеводородных радикалов (бензольных колец), причем сольватация реакционных центров молекулами растворителя должна осуществляться преимущественно по донорно-акцепторному механизму, а сольватация углеводородных радикалов, в основном, за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Чтобы оценить вклад от универсальных и специфических типов взаимодействий между молекулами 2,2'-Dipy и молекулами растворителей в изменение энергий Гиббса сольватации амина при замене MeOH на AN, DMSO и DMF, были сопоставлены значения $\Delta_{\text{tr}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{эксп}}$ с $\Delta_{\text{tr}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{расч}}$ (табл. 1). Величины $\Delta_{\text{tr}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{эксп}}$

$\Delta_{\text{tr}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{эксп}}$ получены в работах [13, 14] методом межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами. Они учитывают как универсальные, так и специфические типы взаимодействий растворитель – растворенное вещество. Значения $\Delta_{\text{tr}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{расч}}$ рассчитаны по формуле (1) с привлечением значений $\Delta_{\text{solv}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{расч}}$ (табл. 1), полученных из квантово-химических расчетов с использованием модели самосогласованного реактивного поля [11], которая учитывает только универсальную составляющую сольватации молекулы.

$$\Delta_{\text{tr}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{расч}} = \Delta_{\text{solv}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{расч};S_2} - \Delta_{\text{solv}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{расч};S_1} \quad (1)$$

где S_1 – MeOH; S_2 – DMF, DMSO, AN.

Замена MeOH на DMF приводит к ослаблению взаимодействия молекул 2,2'-Dipy с молекулами растворителя, что в основном обусловлено десольватацией реакционных центров 2,2'-Dipy за счет повышения основности растворителя (табл. 2). Замена MeOH на AN и DMSO приводит к усилению взаимодействий между молекулами 2,2'-Dipy и молекулами апротонных растворителей, причем в случае переноса амина в AN это происходит в основном за счет универсальных типов взаимодействий, что может быть обусловлено более высоким значением дипольного момента (μ) AN по сравнению с MeOH (табл. 2).

В случае замены MeOH на DMSO незначительное усиление взаимодействий растворитель – растворенное вещество обусловлено действием двух вкладов противоположной направленности:

Таблица 1. Энергии Гиббса сольватации и переноса 2,2'-Dipy, кДж/моль

Растворитель	$\Delta_{\text{solv}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{расч}}$	$\Delta_{\text{tr}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{эксп}}^a$	$\Delta_{\text{tr}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{расч}}^b$
MeOH (S_1)	-46.1	0	0
AN	-52.3	-6.5 ^b	-6.2
DMSO	-41.2	-3.4 ± 0.4 [13]	4.9
DMF	-46.9	10.6 ± 0.6 [14]	-0.8

^a определены методом межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами;

^b рассчитаны по уравнению (1);

^c рассчитаны по уравнению: $\Delta_{\text{tr}}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{эксп}} = RT \ln(K_2/K_1)$, где K_1 и K_2 – коэффициенты распределения 2,2'-Dipy в MeOH и AN соответственно [13].

Таблица 2. Физико-химические характеристики индивидуальных растворителей

Растворитель	ϵ [15]	μ , D [15]	Донорное число, кДж/моль [16]	Акцепторное число, кДж/моль [16]
MeOH	32.6	1.7	19.0	41.3
AN	37.5	3.2	14.1	18.9
DMSO	46.6	3.96	29.8	19.3
DMF	36.7	3.8	26.6	16.0

вклада от усиления сольватации атомов азота и вклада от десольватации углеводородных радикалов, причем вклад от усиления сольватации реакционных центров преобладает. Однако более высокая основность DMSO по сравнению с MeOH (табл. 2) должна приводить к десольватации реакционных центров 2,2'-Dipy, а более высокое значение μ DMSO (табл. 2) – к усилению сольватации бензольных колец. Аномальное соотношение сольватационных вкладов функциональных групп 2,2'-Dipy в $\Delta_{tr}G^0(2,2'\text{-Dipy})_{\text{эксп}}$ при замене MeOH на высокополярный DMSO (табл. 2), возможно, обусловлено значительными структурными изменениями в системе растворитель – растворенное вещество, которые определяются энтропийной составляющей энергии Гиббса переноса амина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1986. 102 с.
2. Медведева Е.Н., Рыбальченко Н.А., Бабкин В.А., Фарков П.М. // Химия раст. сырья. 2000. № 2. С. 17.
3. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 1–2. С. 42.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
5. Becke A.D. // J. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 1988. V. 38. N 6. P. 3098.
6. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabrowski C.F. et al. // J. Chem. Phys. 1994. V. 98. N 45. P. 11623.
7. Hertwig R.H., Koch W. // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. N 5. P. 345.
8. Hehre W.J., Ditchfield K., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 5. P. 2257.
9. Dill J.D., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N 7. P. 2921.
10. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theoret. Chim. Acta. 1973. V. 28. N 3. P. 213.
11. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. N 40. P. 16098.
12. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
13. Семенов И.М., Репкин Г.И., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 12. С. 1900.
14. Мошорин Г.В., Репкин Г.И., Шарнин В.А. // Там же. 2010. Т. 84. № 4. С. 618.
15. Smallwood I.M. Handbook of organic solvent properties. Elsevier Ltd. 2012. 306 p.
16. Фалков Ю.А. Не только в воде. Л.: Химия, 1989. 88 с.