

УДК 541.8

ВОДОРОДНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПИРРОЛИДОН

© 2022 г. Д. М. Макаров^{a,*}, А. А. Дышин^a, М. А. Крестьянинов^a, Д. В. Ивлев^a, А. М. Колкер^a

^a Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045, Иваново, Россия

*e-mail: dmm@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Комплексом физико-химических методов исследованы структурные свойства смеси вода–2-пирролидон. Спектральными и численными методами определены параметры водородосвязанных структур, проведены расчеты структурных и энергетических характеристик, описывающих топологию водородных связей в условиях изменения состава смеси. Определена наиболее вероятная структура образующихся водородосвязанных комплексов.

Ключевые слова: смесь вода–2-пирролидон, Н-связь, объемные свойства, ИК-спектроскопия, квантово-химические расчеты, молекулярно-динамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453722040227

2-Пирролидон – пятичленный циклический амид класса лактамов, который обладает высоким дипольным моментом (3.8 D [1]), является высококипящим и инертным, обладает высокой термической и химической стабильностью, поэтому его широко используют в качестве растворителя и реакционной среды [2].

Пирролидон в чистом виде способен к сильной самоассоциации посредством Н-связи ($>C=O \cdots H-N-$) [3–5], но существуют различные мнения о характере данного процесса. Расчеты с помощью теории функционала плотности и ИК-спектроскопии [6] показали присутствие только димеров пирролидона. В серии работ [3, 5] авторы пришли к выводу, что циклический димер является более стабильным ассоциативным комплексом, как в газовой фазе, так и в инертных растворителях. С другой стороны, ИК-исследования [7–9] обнаружили присутствие в жидком 2-пирролидоне циклических димеров, тримеров и олигомеров. В работе [10] было показано, что способность пирролидина к сильной самоассоциации сохраняется и в водном растворе даже при низких концентрациях лактама.

Молекула 2-пирролидона способна образовывать с водой различные водородосвязанные комплексы, выступая, и в качестве акцептора, и донора протонов, через группы $>C=O$ и $-N-H$ соответственно. Была изучена рентгеноструктурная кристаллическая структура аддукта вода–пирролидон 1 : 1, и было показано, что карбонильный атом кислорода 2-пирролидона образует Н-связи с протонами молекул воды, а протон

NH взаимодействует с атомом кислорода молекулы воды [11]. Согласно результатам моделирования методом молекулярной динамики [12] в водном растворе преимущественно образуются комплексы вода: 2-пирролидон состава 1 : 2 и 1 : 1. Энергия связи таких комплексов уменьшается в богатых водой смесях [6]. Для 2-пирролидона характерна сильная упорядоченность воды не только вокруг его гидрофильной части, но также наблюдается структурирующий эффект в гидратной оболочке вокруг цикла [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования. Обезвоживание 2-пирролидона (Sigma-Aldrich, массовая доля ≥ 0.99) проводили в две стадии по методике описанной нами ранее [13, 14]. После трехкратного фракционного плавления (кристаллизации) исходного 2-пирролидона проводилась вакуумная перегонка пирролидона над свежепрокаленным оксидом кальция (28 ч при 1000°C). После окончания отгонки и до его использования, 2-пирролидон хранили в колбе при пониженном давлении. Содержание влаги в обезвоженном растворителе определяли с помощью титрования по методу Фишера. Содержание воды в пирролидоне составило 0.002 мас. %. Бидистиллированная и дегазированная вода с электропроводностью $< 2 \times 10^{-6}$ См см^{-1} использовалась для приготовления смесей. Они были приготовлены гравиметрическим путем с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г.

Объемные свойства. Плотности были измерены с помощью плотномера Anton Paar DMA-4500. Полученные результаты были представлены нами ранее [15]. Из данных по плотности были рассчитаны избыточные мольные объемы и избыточные мольные изотермические сжимаемости изучаемой смеси.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировались при атмосферном давлении и температуре 25°C на фурье-спектрометре Bruker Vertex 80v с приставкой МНПВО (PIKE Technologies, материал призмы – селенид цинка). Для всех проведенных экспериментов спектральное разрешение составляло 1 см⁻¹, число сканирований – 64, спектральный диапазон 750–7500 см⁻¹. Концентрация 2-пирролидона составляла: 0, 0.0192, 0.0718, 0.1305, 0.1999, 0.2499, 0.3204, 0.4007, 0.4851, 0.5500, 0.6339, 0.6999, 0.8062, 0.9005, 0.9766 и 1 мол. доли.

Квантово-химические расчеты. Квантово-химические расчеты проведены в пакете Gaussian 09 [16], в базисе Aug-CC-pVTZ [17] с применением теории функционала плотности с функционалом APFD [18], включающем дисперсионную поправку. Геометрические параметры водородных связей, энергии связи и частоты колебаний были рассчитаны, проведен анализ связей методами NBO (Natural Bond Orbital) и QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules). Анализ проведен для классических водородных связи и C–H...O.

Молекулярно-динамическое моделирование. В работе проведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование смеси вода–2-пирролидон при температуре 298.15 и 338.15 К. Для создания начальной МД-ячейки была применена процедура Packmol [18]. Ячейка для МД-моделирования содержала 1000 молекул смеси. Межмолекулярный потенциал взаимодействия включает в себя эффективный потенциал Леннарда-Джонса и кулоновское взаимодействие между всеми точечными зарядами. Значения перекрестных параметров рассчитываются по комбинационному правилу Лорентца–Бертло [19]. При моделировании использовались периодические граничные условия и сферическое обрезание области действия потенциалов взаимодействия на расстоянии, равном половине длины элементарной ячейки [19]. МД-моделирование выполнялось в программном пакете Gromacs 4.6.7 [20]. Сначала было проведено два предварительных МД-моделирования: в *NVT*-ансамбле продолжительностью 100 пс (с шагом $\Delta t = 0.001$ фс), затем в *NPT*-ансамбле продолжительностью 500 пс (с шагом $\Delta t = 0.002$ фс). Основное моделирование в *NPT*-ансамбле длительностью 4 нс проводилось с использованием термостата Паринелло–Рахмана.

Для воды использовался потенциал SPC/E [21]. Для 2-пирролидона был использован потен-

циал АТВ (The Automated force field Topology Builder) [22]. Плотность смеси была взята из [23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объемные свойства. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости расчетных величин избыточного мольного объема (V_m^E) и избыточной мольной изотермической сжимаемости (K_T^E) смеси вода–пирролидон при температурах 308.15 и 323.15 К.

Величины V_m^E и K_T^E смеси вода–2-пирролидон являются отрицательными, что свидетельствует о сжатии объема при смешивании. Принятие более компактной структурной упаковки смеси возникает из-за изменений свободного объема и это может быть связано в первую очередь с наличием водородных связей между водой и пирролидоном. Также немаловажную роль играет эффект суммирования (или геометрия молекул), когда более маленькие молекулы воды заполняют пространство между более крупными молекулами лактама. Концентрационные зависимости избыточных характеристик имеют максимальное сокращение в области 0.4 мол. доли 2-пирролидона и их значения уменьшаются по абсолютной величине с ростом температуры, таким образом изученная система приближается к идеальной смеси.

Квантово-химические расчеты. Методом квантово-химических расчетов были определены наиболее вероятные комплексы, которые представлены на рис. 2 и в табл. 1.

Наиболее устойчив циклический димер 2-пирролидона (рис. 2а), за счет образования двух одинаковых водородных связей и взаимной поляризации ОСНН-фрагментов. Результаты подтверждены данными NBO и QTAIM и частотами колебаний. Подобные результаты были получены для других амидов [24].

Возможно образование двух комплексов 2-пирролидон–вода состава 1 : 1, где молекула воды может располагаться по разные стороны от связи C=O пирролидона. Если молекула воды располагается со стороны NH-группы (рис. 2б), образуется дополнительная Н-связь, однако при этом Н-связь молекулы воды с C=O-группой деформируется, и ее энергия уменьшается. Результаты подтверждены данными NBO и QTAIM и частотами колебаний.

Также возможно образование двух комплексов 2-пирролидон–вода состава 1 : 2, где молекулы воды могут располагаться по одну (рис. 2б) и по разные стороны от связи C=O 2-пирролидона. Если молекулы воды располагается по разные стороны C=O-группы, также образуется дополнительная Н-связь с NH-группой, что приводит к ранее описанной деформации Н-связи молекулы

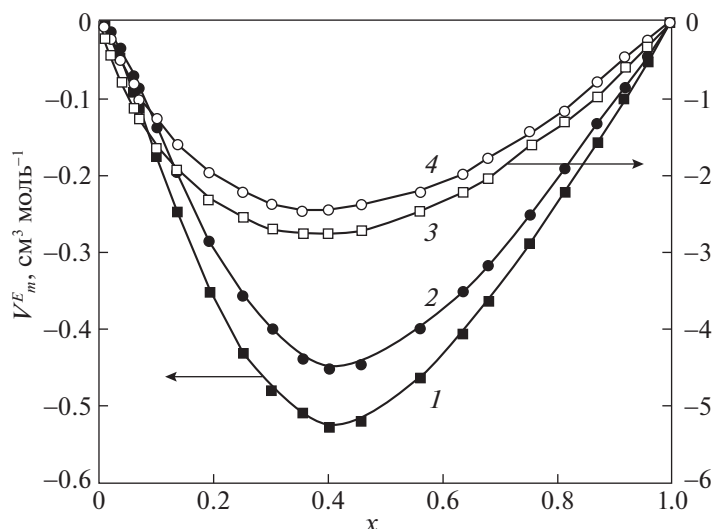


Рис. 1. Концентрационные зависимости (1–4) избыточного мольного объема (закрашенные символы) и избыточной мольной изотермической сжимаемости (незакрашенные символы) смеси вода–2-пирролидон при различных температурах: 1, 3 – 308.15 К и 2, 4 – 323.15 К.

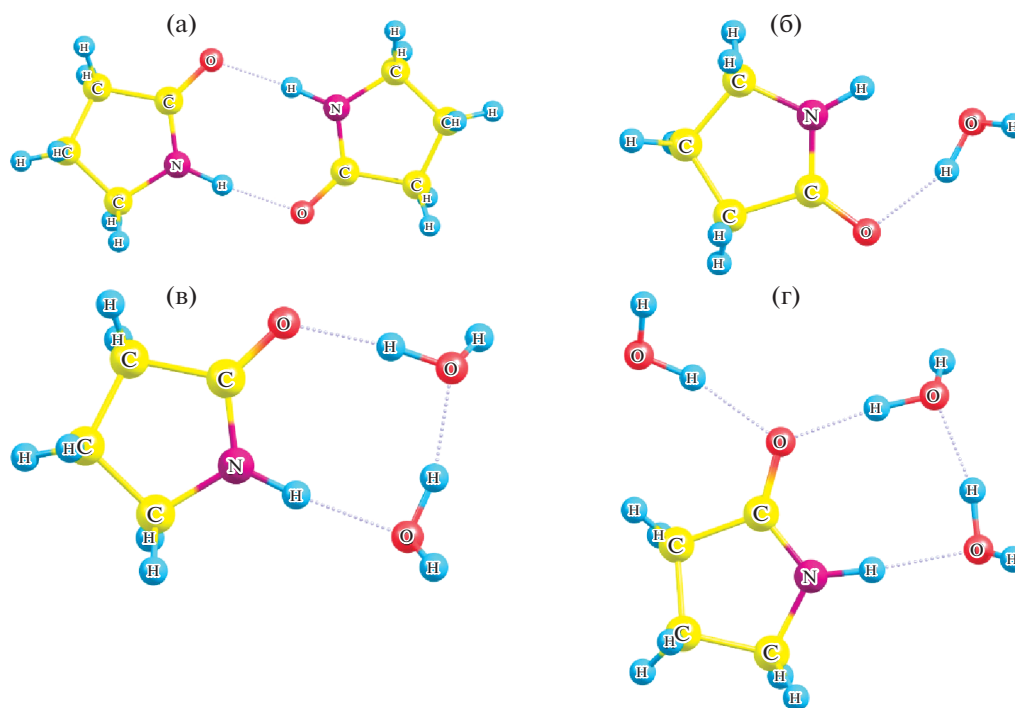


Рис. 2. Структуры наиболее стабильных комплексов 2-пирролидон-2-пирролидон (а), 2-пирролидон вода 1 : 1 (б), 1 : 2 (в) и 1 : 3 (г).

воды с C=O. Но при этом связи близки по силе. Если молекулы воды располагаются по одну сторону C=O-группы, они образуют Н-связь друг с другом, при этом Н-связи менее деформированы. Образование связи вода–вода приводит к значительному усилению Н-связей 2-пирролидон–вода, эти связи становятся значительно сильнее связей 2-пирролидон–2-пирролидон.

Существует один комплекс 2-пирролидона с тремя молекулами воды, где задействованы все центры молекулы 2-пирролидона способные к образованию водородных связей. Одиночная молекула воды образует более слабую связь с группой C=O по сравнению с молекулой с дополнительной Н-связью. Энергия этой последней связи ниже, чем в комплексе 1 : 2, так как обе электрон-

Таблица 1. Параметры водородных связей наиболее стабильных комплексов 2-пирролидон–2-пирролидон и 2-пирролидон–вода 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3

Связь		$R(Y...X)$, А	$R(Y...H)$, А	$(Y...H-X)$, град	$E_{int}(BSSE)$, кДж/моль	E^2 , кДж	q , е	$v(\Delta v)$, см ⁻¹	ρ	V , а.у.
2-пирро- лидон (рис. 2а)	O...H–N	2.791	1.763	174.61	–80.79	89.75	0.044	3230 (421)	0.0415	–0.0384
	O...H–N	2.791	1.763	174.61	(1.18)	89.75	0.044		0.0415	–0.0384
1 : 1 рис. 2б	O...H–O	2.717	1.795	155.28	–48.58	61.38	0.032	3466 (485) 3531 (119)	0.0385	–0.0350
	Ow...H–N	2.848	2.051	133.73	(0.52)	20.75	0.009		0.0207	–0.0151
1 : 2 рис. 2в	O...H–O	2.659	1.674	173.38	–105.14	104.68	0.051		0.0496	–0.0501
	Ow...H–N	2.666	1.703	164.33	(1.30)	89.70	0.037		0.0467	–0.0314
	Ow...H–O	2.845	1.824	173.87		69.20	0.029		0.0355	–0.0463
1 : 3 рис. 2г	O...H–O	2.772	1.813	166.66	–140.88	46.48	0.021		0.0354	–0.0322
	O...H–O	2.678	1.697	173.07	(1.83)	87.15	0.040		0.04664	–0.0464
	Ow...H–O	2.671	1.711	163.67		86.65	0.036		0.0458	–0.0452
	Ow...H–N	2.831	1.809	173.87		73.14	0.031		0.0367	–0.0329
	Ow...H–C	3.230	2.604	115.75		1.46	0.001		0.0074	–0.0043

ные пары кислорода группы C=O участвуют в образовании связи. Взаимодействие O...H–C, как и в других случаях, намного слабее.

ИК-спектроскопия. Экспериментально полученные в работе ИК-спектры были обработаны с помощью программного пакета нелинейной аппроксимации Fityk ver.1.3.1 по методике описанной ранее [25, 26]. При обработке исходных спектроскопических данных каждая спектральная кривая была скорректирована на базовую линию. В каждом отдельно взятом спектре вклады, отвечающие за колебания различной природы, были аппроксимированы набором гауссовых профилей, которые в суперпозиции дали хорошую воспроизводимость экспериментальных спектральных кривых. В дальнейшем, основываясь на изменениях интегральной интенсивности и дисперсии вкладов, был проведен анализ изменения топологии водородно-связанных кластеров в растворе. При разложении исходных спектральных кривых на составляющие вклады ошибка определения частоты вклада составляет 0.5 см⁻¹, а интегральной интенсивности – не более 5%.

Для построения модели и облегчения интерпретации полученных спектральных данных были использованы результаты расчетов ИК-спектров методами квантовой химии.

Для анализа была использована полоса в диапазоне 2650–3800 см⁻¹ (рис. 3), в которой интересующие нас вклады перекрывают друг друга, образуя широкую полосу. На основании анализа данных, полученных при разложении экспериментальных спектральных кривых, можно наблюдать постепенное уменьшение интегральных интенсивностей спектральных вкладов, отвечающих за колебания водородно-связанных 2-пирро-

лидона с водой и молекул воды между собой; и увеличение интегральной интенсивности вкладов, описывающих взаимодействия между молекулами 2-пирролидона. Увеличение полуширины спектральной линии (рис. 4), относящейся к водородным связям между молекулами 2-пирролидона свидетельствует об увеличении числа связей N–H...O с ростом концентрации 2-пирролидона, что также подтверждается увеличением интегральной интенсивности соответствующей спектральной полосы (рис. 5). Циклические димеры 2-пирролидона существуют даже в смесях с большим содержанием воды. Число водородных связей между молекулами воды и молекулами воды и 2-пирролидона уменьшается при повышении мольной доли 2-пирролидона в растворе.

МД-моделирование. В результате проведенного МД-моделирования нами были рассчитаны межатомные функции радиального распределения (ФРР). Анализ функций радиального распределения между атомом кислорода пирролидона и атомом водорода второй молекулы пирролидона показал, что самоассоциация 2-пирролидона в циклические димеры сохраняется даже при больших содержаниях воды в смеси. Взаимодействие 2-пирролидона с водой через амидный кислород было проанализировано с помощью ФРР. Корреляционные функции, полученные для O_в–N(N)_{пир} и H_в–O_{пир} указывают на образование водородно-связанных комплексов между молекулами воды и 2-пирролидоном. Этот результат хорошо согласуется с квантово-химическими расчетами.

Для анализа межмолекулярных связей был использован следующий геометрический критерий: $r_{O...O} \leq 3.5 \text{ \AA}$; и $\angle H-O-O \leq 30^\circ$. На рис. 6 пред-

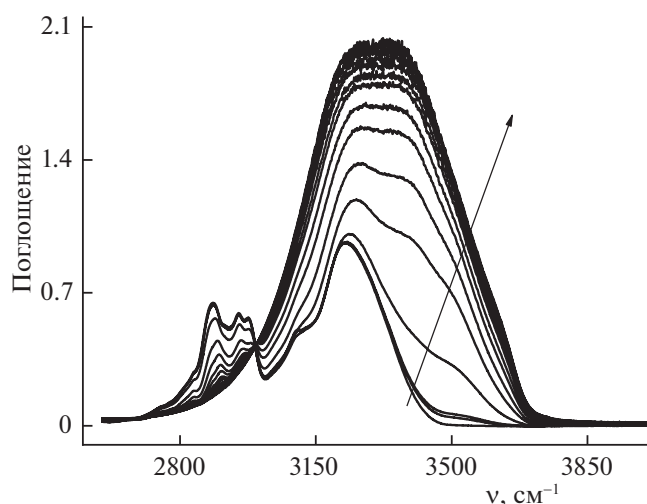


Рис. 3. Анализируемая спектральная полоса. Стрелкой показано увеличение концентрации воды в смеси с 2-пирролидоном.

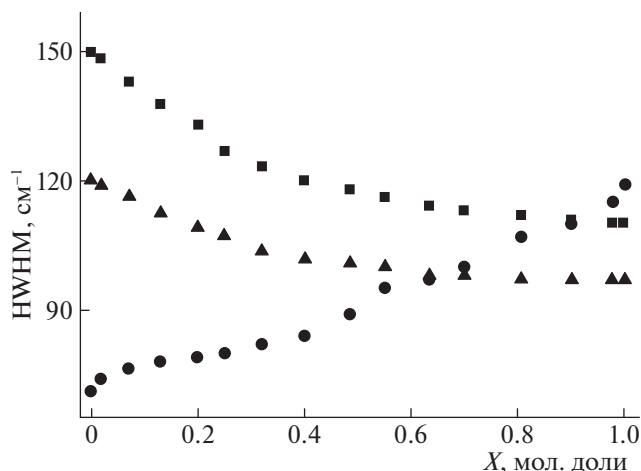


Рис. 4. Полуширина вкладов анализируемой спектральной полосы для смеси вода–2-пирролидон от концентрации 2-пирролидона: квадрат – вода–вода, круг – пирролидон–пирролидон, треугольник – вода–пирролидон.

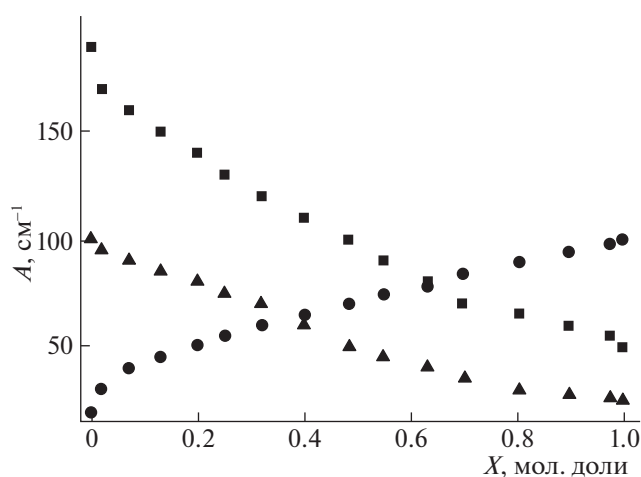


Рис. 5. Интегральная интенсивность вкладов анализируемой спектральной полосы для смеси вода–2-пирролидон от концентрации 2-пирролидона: квадрат – вода–вода, круг – пирролидон–пирролидон, треугольник – вода–пирролидон.

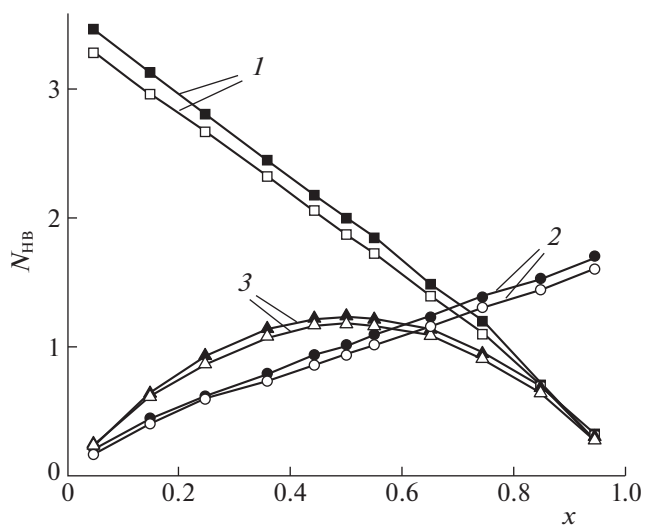


Рис. 6. Среднее количество водородных связей в смеси вода–2-пирролидон; 1 – вода–вода, 2 – пирролидон–пирролидон, 3 – вода–пирролидон. Закрашенные символы $T = 298.15$ К, незакрашенные символы $T = 338.15$ К.

ставлены зависимости среднего количества Н-связей на молекулу от мольной доли 2-пирролидона при температурах 298.15 и 338.15 К.

Расчет водородно-связанных кластеров в смеси показал, что среднее количество водородных связей между водой и 2-пирролидоном проходит через максимум около 0.5 мол. доли 2-пирролидона. Увеличение концентрации 2-пирролидона приводит к уменьшению среднего количества водородных связей в смеси, происходит постепенное разрушение трехмерной сетки водородных связей воды и образованию более неупорядочен-

ных Н-связей. Рост температуры приводит к уменьшению всех видов межмолекулярного Н-связывания.

В данной работе представлен комплексный анализ концентрационных зависимостей объемных и структурных свойств смеси вода–2-пирролидон с целью возможной интерпретации межмолекулярных взаимодействий и формирования комплексов на основе водородных связей. Наблюдаемые экстремумы на концентрационных зависимостях термодинамических свойств в области 0.4 мол. доли, как показано с помощью

структурных методов свидетельствуют о наиболее вероятном преобладании в смеси межмолекулярных комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2. Очевидно, что межмолекулярные Н-связи делают систему более жесткой по сравнению с соответствующей идеальной смесью, что отражено в отрицательных величинах избыточной мольной изотермической сжимаемости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harreus A.L., Backes R., Eichler J.-O. et al. 2-Pyrrolidone, in: Ullmann's Encycl. Ind. Chem., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011.
https://doi.org/10.1002/14356007.a22_457.pub2.
2. Hradetzky G., Hammerl I., Bittrich H.J. et al. Selective Solvents. Physical Sciences Data 31, Elsevier, Amsterdam, 1989.
3. Yekeler H. // J. Comput. Aided. Mol. Des. 2001. V. 15. P. 287.
<https://doi.org/10.1023/A:1011190322569>
4. Shchavlev A.E., Pankratov A.N., Borodulin V.B. et al. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 10982
<https://doi.org/10.1021/jp053753m>
5. Pandey P., Samanta A.K., Bandyopadhyay B. et al. // Vib. Spectrosc. 2011. V. 55. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.09.013>
6. Dávila M.J., Alcalde R., Aparicio S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 1036.
<https://doi.org/10.1021/ie800911n>
7. Tang H., Sun S., Wu P. // Appl. Spectrosc. 2009. V. 63. P. 1174.
<https://doi.org/10.1366/000370209789553147>
8. Maiti K.S., Samsonyuk A., Scheurer C. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 16294.
<https://doi.org/10.1039/c2cp43114a>
9. Maiti K.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 24998.
<https://doi.org/10.1039/c5cp04272k>
10. Alcalde R., Aparicio S., García B. et al. Solute-solvent interactions in lactams-water ternary solvents, New J. Chem. 2005. V. 29. P. 817.
<https://doi.org/10.1039/b417601d>
11. Pirila P., Mutikainen I., Pursiainen J. // Sect. B: J. Chem. Sci. 1999. V. 54. P. 1598.
12. Aparicio-Martínez S., Balbuena P.B. // Mol. Simul. 2007. V. 33 P. 925.
<https://doi.org/10.1080/08927020701474422>
13. Дышин А.А., Кузьмиков М.С., Алешионкова А.А. и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. № 1. С. 3.
<https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.1.001>
14. Dyshin A.A., Kiselev M.G. // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 6. P. 2536.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00046>
15. Makarov D.M., Egorov G.I., Kolker A.M. // J. Mol. Liq. 2021. V. 335. P. 116113.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116113>
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
17. Dunning T.H.Jr. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007.
18. Austin A., Petersson G.A., Frisch M.J. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2012. V. 8. P. 4989.
19. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press. Oxford. 1987. 244 p.
20. Martinez L., Andrade R., Birgin E.G. et al. // J. Comput. Chem. 2009. V. 30. № 13. P. 2157.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21224>.
21. Abraham M., Apol E., Apostolov R. et al. Gromacs user manual Version 4.6.7—392 p.
22. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 24. P. 6269.
23. Malde A.K., Zuo L., Breeze M. et al. // J. Chem. Theory and Comp. 2011. V. 7. № 12. P. 4026.
<https://doi.org/10.1021/ct200196m>
24. George J., Sastry N.V. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. P. 235.
<https://doi.org/10.1021/jc0340809>
25. Krestyaninov M.A., Odintsova E.G., Kolker A.M. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 264. P. 343.
26. Dyshin A.A., Oparin R.D., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. № 8. P. 868.
<https://doi.org/10.1134/S1990793112080106>
27. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 12. P. 2434.
<https://doi.org/10.1134/S0036024416120086>