ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1084–1086

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.313.2:544.353.2

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИББСА СОЛЬВАТАЦИИ ПИРИДИНА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2023 г. И. А. Кузьмина[a], М. А. Кованова[a,]*, С. О. Перова[a]

[a] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

**E-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com*

Поступила в редакцию 16.01.2023 г.
После доработки 01.03.2023 г.
Принята к публикации 06.03.2023 г.

Методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации пиридина (Py) в метаноле, ацетонитриле и *N,N*-диметилформамиде. Проведена оценка вкладов от универсального и специфического типов взаимодействия между молекулами Py и молекулами растворителей в изменение энергий Гиббса сольватации ароматического гетероцикла при замене спирта на апротонные растворители.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, энергия Гиббса, сольватация, пиридин, неводные растворители

DOI: 10.31857/S0044453723080125, **EDN:** QVEWGX

Растворитель является не только средой, но и непосредственным участником химической реакции, протекающей в жидкой фазе [1]. Непосредственной мерой энергии сольватации частицы (молекулы или иона) является стандартная молярная энергия Гиббса сольватации ($\Delta_{solv}G^0$), характеризующая перенос этой частицы из газовой фазы в раствор. Для оценки изменения сольватного состояния частицы (X) при ее переносе из одного растворителя (S_1) в другой (S_2) применяют стандартную молярную энергию Гиббса переноса частицы ($\Delta_{tr}G^0(X)_{S1\to S2}$) [1].

В настоящей работе методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации ($\Delta_{solv}G^0_{расч}$) ароматического гетероцикла пиридина (Py) в метаноле (MeOH), ацетонитриле (AN) и *N,N*-диметилформамиде (DMF). Проведена оценка вкладов от универсального и специфического типов взаимодействия между компонентами раствора в изменение энергий Гиббса сольватации Py при замене MeOH на AN и DMF.

Азотсодержащие гетероароматические соединения можно отнести к признанным фармакофорам [2, 3]. Выбор Py в качестве объекта исследования обусловлен его широким научным применением как лиганда, способного образовывать прочные комплексы с ионами металлов [1, 4–7], а также как растворителя для проведения химических реакций [8]. Данная работа является продолжением цикла проводимых научных исследований, посвященных изучению влияния физико-химических свойств растворителя на сольватацию *N*-донорных лигандов [1].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 [9] в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в варианте B3LYP [10–12]. Применение метода DFT позволяет корректно учесть энергию электронной корреляции: в данной работе использовались корелляционно-согласованные трехэкспонентные базисные наборы cc-pVTZ [13]. Визуализация равновесных оптимизированных структур молекулы Py выполнена с помощью программы ChemCraft [14].

Энергии Гиббса сольватации молекулы Py рассчитывались в рамках самосогласованной модели реактивного поля растворителя (SCRF). В настоящей работе была использована модель поляризованного континуума (PCM – Polarized Continuum Model [15]), в которой форма диэлектрической полости, образуемой молекулами растворителя, определяется пересечением нескольких сфер с радиусами, соответствующими эффективным радиусам атомов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

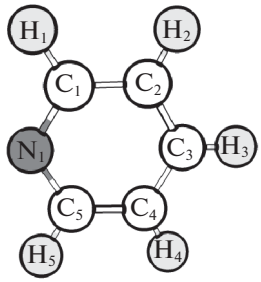
Расчеты конфигураций молекулы Py в свободном состоянии и в среде растворителей MeOH,

Таблица 1. Абсолютные свободные энергии Гиббса пиридина (в ед. Хартри, ккал/моль и кДж/моль) в газовой фазе и среде индивидуальных растворителей

Растворитель (S)	$-G^0$, Хартри	$-G^0$, ккал/моль	$-G^0$, кДж/моль
MeOH	248.320269	155823.3278	651964.804
AN	248.321659	155824.2001	651968.453
DMF	248.320799	155823.6607	651966.196
Газовая фаза	248.311963	155818.1157	651942.996

Примечание. Для перевода из единиц Хартри в ккал/моль число (в единицах Хартри) умножали на 627.5095; для перевода из ккал/моль в кДж/моль число (в ккал/моль) умножали на 4.184.

AN и DMF показали, что во всех случаях наиболее устойчивой является конфигурация C_{2v}. Структура молекулы Py представлена ниже:



Можно выделить два вклада в сольватацию Py: сольватацию гетероатома азота и сольватацию CH-групп ароматического кольца, причем сольватация реакционного центра молекулами растворителя должна осуществляться, преимущественно, по донорно-акцепторному механизму (специфический тип взаимодействия), а сольватация углеводородного радикала – за счет сил Ван-дер-Ваальса (универсальный тип взаимодействия).

Чтобы оценить вклады от универсального и специфического типов взаимодействия между компонентами раствора в изменение энергии Гиббса сольватации Py при замене MeOH на AN и DMF, проведено сопоставление значений $\Delta_{tr}G^0(\text{Py})_{\text{эксп}}$ и $\Delta_{tr}G^0(\text{Py})_{\text{расч}}$ (табл. 1, 2). Величины $\Delta_{tr}G^0(\text{Py})_{\text{эксп}}$ были получены в работах [16, 17] методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами. Они учитывают как универсальные, так и специфические типы взаимодействия “растворенное вещество–растворитель”. Значения $\Delta_{tr}G^0(\text{Py})_{\text{расч;унив}}$ рассчитаны по формуле (1) с привлечением значений $\Delta_{solv}G^0(\text{Py})_{\text{расч}}$ (табл. 1), полученных из квантовохимических расчетов с использованием модели самосогласованного реактивного поля [15], и учитывают только универсальную составляющую сольватации молекулы:

$$\Delta_{tr}G^0(\text{Py})_{\text{расч;унив;S1}\to\text{S2}} = \Delta_{solv}G^0(\text{Py})_{\text{расч;S2}} - \Delta_{solv}G^0(\text{Py})_{\text{расч;S1}}, \quad (1)$$

где S_1 – MeOH; S_2 – AN, DMF.

Расчеты изменений энергии Гиббса сольватации Py при замене MeOH на AN и DMF, учитывающих только специфический тип взаимодействия “растворенное вещество–растворитель”, проводились в соответствии с уравнением:

$$\Delta_{tr}G^0(\text{Py})_{\text{эксп}} = \Delta_{tr}G^0(\text{Py})_{\text{расч;спец}} + \Delta_{solv}G^0(\text{Py})_{\text{расч;унив}}. \quad (2)$$

Анализ экспериментальных значений $\Delta_{tr}G^0(\text{Py})$ показывает, что замена MeOH на AN и DMF приводит к ослаблению взаимодействия молекул Py с молекулами растворителя. Сравнение $\Delta_{tr}G^0(\text{Py})_{\text{эксп}}$ с $\Delta_{tr}G^0(\text{Py})_{\text{расч}}$ (табл. 2) позволяет заключить, что при переносе Py из спирта в апротонные растворители доля вклада от специфического типа взаимодействия “Py–растворитель” в значительной степени превышает долю вклада от универсального типа взаимодействия. В случае переноса Py из MeOH в AN данное превышение оценивается (по модулю) в 2.4 раза, в случае замены MeOH на DMF – в 4.5 раза, что хорошо кор-

Таблица 2. Энергии Гиббса сольватации и переноса пиридина, кДж/моль

Растворитель (S)	$\Delta_{solv}G^0_{\text{расч}}$ [а]	$\Delta_{tr}G^0_{\text{эксп}}$ [б]	$\Delta_{tr}G^0_{\text{расч;унив}}$ [в]	$\Delta_{tr}G^0_{\text{расч;спец}}$ [г]
MeOH	-21.8 ± 0.5	0	0	0
AN	-25.5 ± 0.5	5.1 ± 0.8 [9]	-3.7	8.8
DMF	-23.2 ± 0.5	4.9 ± 0.3 [10]	-1.4	6.3

[а] Рассчитаны в соответствии с сольватационно-термодинамическим подходом [1]: $\Delta_{solv}G^0(\text{Py}) = G^0(\text{Py})_S - G^0(\text{Py})_{\text{газ.фаза}}$.

[б] Определены методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами.

[в] Рассчитаны по уравнению (1).

[г] Рассчитаны по уравнению (2).

релирует с различиями в основных свойствах данных растворителей (DN_{AN} = 14.1 кДж/моль, DN_{DMF} = 26.6 кДж/моль [18]).

Таким образом, методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации пиридина в метаноле, ацетонитриле и *N,N*-диметилформамиде. На основании полученных значений $\Delta_{solv}G^0$(Py) рассчитаны энергии Гиббса переноса Py из MeOH в AN и DMF. Проведено сравнение расчетных и экспериментально полученных величин $\Delta_{tr}G^0$(Py). Установлено, что замена MeOH на AN и DMF приводит к снижению устойчивости сольватов "растворенное вещество–растворитель", что в основном обусловлено десольватацией реакционного центра Py за счет повышения основности растворителя.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А. и др.* Комплексообразование в неводных средах: Сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: ЛЕНАНД, 2019. 304 с.
2. *Pathania S., Rawal R.K.* // Eur. J. Med. Chem. 2018. V. 157. P. 503. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.08.023
3. *Матис М.Е., Шмырова А.А., Малых У.В. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 10. С. 132. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216410.6489
4. *Pal S.* Pyridine: A useful ligand in transition metal complexes // Pyridine. 2018. P. 57–74. https://doi.org/10.5772/intechopen.76986
5. *Nikolaev A., Legault C.Y., Minhao Z., Orellana A.* // Org. Lett. 2018. V. 20. № 3. P. 796. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b03938
6. *Wong V.C.-H., Po C., Leung S.Y.-L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 2. P. 657. https://doi.org/10.1021/jacs.7b09770
7. *Liske A., Wallbaum L., Hölzel T. et al.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 9. P. 5433. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00337
8. *Gould N.S., Li S., Cho H.J. et al.* // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 1060. https://doi.org/10.1038/s41467-020-14860-6
9. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03, Revision B.03 – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
10. *Becke A.D.* // J. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
11. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 98. № 45. P. 11623.
12. *Hertwig R.H., Koch W.* // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. № 5. P. 345.
13. *Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1007.
14. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. http://www.chemcraftprog.com/index.html
15. *Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. et al.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. № 40. P. 16098.
16. *Kuz'mina I.A., Kovanova M.A.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 349. P. 118112. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118112
17. *Мошорин Г.В., Репкин Г.И., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 618.
18. *Фиалков Ю.А.* Не только в воде. Л.: Химия, 1989. 88 с.