

# ПРОЧНОСТЬ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В БИФЕНИЛ-2-ИЛМЕТАНОЛЕ И БИФЕНИЛ-4-ИЛМЕТАНОЛЕ

© 2021 г. А. А. Самаров<sup>a,\*</sup>, С. П. Веревкин<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,

Университетская наб. 7–8, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup> Центр компетенции CALOR, Университет Росток, Росток, 18059 Германия

<sup>c</sup> Самарский государственный технический университет, Самара, 443001 Россия

\*e-mail: samarov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 25 июня 2021 г.

После доработки 4 июля 2021 г.

Принято к печати 7 июля 2021 г.

Абсолютное давление пара над твердыми и жидкими бифенил-2-илметанолом и бифенил-4-илметанолом измерены методом транспирации. Стандартные молярные энтальпии испарения/сублимации получены из температурной зависимости давления пара. Стандартная молярная энтальпия плавления бифенил-2-илметанола измерена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Проведен сравнительный анализ литературных данных о фазовых переходах твердое тело–газ, жидкость–газ и твердое тело–жидкость и собственных экспериментальных результатов на основании соотношения структура–свойство и квантово-химических расчетов. Высокоуровневые квантово-химические методы G3MP2 и G4 использованы для оценки соответствия между экспериментальными и теоретическими результатами. Конформационный анализ бифенил-2-илметанола показал возможность образования водородной связи между гидроксильной группой и ароматическим циклом. Прочность внутримолекулярной водородной связи в бифенил-2-илметаноле и бифенил-4-илметаноле оценена с помощью термодинамических и квантово-химических расчетов.

**Ключевые слова:** давление пара, энтальпия испарения, энтальпия сублимации, энтальпия плавления, энтальпия образования, квантово-химические расчеты, внутримолекулярная водородная связь

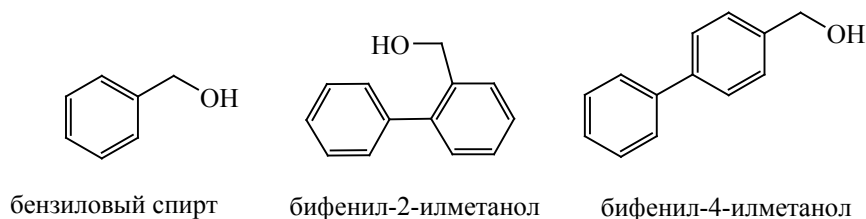
**DOI:** 10.31857/S0044460X21100048

Внутримолекулярные водородные связи играют важную структурную и функциональную роль в биологических и синтетических молекулярных системах [1]. Качественное проявление внутримолекулярной водородной связи обычно обнаруживается с помощью инфракрасной спектроскопии. Например, в ИК спектрах бензилового спирта в  $\text{CCl}_4$  проявляются полосы поглощения свободных функциональных групп  $\text{O-H}$  ( $3635 \text{ см}^{-1}$ ) и группы  $\text{O-H}$ , участвующей во внутримолекулярной водородной связи  $\text{OH}\cdots\pi$  между атомом водорода функ-

циональной группы и  $\pi$  электронами бензольного кольца ( $3615 \text{ см}^{-1}$ ) [2].

Бифенил-2-илметанол и бифенил-4-илметанол аналогичны бензиловому спирту по форме молекул (схема 1). Инфракрасные спектры бифенил-2-илметанола также указывают на образование внутримолекулярной водородной связи [3]. Анализ ИК спектров различных конформеров бифенил-2-илметанола, для которых характерны разные комбинации углов взаимной ориентации бензольных колец друг относительно друга и ги-

Схема 1.



дроксиметильной группы относительно бензольного кольца, позволил сделать вывод, что образование водородных связей приводит не только к укорочению межмолекулярных связей, но и к увеличению угла между бензольным циклом и гидроксиметильной группой [3].

Количественная оценка внутримолекулярных водородных связей – сложная задача [4]. Для оценки прочности внутримолекулярной водородной связи в гидроксиметилзамещенных бифенилах мы изучили термодинамические свойства этих соединений.

**Давление паров и термодинамика сублимации/испарения.** Экспериментальные температурные зависимости давления паров  $p_i$  бифенил-2-илметанола и бифенил-4-илметанола, измеренные методом транспирации, описываются корреляционным уравнением (1) [5].

$$R \ln(p_i/p_{\text{ref}}) = a + \frac{b}{T} + \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (1)$$

Здесь  $R$  8.31446 Дж/(К·моль) – молярная газовая постоянная; эталонное давление  $p_{\text{ref}}$  1 Па;  $a$  и  $b$  – настраиваемые параметры;  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ}$  – разность молярных теплоемкостей газовой и кристаллической

(или жидкой) фаз соответственно (табл. 1); произвольная температура  $T_0$  298.15 К.

Экспериментальные абсолютные давления  $p_i$ , стандартные молярные энтальпии сублимации/испарения и стандартные молярные энтропии сублимации/испарения приведены в табл. 2.

Уравнение (2) использовали для определения энтальпий сублимации/испарения бифенилилметанолов по экспериментальным температурным зависимостям давления пара, измеренным нами. Энтропии сублимации/испарения при температурах  $T$  (табл. 2) получены с использованием уравнения (3),  $p_0$  0.1 МПа. Коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнении (1), а также значения  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T)$  и  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(T)$  см. в табл. 2.

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T) = -b + \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ} T, \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(T) = \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}/T + R \ln(p_i/p^0). \quad (3)$$

Суммарная неопределенность определения энтальпий сублимации/испарения включает в себя следующие неопределенности: экспериментальные условия транспирации, неопределенность давления пара и неопределенности, связанные с поддержанием температуры 298.15 К [5, 9]. Свод-

**Таблица 1.** Величины молярных теплоемкостей  $C_{\text{p,m}}^{\circ}$  (кристалла или жидкости) и разностей теплоемкостей  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ}$  при 298.15 К

Соединение	$C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{cr})$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ}$ , Дж/(моль·К) <sup>a</sup>	$C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{l})$ , Дж/(моль·К) <sup>b</sup>	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ}$ , Дж/(моль·К) <sup>a</sup>
Бифенил-2-илметанол	269±11 [6]	41.1	332.7	97.1
Бифенил-4-илметанол	256±3 [6]	39.2	332.7	97.1

<sup>a</sup> Оценено эмпирическим методом [7].

<sup>b</sup> Оценено методом групповых вкладов [8].

**Таблица 2.** Результаты метода транспирации: абсолютное давление пара  $p_i$ , стандартная молярная энтальпия сублимации/испарения  $\Delta_{cr,l}^g H_m^o$  и стандартная молярная энтропия сублимации/испарения  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o$

$T, K^a$	$m, мг^б$	$V(N_2)^в,$ дм <sup>3</sup>	$T_a, K^г$	Поток, дм <sup>3</sup> /ч	$p_i, Па^д$	$u(p_i),$ Па <sup>е</sup>	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(T),$ кДж/моль	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(T),$ Дж/(моль·К)
Бифенил-2-илметанол, $\Delta_{cr,l}^g H_m^o(298.15 K) = (88.5 \pm 1.2)$ кДж/моль								
$\ln(p_i/p_{ref}) = \frac{367.2}{R} - \frac{117488.5}{RT} - \frac{97.1}{R} \ln \frac{T}{298.15}$								
328.3	1.68	42.46	293.2	2.54	0.95	0.03	85.6	164.7
333.2	0.95	13.50	293.2	7.36	1.68	0.05	85.2	164.2
338.3	1.67	16.32	293.2	7.36	2.45	0.07	84.7	162.0
343.2	1.74	10.80	293.2	5.40	3.84	0.10	84.2	160.8
348.3	1.84	7.609	293.2	7.36	5.78	0.17	83.7	159.1
353.2	2.01	2.250	293.2	5.40	8.87	0.25	83.2	155.2
358.4	1.78	5.400	293.2	5.40	13.47	0.36	82.7	158.0
363.4	1.84	3.150	293.2	5.40	19.46	0.51	82.2	156.7
368.2	1.82	1.575	293.2	5.40	27.60	0.72	81.7	153.9
370.8	1.85	1.310	293.2	2.54	33.64	0.87	81.5	153.3
374.1	1.79	1.014	293.2	2.54	42.03	1.08	81.1	152.4
375.9	1.90	0.972	293.2	2.54	46.50	1.19	81.0	151.7
Бифенил-4-илметанол, $\Delta_{cr,l}^g H_m^o(298.15 K) = (115.6 \pm 2.3)$ кДж/моль								
$\ln(p_i/p_{ref}) = \frac{435.9}{R} - \frac{147700.5}{RT} - \frac{41.1}{R} \ln \frac{T}{298.15}$								
333.4	0.55	123.3	293.2	6.89	0.11	0.01	114.2	228.2
336.4	0.71	102.4	293.2	6.89	0.16	0.01	114.1	228.4
343.3	0.56	34.47	293.2	6.89	0.39	0.01	113.8	227.9
348.3	0.51	17.24	293.2	6.89	0.71	0.02	113.6	227.5
353.3	0.68	13.79	293.2	6.89	1.18	0.03	113.4	226.6
358.2	0.67	8.158	293.2	6.89	1.96	0.05	113.2	225.8
363.3	0.69	4.596	293.2	6.89	3.60	0.10	113.0	225.9
368.2	0.66	2.873	293.2	6.89	5.52	0.16	112.7	224.7
373.3	0.66	1.724	293.2	6.89	9.07	0.25	112.5	224.1
376.3	0.82	1.724	293.2	6.89	11.35	0.31	112.4	223.3

<sup>a</sup> Температура насыщения,  $u(T)$  0.1 К.

<sup>б</sup> Масса перенесенного образца, конденсированного при 273 К.

<sup>в</sup> Объем азота,  $u(V)$  0.005 дм<sup>3</sup>, используемый для переноса образца массой  $m$ ,  $u(m)$  0.0001 г.

<sup>г</sup>  $T_a$  – температура, при которой измеряли расход газа мыльно-пленочным расходомером.

<sup>д</sup> Давление пара при температуре  $T$ , рассчитанное с помощью итерационной процедуры из величины  $m$  и остаточного давления пара при температуре конденсации.

<sup>е</sup> Неопределенность  $u(p_i, Па) = 0.005 + 0.025(p_i, Па)$  для давлений ниже 5 Па и  $u(p_i, Па) = 0.025 + 0.025(p_i, Па)$  для давлений от 5 до 3000 Па. Неопределенности значений  $T, V, p, m$  и  $\Delta_{cr,l}^g H_m^o$  – это стандартные неопределенности при доверительной вероятности 0.95 и  $k = 2$ , рассчитанные в соответствии с описанной процедурой [5, 9]. Стандартная неопределенность определения энтальпии сублимации/испарения  $u(\Delta_{cr,l}^g H_m^o)$  включает неопределенности за счет экспериментальных условий транспирации, неопределенности давления пара, неопределенности, связанные с корреляционным уравнением и поддержанием температуры 298.15 К.

ка значений стандартных молярных энтальпий сублимации/испарения бифенил-2- и 4-илметанолов приведена в табл. 3.

$$\Delta_1^g H_m^o(298.5 K), \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

$$= \Delta_1^g H_m^o(T_{исп}, K) - (\Delta_1^g C_{p,m}^o)[(T_{исп}, K) - 298.5 K].$$

**Таблица 3.** Энтальпии сублимации/испарения бифенил-2- и 4-илметанола

Соединение	М <sup>а</sup>	Диапазон <i>T</i> , К	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{исп}})$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ К})^{\text{б}}$	Ссылка
Бифенил-2-илметанол (l)	C	326.2	85.6±0.6	88.3±1.0 <sup>в</sup>	[6]
	T	328.3–375.9	83.3±1.1	88.5±1.2	Данная работа
				88.4±0.8 <sup>г</sup>	
Бифенил-2-илметанол (cr)	K	317.3 <sup>д</sup>	107.9±1.7	108.6±1.8	[6]
	K	314.6 <sup>д</sup>	106.0±1.4	106.7±1.5	[6]
	PhT			106.7±1.3	табл. 4
				107.3 ± 0.9 <sup>г</sup>	
Бифенил-4-илметанол (cr)	C	348.6	105.7±1.7	(107.1±1.8)	[6]
	T	333.4–376.3	113.3±2.2	115.6±2.3	Данная работа
Бифенил-4-илметанол (l)	PhT			93.1±2.7	
2-Метилбифенил				65.3±0.4	[10]
4-Метилбифенил				69.4±0.4	[10]
2-Этилбифенил				65.2±0.6	[11]
4-Этилбифенил				71.9±1.3	[12]

<sup>а</sup> Методы: С – микрокалориметрия Кальве, Т – метод транспирации, К – эффузионный метод Кнудсена, PhT – рассчитанная по фазовым переходам разница между энтальпиями сублимации и плавления, приведенная в табл. 4.

<sup>б</sup> Неопределенности в энтальпиях испарения и сублимации выражаются в виде расширенной неопределенности (доверительная вероятность 0.95 при  $k = 2$ ). Она включает неопределенности, связанные с экспериментальными условиями и подгоночным уравнением, с определением давления паров, и неопределенность пересчета сублимации/энтальпий испарения на стандартную температуру 298.15 К [5, 9].

<sup>в</sup> Экспериментальные энтальпии испарения  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$ , измеренные при  $T_{\text{исп}}$ , были пересчитаны на температуру 298.15 К по уравнению (4) [7], в котором  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ}$  взяты из табл. 4. Неопределенности пересчета энтальпий плавления с  $T_{\text{пл}}$  на стандартную температуру оценены в 30% от всей пересчетной поправки [13].

<sup>г</sup> Средневзвешенное значение (за весовой коэффициент принималась погрешность). Погрешность определения энтальпии сублимации/испарения выражается как расширенная погрешность (доверительная вероятность 0.95 при  $k = 2$ ). Величина в скобках была исключена при усреднении. Значения, выделенные жирным шрифтом, рекомендованы для термодимических расчетов.

<sup>д</sup> Температурный интервал лежит между 313 и 323 К, но в оригинальной работе [6] конкретный интервал для каждой серии не указан.

Энтальпия испарения бифенил-2-илметанола  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 88.5 \pm 1.2$  кДж/моль (табл. 2), измеренная нами, хорошо согласуется с величиной  $H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 88.3 \pm 1.0$  кДж/моль (табл. 3), непосредственно измеренной калориметрическим методом [6]. Энтальпия сублимации  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 88.5 + 18.2 = 106.7 \pm 1.3$  кДж/моль (табл. 4), рассчитанная на основе полученного результата для энтальпии испарения и энтальпии плавления,  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 18.2 \pm 0.4$  кДж/моль в пределах экспериментальной неопределенности (табл. 3) согласуется с результатами измерений методом Кнудсена [6]. Чтобы достигнуть большей надежности, мы рассчитали средневзвешенное значение  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 107.1 \pm 0.9$  кДж/моль, которое было рекомендовано для термодимических рас-

четов (неопределенность была принята в качестве весового коэффициента).

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.5 \text{ К}), \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

$$= \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{плав}}, \text{ К}) - (\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ})[(T_{\text{плав}}, \text{ К}) - 298.5 \text{ К}].$$

Энтальпия сублимации  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 115.6 \pm 2.3$  кДж/моль (табл. 2) для бифенил-4-илметанола, измеренная нами, не согласуется с величиной  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 107.3 \pm 1.8$  кДж/моль (табл. 3), непосредственно измеренной калориметрическим методом [6]. Чтобы подтвердить полученный результат, мы рассчитали энтальпию испарения  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 115.6 - 22.5 = 93.1 \pm 2.7$  кДж/моль (табл. 4), исходя из полученных нами

**Таблица 4.** Термодинамические параметры фазовых переходов гидроксиметилзамещенных бифенилов<sup>a</sup>

Соединение	$T_{пл}$ , К	$\Delta_{cr}^1 H_m^{\circ}$ при $T_{пл}$ , кДж/моль	$\Delta_{cr}^1 H_m^{\circ}$ , кДж/моль <sup>b</sup>	$\Delta_{r}^g H_m^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta_{cr}^g H_m^{\circ}$ , кДж/моль
			при 298.15 К		
1	2	3	4	5	6
Бифенил-2-илметанол	324.2±0.3	19.7±0.1 [14]			
	323.7±0.5	18.5±1.0 [15]			
	323.1±0.3	19.0±0.2			
	323.7±0.3	19.6±0.1 <sup>b</sup>	18.2±0.4	88.5±1.2 <sup>г</sup>	106.7±1.3 <sup>д</sup>
Бифенил-4-илметанол	375.0±0.3	27.0±0.1 [14]	22.5±1.4	93.1±2.7 <sup>е</sup>	115.6±2.3 <sup>б</sup>

<sup>a</sup> Неопределенности представлены в виде расширенных неопределенностей (доверительная вероятность 0.95 при  $k = 2$ ).

<sup>b</sup> Экспериментальные энтальпии плавления  $\Delta_{cr}^1 H_m^{\circ}$ , измеренные при  $T_{пл}$ , приведены к 298.15 К с помощью уравнения (5) [7], в котором  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^{\circ}$  и  $\Delta_{r}^g C_{p,m}^{\circ}$  взяты из табл. 1. Неопределенности пересчета энтальпий плавления с  $T_{пл}$  на стандартную температуру оценена в 30% от всей пересчетной поправки [13].

<sup>б</sup> Средневзвешенное значение (с экспериментальной неопределенностью, используемой в качестве весового коэффициента).

<sup>г</sup> Экспериментальное значение, измеренное методом транспирации (табл. 2).

<sup>д</sup> Рассчитано как сумма величин в столбцах 4 и 5 данной таблицы.

<sup>е</sup> Рассчитано как разность величин в столбцах 6 и 4 данной таблицы.

**Таблица 5.** Термохимические данные для замещенных бифенилов (298.15 К,  $p^{\circ}$  0.1 МПа)<sup>a</sup>

Соединение	$\Delta_r H_m^{\circ}(cr)$ , кДж/моль	$\Delta_{cr}^g H_m^{\circ}$ , кДж/моль <sup>б</sup>	$\Delta_r H_m^{\circ}(g)_{эксп}$ , кДж/моль	$\Delta_r H_m^{\circ}(g)_{теор}$ , кДж/моль <sup>б</sup>
Бифенил (сг)	81.8±0.2 [18]	97.9±1.1 [18]	179.7±1.1	–
Бифенил-2-илметанол (сг)	–107.9±3.7	106.7±1.3	–1.2±3.9	0.8±1.9
Бифенил-3-илметанол	–	–	–	–1.2±1.9
Бифенил-4-илметанол (сг)	–121.5±4.2 [6]	115.6±2.3	–5.9±4.8	–1.0±1.9

<sup>a</sup> Неопределенности приняты равными удвоенному стандартному отклонению.

<sup>б</sup> Из табл. 3.

<sup>б</sup> Среднее теоретическое значение, рассчитанное методами G3MP2 и G4 (табл. 6).

величин энтальпии сублимации и энтальпии плавления  $\Delta_{cr}^1 H_m^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 22.5 \pm 1.4$  кДж/моль. Какой результат предпочтительнее? Сравним энтальпию испарения  $\Delta_{r}^g H_m^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 88.5 \pm 1.2$  кДж/моль (табл. 2) для бифенил-2-илметанола с энтальпией испарения  $\Delta_{r}^g H_m^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 93.1 \pm 2.7$  кДж/моль (табл. 4) для бифенил-4-илметанола. Энтальпия испарения 2-замещенного бифенила значительно ниже, чем у 4-замещенного изомера. Такая же тенденция наблюдалась для аналогичных по структуре метил- и этилзамещенных изомеров (табл. 3). Сходство тенденций, наблюдаемых для бифенилов, замещенных метильной, этильной и гидроксиметильной группами, косвенно подтверждает полученные нами результаты для бифенил-4-илметанола. Этот вывод дополнительно подтвержден с помощью квантово-химических расчетов.

**Подтверждение полученных экспериментальных результатов квантово-химическими расчетами.** По общему признанию, квантово-химические композитные методы в настоящее время являются ценным инструментом для расчета теоретических стандартных молярных энтальпий образования в газовой фазе,  $\Delta_r H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ К})$ , с «химической точностью» (условно на уровне 4–5 кДж/моль) [16, 17]. Мы использовали методы G3MP2 и G4 для расчета теоретических величин  $\Delta_r H_m^{\circ}(g, 298.15 \text{ К})$  бифенилметанолов с целью проверки наших экспериментальных результатов. Экспериментальные стандартные молярные энтальпии образования в кристаллической фазе,  $\Delta_r H_m^{\circ}(cr, 298.15)$ , были определены ранее [6] (табл. 5). Энтальпии сублимации бифенилметанолов, необходимые для получения экспе-

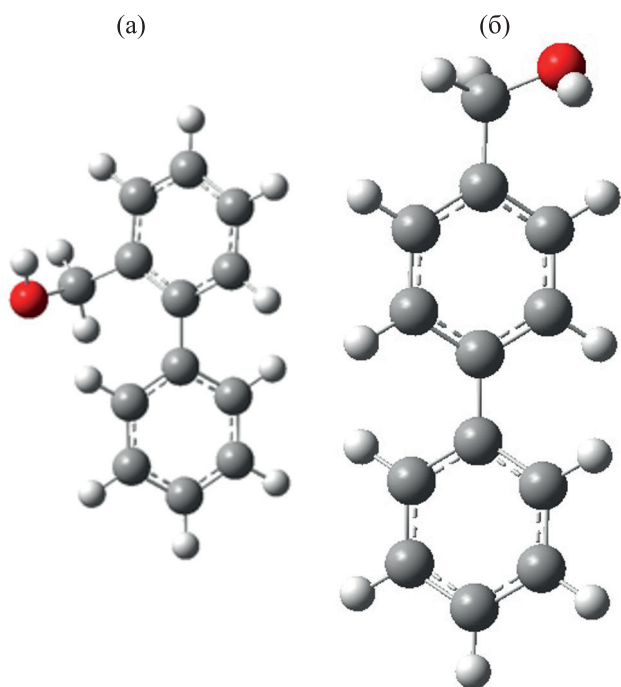
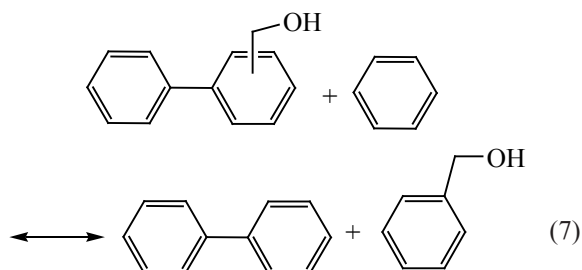


Рис. 1. Наиболее стабильные конформеры бифенил-2-илметанола (а) и бифенил-4-илметанола (б).

риментальных значений  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K})$ , приведены в табл. 3. Экспериментальные значения  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K})$  приведены в табл. 5. Соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K})$  свидетельствует о взаимной согласованности данных.

Конформационный анализ и оптимизацию структур бифенилметанолов проводили с использованием метода силового поля MMFF94 [19]. Мы обнаружили несколько конформеров с низкой энергией для всех молекул, но их энергии оказались близкими друг к другу в пределах 1–2 кДж/моль. Поэтому окончательные высокоуровневые расчеты были выполнены для наиболее стабильных конформеров (рис. 1).

Значения  $H_{298}$ , рассчитанные методами G3MP2 и G4 (табл. S1 и S2, Дополнительные материалы), были преобразованы в стандартные молярные энтальпии образования  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K})_{\text{теор}}$  с помощью уравнений реакции атомизации (6) и равновесия (7) [20].



Энтальпии образования, полученные из реакции атомизации, иногда систематически отклоняются от экспериментальных значений [21]. Установлены простые линейные корреляции (8), (9)

Таблица 6. Расчет теоретических энтальпий образования в газовой фазе при 298.15 K

Соединение	G3MP2		G4		$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})_{\text{теор}}$ , кДж/моль <sup>†</sup>
	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})_{\text{AT}}$ (корр), кДж/моль <sup>а</sup>	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})_{\text{AT}}$ (равн.), кДж/моль <sup>б</sup>	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})_{\text{AT}}$ (корр), кДж/моль <sup>в</sup>	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})_{\text{AT}}$ (равн.), кДж/моль <sup>б</sup>	
Бифенил-2-илметанол	-2.4±4.1	2.0±3.8	0.6±3.5	2.7±3.8	0.8±1.9
Бифенил-3-илметанол	-4.3±4.1	0.2±3.8	-1.6±3.5	0.5±3.8	-1.2±1.9
Бифенил-4-илметанол	-4.0±4.1	0.5±3.8	-1.5±3.5	0.6±3.8	-1.0±1.9

<sup>а</sup> Рассчитано методом G3MP2 в соответствии с процедурой атомизации, уравнение (6), и исправлено с помощью эмпирического уравнения (8). Расширенная неопределенность ± 4.1 кДж/моль [27].

<sup>б</sup> Рассчитано по уравнению равновесия (7). Неопределенность включает только экспериментальные неопределенности, связанные с участниками реакции.

<sup>в</sup> Рассчитано методом G4 в соответствии с реакцией атомизации, уравнение (6), и исправлено с помощью эмпирического уравнения (9). Расширенная неопределенность ± 3.5 кДж/моль [28].

<sup>†</sup> Средневзвешенное теоретическое значение, рассчитанное методами G3MP2 и G4 (экспериментальные неопределенности использованы в качестве весовых коэффициентов).

между энтальпиями образования, полученными из реакции атомизации, и найденными экспериментально.

$$\Delta_f H_m^\circ(g)_{\text{теор}}, \text{ кДж/моль} = 1.0302\Delta_f H_m^\circ(g, \text{АТ}) + 9.7, \\ R^2 = 0.9999 \text{ (G3MP2)}, \quad (8)$$

$$\Delta_f H_m^\circ(g)_{\text{теор}}, \text{ кДж/моль} = 1.0084\Delta_f H_m^\circ(g, \text{АТ}) + 3.6, \\ R^2 = 0.9999 \text{ (G4)}. \quad (9)$$

Экспериментальные и квантово-химические значения энтальпий образования, использованные для установления этих корреляций, приведены в Дополнительных материалах (табл. S1–S4). Используя эти корреляции, мы рассчитали скорректированные энтальпии образования замещенных бифенилилметанолов (табл. 6).

Результаты расчета энтальпии равновесной реакции,  $\Delta_f H_m^\circ(g)$ , приведены в табл. S5 (см. Дополнительные материалы). Результаты, полученные с использованием методов DFT MPW1PW91/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/6-311+G(d,p) [6], находятся в хорошем согласии (табл. S5) с нашими высокоуровневыми расчетами (G3MP2 и G4). Однако определение энтальпий образования по равновесной реакции имеет существенное преимущество из-за очевидной компенсации ошибок левой и правой частей уравнения (7). Используя экспериментальные энтальпии образования в газовой фазе  $\Delta_f H_m^\circ(g, 298.15 \text{ K})$  для бензилового спирта [24], бензола [25] и бифенила [18] из табл. S6, мы получили теоретические значения энтальпии образования бифенилилметанолов методами G3MP2 и G4. Результаты квантово-химических расчетов приведены в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что экспериментальные результаты очень хорошо согласуются с расчетными, полученными как при использовании квантово-химического метода G3MP2, так и метода G4, а также уравнений атомизации и равновесия. По этой причине мы усреднили теоретические данные для каждого соединения, и окончательные теоретические значения энтальпии образования в газовой фазе  $\Delta_f H_m^\circ(g)_{\text{теор}}$  приведены в последних столбцах табл. 5, 6. Хорошее соответствие экспериментальных и теоретических стандартных молярных эн-

тальпий образования бифенилилметанолов можно рассматривать как доказательство внутренней согласованности термодимических результатов, полученных нами (табл. 5), которые теперь можно рекомендовать в качестве надежных эталонных характеристик для дальнейших термодимических расчетов с замещенными бифенилами. Энтальпия сублимации бифенил-4-илметанола, использованная в табл. 5 для получения экспериментального значения  $\Delta_f H_m^\circ(g)$ , приводит к более близкому согласию между экспериментом и теорией, чем в работе [6], доказывая надежность полученного нами результата.

### Внутримолекулярная водородная связь в бифенилилметанолах и в бензиловом спирте.

Гибкие молекулы бензилового спирта и бифенилилметанолов склонны к образованию слабых внутримолекулярных водородных связей. Для образования внутримолекулярной Н-связи необходимо наличие группы с донорными электронами и других групп с электроноакцепторными свойствами. В молекулах ароматических спиртов группа ОН – акцептор электронов, а  $\pi$ -электроны бензольного кольца могут выполнять роль донора. Такие внутримолекулярные водородные связи (ОН $\cdots\pi$ ) могут образовываться, если расстояние между донором и акцептором составляет около 3 Å [26].

Бензиловый спирт и бифенил-4-илметанол имеют аналогичные структуры. Есть ли разница в прочности внутримолекулярной водородной связи группы ОН с бензольным кольцом в бензиловом спирте и с двумя бензольными циклами в бифенил-4-илметаноле? В газовой фазе молекула бензилового спирта неплоская (рис. 2), наиболее стабильная конформация стабилизируется внутримолекулярным взаимодействием ОН $\cdots\pi$  (рис. 2). Проведенный нами поиск конформаций бензилового спирта привел к двум стабильным конформациям. Конформация А с протоном группы ОН, ориентированным к бензольному кольцу, имеет наименьшую энергию и наиболее стабильна (углы  $\alpha \approx 36^\circ$ ,  $\beta 56^\circ$ ). Аналогичный угол  $\alpha 36^\circ$  соответствует менее стабильной конформации Б, в которой протон группы ОН развернут на угол  $\beta 170^\circ$  в направлении, противоположном бензольному кольцу. Энергия конформации Б на 3.6 кДж/моль больше, чем энергия конформации А. В наиболее устойчивой конформации расстояние между про-

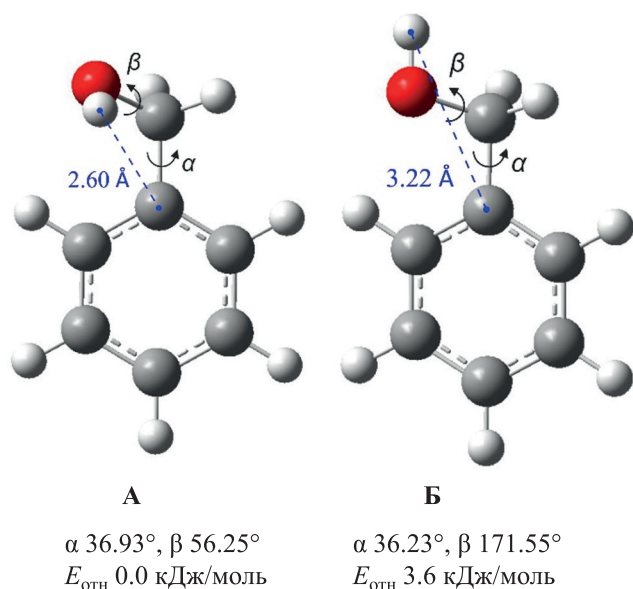


Рис. 2. Стабильные конформеры бензинового спирта.

тоном группы ОН и ближайшим атомом углерода в бензольном кольце  $\sim 2.6$  Å (рис. 2), что свидетельствует о стабилизации молекулы бензинового спирта за счет образования водородной связи.

Стабильные конформации бифенил-4-илметанола имеют двугранные углы, подобные углам бензинового спирта. В наиболее стабильном конформере **В** бифенил-4-илметанола углы  $\alpha$  36° и  $\beta$  56°, а в менее устойчивом **Г** –  $\alpha$  36° и  $\beta$  171°. Как и в бензиловом спирте, поворот протона в гидроксильной группе бифенил-4-илметанола в направлении, противоположном бензольным циклам, увеличивает энергию молекулы на 3.8 кДж/моль. Следовательно, наиболее устойчивая конформация **В** бифенил-4-илметанола также стабилизируется внутримолекулярным взаимодействием ОН $\cdots\pi$  (рис. 3).

Результаты конформационного анализа могут косвенно использоваться для оценки прочности внутримолекулярных водородных связей. Различие в энергии между конформерами **А** и **Б** бензинового спирта (3.6 кДж/моль, рис. 2) можно объяснить различной прочностью водородных связей, поскольку конформер **Б** можно рассматривать как конформер с группой ОН, повернутой на 180° вокруг простой связи С–СН<sub>2</sub>. Неудивительно, что для бифенил-4-илметанола прочность водород-

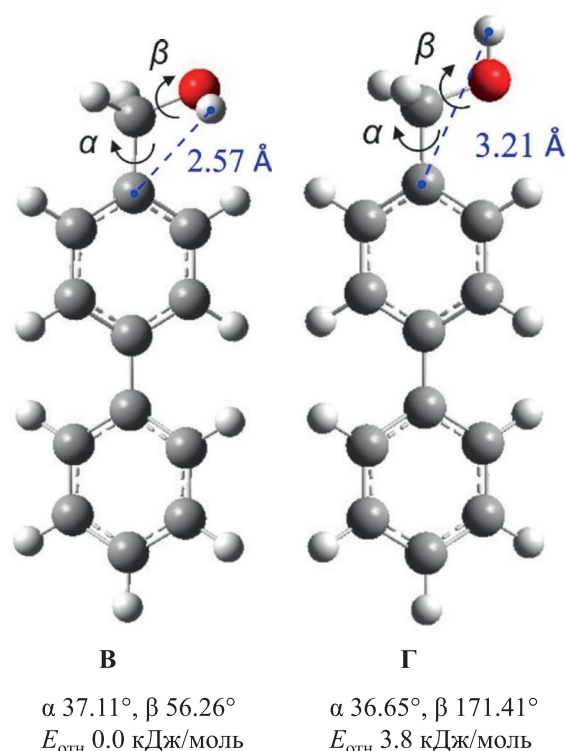


Рис. 3. Стабильные конформеры бифенил-4-илметанола.

ной связи в 3.8 кДж/моль, определенная таким же образом как разница между конформерами **В** и **Г** (рис. 3), совпадает с прочностью связи в бензиловом спирте.

Стабильные конформации бифенил-2-илметанола предполагают внутримолекулярное взаимодействие ОН $\cdots\pi$  (рис. 4) в двух направлениях. В первом случае водородная связь направлена к собственному кольцу, к которому присоединена группа СН<sub>2</sub>–ОН. Во втором случае связь направлена на соседнее кольцо.

В наиболее стабильных конформациях бифенил-2-илметанола, которые были зафиксированы нами, протон гидроксильной группы направлен на собственное бензольное кольцо (рис. 4, конформации **Д–Ж**), как в бензиловом спирте и в бифенил-4-илметаноле. Наиболее устойчивая конформация отличается положением протона в группе ОН под углом  $\beta$  50°, но по стерическим причинам гидроксиметильная группа повернута под углом  $\alpha$  90° к бензольному кольцу. В этой конформации расстояние между протоном группы ОН и ближай-



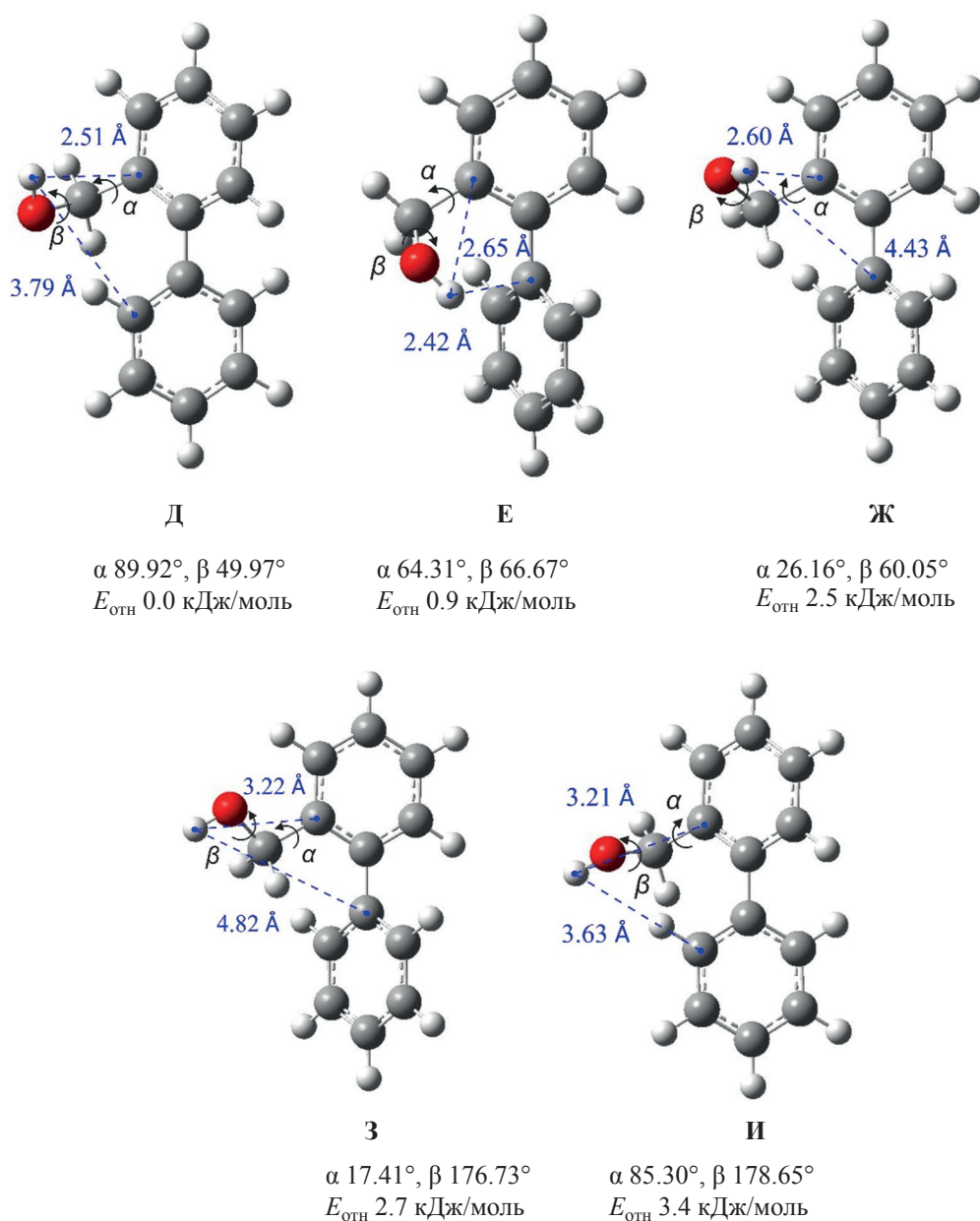


Рис. 4. Стабильные конформеры бифенил-2-илметанола.

шим атомом углерода бензольного кольца 2.51 Å (в бензиловом спирте – 2.60 Å, бифенил-4-илметаноле – 2.57 Å). Если гидроксиметильная группа направлена к соседнему бензольному кольцу, энергия молекулы увеличивается на 0.9 кДж/моль, а расстояние от протона группы OH до ближайших атомов углерода бензольных колец составляет 2.42 (соседнее кольцо) и 2.65 Å (собственное кольцо).

На прочность водородных связей в бифе-  
ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 10 2021

нил-2-илметаноле влияют стерические отталкивания между группой CH<sub>2</sub>-OH и бензольными кольцами. Как видно из рис. 4, водородная связь, ориентированная на собственное кольцо (конформеры Д и Ж) близка по прочности к связи, ориентированной на соседнее кольцо (конформер Е), различие между ними не превышает 2.5 кДж/моль (рис. 4). Конформации З и И с атомом водорода в группе OH, развернутым на 175°, характеризуют-

ся наиболее сильным увеличением энергии (2.7–3.4 кДж/моль). Количественная оценка прочности водородной связи с ОН группой, повернутой на  $180^\circ$ , очень приближительна, потому что  $p$ -орбитали кислорода взаимодействуют с  $\pi$ -системой бензольного кольца, и этот вклад снижает реальную прочность связи.

Для количественной оценки прочности внутримолекулярной водородной связи мы дополнительно применили процедуру групповой аддитивности [27]. Согласно этой процедуре, молекула строится из вкладов (табл. S7, Дополнительные материалы), полученных из наборов простых молекул (например, алканов, спиртов и т. д.). Если в рассматриваемой молекуле есть некоторые дополнительные вклады (несвязные взаимодействия), их можно увидеть по разнице между экспериментальной величиной и суммой вкладов групп. Таким образом, энергии внутримолекулярных водородных связей  $-15.3$  кДж/моль в бифенил-4-илметаноле и  $-10.6$  кДж/моль в бифенил-2-илметаноле были рассчитаны как разность между экспериментальными энтальпиями образования  $\Delta_f H_m^\circ(g, 298.15 \text{ K})$  и суммой соответствующих групповых вкладов, перечисленных в таблице S7. Эти значения немного выше, чем значения, определенные по результатам конформационного анализа. Однако они ближе к реальности, потому что значения  $\Delta_f H_m^\circ(g, 298.15 \text{ K})$  соответствуют естественному распределению наиболее стабильных конформеров в отличие от вышеприведенного анализа, основанного на немногих стабильных конформерах. Прочность внутримолекулярной водородной связи в бифенил-2-илметаноле, определенная с помощью процедуры групповой аддитивности, ниже, чем в бифенил-4-илметаноле. Очевидная причина снижения прочности водородной связи в бифенил-2-илметаноле – стерические препятствия, характерные для *орто*-замещенных бензолов. Снижение прочности водородной связи определяется не только расстоянием протона группы ОН до бензольного кольца, но и стерическим отталкиванием гидроксиметильной группы от соседнего бензольного цикла.

Таким образом, методом транспирации определены молярные энтальпии испарения/сублимации бифенилметанолов. Молярная энтальпия плавления 2-бифенилметанола измерена методом диф-

ференциальной сканирующей калориметрии. На основании термодинамических свойств, измеренных в этой работе и представленных в литературе, рекомендованы величины энтальпии испарения и образования 2-бифенилметанола и 4-бифенилметанола. Энтальпии образования этих соединений в газовой фазе рассчитаны квантово-химическими методами G3MP2 и G4. Конформационный анализ бифенилметанолов и сравнение с аналогичными структурами показали, что водородная связь (ОН $\cdots\pi$ ) является фактором, стабилизирующим молекулы 2-бифенилметанола и 4-бифенилметанола, расстояние между атомом водорода и ароматическим кольцом в этом случае не превышает  $3 \text{ \AA}$  и составляет  $2.51 \text{ \AA}$  для 2-бифенилметанола и  $2.57 \text{ \AA}$  для 4-бифенилметанола. Прочность водородной связи в молекуле 2-бифенилметанола определяется не только расстоянием протона ОН-группы до фенильного кольца, но и стерическим отталкиванием гидроксиметильной группы от соседних фенильных колец.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые образцы производных бифенил-2-илметанола (CAS 2928-43-0, 99%, Sigma-Aldrich) и бифенил-4-илметанола (CAS 3597-91-9, 98%, Sigma-Aldrich), использованы без дополнительной очистки. Чистоту определяли с помощью газового хроматографа, оснащенного капиллярной колонкой HP-5 и пламенно-ионизационным детектором. В образцах для экспериментов по транспирации (переноса) не было обнаружено примесей в количествах, превышающих массовую долю 0.0009.

Давления паров бифенил-2-илметанола и бифенил-4-илметанола, измеренные при различных температурах методом транспирации, использованы для определения стандартных молярных энтальпий сублимации  $\Delta_{\text{cr}}^\circ H_m^\circ$  и стандартных молярных энтальпий испарения  $\Delta_{\text{v}}^\circ H_m^\circ$  [5, 9]. Температуру плавления и стандартную молярную энтальпию плавления бифенил-2-илметанола  $\Delta_{\text{f}}^{\text{l}} H_m^\circ$  измеряли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [28]. Квантово-химические композитные методы G3MP2 [22] и G4 [23] из программы Gaussian 16 [29] использованы для расчета значений энтальпий  $H_{298}$  для наиболее стабильных конформеров. Значения  $H_{298}$  окончательно преобразованы в  $\Delta_f H_m^\circ(g)$  и интерпретированы.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самаров Артемий Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9385-1335>

Веревкин Сергей Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ (постановление №220 от 9 апреля 2010 г., договор №14.Z50.31.0038).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X21100048 для авторизованных пользователей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Castellano R.* // *Molecules*. 2014. Vol. 19. P. 15783. doi 10.3390/molecules191015783
2. *Варфоломеева В.В., Терентьев В.А.* // *ЖОХ*. 1998. Т. 68. № 12. С. 1999.
3. *Babkov L., Baran J., Davydova N., Trukhachev S.* // *J. Mol. Struct.* 2004. Vol. 700. P. 55. doi 10.1016/j.molstruc.2003.12.050
4. *Varfolomeev M.A., Abaidullina D.I., Solomonov B.N., Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N.* // *J. Phys. Chem. (B)*. 2010. Vol. 114. P. 16503. doi 10.1021/jp108459r
5. *Verevkin S.P., Sazonova A.Y., Emel'yanenko V.N., Zaitsau D.H., Varfolomeev M.A., Solomonov B.N., Zherikova K.V.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2015. Vol. 60. P. 89. doi 10.1021/je500784s
6. *Pinto S.S., Bernardes C.E.S., Diogo H.P., Minas da Piedade M.E.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2007. Vol. 39. P. 1384. doi 10.1016/j.jct.2007.03.002
7. *Acree W., Chickos J.S.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2016. Vol. 45. P. 033101. doi 10.1063/1.4948363
8. *Chickos J.S., Hosseini S., Hesse D.G., Liebman J.F.* // *Struct. Chem.* 1993. Vol. 4. P. 271. doi 10.1007/BF00673701
9. *Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. Vol. 85. P. 111. doi 10.1016/j.jct.2015.01.014
10. *Nazmutdinov A.G., Nesterov I.A., Nazmutdinov T.A., Nesterova T.N., Tarazanov S.V., Vostrikov S.V., Pashchenko L.L., Miroshnichenko E.A., Verevkin S.P.* // *Fluid Phase Equilib.* 2012. Vol. 335. P. 88. doi 10.1016/j.fluid.2012.08.020
11. *Chirico R.D., Hossenloop I.A., Nguyen A., Strube M.M., Steele W.V.* // *NIPER Rep.* 1987. P. 247.
12. *Ткаченко Е.С.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2011. 189 с.
13. *Gobble C., Chickos J., Verevkin S.P.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2014. Vol. 59. P. 1353. doi 10.1021/je500110d
14. *Diogo H.P., Pinto S.S., Ramos J.J.M.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. Vol. 83. P. 361. doi 10.1007/s10973-005-7275-6
15. *Baran J., Davydova N.A., Drozd M., Pietraszko A.* // *J. Phys. Condens. Matter*. 2006. Vol. 18. P. 5695. doi 10.1088/0953-8984/18/24/010
16. *Zaitseva K.V., Emel'yanenko V.N., Agapito F., Pimerzin A.A., Varfolomeev M.A., Verevkin S.P.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. Vol. 91. P. 186. doi 10.1016/j.jct.2015.07.025
17. *Emel'yanenko V.N., Zaitseva K.V., Agapito F., Martinho Simões J.A., Verevkin S.P.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. Vol. 85. P. 155. doi 10.1016/j.jct.2015.02.001
18. *Zaitsau D.H., Emel'yanenko V.N., Pimerzin A.A., Verevkin S.P.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. Vol. 122. P. 1. doi 10.1016/j.jct.2018.02.025
19. *Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Notario R., Roux M.V., Chickos J.S., Liebman J.F.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3. P. 3454. doi 10.1021/jz301524c
20. *Wheeler S.E., Houk K.N., Schleyer P.V.R., Allen W.D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 2547. doi 10.1021/ja805843n
21. *Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Pimerzin A.A., Vishnevskaya E.E.* // *J. Phys. Chem. (A)*. 2011. Vol. 115. P. 1992. doi 10.1021/jp1090526
22. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., Rassolov V., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. P. 4703. doi 10.1063/1.478385
23. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 126. P. 084108. doi 10.1063/1.2436888
24. *Verevkin S.P., Vasiltsova T.V.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2004. Vol. 49. P. 1717. doi 10.1021/je049823k
25. *Roux M.V., Temprado M., Chickos J.S., Nagano Y.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2008. Vol. 37. P. 1855. doi 10.1063/1.2955570
26. *Pimentel G.C., McClellan A.L.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1971. Vol. 22. P. 347. doi 10.1146/annurev.pc.22.100171.002023
27. *Verevkin S.P., Zaitsau D.H., Emel'yanenko V.N., Zhabina A.A.* // *Fluid Phase Equilib.* 2015. Vol. 397. P. 87. doi 10.1016/j.fluid.2015.03.038
28. *Emel'yanenko V.N., Zaitsau D.H., Shoifet E., Meurer F., Verevkin S.P., Schick C., Held C.* // *J. Phys. Chem. (A)*. 2015. Vol. 119. P. 9680. doi 10.1021/acs.jpca.5b04753

29. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li M.C.X., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci D.J.F.B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M. Gaussian 16, Revision C.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

## Strength of Intramolecular Hydrogen Bonding in 2-Biphenylmethanol and 4-Biphenylmethanol

A. A. Samarov<sup>a,\*</sup> and S. P. Verevkin<sup>b,c,\*</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

<sup>b</sup> Competence Centre CALOR, University of Rostock, Rostock, 18059 Germany

<sup>c</sup> Samara State Technical University, Samara, 443001 Russia

\*e-mail: samarov@yandex.ru

Received June 25, 2021; revised July 4, 2021; accepted July 7, 2021

The absolute vapor pressures over the solid and liquid 2-biphenylmethanol and 4-biphenylmethanol were measured using the transpiration method. The standard molar enthalpies of vaporization/sublimation were derived from the temperature dependence of vapor pressures. The standard molar enthalpy of fusion of 2-biphenylmethanol was measured using DSC. The available data on solid-gas, liquid-gas and solid-liquid phase transitions available in the literature have been collected, combined with own experimental results and evaluated using the structure-property relationships and quantum-chemical calculations. The high-level G3MP2 and G4 quantum-chemical methods were used to establish consistency of the experimental and theoretical results. Conformational analysis of 2-biphenylmethanol showed the possible presence of a hydrogen bond between the hydroxyl group and the aromatic ring. The strength of the intramolecular hydrogen bonding in 2-biphenylmethanol and 4-biphenylmethanol was assessed from thermochemistry and quantum-chemical calculations.

**Keywords:** vapour pressure, enthalpy of vaporization, enthalpy of sublimation, enthalpy of fusion, enthalpy of formation, quantum-chemical calculations, intramolecular hydrogen bonding