

УДК 544.353.2+544.142.4

**ТЕРМОДИНАМИКА НЕКОВАЛЕНТНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ БЕНЗИЛАМИНА
С ОРГАНИЧЕСКИМИ НЕЭЛЕКТРОЛИТАМИ:
КАЛОРИМЕТРИЯ РАСТВОРЕНИЯ**

М.А. Варфоломеев, И.Т. Ракипов, Б.Н. Соломонов

Аннотация

Методом калориметрии растворения изучены межмолекулярные взаимодействия бензиламина с различными органическими молекулами. Определены энтальпии растворения при предельном разбавлении бензиламина в хлороформе, в органических основаниях, в алифатических спиртах, а также хлороформа, органических оснований и алифатических спиртов в среде бензиламина. На основе экспериментальных данных проведена оценка энтальпии специфического взаимодействия в этих системах, а также протонодонорных и протонакцепторных способностей бензиламина. Обнаружено, что энтальпии специфического взаимодействия бензиламина с основаниями близки к нулю. Изучены особенности водородного связывания бензиламина с алифатическими спиртами. Показано, что водородная связь бензиламина с кластерами спиртов на 20–30% прочнее, чем с мономером спиртов. Обсуждено влияние структуры аминов на энтальпии специфического взаимодействия и кооперативного водородного связывания.

Ключевые слова: сольватация, водородная связь, кооперативность, реорганизация растворителя, бензиламин, органические неэлектролиты, калориметрия растворения, энтальпия.

Введение

Реакционная способность и физико-химические свойства органических соединений в жидких средах существенным образом зависят от проявления нековалентных взаимодействий [1, 2]. Все нековалентные взаимодействия можно условно разделить на неспецифические и специфические [1, 2]. Специфические взаимодействия проявляются только в определенных системах, именно они оказывают решающую роль на реализацию различных процессов в растворе с точки зрения эффектов среды [3, 4]. Основным видом специфических взаимодействий в органических молекулах является водородная связь. Водородные связи оказывают влияние на образование различных супрамолекулярных наноразмерных систем, определяют вторичную структуру макромолекул [3–8]. В биохимии особый интерес вызывают водородные связи с участием атомов азота ($X-H\dots N$, $N-H\dots X$, где $X - O, N, S$ и т. д.), поскольку именно они обеспечивают формирование устойчивой конформации молекул белков и нуклеиновых кислот и определяют механизм действия ферментов и лекарственных препаратов [3–6, 9]. Изучение водородного связывания в биологических системах является очень сложной задачей, поэтому для их исследования используют

модельные молекулы. В качестве таковых часто применяются алифатические и ароматические амиды и амины [10, 11]. Амины и амиды участвуют в процессе водородного связывания с образованием как комплексов состава 1 : 1, так и более сложных многочастичных структур. Изучение последних имеет более важное практическое значение, поскольку они в большей степени отражают поведение молекул в реальных системах. В литературе имеется достаточно ограниченная информация об энергетических параметрах водородного связывания аминов в водородосвязанных жидкостях (вода, спирты, карбоновые кислоты и т. д.). В их среде при растворении аминов отмечаются такие явления, как реорганизация и кооперативность. Первое явление вызвано конкуренцией за центры связывания между молекулами растворителя и растворенного вещества, результатом этого является разрыв водородных связей растворитель – растворитель [12]. Под вторым явлением (кооперативностью) понимается изменение прочности взаимодействий в многочастичных комплексах по сравнению с комплексами состава 1 : 1 [13]. Другим направлением исследований межмолекулярных взаимодействий аминов и амидов как моделей биомолекул является изучение влияния заместителей при атоме азота на протонодонорные и протоноакцепторные свойства соединений. В предыдущих работах [14–16] были проведены исследования образования водородных связей серии алифатических аминов и пиридина с алифатическими спиртами. Было показано [14–16], что энергия водородных связей в таких системах существенно увеличивается за счет кооперативных эффектов, а ее величина зависит от структуры взаимодействующих молекул.

В настоящей работе при помощи метода калориметрии растворения изучены нековалентные взаимодействия бензиламина с различными органическими молекулами. Бензиламин относится к сильным азотистым основаниям, является промежуточным продуктом в получении целого ряда лекарственных препаратов и красителей. На основе калориметрических измерений получены данные о протонодонорных и протоноакцепторных свойствах бензиламина. Изучено также влияние структуры бензиламина на термодинамические параметры связывания с мономерами и кластерами алифатических спиртов. Полученные результаты сопоставлены с аналогичными термодинамическими параметрами для третичных алифатических аминов. Они дают возможность более детально проанализировать соотношения типа «структура – свойство» в процессах водородного связывания с участием азотсодержащих молекул.

1. Экспериментальная часть

Бензиламин осушали над щелочью и очищали вакуумной перегонкой в атмосфере аргона, отбирая среднюю фракцию. Органические растворители, используемые в работе, представляли собой, как правило, реактивы квалификации «ч», «хч», «чда». Их очищали и осушали по стандартным методикам [17]. Чистоту растворителей проверяли методом газовой хроматографии на приборе Кристалл-2000М. Содержание воды контролировали методом ИК-спектроскопии. Во всех случаях оно не превышало 0.03%. Калориметрические эксперименты проводили непосредственно после очистки веществ.

Измерения энтальпий растворения проводили при 298.15 К с использованием дифференциального квазиadiaбатического калориметра растворения, сконструированного в Казанском университете. Предел чувствительности прибора составляет приблизительно 10 μK , что соответствует 0.005 Дж, если растворитель – вода. В качестве калориметрической ячейки использовали сосуд Дьюара, заполненный 110 мл растворителя. Мешалка, типовой держатель, термистор и калибровочный нагреватель (оба в изолированных стеклянных трубках, заполненных силиконовым маслом) установлены на тефлоновой крышке сосуда Дьюара. Контейнер для навесок образцов растворяемого вещества состоит из трех частей, вкручивающихся друг в друга, и двух тефлоновых прокладок. В собранном состоянии контейнер с образцом растворяемого вещества герметичен. Он присоединяется к типовому держателю и погружается в растворитель. В нужное время тефлоновые прокладки прорезаются стальным лезвием, установленным на типовом держателе. Вместимость контейнера 0.38 cm^3 .

Термистор имеет номинальное сопротивление 47 кОм при 298.15 К и является одним из 4 составляющих схемы моста Уинстона. К мосту Уинстона подается постоянное напряжение 2.5 В. Разница в сигнале моста оцифровывается 24-битным А/D конвертером ЛА-И24USB. Сосуд Дьюара помещен в термостат, который обеспечивает постоянство температуры с точностью до ± 0.0005 К диапазоне от 293 до 313 К. Калориметрический сигнал с моста Уинстона преобразуется в температуру с помощью специальной калориметрической программы с максимальной погрешностью 0.01 К. Процедура калибровки температуры термистора проводилась перед каждым калориметрическим экспериментом и после него. Калориметр проверяли по известной величине энтальпии растворения KCl в воде при предельном разбавлении -17.47 ± 0.07 кДж/моль, полученной в рабочей группе «термохимия» Международной конфедерации термического анализа и калориметрии [18]. Объем воды для эксперимента (110 мл) был взят с точностью 0.5 мл, масса навесок хлорида калия была равна 0.228 г. Хлорид калия 99.9%-ной чистоты перекристаллизовывался и осушался в соответствии с работой [19]. Полученное в настоящей работе значение энтальпии растворения составило -17.41 ± 0.04 кДж/моль, что находится в хорошем согласии с литературными данными.

При измерении энтальпий растворения бензиламина в органических неэлектролитах и органических молекул в бензилаmine концентрация растворяемого вещества не превышала 0.01–0.02 М. Все полученные значения соответствуют предельному разбавлению, что подтверждалось проведением дополнительных калориметрических экспериментов в широком диапазоне концентраций растворяемого вещества. Энтальпия растворения для каждой системы растворяемое вещество – растворитель измерялась 6–8 раз. После этого все экспериментальные данные подвергались статистической обработке.

В табл. 1 приведены полученные в работе энтальпии растворения.

Табл. 1

Энтальпии растворения при предельном разбавлении бензиламина в органических растворителях и органических веществ в бензилаmine ($T = 298 \text{ K}$, кДж/моль)

Растворяемое вещество (A)	Растворитель (S)	$\Delta_p H^{A/S}$
Бензиламин	Ацетон	0.5 ± 0.09
Бензиламин	Ацетонитрил	2.0 ± 0.2
Бензиламин	Бутанол-1	-4.6 ± 0.3
Бензиламин	Пропанол-1	-5.8 ± 0.3
Бензиламин	Пропанол-2	-0.9 ± 0.1
Бензиламин	Деканол-1	-3.3 ± 0.1
Бензиламин	Диэтиловый эфир	2.3 ± 0.3
Бензиламин	Диметилсульфоксид	-0.6 ± 0.1
Бензиламин	Вода	-10.8 ± 0.4
Бензиламин	Тетрагидрофуран	-0.6 ± 0.1
Бензиламин	Хлороформ	-6.7 ± 0.1
Бензиламин	Этанол	-7.0 ± 0.2
Ацетон	Бензиламин	-1.3 ± 0.1
Ацетонитрил	Бензиламин	0.6 ± 0.06
Бензол	Бензиламин	1.4 ± 0.3
Деканол-1	Бензиламин	0.1 ± 0.01
Диэтиловый эфир	Бензиламин	0.4 ± 0.01
Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	Бензиламин	4.6 ± 0.2
Пропанол-1	Бензиламин	-5.4 ± 0.2
Пропанол-2	Бензиламин	-3.1 ± 0.2
Тетрагидрофуран	Бензиламин	-1.4 ± 0.1
Хлороформ	Бензиламин	-5.5 ± 0.4

2. Методология

Одним из подходов по изучению нековалентных взаимодействий в растворах органических молекул является термодинамика сольватации. Под сольватацией следует понимать всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в процессе перехода газообразных молекул в жидкую фазу с образованием раствора определенного состава, исключая те изменения, которые сопровождаются разрывом химических связей.

Энтальпия сольватации соединения A в растворителе S ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S}$) представляет собой энтальпию изотермического переноса A из идеального газа в предельно разбавленный раствор при 298.15 K и 1 атм. Экспериментально определяемая величина энтальпии растворения A в растворителе S ($\Delta_p H^{A/S}$) есть энтальпия переноса A из стандартного состояния (твердое, жидкое и газообразное) в предельно разбавленный раствор при 298.15 K и 1 атм. Энтальпии растворения и сольватации для жидких веществ связаны между собой уравнением (1):

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S} = \Delta_p H^{A/S} - \Delta_{\text{пар}} H^A, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{пар}} H^A$ – молярная энтальпия парообразования A при 298.15 K. Энтальпия сольватации является термодинамической мерой межмолекулярных взаимо-

действий растворимое вещество – растворитель. Исходя из этого, величина ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S}$) может быть также представлена в виде суммы энтальпии неспецифической сольватации ($\Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{A/S}$) и энтальпии специфического взаимодействия ($\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/S}$):

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S} = \Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{A/S} + \Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/S}. \quad (2)$$

В свою очередь, энтальпию неспецифической сольватации можно представить в виде суммы двух термов: энтальпии образования полости в растворителе и энтальпии неспецифического взаимодействия. Эти два термина определяются ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Энтальпию неспецифической сольватации можно найти из уравнения (3) [20]:

$$\Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{A/S} = (\delta_{\text{пол}} h^S - \delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}) V_X^A + \Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_{12}} + (a_R + b_R \sqrt{\delta_{\text{пол}} h^S}) \times \\ \times [(\Delta_{\text{сольв}} H^{A/R} - \Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_{12}}) - (\delta_{\text{пол}} h^R - \delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}) V_X^A], \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{сольв}} H^{A/R}$, $\Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_{12}}$ – энтальпии сольватации А в стандартном растворителе R (не способен к образованию специфических взаимодействий с растворимым веществом) и в циклогексане соответственно; V_X^A – характеристический объем А, рассчитываемый по аддитивной схеме Мак-Говена [21]; $\delta_{\text{пол}} h^S$, $\delta_{\text{пол}} h^R$ и $\delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}$ – удельные относительные энтальпии образования полости в растворителе S, R и циклогексане, характеризующие способность данных веществ к неспецифическим взаимодействиям. Значение $\delta_{\text{пол}} h^S$ может быть найдено по уравнению (4):

$$\delta_{\text{пол}} h^S = \frac{\Delta_p H^{C_nH_{2n+2}/S}}{V_X^{C_nH_{2n+2}}}, \quad (4)$$

где $\Delta_p H^{C_nH_{2n+2}/S}$ – энтальпия растворения линейного алкана в исследуемом растворителе S; $V_X^{C_nH_{2n+2}}$ – характеристический объем молекулы данного линейного алкана.

Из уравнений (1)–(3) можно получить уравнение для определения энтальпии специфического взаимодействия (5):

$$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/S} = \Delta_p H^{A/S} - (\delta_{\text{пол}} h^S - \delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}) V_X^A - \Delta_p H^{A/C_6H_{12}} - (a_R + b_R \sqrt{\delta_{\text{пол}} h^S}) \times \\ \times [(\Delta_p H^{A/R} - \Delta_p H^{A/C_6H_{12}}) - (\delta_{\text{пол}} h^R - \delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}) V_X^A]. \quad (5)$$

Для органических молекул под специфическим взаимодействием понимается донорно-акцепторное взаимодействие, включая образование водородных связей.

Уравнения (3) и (5) являются достаточно универсальными и позволяют оценивать межмолекулярные взаимодействия как в апротонных средах, так и в самоассоциированных жидкостях [20, 22, 23]. Они применимы к изучению сольватации в простых растворителях и в их смесях, поэтому их использовали в настоящей работе.

3. Обсуждение результатов

3.1. Межмолекулярные взаимодействия бензиламина с хлороформом.

В первую очередь были изучены взаимодействия бензиламина с хлороформом. Известно, что амины способны к образованию сильных водородных связей с протонодонорами. По энергиям водородного связывания в таких комплексах можно судить о протоноакцепторной силе оснований. В литературе практически отсутствуют количественные данные по значениям параметров основности для бензиламина [2]. Однако его можно получить из калориметрических данных. Для этого нужно взять одно соединение, выступающее как протонодонор, и определить энтальпию специфического взаимодействия амина с ним. Хлороформ обычно используется как стандартный протонодонор. В составе его молекулы имеется один активный атом водорода. Кроме того, хлороформ не обладает протоноакцепторными свойствами и не самоассоциирован. Значения энтальпии специфического взаимодействия бензиламина с хлороформом рассчитывались по уравнению (5). Было решено определить энтальпии водородного связывания для двух систем: в одном случае хлороформ является растворителем, а бензиламин выступает растворимым веществом, в другом случае, наоборот, хлороформ – растворимое вещество, а бензиламин взят как растворитель.

Для расчета энтальпий специфического взаимодействия бензиламина в хлороформе в качестве стандартного растворителя R был взят бензол, поскольку тетрахлорметан способен к специфическому взаимодействию с аминами [24]. Для бензола $a_R = 0.20$ и $b_R = 0.38$ [14]. Для расчета энтальпии водородного связывания хлороформа в бензилаmine в качестве стандартного растворителя использован тетрахлорметан, поскольку в данном случае он специфически не взаимодействует с растворимым веществом. Значения энтальпий растворения бензиламина в хлороформе и, наоборот, хлороформа в бензилаmine, измеренные в настоящей работе, приведены в табл. 1. Значения удельной относительной энтальпии образования полости в используемых растворителях взяты из работы [20]. Они имеют следующие значения: бензиламин – $7.85 \cdot 10^2$ кДж/см³, хлороформ – $3.47 \cdot 10^2$ кДж/см³, бензол – $5.02 \cdot 10^2$ кДж/см³, тетрахлорметан – $1.91 \cdot 10^2$ кДж/см³ и циклогексан – $1.42 \cdot 10^2$ кДж/см³. Значения характеристических объемов растворимых молекул (V_X^A) (табл. 2) рассчитывались по аддитивной схеме, предложенной Мак-Говеном [21]. Рассчитанные величины энтальпии специфического взаимодействия бензиламина с хлороформом представлены в табл. 2. Видно, что при растворении бензиламина в хлороформе энтальпия водородного связывания немного больше. Это может быть связано с тем, что молекулы хлороформа находятся в избытке и способны специфически взаимодействовать не только с неподеленной электронной парой азота, но и с π -системой бензольного кольца. В результате образуется комплекс более сложного состава. Возможность образования подобных C–H... π -водородных связей была показана ранее в работе [25]. Когда же растворяли хлороформ в бензилаmine возможно образование только комплексов состава 1 : 1, поскольку количество молекул хлороформа значительно меньше, чем молекул растворителя. Если сравнивать со значениями других аминов, которые получены в работах [14, 16],

Табл. 2

Энтальпии растворения бензиламина и хлороформа в стандартных растворителях, характеристический объем растворяемых веществ ($\times 10^{-2}$ см³/моль) и энтальпии специфического взаимодействия бензиламина с хлороформом (298 К, кДж/моль)

Растворяемое вещество (А)	$\Delta_p H^{A/C_6H_{12}}$	V_X^A	$\Delta_p H^{A/R}$	$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/S}$
Бензиламин	11.3	0.9571	2.7	-9.0
Хлороформ	2.9 [20]	0.6167	0.9 [20]	-7.7

то бензиламин ($\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/CHCl_3} = -9.0$ кДж/моль) является более сильным протоноакцептором, чем ароматические амины, например, пиридин ($\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/CHCl_3} = -8.1$ кДж/моль) и N-метилпиррол ($\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/CHCl_3} = -6.6$ кДж/моль), но более слабым, чем триэтиламин ($\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/CHCl_3} = -12.3$ кДж/моль).

3.2. Межмолекулярные взаимодействия бензиламина с апротонными растворителями. Бензиламин является первичным амином и имеет два протона, напрямую связанных с атомом азота. Исходя из этого, возникает вопрос, обладает ли бензиламин протонодонорными способностями и способен ли он самоассоциироваться и образовывать водородные связи с основаниями. Для ответа на эти вопросы в работе проведены калориметрические исследования. В табл. 1 представлены измеренные энтальпии растворения бензиламина в ряду протоноакцепторных растворителей и, наоборот, их в бензилаmine при предельном разбавлении. С помощью этих данных и известных литературных значений энтальпии растворения рассчитаны энтальпии сольватации бензиламина в основаниях и оснований в бензилаmine по уравнению (1) (табл. 3 и 4). Значения энтальпий парообразования бензиламина (51.8 кДж/моль) и протоноакцепторов, необходимые для расчета энтальпии сольватации, были взяты из работы [26]. Проведено сравнение энтальпии сольватации с энтальпией неспецифической сольватации. В том случае, если эти значения будут близки между собой, то бензиламин не образует специфических взаимодействий с основаниями ($\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{A/S} = 0$, уравнение (2)). Энтальпия неспецифической сольватации рассчитывалась по уравнению (3). Необходимые для этого данные приведены в табл. 1–4. В табл. 3 и 4 представлены энтальпии неспецифической сольватации бензиламина в основаниях и, наоборот, оснований в бензилаmine. Разница между этими значениями и энтальпиями сольватации также представлена в табл. 3 и 4. В обоих случаях (бензиламин – растворитель табл. 3, бензиламин – растворимое вещество табл. 4) она не превышает 1.7 кДж/моль, за исключением сольватации бензиламина в тетрагидрофуране (ТГФ). Учитывая этот факт и то, что уравнения (3) и (5) согласуются с литературными данными в пределах 1.0–1.5 кДж/моль, можно сказать, что бензиламин, по-видимому, обладает очень слабыми протонодонорными свойствами и не способен образовывать водородные связи со слабыми основаниями и основаниями средней силы. Следует также отметить, что энтальпия самоассоциации бензиламина близка к нулю.

Табл. 3

Энтальпии растворения оснований в стандартных растворителях (298 К, кДж/моль), характеристический объем оснований ($\times 10^{-2}$ см³/моль), энтальпии сольватации и неспецифической сольватации оснований в бензилаmine (кДж/моль)

Основание (В)	$\Delta_p H^{B/C_6H_{12}}$	$\Delta_p H^{B/C_6H_6}$	V_X^B	$\Delta_{\text{сольв}} H^{B/BA}$	$\Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{B/BA}$	Δ
Ацетон	9.7 [20]	1.1 [25]	0.5470	-32.6	-31.4	-1.2
Ацетонитрил	15.0 [20]	1.8 [25]	0.4042	-32.4	-34.0	1.6
Бензол	3.2 [20]	0 [25]	0.7164	-32.4	-33.3	0.9
Бензонитрил	11.5 [20]	0.4	0.8711	-48.6	-50.0	1.4
Бензиламин	11.4	2.7	0.9571	-51.8	-49.6	-2.2
Бутанон-2	8.2 [20]	0.4 [27]	0.6879	-35.0	-34.9	-0.1
Гексанон-2	6.7 [20]	0.8 [28]	0.9676	-43.5	-42.1	-1.4
Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	1.5 [25]	2.5 [25]	1.2945	-40.1	-39.5	-0.6
Диэтиловый эфир	2.0 [25]	0.8 [25]	0.7309	-26.7	-25.2	-1.5
Нитробензол	11.9 [20]	2.3 [29]	0.8906	-53.1	-53.5	0.4
Октанон-2	6.8 [20]	1.2 [28]	1.2515	-51.1	-50.0	1.1
Тetraгидрофуран	3.2 [25]	-0.7 [25]	0.6223	-33.4	-32.6	-0.8

Табл. 4

Удельные относительные энтальпии образования полости оснований ($\times 10^{-2}$ кДж/см³), энтальпии сольватации и неспецифической сольватации бензиламина (БА) в основаниях (298 К, кДж/моль)

Основание (В)	$\delta_{\text{пол}} h^B$	$\Delta_{\text{сольв}} H^{BA/B}$	$\Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{BA/B}$	Δ
Ацетон	7.77 [20]	-51.3	-49.6	-1.7
Ацетонитрил	10.66 [20]	-49.8	-49.1	-0.7
Бензол	5.02 [20]	-49.1	-49.7	0.6
Диэтиловый эфир	1.57 [20]	-49.5	-48.5	-1.0
Тetraгидрофуран	3.28 [20]	-52.4	-49.4	-3.0

3.3. Межмолекулярные взаимодействия бензиламина с алифатическими спиртами: анализ эффектов реорганизации и кооперативности. Изучены межмолекулярные взаимодействия бензиламина с самоассоциированными за счет водородных связей растворителями алифатическими спиртами. Ранее в работах [14–16] было показано, что процесс взаимодействия аминов со спиртами сложный и состоит из стадий разрыва и образования водородных связей. Взаимодействие может осуществляться по двум направлениям с образованием комплексов аминов с мономерами либо с кластерами спирта, что показано на рис. 1 на примере растворения триэтиламина в спирте.

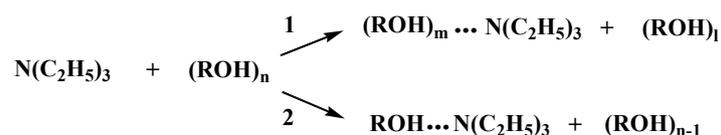
Рис. 1. Схема взаимодействия триэтиламина с алифатическим спиртом ($n \geq 2, l \geq 1, m \geq 1$)

Табл. 5

Энтальпии растворения алифатических спиртов в циклогексане и в тетрахлорметане (298 К, кДж/моль), характеристический объем алифатических спиртов ($\times 10^{-2}$ см³/моль), энтальпии специфического взаимодействия спиртов в бензилаmine (кДж/моль)

Спирт (ROH)	$\Delta_p H^{\text{ROH}/C_6H_{12}}$	$\Delta_p H^{\text{ROH}/CCl_4}$	V_X^{ROH}	$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{\text{ROH/БА}}$
Метанол	24.3 [22]	18.4 [22]	0.3082	-22.8
Этанол	23.3 [22]	18.4 [22]	0.4491	-21.9
Пропанол-1	24.5 [22]	18.5 [22]	0.5900	-21.2
Бутанол-1	23.5 [22]	18.5 [22]	0.7309	-21.6
<i>трет</i> -Бутанол	23.7	18.3	0.7309	-17.7
Гексанол-1	24.4 [22]	18.6 [22]	1.0127	-21.0
Октанол-1	24.6 [22]	18.7 [22]	1.2950	-21.3
Деканол-1	25.2	18.1	1.5763	-20.0

Для определения вклада специфического взаимодействия были калориметрически измерены энтальпии растворения спиртов в бензилаmine, а также бензиламина в алифатических спиртах (табл. 1), в качестве которых были выбраны метанол, этанол, пропанол-1, бутанол-1, *трет*-бутанол, гексанол-1, октанол-1. Их выбор обусловлен желанием провести оценку влияния длины и разветвленности углеводородного радикала алифатических спиртов на энтальпии специфического взаимодействия.

Рассмотрим взаимодействия алифатических спиртов в среде бензиламина. Для расчета энтальпий водородного связывания было использовано уравнение (5). В качестве стандартных растворителей были выбраны циклогексан и тетрахлорметан, поскольку они не способны к специфическим взаимодействиям со спиртами. Энтальпии растворения спиртов в тетрахлорметане и в циклогексане, а также характеристические объемы спиртов были взяты из работы [22] (см. табл. 5). Энтальпии растворения *трет*-бутанола и деканола-1 в тетрахлорметане (18.3 ± 0.3 и 18.4 ± 0.7 кДж/моль) и в циклогексане (23.7 ± 0.4 и 25.2 ± 0.4 кДж/моль) были измерены в настоящей работе. Рассчитанные значения энтальпий специфического взаимодействия представлены в табл. 5. Для всех линейных спиртов энтальпия специфического взаимодействия примерно одинакова, что говорит об отсутствии влияния длины алкильного радикала на связывание спиртов с амином. В случае *трет*-бутанола энтальпия специфического взаимодействия с бензиламином меньше. По-видимому, это связано с проявлением пространственных эффектов, которые ослабляют прочность водородных связей. Следует также отметить, что полученные энтальпии (табл. 5) соответствуют процессу образования комплексов бензиламина со спиртами состава 1 : 1. Степень закомплексованности равна единице, что подтверждается ИК-спектрами поглощения спиртов в бензилаmine. В области поглощения O–H-групп имеется только одна полоса поглощения связанных гидроксильных групп.

При сравнении энтальпий специфического взаимодействия спиртов в бензилаmine с энтальпиями специфического взаимодействия их с другими аминами можно сказать, что прочность водородного связывания с бензиламином примерно такая же, как с третичными алифатическими аминами с триэтиламином (-23.8 ± 0.6 кДж/моль) и с три-*n*-бутиламином (-20.2 ± 0.7 кДж/моль) [16].

Для ароматических аминов прочность водородных связей со спиртами заметно меньше. Так, в комплексах состава 1 : 1 спирт – пиридин энтальпия водородной связи в среднем равна -15.8 ± 0.2 кДж/моль [14]. Отсюда можно сделать вывод, что протоноакцепторная способность аминов при взаимодействии с О–Н-протонодонорами (спирты) несколько отличается от их протоноакцепторной способности при взаимодействии с С–Н-протонодонорами (хлороформ).

Энтальпии специфического взаимодействия бензиламина в алифатических спиртах определялись в соответствии с приведенной выше процедурой по уравнению (5). Необходимые для расчета удельные относительные энтальпии образования полости алифатических спиртов были взяты из работы [22] (см. табл. 6). Для деканола-1 значение $\delta_{\text{пол}} h^{\text{ROH}}$ было рассчитано по уравнению (4) из экспериментально полученных энтальпий растворения *n*-октана (1.13 ± 0.09 кДж/моль) и *n*-декана (1.25 ± 0.01 кДж/моль) в его среде, а для бутанола-1 и *трет*-бутанола из литературных данных [30, 31]. Из табл. 6 хорошо видно, что энтальпии специфического взаимодействия бензиламина в спиртах значительно меньше, чем энтальпии образования комплексов спирт-бензиламин состава 1 : 1 (табл. 5). Эта разница обусловлена, по меньшей мере, двумя причинами. С одной стороны, энтальпия специфического взаимодействия бензиламина в алифатических спиртах уменьшается за счет реорганизации молекул растворителя. С другой стороны, она увеличивается за счет того, что бензиламин вступает в водородное связывание не только с одной молекулой спирта, но и с ассоциатами спиртов. Прочность водородных связей в таких комплексах превышает прочность водородного связывания в комплексах состава 1 : 1 за счет кооперативного эффекта [14, 22, 32]. Кроме того, неравенство энтальпий специфического взаимодействия в среде амина и в среде спиртов указывает на то, что учет влияния водородного связывания на различные физико-химические и биологические процессы в ассоциированных растворителях, исходя из термодинамических параметров комплексообразования 1 : 1, не является корректным. Значения $\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{\text{BA/ROH}}$ уменьшаются по величине при увеличении длины алкильного радикала в молекуле спирта. В спиртах, представляющих собой ассоциированные системы, практически отсутствуют свободные протоны. Поэтому при растворении основания наблюдается конкуренция электронной пары азота в бензилаmine и электронной пары кислорода в спиртах за протон гидроксильной группы, в результате этого происходит реорганизация растворителя, то есть разрыв водородных связей растворитель – растворитель и образование водородной связи между амином и кластерами спиртов:

$$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{\text{A/ROH}} = \Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_m \dots \text{A}} + \Delta_{\text{реорг}} H^{\text{ROH}}, \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{\text{A/ROH}}$ – энтальпия специфического взаимодействия амина (А) в алифатическом спирте; $\Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_m \dots \text{A}}$ – энтальпия водородного связывания амина (А) с ассоциатами алифатического спирта; $\Delta_{\text{реорг}} H^{\text{ROH}}$ – энтальпия реорганизации, которая представляет собой энтальпию процесса, связанного с разрывом водородных связей растворитель – растворитель (эндоэффект).

Табл. 6

Удельные относительные энтальпии образования полости алифатических спиртов ($\times 10^2$ кДж/см⁻³), энтальпии специфического взаимодействия бензиламина (БА) в спиртах (кДж/моль), энтальпии кооперативного водородного связывания бензиламина с кластерами спиртов (кДж/моль) и коэффициенты кооперативности водородного связывания

Спирт(ROH)	$\delta_{\text{пол}} h^{\text{ROH}}$	$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{\text{BA/ROH}}$	$\Delta_{\text{ассоц}} H^{\text{ROH}}$	$\Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_m \dots \text{BA}}$	$A_{\text{кооп}}$
Метанол	5.05	-14.4	-15.1	-29.5	1.3
Этанол	2.82	-9.8	-16.9	-26.7	1.2
Пропанол-1	1.49	-8.7	-17.7	-26.4	1.2
Бутанол-1	1.45	-8.1	-17.7	-25.8	1.2
<i>трет</i> -Бутанол	4.69	-0.5	-16.5	-17.0	1.0
Гексанол-1	1.22	-7.9	-17.7	-25.6	1.2
Октанол-1	1.12	-7.7	-17.7	-25.4	1.2
Деканол-1	0.84	-7.4	-17.2	-24.6	1.2

Вклад реорганизации равен энтальпии самоассоциации спирта ($\Delta_{\text{ассоц}} H^{\text{ROH}}$) с обратным знаком:

$$\Delta_{\text{реорг}} H^{\text{ROH}} = -\Delta_{\text{ассоц}} H^{\text{ROH}}. \quad (7)$$

Энтальпия самоассоциации представляет собой среднее значение энтальпии образования водородной связи в различных ассоциатах спирта [22].

Согласно уравнениям (6) и (7), рассчитанные энтальпии специфического взаимодействия бензиламина в спиртах представляют сложную величину, которую можно представить как разность между энтальпией образования водородной связи амин-кластер спирта и энтальпии самоассоциации:

$$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{\text{A/ROH}} = \Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_m \dots \text{A}} - \Delta_{\text{ассоц}} H^{\text{ROH}}. \quad (8)$$

Определение энтальпии водородной связи бензиламина с кластерами спиртов является важной задачей, поскольку ее решение позволит оценить эффекты кооперативности взаимодействий и соотнести величину кооперативного эффекта со структурой взаимодействующих молекул. Для оценки значений $\Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_m \dots \text{A}}$ были использованы энтальпии самоассоциации спиртов, полученные в работе [22] (табл. 6), а также уравнение (8). Рассчитанные величины энтальпии водородного связывания бензиламина с кластерами спиртов представлены в табл. 6. Они имеют более высокие значения, чем энтальпии водородного связывания в комплексах спирт-бензиламин состава 1 : 1, что говорит о проявлении кооперативности. Вклад кооперативного эффекта отсутствует только при растворении бензиламина в *трет*-бутаноле. Это можно объяснить тем, что в данном случае за счет стерических затруднений в среде спирта также образуются комплексы состава 1 : 1.

Мерой кооперативности водородного связывания является коэффициент кооперативности, рассчитываемый как отношение энтальпии водородной связи

в многочастичном комплексе к энтальпии водородной связи в комплексе состава 1 : 1:

$$A_{\text{кооп}} = \frac{\Delta_{\text{BC}} H^{(\text{ROH})_m \dots \text{БА}}}{\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{\text{РОН/БА}}}. \quad (9)$$

Полученные значения коэффициентов кооперативности показывают, что при взаимодействии бензиламина с кластерами спиртов происходит упрочнение водородных связей на 20–30% по сравнению с комплексами с мономерами спирта. Эти данные хорошо согласуются с величиной кооперативного эффекта в комплексах пиридина с кластерами спиртов, в которых водородные связи также упрочняются на 20–30% [14]. Однако они отличаются от данных полученных при исследовании специфических взаимодействий триэтиламина и три-*n*-бутиламина с алифатическими спиртами, для которых было показано [16], что коэффициент кооперативности уменьшается с ростом алкильного радикала в молекуле спирта. Следовательно, можно сказать, что в комплексах аминов со спиртами состава 1 : 1 свойства бензиламина более схожи со свойствами третичных алифатических аминов, но уже при образовании более сложных структур, в которых возможно проявление кооперативных эффектов, параметры кооперативности в комплексах с участием бензиламина по величине ближе к параметрам ароматических аминов (пиридина). Эти данные говорят о влиянии заместителя при атоме азота на энтальпии специфического взаимодействия и кооперативного водородного связывания, причем в зависимости от системы влияние заместителя может кардинально меняться.

Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № П2345) и BRNE № Y5-C-07-12.

Summary

M.A. Varfolomeev, I.T. Rakipov, B.N. Solomonov. Thermodynamics of Non-Covalent Interactions of Benzylamine with Organic Non-Electrolytes: Calorimetry of Solution.

Study of hydrogen bonds with the participation of nitrogen-containing molecules is important for the chemistry of biologically active substances, since the XH...N and NH...X hydrogen bonds have an impact on their properties and supramolecular structure. As far as the study of hydrogen bonding in biomolecules is a complicated problem, their model compounds such as amines were studied. In this paper, the method of solution calorimetry is used for studying intermolecular interactions of benzylamine with various organic molecules. The enthalpies of dissolution at infinite dilution of benzylamine in chloroform, organic bases, and aliphatic alcohols, as well as of chloroform, organic bases, and aliphatic alcohols in the medium of benzylamine were measured. The enthalpies of specific interactions in these systems were determined on the basis of experimental data. Proton-donor and proton-acceptor abilities of benzylamine molecules were analyzed. It is shown that depending on the media benzylamine and chloroform can form complexes of different composition. It was found that the enthalpies of specific interaction of benzylamine with the bases are close to zero. The peculiarities of hydrogen bonding of benzylamine with aliphatic alcohols were studied. It is shown that the hydrogen bond between benzylamine and the alcohol clusters is 20–30% stronger than that between benzylamine and the alcohol monomer. The influence of the structure of amines on the enthalpy of specific interaction and cooperative hydrogen bonding is discussed.

It is shown that the effect of the substituent at the nitrogen atom may vary considerably in the complexes of amines with different proton-donor molecules.

Key words: solvation, hydrogen bond, cooperativity, solvent reorganization, benzylamine, organic non-electrolytes, solution calorimetry, enthalpy.

Литература

1. *Reichardt C.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH, 2002. – 761 p.
2. *Marcus Y.* The properties of solvents (Wiley Series in Solution Chemistry V. 4). – Chichester: John Wiley & Sons, 1998. – 242 p.
3. *Prins L.J., Timmerman P., Reinhoudt D.N.* Non-covalent synthesis of organic nanostructures // *Pure Appl. Chem.* – 1998. – V. 70, No 8. – P. 1459–1468.
4. *Williams D.H., Stephens E., O'Brien D.P., Zhou M.* Understanding noncovalent interactions: ligand binding energy and catalytic efficiency from ligand-induced reductions in motion within receptors and enzymes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43, No 48. – P. 6596–6616.
5. *Steiner Th.* The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41, No 1. – P. 48–76.
6. *Jeffrey G.A.* An introduction to hydrogen bonding. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1997. – 284 p.
7. *Searle M.S., Sharman G.J., Groves P., Benhamu B., Beauregard D.A., Westwell M.S., Dancer R.J., Maguire A.J., Try A.C., Williams D.H.* Enthalpic (electrostatic) contribution to the chelate effect: a correlation between ligand binding constant and a specific hydrogen bond strength in complexes of glycopeptide antibiotics with cell wall analogues // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1996. – V. 23. – P. 2781–2786.
8. *Foti M.C., Barclay L.R.C., Ingold K.U.* The role of hydrogen bonding on the H-atom-donating abilities of catechols and naphthalene diols and on a previously overlooked aspect of their infrared spectra // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 12881–12888.
9. *Jeffrey G.A., Saenger W.* Hydrogen bonding in biological structures. – N. Y.: Springer-Verlag, 1991. – 569 p.
10. *Ackels L., Stawski Ph., Amunson K.E., Kubelka J.* On the temperature dependence of amide I intensities of peptides in solution // *Vibr. Spectrosc.* – 2009. – V. 50, No 1. – P. 2–9.
11. *Albrecht M., Rice C. A., Suhm M.A.* Elementary Peptide Motifs in the Gas Phase: FTIR Aggregation Study of Formamide, Acetamide, N-Methylformamide, and N-Methylacetamide // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112 – P. 7530–7542.
12. *Robinson H., Symons M.C.R.* Infrared spectroscopic studies of the solvation of aprotic solvents and ions in methanol // *J. Chem. Soc., Faraday Transactions.* – 1985. – V. 81. – P. 2131–3144.
13. *Dannenbergh J.J.* Cooperativity in hydrogen bonded aggregates. Models for crystals and peptides // *J. Mol. Struct.* – 2002. – V. 615, No 1–3. – P. 219–226.
14. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B.* A new method for the determination of cooperative hydrogen bonding enthalpy of proton acceptors with associated species of alcohols // *J. Phys. Org. Chem.* – 2006. – V. 19, No 4. – P. 263–268.
15. *Варфоломеев М.А., Зайцева К.В., Соломонов Б.Н.* Термодинамика образования водородных связей N-метилимидазола и N-метилпиррола с алифатическими спиртами // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* – 2009. – Т. 151, кн. 4. – С. 9–18.

16. Варфоломеев М.А., Зайцева К.В., Ракипов И.Т., Соломонов Б.Н. Энтальпия кооперативной водородной связи в комплексах триэтил- и три-*n*-бутиламинов со спиртами: влияние длины алкильного радикала // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, Вып. 3. – С. 376–381.
17. Perrin D.D., Armarego L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemicals. – Oxford: Pergamon Press, 1980. – 568 p.
18. Sabbah R., Xu-Wu A., Chickos J.S., Leitao M.L.P., Roux M.V., Torres L.A. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis // Thermochim. Acta. – 1999. – V. 331, No 2. – P. 93–204.
19. Armstrong G.T., Garvin D., Kilday M.V. Standard Reference Material 1655, Potassium Chloride KCl(cr) for Solution Calorimetry. – Washington: National Bureau of Standards Certificate, 1981.
20. Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Milesenko N.M. A new method for the extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation // J. Phys. Org. Chem. – 2005. – V. 18, No 1. – P. 49–61.
21. Abraham M.H., McGowan J.C. The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid chromatography // Chromatographia. – 1987. – V. 23. – P. 243–246.
22. Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Klimovitskii A.E. Calorimetric determination of hydrogen-bonding enthalpy for neat aliphatic alcohols // J. Phys. Org. Chem. – 2005. – V. 18, No 11. – P. 1132–1137.
23. Nunes N., Moreira L., Leitao R.E., Martins F. Determination of solvation and specific interaction enthalpies of adamantane derivatives in aprotic solvents // J. Chem. Thermodyn. – 2007. – V. 39. – P. 1201–1205.
24. Drago R.S., Parr L.B., Chamberlain C.S. Solvent effects and their relationship to the E and C equation // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – V. 99. – P. 3203–3209.
25. Новиков В.Б., Абайдуллина Д.И., Гайнутдинова Н.З., Варфоломеев М.А., Соломонов Б.Н. Калориметрическое определение энтальпии специфического взаимодействия хлороформа и некоторых протоноакцепторов // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80, Вып. 11. – С. 2011–2015.
26. Chickos J.S., Acree W.E. Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds, 1880–2002. // J. Phys. Chem. – 2003. – V. 32, No 2. – P. 519–878.
27. Stephenson W.K., Fuchs R. Enthalpies of interaction of aromatic solutes with organic solvents // Can. J. Chem. – 1985. – V. 63, No 9. – P. 2529–2534.
28. Saluja P.S., Peacock L.A., Fuchs R. Enthalpies of interaction of aliphatic ketones with polar and nonpolar solvents // J. Am. Chem. Soc. – 1979. – V. 101, No 6. – P. 1958–1962.
29. Fuchs R., Peacock L.A., Stephenson W.K. Enthalpies of interaction of polar and nonpolar molecules with aromatic solvents // Can. J. Chem. – 1982. – V. 60, No 15. – P. 1953–1958.
30. Krishnan C.V., Friedman H.L. Solvation enthalpies of hydrocarbons and normal alcohols in highly polar solvents // J. Phys. Chem. – 1971. – V. 75, No 23. – P. 3598–3606.
31. Fuchs R., Stephenson W.K. Enthalpies of transfer of alkane solutes from vapor state to organic solvents // Can. J. Chem. – 1985. – V. 63, No 2. – P. 349–352.
32. Bich E., Dzida M., Vasiltsova T., Heintz A. Experimental and theoretical study of thermodynamic excess properties of associating liquid alkanol + 4-picoline mixtures based on quantum mechanical ab initio calculations // J. Mol. Liquids. – 2007. – V. 136. – P. 94–103.

Варфоломеев Михаил Алексеевич – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *mikhail.varfolomeev@ksu.ru*

Ракипов Ильназ Тагирович – лаборант-исследователь отдела физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *ilnaz0805@rambler.ru*

Соломонов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Boris.Solomonov@ksu.ru*