

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВКЛАДА СОЛЬВОФОБНЫХ ЭФФЕКТОВ В ЭНЕРГИЮ ГИББСА СОЛЬВАТАЦИИ В МЕТАНОЛЕ

© 2011 г. И. А. Седов, М. А. Столов, Б. Н. Соломонов

Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова

E-mail: Boris.Solomonov@ksu.ru

Поступила в редакцию 15.04.2010 г.

Предложен метод анализа термодинамических проявлений сольвофобных эффектов на основе рассмотрения соотношений между энергией Гиббса и энтальпией сольватации неэлектролитов. Показано, что для растворов в неассоциированных растворителях имеет место линейная изоравновесная зависимость между этими величинами, причем для различных растворенных веществ и растворителей коэффициенты линейной зависимости практически одинаковы. Установлено, что отклонения от этой зависимости, наблюдаемые в случае ассоциированных растворителей, всегда положительны и представляются следствием проявлений сольвофобных эффектов. На основе ранее предложенной термодинамической модели сольватации определены вклады сольвофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации различных неполярных соединений в метаноле. Показано, что в метанольных, равно как и в водных растворах, величины этих вкладов линейно коррелируют с характеристическим молекулярным объемом растворенного вещества.

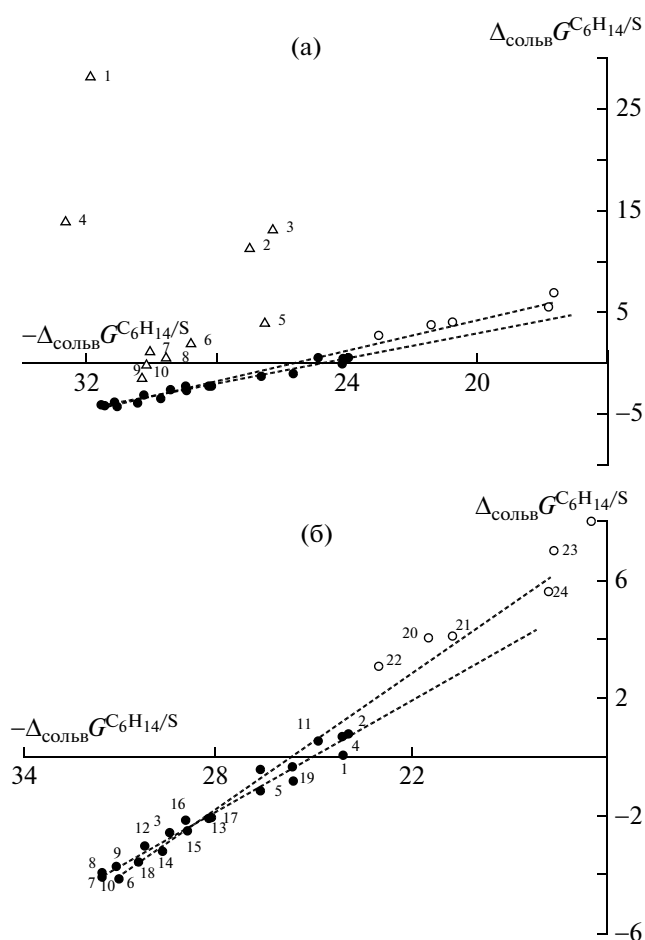
Ключевые слова: энергия Гиббса, энтальпия, сольватация, неэлектролиты, метанол.

С сольвофобными эффектами связывают ряд особенностей поведения растворов в ассоциированных растворителях, таких, как пониженная растворимость неполярных соединений, необычный вид температурных зависимостей термодинамических функций растворения или способность амфифильных молекул к мицеллообразованию [1]. Наиболее широко известен и изучен гидрофобный эффект в воде [2, 3]. Можно также с уверенностью говорить о наличии аналогичных эффектов в растворителях, способных к образованию прочной разветвленной сетки водородных связей: этиленгликоле, формамиде, глицерине [4, 5].

Единого мнения о наличии или отсутствии сольвофобных эффектов в других ассоциированных растворителях, например, в одноатомных алифатических спиртах, в настоящее время нет. Некоторые исследователи считают, что можно говорить о сольвофобном эффекте в любых растворителях, в том числе и в неассоциированных, принимая за меру его силы, например, значения энергии Гиббса переноса метиленовой группы в растворитель-углеводород [6], которая напрямую связана с растворимостью неполярных молекул. Шкала “сольвофобной силы растворителей”, предложенная Абрахамом [7], также основана на величинах энергий Гиббса переноса молекул в неполярную среду (гексадекан). При этом порядок изменения сольвофобной силы имеет следующий вид: вода \gg формамид \approx этиленгликоль \gg ДМСО \approx ацетонитрил $>$ метанол $>$ этанол \approx ДМФА \approx ацетон $>$ пропанол-1 $>$ диоксан $>$ гексадекан.

Однако различия в значениях парциальных мольных энергий Гиббса растворенных неполярных соединений для большинства растворителей вполне успешно описываются зависимостями от параметров полярности растворителя или плотности энергии когезии [8]. Введение представлений о сольвофобном эффекте требуется лишь для ряда ассоциированных растворителей, где механизмы и энергетика сольватационных процессов может иметь существенные особенности из-за наличия между молекулами растворителя водородных связей. В этом случае влияние сольвофобного эффекта на термодинамические функции сольватации можно представить в виде отдельного вклада в величины этих функций, присутствующего лишь в некоторых растворителях, в то время как для остальных растворителей остается справедливой та или иная термодинамическая модель, не учитывающая эти эффекты. Подобный подход был использован в ряде работ для растворов в воде [9–11] и формамиде [12].

В настоящей работе мы предлагаем метод, который позволяет на основе термодинамических данных определить, проявляется ли сольвофобный эффект в каждом конкретном растворителе, а также определить величину вклада этого эффекта в энергию Гиббса и энтальпию сольватации различных соединений. Мы продемонстрируем применение этого метода на примере двух растворителей: воды и метанола.



Соотношение между энергией Гиббса и энтальпией сольватации гексана в различных растворителях — а: 1 — вода, 2 — этиленгликоль, 3 — формамид, 4 — глицерин, 5 — метанол, 6 — этанол, 7 — 1-пропанол, 8 — 2-пропанол, 9 — 1-бутанол, 10 — 1-октанол; б: 1 — 1,2-дихлорэтан, 2 — 1,4-диоксан, 3 — 1-хлорбутан, 4 — ацетон, 5 — бензол, 6 — гексадекан, 7 — гексан, 8 — гептан, 9 — декан, 10 — дибутиловый эфир, 11 — пиридин, 12 — *n*-ксилол, 13 — ТГФ, 14 — тетрачлорметан, 15 — толуол, 16 — хлорбензол, 17 — хлороформ, 18 — циклогексан, 19 — этилацетат, 20 — ацетонитрил, 21 — анилин, 22 — ДМФА, 23 — ДМСО, 24 — нитрометан.

Изоровнесные соотношения для процесса сольватации

Предлагаемый нами метод основан на использовании носящих общий характер для многих физико-химических процессов линейных соотношений между энергией Гиббса и энтальпией либо энтропией и энтальпией процесса, называемых изоровнесными или компенсационными соотношениями [13]. Процесс сольватации — переноса вещества из газовой фазы в предельно разбавленный раствор — не является исключением. На наличие линейной корреляции между энтальпией и энтропией сольватации в ряде растворителей было указано Барклаем и Батлером еще в 1938 г.

[14]. Тем не менее, систематическому изучению изоровнесных соотношений для процесса сольватации и влиянию на них природы растворителя до сих пор не уделялось достаточного внимания.

Мы будем рассматривать термодинамические функции при $T = 298.15$ К и $p = 1$ бар, приняв за стандартное состояние для растворов гипотетический раствор с единичной мольной долей растворенного вещества. Преимуществом такого выбора стандартного состояния является то, что энергия Гиббса сольватации одного и того же вещества в растворителях с разным мольным объемом будет одинакова, если во всех случаях образуются идеальные растворы.

На рисунке а приведено сопоставление энергии Гиббса и энтальпии сольватации *n*-гексана (типичной “сольвофобной” молекулы) в различных растворителях. Экспериментальные данные взяты из работ [9, 15, 16] (энергии Гиббса) и [9, 17] (энтальпии, см. также ссылки в табл. 2 в работе [17]). Единой для всех растворителей корреляции не наблюдается. В то же время, существует значительная группа растворителей, для которых выполняется изоровнесная зависимость — точки лежат практически на одной прямой, в то время как для всех остальных растворителей (обозначенных цифрами на рисунке а) точки отклоняются от этой прямой в сторону увеличения энергии Гиббса. Важной особенностью растворителей, не подчиняющихся изоровнесной зависимости, является наличие самоассоциации за счет межмолекулярных водородных связей. В растворителях с сильной самоассоциацией: воде, глицерине, формамиде, этиленгликоле наблюдаются наибольшие отклонения от этой зависимости. Несколько меньшие, но также значительные отклонения наблюдаются для растворов гексана в одноатомных алифатических спиртах.

Среди растворителей, в которых выполняется изоровнесная зависимость, тоже можно выделить две группы. Первая из них (группа 1, закрашенные кружки на рисунке) может быть описана уравнением:

$$\Delta_{\text{сольв}} G^{\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{S}} = 0.622 \Delta_{\text{сольв}} H^{\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{S}} + 15.5 \quad (1a)$$

со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 0.26$ кДж/моль для $n = 19$ точек. Сюда относятся растворители, которые не способны к самоассоциации. От этой прямой несколько отклоняются такие растворители, как ДМФА, ДМСО, ацетонитрил, анилин, нитрометан (группа 2, незакрашенные кружки). Если их также включить в корреляцию, то ее угловой коэффициент увеличивается, а также увеличивается среднеквадратичное отклонение:

$$\Delta_{\text{сольв}} G^{\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{S}} = 0.758 \Delta_{\text{сольв}} H^{\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{S}} + 19.5, \quad (1b)$$

$$n = 24, \quad \sigma = 0.53 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 1. Разности экспериментальных и рассчитанных с помощью уравнений (3а) и (3б) значений $\Delta_{\text{солев}} f^{A/S}$ для различных ароматических углеводородов в метаноле и воде (кДж/моль)

A/S	$\Delta_{\text{солев}} G(\text{эксп}) - \Delta_{\text{солев}} G(\text{расч})$	$\Delta_{\text{солев}} H(\text{эксп}) - \Delta_{\text{солев}} H(\text{расч})$
Нафталин/вода	6.8	7.8
Нафталин/метанол	3.6	-0.1
Дифенил/вода	9.8	11.9
Дифенил /метанол	6.7	-0.7
Антрацен/вода	9.1	22.6
Антрацен /метанол	6.4	

Различия в положении растворителей группы 1 и группы 2 на графике могут быть связаны как с особенностями межмолекулярных взаимодействий отдельных функциональных групп, так и с присутствием слабой самоассоциации у растворителей группы 2.

Нами установлено, что для алканов различного размера в неассоциированных растворителях выполняется единая изоравновесная зависимость. Длина углеродной цепочки не оказывает влияния на соотношение между энергией Гиббса и энтальпией. (Экспериментальные данные были взяты из работ [9, 15, 17–19].) Уравнение корре-

Таблица 2. Энергии Гиббса сольвофобного эффекта различных неполярных соединений в метаноле и литературные данные по энергиям Гиббса сольватации, необходимые для их расчета (кДж/моль)

Вещество (A)	V_x^A [26]	$\Delta_{\text{солев}} G^{A/C_{16}H_{34}}$ [27]	$\Delta_{\text{солев}} G^{A/C_6H_6}$ [15, 18]	$\Delta_{\text{солев}} G^{A/CH_3OH}$ [25]	$\Delta_{\text{с.э.}} G^{A/CH_3OH}$
Гелий	0.0680	20.9	23.5	24.2	0.03
Неон	0.0850	20.0	22.5	23.4	0.2
Аргон	0.1900	14.9	17.4	19.1	1.0
Криптон	0.2460	12.2	14.6	17.0	1.7
Ксенон	0.3290	8.8	11.0	14.1	2.3
Водород	0.1086	17.8	20.5	21.7	0.5
Азот	0.2222	16.6	19.1	20.5	0.7
Кислород	0.1830	15.1	17.6	19.3	1.0
Метан	0.2495	12.8	15.3	17.4	1.4
Этан	0.3904	8.2	10.4	13.7	2.6
Пропан	0.5313	5.0	7.2	11.1	3.1
Бутан	0.6722	1.8	3.9	8.7	3.9
Пентан	0.8131	-1.3	1.4	6.4	3.9
Гексан	0.9540	-4.2	-1.2	4.2	4.2
Гептан	1.0949	-7.1	-4.9	1.6	5.4
Октан	1.2358	-10.0	-7.9	-0.2	6.6
Нонан	1.3767	-12.9	-11.1	-2.5	7.5
2-метилпропан	0.6722	3.0	5.2	9.8	3.7
3,3-диэтилпентан	1.3767	-11.9	-10.5	-2.1	7.3
Циклопентан	0.7045	-3.1	-0.9	4.9	4.9
Циклогексан	0.8454	-5.9	-3.0	2.0	3.9
Бензол	0.7164	-4.9	-5.1	0.1	4.9
Толуол	0.8573	-8.0	-8.3	-2.3	5.6
Нафталин	1.0854	-18.4	-18.8	-13.4	4.9
Антрацен	1.4544	-32.2	-33.9	-25.5	8.1
Пирен	1.5846	-39.4	-40.1	-30.9	8.6
Иодметан	0.5077	-1.0	-1.2	2.5	3.5
Дихлорметан	0.4943	-0.5	-1.6	1.3	2.9
Тетрахлорметан	0.7391	-5.1	-4.3	0.7	4.5
Хлорбензол	0.8388	-9.9	-10.6	-5.0	5.3

ляции для растворителей группы I имеет вид:

$$\Delta_{\text{сольв}} G^{\text{Alk/S}} = 0.638 \Delta_{\text{сольв}} H^{\text{Alk/S}} + 15.5, \quad (2)$$

$$n = 90, \quad \sigma = 0.79 \text{ кДж/моль}, \quad R^2 = 0.9891.$$

Видно, что коэффициенты почти не отличаются от коэффициентов в уравнении (1а). Следует учесть, что экспериментальные ошибки определения энтальпий растворения алканов, в особенности газообразных, иногда достигают 1–2 кДж/моль, что может объяснить отклонения некоторых точек от прямой. Включив в круг рассматриваемых растворенных веществ различные ароматические углеводороды и галогенпроизводные углеводородов, можно убедиться, что и в этом случае для растворов в вышеуказанных растворителях справедливы линейные соотношения между энергией Гиббса и энтальпией сольватации с теми же коэффициентами.

Отметим, что изоравновесная зависимость выполняется в растворителях с различной полярностью, поляризуемостью, диэлектрической проницаемостью и другими свойствами. Поэтому повышенные значения энергии Гиббса сольватации алканов в ассоциированных растворителях (которые соответствуют их пониженной растворимости), можно считать связанными только с сольвофобными эффектами. Эти эффекты могут в общем случае влиять как на энергию Гиббса, так и на энтальпию сольватации, поэтому о величине вклада сольвофобного эффекта в энергию Гиббса нельзя судить на основе одних лишь величин отклонений от изоравновесной зависимости. Таким образом, необходимы методы, позволяющие определить вклады сольвофобных эффектов в энергию Гиббса и энтальпию сольватации по отдельности.

Гидрофобный и сольвофобные эффекты

Ранее в наших работах были предложены методы расчета энтальпии [20] и энергии Гиббса [11, 21] гидрофобного эффекта в водных растворах неэлектролитов. Они основаны на термодинамической модели, позволяющей описывать так называемую неспецифическую (без образования существенно прочных водородных связей между растворенным веществом и растворителем) сольватацию в неассоциированных растворителях. В случае же водных растворов термодинамические функции сольватации в воде – гидратации – необходимо представлять в виде суммы термодинамических функций неспецифической гидратации и гидрофобного эффекта:

$$\Delta_{\text{гидр}} f^A = \Delta_{\text{гидр (несп)}} f^A + \Delta_{\text{г.э}} f^A \quad (3)$$

Поясним это более подробно. Согласно вышеупомянутой модели, термодинамические функции неспецифической сольватации могут быть

рассчитаны с помощью уравнений следующего вида:

$$\Delta_{\text{сольв (несп)}} H^{A/S} = \Delta_{\text{сольв}} H^{A/S_1} + V_x^A (\delta h^S - \delta h^{S_1}) + (a + b(\delta h^S)^{1/2}) \times \quad (3a)$$

$$\times \left[(\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S_2} - \Delta_{\text{сольв}} H^{A/S_1}) - V_x^A (\delta h^{S_2} - \delta h^{S_1}) \right];$$

$$\Delta_{\text{сольв (несп)}} G^{A/S} = \Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_1} + (\delta g^S - \delta g^{S_1}) V_x^A + (a' + b'(\delta g^S)^{1/2}) \times \quad (3б)$$

$$\times \left[(\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_2} - \Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_1}) - (\delta g^{S_2} - \delta g^{S_1}) V_x^A \right],$$

где $\Delta_{\text{сольв (несп)}} f^{A/S}$ ($f = G, H$) – рассчитываемые термодинамические функции неспецифической сольватации вещества А в растворителе S; $\Delta_{\text{сольв}} f^{A/S_1}$ и $\Delta_{\text{сольв}} f^{A/S_2}$ – экспериментальные энергии Гиббса сольватации А в двух стандартных растворителях S₁ и S₂ (например, гексадекане и бензоле), в которых необходимо отсутствуют специфические взаимодействия растворителя с А; a, b, a', b' – параметры, зависящие только от выбора стандартных растворителей S₁ и S₂; V_x^A – характеристический молекулярный объем по Мак-Говану, который рассчитывается для любой молекулы по атомно-аддитивной схеме; δg^S и δh^S – параметры растворителей. Последние рассчитываются исходя из термодинамических функций сольватации алканов (*n*-октана и *n*-гексана) согласно формулам:

$$\delta g^S = (\Delta_{\text{сольв}} G^{\text{C}_8\text{H}_{18}/\text{S}} - \Delta_{\text{сольв}} G^{\text{C}_8\text{H}_{18}/\text{C}_{16}\text{H}_{34}}) / V_x^{\text{C}_8\text{H}_{18}} \quad (4a)$$

$$\delta h^S = \Delta_p H^{\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{S}} / V_x^{\text{C}_6\text{H}_{14}} \quad (4б)$$

где $\Delta_p H^{\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{S}}$ – энтальпия растворения *n*-гексана в S, $\Delta_{\text{сольв}} G^{\text{C}_8\text{H}_{18}/\text{C}_{16}\text{H}_{34}}$ – энергия Гиббса сольватации *n*-октана в *n*-гексадекане. Эти параметры отражают способность молекул растворителя к неспецифическим взаимодействиям друг с другом и с растворенными веществами.

В [17, 22] показано, что уравнения (3а) и (3б) с хорошей точностью (среднеквадратичное отклонение ~1 кДж/моль) описывают неспецифическую сольватацию различных соединений в различных неассоциированных растворителях. Однако термодинамические функции гидратации успешно описываются этими уравнениями без дополнительной модификации лишь для растворов алканов, поскольку сами величины параметров растворителя, входящие в уравнения, рассчитываются на основе значений термодинамических функций сольватации алканов. В случае же, например, ароматических углеводородов, наблюдаются значительные расхождения. Величины этих расхождений для нафталина, дифенила и антрацена приведены в табл. 1. Если же рассчиты-

вать с помощью (3а) и (3б) термодинамические функции сольватации ароматических соединений в метаноле, то сильные отклонения наблюдаются только в случае энергий Гиббса (для антрацена 6 кДж/моль), а рассчитанные значения энтальпий достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным (табл. 1). Причина полученных расхождений легко объясняется в терминах гидрофобного и сольвофобного эффектов. Термодинамические функции гидратации алканов, а равным образом и ароматических углеводородов содержат вклад гидрофобного эффекта (3).

Значения параметров неспецифических взаимодействий воды δg и δh должны рассчитываться с поправкой на этот вклад. Учтя эту поправку, можно определять величины $\Delta_{г.э} f^A$ для различных веществ, не образующих водородных связей при растворении в воде, исходя из экспериментальных значений $\Delta_{гидр} f^A$ и вычисленных с помощью (3а) или (3б) величин $\Delta_{гидр(несп)} f^A$. Аналогичным образом для сольвофобных эффектов можно записать:

$$\Delta_{\text{сольв}} f^{A/S} = \Delta_{\text{сольв(несп)}} f^{A/S} + \Delta_{\text{с.э}} f^{A/S} \quad (5)$$

$$\delta^* g^S = \left(\Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/S} - \Delta_{\text{с.э}} G^{C_8H_{18}/S} - \Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}} \right) / V_x^{C_8H_{18}}, \quad (6a)$$

$$\delta^* h^S = \left(\Delta_p H^{C_6H_{14}/S} - \Delta_{\text{с.э}} H^{C_6H_{14}/S} \right) / V_x^{C_6H_{14}} \quad (6b)$$

Таким образом, нам достаточно определить термодинамические функции сольвофобного эффекта для одного алкана в каждом ассоциированном растворителе S, а для всех остальных молекул, не способных к водородному связыванию с S, для определения $\Delta_{\text{с.э}} f^{A/S}$ можно будет использовать уравнения (5), (3а) и (3б).

В работах [20, 21] для водных растворов мы воспользовались линейными соотношениями между термодинамическими функциями сольватации и модифицированным параметром Гильдебранда [23], которые выполняются для многих растворителей, но нарушаются в водном растворе, для нахождения величин $\Delta_{г.э} G^{C_8H_{18}}$ (32.8 кДж/моль) и $\Delta_{г.э} H^{C_6H_{14}}$ (−9.4 кДж/моль), а с их помощью параметров $\delta^* g^{H_2O} = 5.8 \times 10^{-2}$ кДж/см³ и $\delta^* h^{H_2O} = 9.5 \times 10^{-2}$ кДж/см³. Затем термодинамические функции гидрофобного эффекта рассчитали для различных неполярных и малополярных соединений по литературным данным об энергиях Гиббса сольватации. При этом найдена линейная корреляция между $\Delta_{г.э} G^A$ и характеристическим молекулярным объемом растворенного вещества V_x^A :

$$\Delta_{г.э} G^A = 22.5 V_x^A + 3.5 \quad (7)$$

В случае метанола данные табл. 1 дают основания утверждать, что вклад сольвофобного эффекта в энтальпию сольватации в метаноле незначителен. Аналогичное справедливо, по всей видимости, и для других алифатических спиртов и слабо ассоциированных растворителей. В этом случае величину энергии Гиббса сольвофобного эффекта октана, необходимую для вычисления $\delta^* g^S$, можно принять равной отклонению энергии Гиббса сольватации в метаноле от изоравновесной зависимости. В качестве последней взято уравнение (2), при этом, исходя из литературных значений $\Delta_{\text{сольв}} H^{C_8H_{18}/CH_3OH} = -34.9$ кДж/моль [24] и $\Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/CH_3OH} = -0.2$ кДж/моль [25], получено значение $\Delta_{\text{с.э}} G^{C_8H_{18}/CH_3OH} = 6.6$ кДж/моль. Отметим, что при использовании уравнения (1б) вместо (2) получаемое значение $\Delta_{\text{с.э}} G^{C_8H_{18}/CH_3OH}$ отличается всего на 0.5 кДж/моль.

Таким образом, величина $\delta^* g^{CH_3OH}$ составляет 2.58×10^{-2} кДж/см³. В табл. 2 приведены значения энергий Гиббса сольвофобного эффекта различных неполярных соединений в метаноле и литературные данные по энергиям Гиббса сольватации, использованные для их расчета по уравнениям (6) и (3б) (в последнем уравнении стандартные растворители S₁ – гексадекан, S₂ – бензол). Сопоставление между величиной $\Delta_{\text{с.э}} G^{A/CH_3OH}$ и характеристическим молекулярным объемом растворенного вещества V_x^A показывает, что здесь также имеет место линейная корреляция:

$$\Delta_{\text{с.э}} G^{A/CH_3OH} = 5.30 V_x^A + 0.15, \quad (8)$$

$$n = 30, \quad \sigma = 53 \text{ кДж/моль}, \quad R^2 = 0.9490.$$

Важно отметить, что если теперь рассмотреть соотношение между разностью $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/CH_3OH} - \Delta_{\text{с.э}} G^{A/CH_3OH}$ и $\Delta_{\text{сольв}} H^{A/CH_3OH}$, то соответствующие точки на графике будут лежать близко к точкам для растворителей группы 2, а не группы 1. Поэтому в общем случае энергию Гиббса сольвофобного эффекта в метаноле нельзя принимать равной отклонению энергии Гиббса сольватации от прямой (2), однако для раствора *n*-октана такое предположение допустимо.

Гидрофобный эффект в воде термодинамически выражен значительно ярче, чем сольвофобный эффект в метаноле. Угловым коэффициентом зависимости от V_x^A равен 5.3, в то время как для водных растворов он равен 22.5. Отношение этих коэффициентов составляет 4.25.

Заметим, что одной из физико-химических характеристик ассоциированных жидкостей является среднее число межмолекулярных водородных связей в единице объема (концентрация водородных

связей): $c_H^S = n/2V_m^S$, где V_m^S — мольный объем растворителя, n — среднее число водородных связей, в которых участвует каждая молекула растворителя (для воды $n \approx 4$, для метанола $n \approx 2$). Отношение концентраций водородных связей в воде и метаноле составляет $c_H^{H_2O}/c_H^{CH_3OH} = 2 \times 40.5/18.1 = 4.48$, что близко к вышеуказанному отношению угловых коэффициентов.

Таким образом, на основе рассмотрения соотношений между энергией Гиббса и энтальпией сольватации можно легко установить, проявляется ли сольвофобный эффект в том или ином растворителе. В настоящей работе показано, что сольвофобный эффект имеет место в различных ассоциированных растворителях, и предложен способ его количественной характеристики — определения вклада в термодинамические функции сольватации. Отметим, что сольвофобный эффект всегда приводит к ухудшению растворимости неполярных соединений, но не является единственным фактором, определяющим величину растворимости.

Учет вклада сольвофобного эффекта очень важен для анализа межмолекулярных взаимодействий в растворе по термодинамическим данным. Полученные нами результаты будут применены, в частности, для определения энергий водородного связывания растворенного вещества с ассоциатами растворителей, которые не удается измерить прямыми экспериментальными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00751-а) и ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009—2013 годы (контракт № П2059).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reichardt C. // Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. N. Y.: Wiley, 2004.
2. Ball P. // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 1. P. 74.
3. Blokzijl W., Engberts J.B.F.N. // Angewandte Chemie (International Edition in English). 1993. V. 32. № 11. P. 1545.
4. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. // Журн. структур. химии 2006. V. 47. P. 154.
5. Palepu R., Gharibi H., Bloor D.M., Wyn-Jones E. // Langmuir. 1993. V. 9. № 1. P. 110.
6. Лецев С.М. // Журн. физ. химии. 1999. V. 73. № 1. P. 58.
7. Abraham M.H., Grellier P.L., McGill R.A. // J. Chemical Society, Perkin Transactions 2. 1988. № 3. P. 339.
8. Abraham M.H., Kamlet M.J., Taft R.W. // Ibid. 1982. № 8. P. 923.
9. Abraham M.H. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 8. P. 2085.
10. Silveston R., Kronberg B. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 16. P. 6241.
11. Соломонов Б.Н., Седов И.А. // Журн. физ. химии. 2008. V. 82. № 7. P. 1259.
12. Sjoeborg M., Silveston R., Kronberg B. // Langmuir. 1993. V. 9. № 4. P. 973.
13. Liu L., Guo Q.X. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 3. P. 673.
14. Barclay I.M., Butler J.A.V. // Transactions of the Faraday Society. 1938. V. 34. P. 1445.
15. Katritzky A.R., Oliferenko A.A., Oliferenko P.V. et al. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2003. V. 43. № 6. P. 1806.
16. Thomas E.R., Newman B.A., Long T.C. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. № 4. P. 399.
17. Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Mileshko N.M. // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. № 1. P. 49.
18. Li J., Zhu T., Hawkins G.D. et al. // Theoretical Chemistry Accounts. 1999. V. 103. № 1. P. 9.
19. Mintz C., Burton K., Acree J., Abraham M.H. // QSAR and Combinatorial Science. 2008. V. 27. № 2. P. 179.
20. Solomonov B.N., Sedov I.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 18. P. 9298.
21. Solomonov B.N., Sedov I.A. // J. Mol. Liq. 2008. V. 139. № 1–3. P. 89.
22. Седов И.А., Соломонов Б.Н. // Журн. физ. химии. 2008. V. 82. № 5. P. 817.
23. Borisover M.D., Baitalov F.D., Solomonov B.N. // J. Solution Chem. 1995. V. 24. № 6. P. 579.
24. Trampe D.M., Eckert C.A. // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. № 1. P. 112.
25. Abraham M.H., Whiting G.S., Carr P.W., Ouyang H. // J. Chemical Society, Perkin Transactions 2. 1998. № 6. P. 1385.
26. Abraham M.H., McGowan J.C. // Chromatographia. 1987. V. 23. № 4. P. 243.
27. Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S. et al. // J. Chemical Society, Perkin Transactions 2. 1994. № 8. P. 1777.