

УДК 544.35

**СОЛЬВОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ:
КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ****И.А. Седов, Б.Н. Соломонов***Казанский федеральный университет*

E-mail: igor_sedov@inbox.ru

Статья поступила 8 февраля 2013 г.

Сольвофобные эффекты оказывают сильное влияние на термодинамические свойства растворов и являются одной из движущих сил процессов самосборки супрамолекулярных структур. Однако до сих пор не существует общепринятого определения и количественной меры этих эффектов. На основе анализа большого массива экспериментальных данных о термодинамических функциях сольватации в различных системах нами предложен качественный критерий, позволяющий судить о том, проявляются ли в растворе сольвофобные эффекты, а также способ определения величины их вкладов в значения термодинамических функций сольватации. Признаком сольвофобного эффекта является нарушение линейного соотношения между энергией Гиббса и энтальпией сольватации, выполняющегося для растворов различных соединений во множестве неассоциированных растворителей. Показано, что в ассоциированных растворителях сольвофобный эффект проявляется для любых растворенных соединений, в том числе и хорошо растворимых, приводя к повышению значений энергии Гиббса сольватации. Ранее предложенные параметры сольвофобности рассмотрены и сопоставлены с нашими результатами.

Ключевые слова: сольвофобные эффекты, самоассоциация, энергия Гиббса, энтальпия.

ВВЕДЕНИЕ

Термин "сольвофобные эффекты" обычно используется в качестве обобщения понятия "гидрофобный эффект" для случаев неводных и смешанных растворителей. Интерес к такому обобщению можно проследить еще с 60-х годов XX в., однако до сих пор не существует единого мнения, например, о том, в каких растворителях сольвофобные эффекты проявляются, а в каких — нет. Это связано прежде всего с отсутствием четких общепринятых критериев наличия или отсутствия сольвофобных эффектов в рассматриваемой системе.

С гидрофобным эффектом [1] тесно связаны гидрофобные взаимодействия между растворенными в воде молекулами. Аналогичным образом, сольвофобный эффект приводит к мицеллообразованию в неводных растворах амфифильных молекул и способствует образованию супрамолекулярных ассоциатов. Предпринимались попытки дать определение и количественную меру гидрофобного и сольвофобных эффектов на основе данных о взаимодействиях между молекулами растворенного вещества. Такие подходы были подробно рассмотрены в монографии [2]. В частности, было предложено взять за основу шкалы гидрофобности производную второго вириального коэффициента для растворенного вещества по давлению. Однако получение точных экспериментальных данных о парных взаимодействиях малорастворимых неполярных молекул в воде крайне затруднительно. В случае же растворов веществ, содержащих протонодонорные или протоноакцепторные группы, на эту величину может оказывать влияние не толь-

ко гидрофобный или сольвофобный эффект, но и водородные связи с растворителем. Сама по себе возможность образования мицелл тоже предлагалась как качественный критерий наличия сольвофобного эффекта в том или ином растворителе [3], а величина энергии Гиббса мицеллообразования — как количественный [4]. Однако в неводных средах при высоких значениях критических концентраций мицеллообразования (ККМ) сделать по экспериментальным данным вывод о том, образуются ли мицеллы, и определить значение ККМ становится сложно, их структура может сильно отличаться от таковой в водных растворах [5], а высокая концентрация растворенного вещества может существенно изменить свойства растворителя. Поэтому граница между наличием и отсутствием мицеллообразования оказывается размытой.

В данной работе мы рассмотрим только критерии, основанные на анализе влияния сольвофобных эффектов на термодинамические свойства предельно разбавленных растворов. Феноменологическое определение гидрофобного эффекта в предельно разбавленных водных растворах включает в себя очень высокую избыточную энергию Гиббса растворения неполярных веществ (что влечет за собой их низкую растворимость), низкую избыточную энтропию и высокую теплоемкость образования растворов, а также ряд аномальных структурных и динамических свойств. Важно отметить, что термодинамические аномалии водных растворов характерны не только для неполярных веществ. Введение в молекулу полярных групп, способных к участию в водородных связях, может сильно увеличить растворимость, вплоть до неограниченной, однако другие признаки гидрофобного эффекта, например, повышенная избыточная теплоемкость, сохраняются. Схожие тенденции имеют место и в других ассоциированных за счет водородных связей растворителях. В качестве наиболее характерных примеров можно привести этиленгликоль, формамид или глицерин. В противоположность большинству органических растворителей они не могут неограниченно смешиваться с алканами, а растворы в них обладают пониженной энтропией образования.

Было сделано предположение [6], что наличие сольвофобного эффекта в неводных растворах также связано со способностью молекул растворителя к образованию разветвленной сетки водородных связей. Но существует и точка зрения, что сольвофобный эффект характерен не только для растворителей, молекулы которых образуют такую сетку, а для любых ассоциированных растворителей. Кроме того, само наличие трехмерной сетки водородных связей в таких растворителях, как формамид и этиленгликоль, некоторыми исследователями подвергается сомнению [7].

В целом вышеупомянутые термодинамические проявления сольвофобных эффектов выражены гораздо менее ярко в тех растворителях, где в жидкой фазе присутствуют в основном неразветвленные линейные или циклические ассоциаты (одноатомные спирты), либо один-единственный наиболее устойчивый вид ассоциатов (например, димер уксусной кислоты). В частности, из предельных одноатомных спиртов только метанол не смешивается с *n*-гексаном неограниченно. Но даже в метаноле энергия Гиббса сольватации *n*-гексана (4,2 кДж/моль) ниже, чем в диметилсульфоксиде (7,3 кДж/моль), который чаще всего рассматривают как апротонный неассоциированный растворитель.

Можно поставить еще более общий вопрос: характерен ли сольвофобный эффект только для растворителей с определенными структурными или другими особенностями, или же можно ввести параметр(ы), отражающий силу сольвофобных эффектов, для всех без исключения растворителей? По этому поводу тоже существуют разные взгляды. Ниже мы рассмотрим предложенные к настоящему моменту шкалы сольвофобных эффектов.

РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ СОЛЬВОФОБНЫХ ЭФФЕКТОВ

Одним из первых сольвофобные эффекты в различных растворителях начал обсуждать Синаноглу. Его "сольвофобная теория" [8] приводит к заключению, что энергия Гиббса сольватации любого соединения в любом растворителе содержит, помимо прочих вкладов, "сольвофобный" вклад, равный $cV_A^{2/3}\gamma_s$, где γ_s — поверхностное натяжение растворителя; V_A — молекулярный объем растворенного вещества; c — коэффициент пропорциональности, который

Синаноглу считал мало зависящим от природы растворителя и растворенного вещества. Однако сопоставления этих выводов с экспериментальными данными практически не проводили.

Эта теория получила развитие в работах Хорвата [9], применившего ее для описания параметров удерживания в жидкостной хроматографии с обращенной фазой, которые напрямую связаны с энергиями Гиббса сольватации элюата в смешанном водно-органическом элюенте. Он предложил более сложное выражение для вклада сольвофобного эффекта, включающее несколько параметров элюента и элюата, которые определяются на основе экспериментальных данных, причем требуется знать значение параметра удерживания для данной системы. Поэтому данный подход трудно применить для широкого круга растворителей и растворенных веществ, а наличие большого числа параметров в уравнениях приводит к тому, что физический смысл вклада сольвофобного эффекта становится трудно интерпретировать.

Абрахам [10] предложил использовать параметр сольвофобности растворителя S_p , определяемый по формуле:

$$S_p = 1 - \frac{M_S}{M_{C_{16}H_{34}}},$$

где M — свойство растворителя, полученное из корреляции энергий Гиббса переноса $\Delta G_{tr}(H_2O \rightarrow S)$ с параметром размера молекулы для серии растворяемых веществ (алканов и благородных газов) из воды в растворитель S :

$$\Delta G_{tr}(H_2O \rightarrow S) = MR_T + D.$$

Здесь R_T — это параметр размера растворяемой молекулы; M и D получают методом линейной регрессии. Величину S_p можно определить для любого растворителя, они меняются от нуля (гексадекан $C_{16}H_{34}$) до единицы (вода).

Для характеристики сольвофобных эффектов пытались использовать параметры, отражающие плотность энергии когезии растворителя. В работах [11, 12] для этого был выбран параметр Гордона $\gamma_S/\bar{V}_S^{1/3}$ (\bar{V}_S — мольный объем растворителя), для которого были продемонстрированы корреляции с энергиями Гиббса мицеллообразования в водно-органических смесях.

В качестве меры сольвофобного эффекта также может быть использована энергия Гиббса переноса вещества из неполярной среды (раствор в алкане, например, гексадекане [13]) в растворитель S , $\Delta G_{tr}(C_{16}H_{34} \rightarrow S)$. Следует также упомянуть параметр $\log P$ — логарифм коэффициента распределения вещества между 1-октанолом и водой [14], который часто используется как "мера гидрофобности" органических молекул в комбинаторной химии. Этот параметр едва ли возможно обобщить на случай сольвофобного эффекта, рассматривая коэффициенты распределения между 1-октанолом и произвольным растворителем, так как в 1-октаноле в значительной степени растворима даже вода (поэтому значения $\log P$ всегда получают путем прямого измерения константы распределения, а не, например, из отношения констант распределения газовой фаза—вода и газовой фаза—1-октанол). Остальные растворители будут растворяться в нем еще лучше, а кроме того, 1-октанол может хорошо растворяться в этих растворителях. Состав обеих равновесных фаз будет различным для разных растворителей, а физический смысл параметра $\log P$ становится совершенно неясен.

Во всех вышеперечисленных подходах предполагается, что сольвофобный эффект в той или иной мере проявляется в любых растворителях. В отличие от них, в ряде работ, основанных на теории мобильного порядка Хайскенса [15], сольвофобный эффект связывается с наличием в растворителе межмолекулярных водородных связей и имеет энтропийную природу. Величина вклада сольвофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации в этой модели зависит от количества протондонорных групп в молекуле растворенного вещества и описывается выражением [16]: $RT \left(r_S \frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_S} + \sum_i v_i (r_S + b_i) \right)$, где \bar{V}_A и \bar{V}_S — мольные объемы растворенного вещества и растворителя; r_S — "фактор структурирования" растворителя, зависящий от констант ассоциации его протондонорных групп и молекулярного объема; v_i — число протондонор-

ных групп i -го типа в молекуле растворенного вещества; b_i — параметр, зависящий от природы этих групп. Данное выражение выведено из чисто теоретических соображений на основе весьма спорного предположения о том, что молекулы, участвующие в водородных связях, нельзя считать "обладающими энергией водородной связи" в течение всего времени их существования, а для расчета энергий Гиббса и других термодинамических функций следует использовать вместо доли связанных молекул долю времени, в течение которой молекула "обладает энергией водородной связи", а также ряда других предположений. Тем не менее полученное выражение для энергии Гиббса сольвофобного эффекта представляет интерес.

НОВЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ СОЛЬВОФОБНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

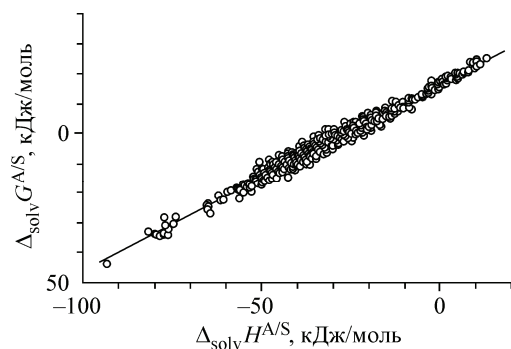
С нашей точки зрения, введение представлений о сольвофобном эффекте обосновано лишь тогда, когда поведение растворов в некотором растворителе не соответствует достаточно общим закономерностям, выполняющимся для других растворителей. Нами предложен [17] метод качественной идентификации и количественного описания сольвофобных эффектов, основанный на использовании линейных соотношений между энтропией и энтальпией, которые носят общий характер для многих физико-химических процессов и называются изоравновесными или компенсационными соотношениями [18]. Как следствие, между энергией Гиббса и энтальпией также существует линейная корреляция. Эти величины удобны для сопоставления, поскольку именно их (а не энтропию) мы получаем напрямую из эксперимента.

Рассмотрим термодинамические функции сольватации $\Delta_{\text{solv}} f^{A/S}$ вещества А из газовой фазы в растворитель S при $T = 298,15$ К и $p = 1$ бар, приняв за стандартное состояние для растворов гипотетический раствор с единичной мольной долей растворенного вещества. Соотношение между $\Delta_{\text{solv}} G^{A/S}$ и $\Delta_{\text{solv}} H^{A/S}$ с достаточной точностью можно считать линейным для растворов различных соединений в различных неассоциированных растворителях. На рис. 1 приведено сопоставление энергии Гиббса сольватации с энтальпией сольватации в 45 неассоциированных растворителях (ароматические и алифатические углеводороды, галогенопроизводные углеводородов, простые и сложные эфиры, кетоны, нитрилы, амины) для 173 различных соединений-неэлектролитов (те же классы органических веществ, что и в случае растворителей, а также спирты, фенолы и простые газообразные вещества), всего 978 систем. Используемые для построения графика термодинамические функции были собраны нами из большого числа литературных источников, среди которых следует отметить компиляции данных [19, 20]. Уравнение корреляции имеет вид:

$$\Delta_{\text{solv}} G^{A/S} = 0,627 \Delta_{\text{solv}} H^{A/S} + 16,3, \quad (1)$$

$n = 978$, $\sigma = 1,6$ кДж/моль, $R^2 = 0,9768$.

Из общей корреляции не выпадают и те системы, где образуется водородная связь между растворителем и растворенным веществом (спирты и фенолы в протоноакцепторных растворителях). Однако, если между молекулами растворителя образуются водородные связи, соответствующие точки на графике энергии Гиббса против энтальпии сольватации не попадают на вышеупомянутую прямую. Отклонения в сторону более высоких значений энергий Гиббса ха-



рактерны для водных растворов, в которых проявляется гидрофобный эффект. На рис. 2 энергии Гиббса и энтальпии сольватации в воде сопоставлены для 275 соединений различных классов, включая соединения, которые образуют с водой водородные связи. Пунктирная прямая соответствует уравнению (1). Значи-

Рис. 1. Корреляция энергии Гиббса и энтальпии сольватации при 298 К различных растворимых веществ в различных неассоциированных растворителях

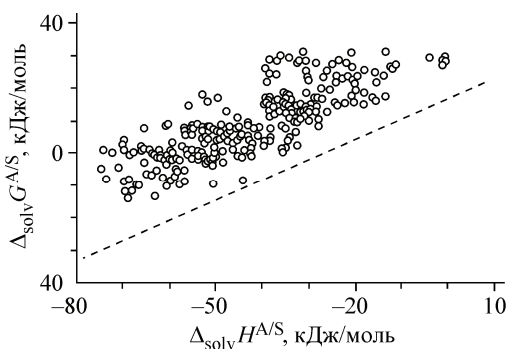


Рис. 2. Соотношение энтальпии и энергии Гиббса сольватации для 275 различных растворенных веществ в воде

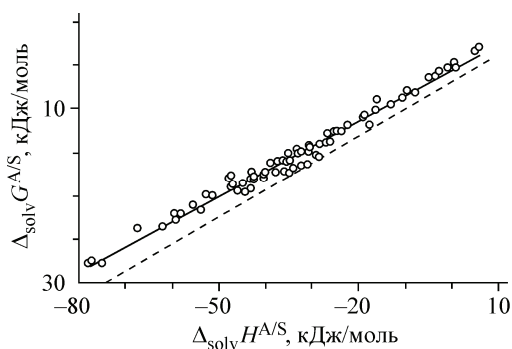


Рис. 3. Соотношение энтальпии и энергии Гиббса сольватации для 74 различных растворенных веществ в метаноле

тельно меньше, но тоже ощутимо отклоняются от этой прямой растворы в алифатических одноатомных спиртах. На примере метанола это показано на рис. 3. Для спиртовых растворов можно провести линейную корреляцию между энергией Гиббса и энтальпией (сплошная линия на рис. 3), но она имеет больший свободный член, чем в неассоциированных растворителях (пунктирная линия), меньший угловой коэффициент и сравнительно большое стандартное отклонение:

$$\Delta_{\text{sol}\nu} G^{\text{A/CH}_3\text{OH}} = 0,583 \Delta_{\text{sol}\nu} H^{\text{A/CH}_3\text{OH}} + 18,9, \quad (2)$$

$n = 74$, $\sigma = 1,5$ кДж/моль, $R^2 = 0,9823$.

Для других ассоциированных растворителей тоже будут наблюдаться отклонения от уравнения (1), причем, например, в случае формамида, как и для водных растворов, значения $\Delta_{\text{sol}\nu} G^{\text{A/S}}$ и $\Delta_{\text{sol}\nu} H^{\text{A/S}}$ не коррелируют [21]. С другой стороны, в неассоциированных средах корреляция между этими величинами выполняется с большой точностью, и коэффициенты ее уравнения близки к коэффициентам уравнения (1). На рис. 4 сопоставлены энергии Гиббса и энтальпии сольватации в различных алканах (а) и 1,4-диоксане (б). Уравнения корреляций имеют вид:

$$\Delta_{\text{sol}\nu} G^{\text{A/S}} = 0,637 \Delta_{\text{sol}\nu} H^{\text{A/S}} + 16,5, \quad (3)$$

$n = 21$, $\sigma = 0,8$ кДж/моль, $R^2 = 0,9925$ для растворов в 1,4-диоксане и

$$\Delta_{\text{sol}\nu} G^{\text{A/S}} = 0,626 \Delta_{\text{sol}\nu} H^{\text{A/S}} + 15,4, \quad (4)$$

$n = 48$, $\sigma = 1,1$ кДж/моль, $R^2 = 0,9863$ для растворов в *n*-гексане.

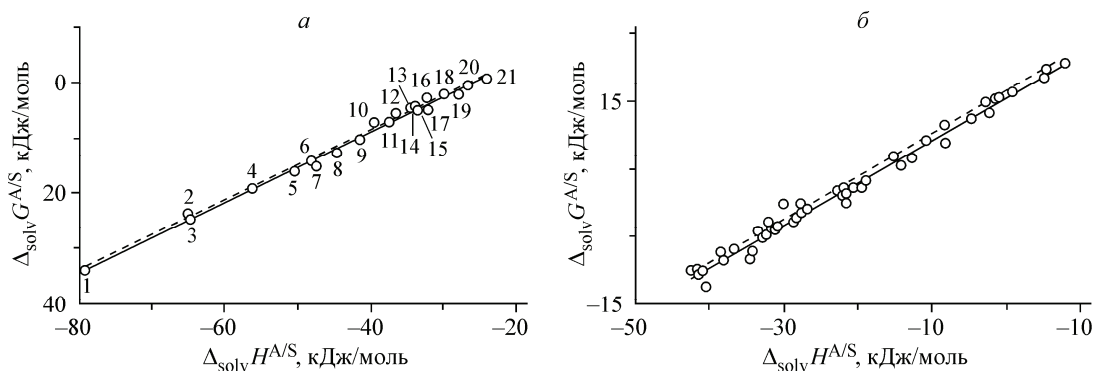


Рис. 4. Соотношение энтальпии и энергии Гиббса сольватации для различных растворяемых веществ в 1,4-диоксане (а) и *n*-гексане (б).

Цифрами обозначены: 1 — антрацен, 2 — фенол, 3 — дифенил, 4 — нафталин, 5 — иодбензол, 6 — додекан, 7 — 1,2-дихлорбензол, 8 — бромбензол, 9 — хлорбензол, 10 — 1,4-диоксан, 11 — толуол, 12 — фторбензол, 13 — этилацетат, 14 — бутанон, 15 — бензол, 16 — метанол, 17 — октан, 18 — ацетон, 19 — гептан, 20 — циклогексан, 21 — гексан

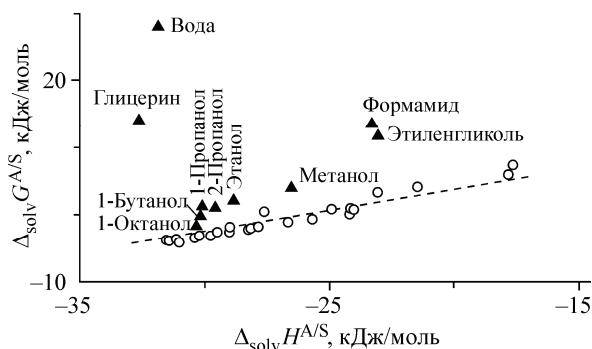


Рис. 5. Соотношение энтальпии и энергии Гиббса сольватации *n*-гексана в различных растворителях. Незакрашенными кружками обозначены неассоциированные растворители, пунктирной линией — уравнение (1)

Пунктирная прямая на обоих графиках соответствует уравнению (1).

Таким образом, рассматривая зависимости между энергией Гиббса и энтальпией для растворов серии различных соединений в одном неассоциированном растворителе, мы убежда-

емся, что они с достаточной точностью являются линейными, причем значения угловых коэффициентов и свободных членов уравнений корреляции достаточно близки. Если для какого-либо растворителя наблюдается отклонение в сторону более высоких значений энергий Гиббса, то можно считать, что в этом растворителе проявляется сольвофобный эффект.

Чтобы судить таким способом о наличии сольвофобного эффекта, необязательно рассматривать целую серию соединений. Можно ограничиться рассмотрением всего одного соединения, для которого известны энергия Гиббса и энтальпия сольватации, хотя в этом случае большое влияние могут оказывать ошибки в экспериментальных величинах. Поскольку при образовании водородных связей растворенных веществ с ассоциированными растворителями наблюдается кооперативность (неаддитивность) по энергии [22], а также могут происходить сложные процессы реорганизации системы связей, то не следует ожидать, что водородное связывание с растворителем не будет влиять на соотношение между энергией Гиббса и энтальпией. Чтобы гарантированно связывать отклонение от прямой (1) только с сольвофобными эффектами, следует рассматривать вещества, которые не образуют водородных связей с растворителем. Для любого ассоциированного растворителя такими веществами можно считать алканы. Поэтому мы продемонстрируем наш метод на примере *n*-гексана. На рис. 5 сопоставлены энергии Гиббса и энтальпии сольватации этого соединения в различных растворителях. Неассоциированные растворители обозначены незакрашенными кружками, а ассоциированные — закрашенными треугольниками и подписаны. Использованы новые измеренные нами данные по энтальпиям сольватации *n*-гексана в этиленгликоле и формамиде.

Сопоставляя предложенный нами критерий присутствия сольвофобных эффектов с изложенными выше подходами других авторов, можно отметить следующее. Параметр S_p , предложенный в качестве меры сольвофобного эффекта, для индивидуальных растворителей, за исключением воды, линейно коррелирует с энергией Гиббса сольватации *n*-алканов (рис. 6). Поэтому вместо него можно было бы с тем же успехом использовать эту величину или какую-либо линейную функцию от нее, например, энергию Гиббса $\Delta G_{tr}(C_{16}H_{34} \rightarrow S)$ переноса *n*-алкана из гексадекана в рассматриваемый растворитель. На рис. 7 сопоставлены величины $\Delta G_{tr}(C_{16}H_{34} \rightarrow S)$ (треугольники) и отклонения от прямой (1) (кружки) для *n*-гексана и различных растворителей S.

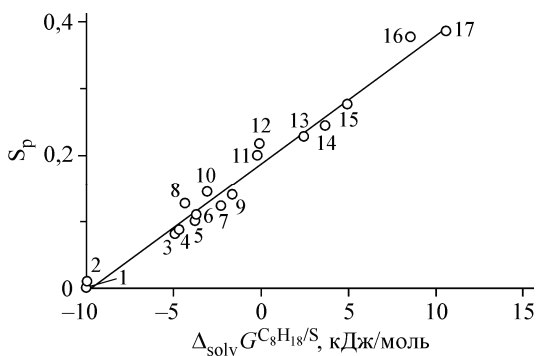


Рис. 6. Корреляция параметра S_p и энергии Гиббса сольватации *n*-октана в различных растворителях ($n = 17$, $\sigma = 0,017$, $R^2 = 0,9773$).

Цифрами обозначены: 1 — гексадекан, 2 — *n*-гексан, 3 — 1,4-диоксан, 4 — 1-бутанол, 5 — 2-пропанол, 6 — 1-пропанол, 7 — N-метил-2-пирролидон, 8 — ацетон, 9 — ДМФА, 10 — этанол, 11 — метанол, 12 — ацетонитрил, 13 — ДМСО, 14 — диэтиленгликоль, 15 — триэтиленгликоль, 16 — этиленгликоль, 17 — формамид, 18 — вода

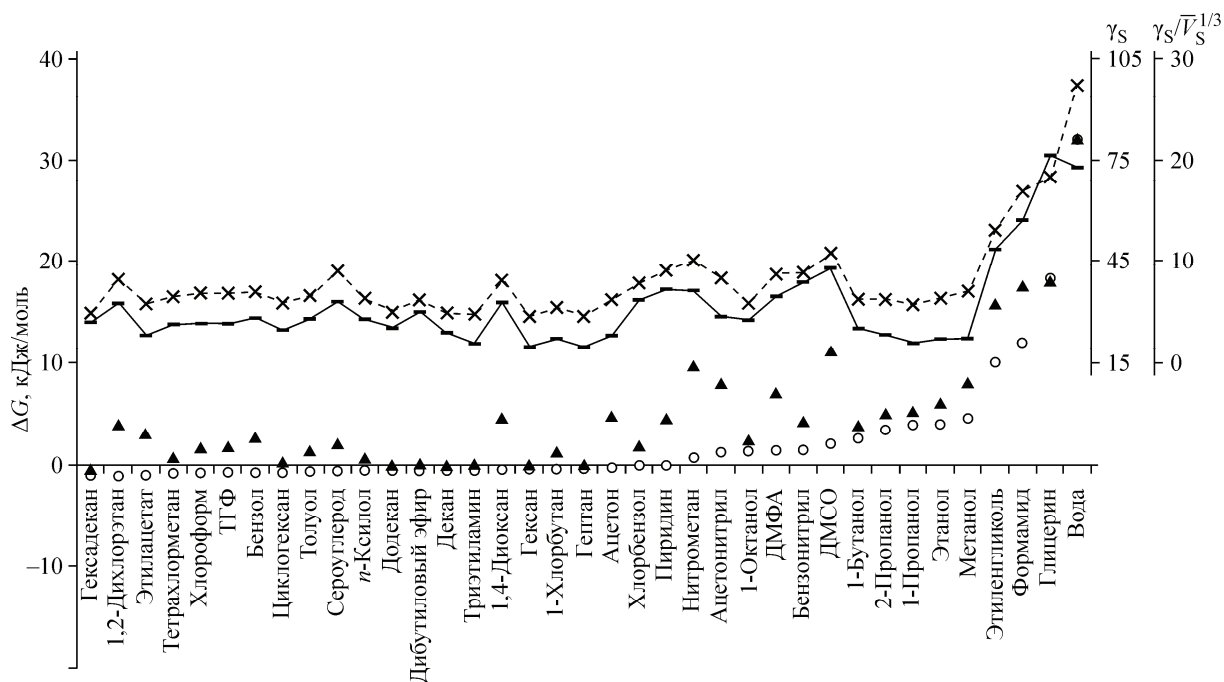


Рис. 7. Сравнение предложенных разными авторами параметров сольвофобных эффектов различных растворителей.

Кружки — отклонение энергии Гиббса сольватации *n*-гексана от корреляции (1) с энтальпией сольватации, треугольники — энергия Гиббса переноса *n*-гексана из гексадекана в рассматриваемый растворитель, черточки — величина поверхностного натяжения растворителя γ_s , крестики — значение параметра Гордона $\gamma_s/\bar{V}_s^{1/3}$

Термодинамические функции сольватации в растворителях, расположенных на рис. 7 между гексадеканом и пиридином, очень хорошо соответствуют общей корреляции (1) между энергией Гиббса и энтальпией. Переходное положение занимают растворители от нитрометана до ДМСО, для которых проявляются небольшие отклонения от корреляции (до 2 кДж/моль). Эти отклонения можно трактовать как слабые сольвофобные эффекты, однако их величина сравнима с экспериментальными погрешностями измерения термодинамических функций и среднеквадратичным отклонением корреляции (1). В одноатомных спиртах отклонения от корреляции для процесса растворения *n*-гексана имеют значения 2,5—5 кДж/моль и уже никак не могут быть списаны на случайные погрешности. Наконец, для таких растворителей, как этиленгликоль, глицерин, формамид и вода, сольвофобные эффекты очень сильны и приводят к наибольшим отклонениям от обсуждаемой прямой.

На значения же энергии Гиббса переноса из неполярного растворителя или сольватации оказывают влияние не только сольвофобные эффекты, но и ван-дер-ваальсовы неспецифические взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Как видно из рис. 7, значения $\Delta G_{tr}(C_{16}H_{34} \rightarrow S)$ для некоторых полярных неассоциированных растворителей выше, чем для одноатомных спиртов. Близкие значения $\Delta G_{tr}(C_{16}H_{34} \rightarrow S)$ имеют, например, диоксан, ацетон и изопропанол. Однако в неассоциированных растворителях с высокой энергией Гиббса сольватации одновременно наблюдаются и повышенные энтальпии сольватации, чего нельзя сказать об ассоциированных растворителях. Поэтому последние и отклоняются от общей корреляции на графике энергии Гиббса против энтальпии сольватации. Это доказывает преимущество использованного нами критерия присутствия сольвофобных эффектов.

На том же рис. 7 показаны относительные величины поверхностного натяжения растворителя (черточки, соединенные линией), предложенной Синаноглу в качестве параметра "сольвофобной силы", и параметры Гордона (крестики). Оба параметра, по всей видимости, непригодны для описания силы сольвофобных эффектов. Их значения для большинства растворителей

нельзя напрямую связать ни с самоассоциацией, ни с полярностью растворителя, ни с термодинамическими свойствами растворов. Например, в одноатомных спиртах величины обоих параметров оказываются ниже, чем даже в таком неполярном растворителе, как бензол, хотя трудно поверить в то, что в последнем проявляются более сильные сольвофобные эффекты.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОЛЬВОФОБНЫХ ЭФФЕКТОВ

Помимо качественного критерия присутствия сольвофобных эффектов нами был предложен метод определения вкладов этих эффектов в энергию Гиббса и энтальпию сольватации [17]. Предполагается, что термодинамическая функция (энергия Гиббса или энтальпия) сольватации в ассоциированных жидкостях равна сумме термодинамических функций неспецифической (обычной) сольватации $\Delta_{\text{solv(nonsp)}}f^{A/S}$ и сольвофобного эффекта $\Delta_{\text{s.e.}}f^{A/S}$, если растворенное соединение не образует водородных связей с растворителем, в противном случае добавляется еще один вклад, связанный с их образованием. Величины $\Delta_{\text{solv(nonsp)}}G^{A/S}$ и $\Delta_{\text{solv(nonsp)}}H^{A/S}$ подчиняются той же самой линейной зависимости (1), что справедлива в случае неассоциированных растворителей, для которых $\Delta_{\text{s.e.}}G^{A/S} = \Delta_{\text{s.e.}}H^{A/S} = 0$.

В общем случае сольвофобный эффект влияет и на энергию Гиббса, и на энтальпию сольватации:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{solv}}G^{A/S} &= \Delta_{\text{solv(nonsp)}}G^{A/S} + \Delta_{\text{s.e.}}G^{A/S}, \\ \Delta_{\text{solv}}H^{A/S} &= \Delta_{\text{solv(nonsp)}}H^{A/S} + \Delta_{\text{s.e.}}H^{A/S}.\end{aligned}\quad (5)$$

Поэтому в общем случае нельзя считать, что вклад сольвофобного эффекта $\Delta_{\text{s.e.}}G^{A/S}$ в энергию Гиббса сольватации равен отклонению от вышеупомянутой прямой. Вместо этого мы рассчитывали величины энергий Гиббса неспецифической сольватации $\Delta_{\text{solv(nonsp)}}G^{A/S}$, используя эмпирическое уравнение, которое хорошо предсказывает энергию Гиббса сольватации в неассоциированных растворителях. Более подробное изложение этих расчетов приведено в работах [17, 23, 24], а здесь мы лишь остановимся на основных результатах. Было найдено, что для растворенных веществ различной структуры (насыщенные, ненасыщенные и ароматические углеводороды, их галогенпроизводные, инертные газы) в водных и спиртовых растворах, а также в формамиде значения $\Delta_{\text{s.e.}}G^{A/S}$ линейно коррелируют с характеристическим объемом растворенной молекулы V_x^A :

$$\Delta_{\text{s.e.}}G^{A/S} = k^S V_x^A + b^S. \quad (6)$$

Значения k^S и b^S для различных растворителей приведены в таблице. Легко видеть, что наиболее сильно повышает значения энергий Гиббса сольватации гидрофобный эффект в воде, значительно более слаб сольвофобный эффект в формамиде и еще слабее — сольвофобные эффекты в одноатомных спиртах. Было также показано, что гидрофобный эффект по-разному влияет на энтальпии сольватации насыщенных и ароматических углеводородов: в случае первых он приводит к понижению энтальпий, а в случае вторых — к повышению. Аналогичная ситуация с разными знаками вклада сольвофобного эффекта для алканов и аренов наблюдается в случае растворов в формамиде, однако здесь энтальпии сольвофобного эффекта меньше по абсолютной величине, чем в воде. В случае же спиртовых растворов сольвофобные эффекты слабо

Значения коэффициентов k^S и b^S в уравнении (6) для различных растворителей [17, 21, 25]

Растворитель S	k^S	b^S	Растворитель S	k^S	b^S
Вода	22,02	3,65	1-Пропанол	3,94	0,36
Формамид	8,88	3,23	1-Бутанол	3,06	0,50
Метанол	5,17	0,23	1-Октанол	1,78	0,60
Этанол	3,98	0,83			

вливают на энтальпии сольватации, и по величине их вклады сравнимы с экспериментальными ошибками измерения энтальпий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проявление сольвофобных эффектов является общей особенностью растворов любых соединений в ассоциированных растворителях. Их качественным признаком является нарушение линейного соотношения между энергией Гиббса и энтальпией сольватации в изучаемом растворителе, выполняющегося для множества неассоциированных растворителей. Это связано с тем, что сольвофобные эффекты вносят свой вклад в величины энергий Гиббса и энтальпий сольватации. Вклад в энергию Гиббса всегда положителен (приводит к ухудшению растворимости) и для различных растворенных веществ в заданном растворителе линейно зависит от молекулярного объема растворенного вещества. Вклад сольвофобного эффекта в энтальпию сольватации может отличаться по величине и знаку в зависимости от природы растворенного вещества и растворителя.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00549-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blokzijl W., Engberts J.B.F.N. // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1993. – **32**, N 11. – P. 1545 – 1579.
2. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
3. Ray A. // *Nature*. – 1971. – **231**, N 5301. – P. 313 – 315.
4. Greaves T.L., Drummond C.J. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – **42**, N 3. – P. 1096 – 1120.
5. López-Griño S., Baeza-Baeza J.J., García-Alvarez-Coque M.C. // *Chromatographia*. – 1998. – **48**, N 9-10. – P. 655 – 663.
6. Rodnikova M.N. // *Rus. J. Phys. Chem.* – 2006. – **80**, N 10. – P. 1605 – 1607.
7. Bakó I. et al. // *J. Chem. Phys.* – 2010. – **132**, – N 1.
8. Sinanoglu O. *Solvent Effects on Molecular Associations* / Ed. B. Pullman. – N. Y.: Academic Press, 1968. – P. 427.
9. Horváth C., Melander W., Molnár I. // *J. Chromatography A*. – 1976. – **125**, N 1. – P. 129 – 156.
10. Abraham M.H., Grellier P.L., McGill R.A. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. – 1988. – N 3. – P. 339.
11. Evans D.F. // *Langmuir*. – 1988. – **4**, N 1. – P. 3 – 12.
12. Moyá M.L. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – **316**, N 2. – P. 787 – 795.
13. Carr P.W. et al. // *J. Chromatography A*. – 1993. – **656**, N 1-2. – P. 113 – 133.
14. Sangster J. *Octanol-water partition coefficients: fundamentals and physical chemistry*. Chichester. – New York: Wiley, 1997.
15. Huyskens P.L. et al. // *J. Phys. Chem.* – 1988. – **92**, N 23. – P. 6841 – 6847.
16. Ruelle P. // *Chemosphere*. – 2000. – **40**, N 5. – P. 457 – 512.
17. Sedov I.A., Stolov M.A., Solomonov B.N. // *J. Phys. Org. Chem.* – 2011. – **24**, N 11. – P. 1088 – 1094.
18. Liu L., Guo Q.-X. // *Chem. Rev.* – 2001. – **101**, N 3. – P. 673 – 696.
19. Katritzky A.R. et al. // *J. Chem. Inform. Model.* – 2005. – **45**, N 4. – P. 913 – 923.
20. Li J. et al. // *Theoret. Chem. Acc.: Theory, Comput. Model. (Theoretica Chimica Acta)*. – 1999. – **103**, N 1. – P. 9 – 63.
21. Sedov I.A., Solomonov B.N. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2013. – **64**. – P. 120 – 125.
22. Sedov I.A., Solomonov B.N. // *J. Phys. Org. Chem.* – 2012. – **25**, N 12. – P. 1144 – 1152.
23. Sedov I.A., Solomonov B.N. // *J. Chem. & Engin. Data*. – 2011. – **56**, N 4. – P. 1438 – 1442.
24. Sedov I.A., Solomonov B.N. // *Rus. J. Phys. Chem. A*. – 2008. – **82**, N 5. – P. 704 – 708.
25. Sedov I.A., Solomonov B.N. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – **42**, N 9. – P. 1126 – 1130.