

На правах рукописи



СЕДОВ ИГОРЬ АЛЕКСЕЕВИЧ

**СОЛЬВОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ
В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ, СМЕШАННЫХ
И ИОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань – 2019

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Соломонов Борис Николаевич

Официальные оппоненты: **Колкер Аркадий Михайлович**,
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов

Викторов Алексей Исмаилович,
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры физической химии

Мирошниченко Евгений Александрович,
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова, главный научный сотрудник лаборатории термодинамики высокоэнергетических систем

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук Российской академии наук, г. Новосибирск

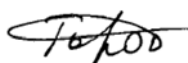
Защита диссертации состоится «25» сентября 2019 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 022.004.02 на базе ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте iorc.ru.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим отправлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, ученому секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан «5» июня 2019 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 022.004.02,
кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Конец 20 и начало 21 века в химии ознаменовались всплеском интереса к супрамолекулярным структурам, существующим за счет нековалентных взаимодействий между молекулами. В водных растворах важнейшую роль в стабилизации таких комплексов и агрегатов, а также формировании пространственной структуры белков и других водорастворимых макромолекул играют гидрофобные взаимодействия. Хорошо известна непосредственная связь между существованием таких взаимодействий и термодинамическими аномалиями водных растворов, выражающимися в чрезвычайно низкой растворимости малополярных соединений, низких значениях энтропии растворения при комнатной температуре, характерном и отличном от других растворителей виде температурных зависимостей термодинамических функций сольватации в воде. Поэтому повышенное внимание стало уделяться исследованиям гидрофобного эффекта в водных растворах неполярных веществ. Это привело к значительному прогрессу в понимании механизма его возникновения. В частности, экспериментальные и теоретические исследования показали, что вокруг неполярных молекул и неполярных фрагментов молекул не происходит значительного структурирования воды, что на протяжении многих лет считалось общепринятым. Оказалось опровергнуто расхожее мнение о том, что любые неполярные частицы притягиваются друг к другу в воде. Притяжение наблюдается лишь при образовании достаточно крупных агрегатов (например, мицелл) и не имеет места в случае небольших неполярных молекул, что связано с видом размерной зависимости избыточного химического потенциала неполярных частиц в воде.

В то же самое время появлялись все новые и новые примеры процессов нековалентной агрегации и самосборки в неводных средах. Сначала была продемонстрирована возможность мицеллообразования в таких растворителях, как многоатомные спирты, аминспирты, амиды, полиамины, карбоновые кислоты. Затем были описаны различные типы неводных лиотропных мезофаз, микроэмульсий, процессы фолдинга под влиянием неводного растворителя. Стало понятно, что гидрофобный эффект в воде представляет собой частный случай более общего класса явлений, наблюдающихся в различных ассоциированных за счет водородных связей растворителях и получивших название сольвофобных эффектов. В 2000-х годах было найдено множество примеров движимой сольвофобными эффектами самосборки в ионных жидкостях, имеющих принципиально отличную от молекулярных ассоциированных растворителей структуру жидкой фазы.

При этом термодинамическим свойствам растворов в неводных растворителях с заметными сольвофобными эффектами уделялось мало внимания. Конечно, было известно о сравнительно низкой растворимости в них неполярных соединений, однако анализа закономерностей проявлений сольвофобных эффектов для широкого круга растворителей и растворенных веществ не проводилось. Теоретические исследования природы этих эффектов

также практически не велись. Отсутствует даже консенсус по поводу того, проявляются ли они только в определенных растворителях (и каких именно) или же следует приписать каждому растворителю значение параметра, характеризующего относительную их силу.

В связи с этим первоочередной оказывается задача о формулировке качественных критериев присутствия сольвофобных эффектов в той или иной системе и разработке способа их количественной характеристики. При этом необходимо уделить внимание как молекулярным, так и ионным растворителям. Большой интерес представляют также исследования изменений сольвофобных эффектов при смешении различных растворителей, в особенности воды с органическими растворителями, которые в различной степени ослабляют гидрофобный эффект.

На практике изучение сольвофобных эффектов в различных средах может способствовать удачному выбору растворителя для химических синтезов, дать возможность управления процессами агрегации и самосборки супрамолекулярных структур, движимых этими эффектами, помочь в расширении применения ферментативного катализа в неводных и водно-органических средах, в которых многие ферменты проявляют необычную активность и селективность. Корректный учет влияния сольвофобных эффектов необходим при создании эмпирических моделей для расчета сольватационных и иных термодинамических свойств ассоциированных растворителей и смесей с их участием.

В связи с этим актуальной представляется работа, посвященная фундаментальному исследованию сольвофобных эффектов в различных средах на базе данных о термодинамических свойствах предельно разбавленных растворов.

Работа выполнена при поддержке программы повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (госконтракты 16.740.11.0336, 14.740.11.0377 и П2059), грантов РФФИ 14-03-31990-а, 12-03-00549-а и 09-03-00751-а.

Целью работы является развитие представлений о сольвофобных эффектах как общей особенности определенных групп растворителей, а также поиск закономерностей их проявления на основе экспериментальных данных о величинах термодинамических функций сольватации и теоретических исследований.

В число решаемых в процессе исследования **задач** входят:

экспериментальное определение величин термодинамических функций – энергий Гиббса и энтальпий растворения и сольватации различных органических соединений в ассоциированных растворителях и прочих средах, в которых проявляются сольвофобные эффекты;

анализ обширного массива полученных экспериментальных и литературных данных для поиска количественных закономерностей влияния сольвофобных эффектов на величины термодинамических функций

сольватации в зависимости от природы растворителя и растворенного вещества;

исследование проявлений сольвофобных эффектов в различных моделях растворителей методом молекулярной динамики, расчет термодинамических функций образования полости и сольватации простых молекул;

разработка феноменологического определения сольвофобных эффектов – качественного критерия, позволяющего судить об их присутствии в различных системах по экспериментальным данным, а также метода количественной характеристики сольвофобных эффектов;

изучение термодинамики образования водородных связей растворенных веществ с ассоциированным растворителем.

Научная новизна. В результате проведенных исследований впервые продемонстрирован общий характер закономерностей проявления сольвофобных эффектов в растворах в различных индивидуальных молекулярных растворителях, водно-органических и прочих смешанных средах, ионных жидкостях. Сформулирован качественный критерий, позволяющий судить о наличии сольвофобных эффектов на основе величин термодинамических функций сольватации, предложен метод количественной характеристики этих эффектов и дана их теоретическая интерпретация на молекулярном уровне.

Впервые экспериментально определены значения термодинамических функций сольватации для ряда органических соединений в таких растворителях, как двухатомные спирты, простые эфиры этиленгликоля, формамид, протонные ионные жидкости – соли алкиламмония и других. Проанализированы соотношения между термодинамическими функциями сольватации для широкого круга растворителей и растворенных веществ. Продемонстрирован общий характер линейной корреляции между энергией Гиббса и энтальпией, а также энтальпией и энтропией сольватации для молекулярных неассоциированных растворителей. Отклонения в сторону повышенных значений энергий Гиббса или пониженных значений энтропий от этих корреляций, наблюдаемые в случае молекулярных растворителей, ассоциированных за счет водородных связей, содержащих такие растворители смесей, ионных жидкостей и растворов неорганических солей в ассоциированных и неассоциированных растворителях, являются индикатором сольвофобных эффектов, а величины этих отклонений могут служить как мера их сравнительной силы. Показано, что для большинства растворителей при комнатной температуре сольвофобные эффекты имеют преимущественно энтропийную природу. В то же время в водных растворах гидрофобный эффект существенно влияет на величины как энтропий, так и энтальпий сольватации, что согласуется с результатами предшествующих исследований (Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия. 1989, Gallicchio E., Kubo M.M., Levy R.M. J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6271).

Впервые на основе данных молекулярно-динамического моделирования рассчитаны и сопоставлены друг с другом значения термодинамических

функций образования полости в растворителях, проявляющих и не проявляющих сольвофобные эффекты, в том числе в водно-органических смесях и ионных жидкостях. Доказана ключевая роль процесса образования полости в растворителе в возникновении сольвофобных эффектов. Они связаны с высокими затратами энергии Гиббса на образование полости в растворителях, между молекулами которых образуются водородные связи или проявляются ионные взаимодействия.

Обнаружено, что сольвофобные эффекты проявляются вне зависимости от природы растворенного вещества, при этом их вклад в энергию Гиббса сольватации линейно возрастает с ростом объема растворенной молекулы. В случае растворов одного и того же соединения в различных растворителях этот вклад растет с увеличением концентрации водородных связей в молекулярных растворителях и концентрации ионных пар в ионных жидкостях или растворах солей.

Показано, что сольвофобный эффект ослабляется в ионных растворителях с пространственно неоднородной структурой, состоящей из полярных и неполярных доменов, а также в водно-органических смесях, способных к образованию обогащенных одним из компонентов сольватационных оболочек. Это связано с предпочтительной сольватацией неполярных молекул и преимущественным образованием полостей в неполярном окружении, что подтверждается расчетами. На основе термодинамических данных сопоставлена способность различных органических растворителей к подавлению гидрофобного эффекта в воде.

С учетом полученных данных о зависимости вклада сольвофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации от объема растворенной молекулы проведены расчеты энергий Гиббса водородного связывания различных растворенных веществ с ассоциированными растворителями. Впервые определены значения доли незакомплексованной с растворителем формы растворенного вещества для разбавленных растворов различных соединений в спиртах и воде, доли свободной мономерной формы в алифатических спиртах при комнатной температуре. Данные о сравнительной силе сольвофобных эффектов в различных средах сопоставлены с результатами экспериментального изучения эффекта сольвофобного ускорения некоторых реакций циклоприсоединения.

Теоретическая и практическая значимость. Концепция сольвофобных эффектов как обобщение понятия гидрофобного эффекта часто привлекается для объяснения возможности существования мицелл прямого строения, везикул, бислоев, лиотропных жидких кристаллов, термодинамически устойчивых микроэмульсий, стабилизации свернутой конформации фолдамеров, ускорения некоторых реакций в неводных средах, а также сравнительно низкой растворимости неполярных веществ в некоторых растворителях. Однако, в отличие от хорошо изученного гидрофобного эффекта, теоретическому объяснению механизма возникновения сольвофобных эффектов, а равно и количественному учету их влияния на те или иные процессы уделялось недостаточное внимание. Проведенные исследования

позволили, существенно расширив базу экспериментальных данных о влиянии сольвофобных эффектов на сольватационные процессы, наблюдать общие для разных растворителей закономерности их проявления, разработать метод их количественной характеристики и сопоставить силу этих эффектов в различных средах. Создание шкалы силы сольвофобных эффектов открывает возможность управления процессами агрегации и самосборки амфифильных молекул, а также некоторыми химическими реакциями в неводных и смешанных водно-органических средах путем замены или изменения состава растворителя.

Результаты работы имеют фундаментальное значение для развития теоретических представлений о сольвофобных эффектах. Дано объяснение природы этих эффектов, связывающее их проявления с повышенными затратами энергии Гиббса на образование полости в ассоциированных за счет межмолекулярных водородных связей и ионных растворителях.

Практический интерес также представляют полученные экспериментальные данные по термодинамическим свойствам растворов органических соединений в ассоциированных неводных средах, водно-органических смесях и протонных ионных жидкостях. Используемая в работе методика измерения предельных коэффициентов активности при комнатной температуре позволила определить эти величины для растворов углеводов в протонных ионных жидкостях, чего не удавалось ранее при использовании наиболее распространенного газохроматографического метода, а также для ряда других систем, характеризующихся низкой растворимостью и скоростью растворения растворяемого соединения и повышенной вязкостью растворителя. Кроме того, в ходе работы создана обширная база данных литературных экспериментальных значений энергий Гиббса, энтальпий и энтропий сольватации неэлектролитов в различных молекулярных растворителях. Многие из изученных растворителей имеют перспективу применения в промышленных процессах разделения смесей продуктов нефтепереработки и органического синтеза методами экстракции и экстрактивной перегонки. Для проектирования таких процессов необходимы данные о селективности разделения и емкости по отношению к соединениям различных классов, которые вычисляются по данным о коэффициентах активности.

Проведенные в работе расчеты энергий Гиббса водородного связывания различных растворенных веществ с ассоциированными растворителями, в том числе в воде, открывают возможность учета этого эффекта при оценке реакционной способности, устойчивости комплексов и растворимости в этих растворителях. Кроме того, становится возможным определить значения доли не связанной водородными связями с растворителем формы растворенного вещества и доли свободной мономерной формы самого растворителя, что очень сложно сделать другими методами. Эти величины используются для параметризации современных эмпирических моделей, описывающих поведение смесей веществ с само- и кросс-ассоциацией компонентов и позволяющих прогнозировать любые их термодинамические свойства.

Результаты диссертационной работы используются в лекционных курсах, посвященных термодинамике растворов, для студентов и аспирантов Химического института Казанского федерального университета.

Основные положения, выносимые на защиту.

Единая линейная корреляция между энергией Гиббса и энтальпией, а также энтальпией и энтропией сольватации для растворов различных веществ в молекулярных неассоциированных растворителях, в которых отсутствуют сольвофобные эффекты. Отклонения от этих корреляционных соотношений для растворов в определенных растворителях как качественный признак и основа для количественной характеристики сольвофобных эффектов.

Сольвофобные эффекты как следствие высоких затрат энергии Гиббса на образование полости в растворителях, между молекулами которых образуются водородные связи или проявляются ионные взаимодействия, по сравнению с прочими растворителями.

Линейная зависимость вклада сольвофобных эффектов в энергию Гиббса сольватации от объема растворенной молекулы вне зависимости от ее химического строения, а также рост величины этого вклада для одного и того же соединения в различных растворителях с увеличением концентрации водородных связей в молекулярных растворителях и концентрации ионных пар в ионных жидкостях или растворах солей.

Ослабление сольвофобных эффектов в результате предпочтительной сольватации неполярных молекул и преимущественного образования полостей в неполярном окружении, проявляющееся в водно-органических смесях и некоторых ионных жидкостях.

Метод расчета доли свободной от водородных связей с растворителем формы растворенного вещества в предельно разбавленном растворе по данным об энергии Гиббса сольватации, а также доли мономерной формы растворителя по данным об энергии Гиббса испарения.

Существование эффекта сольвофобного ускорения реакции Дильса-Альдера в ассоциированных растворителях, значительно более слабого, чем хорошо известное гидрофобное ускорение.

Общность проявлений, закономерностей и природы сольвофобных эффектов в различных индивидуальных молекулярных растворителях, водно-органических и прочих смешанных растворителях, ионных жидкостях, а также растворах солей.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), 24 Международной конференции ИЮПАК по химической термодинамике (Гуйлинь, Китай, 2016), 34 Международной конференции по химии растворов (Прага, Чехия, 2015), 20 и 21 Европейской конференции по термофизическим свойствам (Порту, Португалия, 2014 и Грац, Австрия, 2017), XIX, XX и XXI Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2013, Нижний Новгород, 2015 и Новосибирск, 2017), XII и XIII Международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах” (Иваново, 2015 и Суздаль,

2018), Международном симпозиуме по наноматериалам в биологии, катализе и энергетике (Ханчжоу, Китай, 2018), Международной конференции “Физическая химия 2014” (Белград, Сербия, 2014), Всероссийской байкальской школе-конференции по химии (Иркутск, 2017), 2 и 4 Центрально- и восточноевропейской конференции по термическому анализу и калориметрии (Вильнюс, 2013 и Кишинев, 2017), 11 Европейском симпозиуме по термическому анализу и калориметрии (Эспоо, Финляндия, 2014), 15 Международном симпозиуме по явлениям растворимости и сопутствующим процессам (Синин, Китай, 2012), Международной конференции “Термодинамика 2011” (Афины, Греция, 2011), V конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения) (Иваново, 2010), 5 Международной конференции по физике жидкостей (Киев, 2010), XV и XVI симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Петрозаводск, 2010 и Иваново, 2012).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 36 публикациях в рецензируемых научных журналах, индексируемых WoS и Scopus, а также 37 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

Личный вклад автора. Исследования, описанные в диссертации, спланированы, осуществлены и оформлены в виде публикаций непосредственно автором. Экспериментальные работы проведены при участии студентов и аспирантов, а также сотрудников кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, девяти глав, перечня основных результатов и выводов, а также списка цитируемых источников, содержащего 571 наименование. Работа изложена на 365 страницах, содержит 30 таблиц и 119 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Современное состояние исследований сольвофобных эффектов (глава 1)

Понятие сольвофобных эффектов является обобщением представлений о гидрофобном эффекте и гидрофобных взаимодействиях в воде. Гидрофобный эффект оказывается наиболее изученным как экспериментально, так и теоретически частным случаем сольвофобных эффектов. В последние десятилетия значительно возросло число описанных примеров явлений и процессов в неводных средах, ключевую роль в которых играют сольвофобные эффекты. Сильно расширился круг растворителей, в которых подтверждено существование этих эффектов. Однако это не привело ни к созданию общепринятой шкалы силы сольвофобных эффектов в различных средах, ни даже к формулировке четких критериев, позволяющих сделать вывод, проявляется или нет сольвофобный эффект в конкретной интересующей нас

системе. Не уделялось внимания обобщению теорий гидрофобного эффекта на случай произвольного растворителя.

В разделе 1.1 описана история возникновения понятия сольвофобных эффектов, связанная с обнаруженными в 60-х годах примерами агрегации неполярных фрагментов молекул в неводных средах и попытками представить эти эффекты как определяющие влияние растворителя на величины констант комплексообразования между парами органических молекул в растворе. Разделы 1.2 и 1.3 посвящены основным результатам теоретических исследований гидрофобного эффекта в водных растворах, которые представляют интерес для использования при изучении сольвофобных эффектов в неводных средах. В современных теориях гидрофобного эффекта ключевая роль отводится воображаемому процессу образования полости в воде. Этот процесс рассматривается как начальная стадия сольватации, в ходе которой в жидкости образуется пустое пространство, по форме и размеру соответствующее растворяемой молекуле. На второй же стадии молекула переносится в эту полость. Процесс образования полости тождественен сольватации абсолютно твердой частицы той же формы и размера. Результаты расчетов термодинамических функций образования полостей в воде как с помощью упрощенной теории масштабных частиц, так и более совершенных теорий и методов компьютерного моделирования воспроизводят характерные особенности поведения термодинамических функций сольватации в воде реальных молекул, относимые к проявлениям гидрофобного эффекта. При этом лишь небольшое число работ посвящено образованию полостей в неводных средах, причем связь с проявлениями сольвофобных эффектов в этих работах, как правило, не рассматривается.

В разделе 1.4 описана еще одна дискуссия, посвященная существованию или отсутствию вокруг неполярных молекул и неполярных фрагментов молекул особой структуры воды, характеризующейся пространственной упорядоченностью и повышенной прочностью водородных связей и напоминающей структуру льда.

В разделе 1.5 рассмотрены различные процессы, явления и характеризующие их физические величины, на примере которых можно наблюдать проявления сольвофобных эффектов в различных растворителях. Раздел 1.5.1 посвящен процессам агрегации амфифильных молекул с образованием мицелл, микроэмульсий, везикул, бислоев, лиотропных жидких кристаллов. Примеры таких процессов к настоящему моменту известны для множества растворителей, включая многоатомные спирты, аминспирты, амиды, полиамины, карбоновые кислоты, а также ионные жидкости, в том числе апротонные. Раздел 1.5.2 посвящен влиянию сольвофобных эффектов на термодинамические свойства растворов. В нем также рассмотрены параметры, которые ранее были предложены для характеристики силы сольвофобных эффектов в различных растворителях, обсуждены их достоинства и недостатки. В разделе 1.5.3 проанализировано влияние сольвофобных эффектов на скорость и равновесие физико-химических процессов: реакций Дильса-Альдера и прочих перициклических реакций, конформационных переходов, образования

комплексов типа “гость–хозяин”, процессов сворачивания фолдамеров и биомакромолекул.

Проведенный обзор современного состояния исследований сольвофобных эффектов позволяет заключить, что их существование приводит к возникновению ряда взаимосвязанных явлений, наблюдающихся в растворах в определенных жидкостях. Наиболее характерными и известными из этих явлений являются агрегация амфифильных молекул в растворах и снижение растворимости малополярных соединений. Сольвофобные эффекты оказывают влияние на скорость и равновесие химических реакций, что в ряде случаев приводит к изменению селективности, повышению реакционной способности и выходов реакций в вышеуказанных средах.

Однако для интерпретации механизма возникновения гидрофобных эффектов – частного случая сольвофобных эффектов – ключевую роль сыграло исследование их влияния не на протекание химических реакций или процессов мицеллообразования, а на величины термодинамических функций сольватации различных веществ в воде. Аналогичным образом основные надежды на объяснение природы сольвофобных эффектов связаны с исследованиями термодинамики сольватации, которые сравнительно немногочисленны для многих ассоциированных органических растворителей.

Методы, объекты и результаты экспериментальных исследований (глава 2)

Важной проблемой для исследования сольвофобных эффектов является недостаточная экспериментальная изученность термодинамических свойств растворов в тех неводных средах, где они проявляются наиболее ярко. Поэтому экспериментальные исследования в работе были направлены прежде всего на определение значений энергий Гиббса и энтальпий сольватации различных соединений в растворителях, в которых проявляются сольвофобные эффекты. Среди растворенных веществ наибольшее внимание уделено малополярным соединениям. Эксперименты для этих систем часто осложняются высокой вязкостью растворителей, низкой растворимостью и скоростью растворения, что в значительной мере и объясняет отсутствие литературных данных по термодинамическим функциям сольватации. В **разделе 2.1** даны определения различных физических величин, характеризующих процесс сольватации, и приведены соотношения между ними. **Раздел 2.2** посвящен подготовке растворяемых веществ и растворителей к эксперименту. В **разделе 2.3** изложена методика определения предельных коэффициентов активности при 298,15 К с помощью газохроматографического анализа равновесного пара, приведены результаты измерений и расчета энергий Гиббса растворения и сольватации на основе полученных данных для более чем 450 различных систем. В **разделе 2.4** описан метод прецизионной калориметрии растворения для определения энтальпий растворения и сольватации при 298,15 К, также представлены полученные результаты для 150 систем растворенное вещество – растворитель.

Расчет термодинамических функций образования полости (глава 3)

Изучение процесса образования полости сыграло важнейшую роль в развитии теорий гидрофобного эффекта, однако термодинамические функции этого процесса не могут быть измерены экспериментально, а вычисляются с использованием тех или иных моделей или теорий. В настоящей работе энергия Гиббса образования полостей молекулярных размеров была вычислена путем расчета вероятности существования полости соответствующего размера в случайных областях пространства в серии мгновенных конфигураций растворителя, полученных в результате молекулярно-динамического моделирования, а энтальпия и энтропия – по температурной зависимости энергии Гиббса. Подобные расчеты ранее проводились для различных моделей воды, но никогда не использовались для изучения природы сольвофобных эффектов в неводных средах.

В работе впервые получены данные для моделей ряда индивидуальных неводных растворителей, в том числе проявляющих выраженные сольвофобные эффекты, водно-органических смесей и ионных жидкостей. С помощью метода вставки пробных частиц Видома также были рассчитаны энергии Гиббса сольватации одноатомных инертных газов и модели метана с объединенными атомами углерода и водорода.

Результаты исследования термодинамики сольвофобных эффектов в индивидуальных молекулярных растворителях (глава 4)

Стандартные термодинамические функции сольватации $\Delta_{solv} f^{A/S}$ представляют собой разности парциальных мольных термодинамических функций вещества А в предельно разбавленном растворе в растворителе S и в газовой фазе при заданной температуре и стандартном давлении. В настоящей работе все результаты приводятся для температуры 298,15 К (в большинстве случаев эта величина округляется до 298 К), а стандартное давление всегда принимается равным 1 бар. В качестве стандартного состояния для растворов используется гипотетический раствор с активностью, равной единице в мольно-долевой шкале, ведущий себя при этом как предельно разбавленный.

База данных термодинамических функций сольватации

В ходе работы для анализа влияния сольвофобных эффектов на величины термодинамических функций сольватации была скомпилирована обширная база данных литературных экспериментальных значений энергий Гиббса, энтальпий и энтропий сольватации неэлектролитов в молекулярных растворителях (<https://shelly.kpfu.ru/e-ksu/docs/F909190147/db.xlsx>). Она включает в себя значения энергий Гиббса сольватации при 298 К для более чем 8,5 тысяч уникальных пар растворенное вещество–растворитель, составленных из 919 различных растворенных веществ и 165 растворителей, и значения энтальпий

сольватации при 298 К для более чем 7,5 тысяч уникальных пар растворенное вещество–растворитель, составленных из 1030 различных растворенных веществ и 160 растворителей. Среди растворенных веществ и растворителей представлены разнообразные классы органических соединений и некоторые простые летучие неорганические вещества. База данных включает в себя экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе.

Применение экстратермодинамических соотношений для количественной характеристики сольвофобных эффектов

Сопоставление величин энергий Гиббса сольватации малополярных соединений в различных растворителях позволяет сделать вывод об отличии поведения водных растворов и в гораздо меньшей степени растворов в глицерине, формамиде и этиленгликоле от растворов тех же веществ в прочих растворителях. Четко выделить группу растворителей, в которых проявляются сольвофобные эффекты, таким образом не удастся. Энтальпии и энтропии сольватации еще менее пригодны для искомой дифференциации растворителей.

Одним из путей к созданию шкалы сравнительной силы сольвофобных эффектов может быть использование так называемых экстратермодинамических соотношений, к которым относятся разнообразные корреляции между термодинамическими функциями и эмпирическими параметрами растворителей и растворенных веществ. Рассмотрим сольватацию различных соединений X в различных растворителях Y, причем выберем только те системы, в которых ни между молекулами растворителя, ни между растворенным веществом и растворителем не образуются водородные связи. Пусть существует некоторое корреляционное соотношение между одной из термодинамических функций сольватации $\Delta_{solv}f^{X/Y}$ и эмпирическими параметрами этих соединений $\alpha_i(X)$ и растворителей $\beta_j(Y)$:

$$\Delta_{solv}f^{X/Y} = g(\alpha_i(X), \beta_j(Y)), \quad (1)$$

В рамках этого подхода такие системы называются системами с неспецифической сольватацией. Если растворенное вещество A образует водородные связи с растворителем S, то неспецифическая сольватация будет соответствовать процессу перехода вещества из газовой фазы в растворенную, но не связанную водородными связями с растворителем форму. Тогда термодинамические функции сольватации будут состоять из двух вкладов: вклада неспецифической сольватации $\Delta_{solv(nonsp)}f^{A/S}$, подчиняющегося уравнению (1), и вклада процесса образования водородных связей между растворенным веществом и растворителем $\Delta_{int(HB)}f^{A/S}$:

$$\Delta_{solv}f^{A/S} = \Delta_{solv(nonsp)}f^{A/S} + \Delta_{int(HB)}f^{A/S}. \quad (2)$$

Если же в растворителе проявляется сольвофобный эффект, то следует ожидать присутствия дополнительного вклада в термодинамические функции сольватации, из-за чего соотношение (1) не будет соблюдаться. В этом случае

предполагается, что общая величина $\Delta_{solv}f^{A/S}$ для не образующих с растворителем водородных связей растворенных соединений А является суммой вклада, соответствующего уравнению (1), который мы тоже называем вкладом неспецифической сольватации, и вклада сольвофобного эффекта $\Delta_{s.e.}f^{A/S}$, определяющего отклонения поведения растворов в данном растворителе от общего для прочих растворителей корреляционного соотношения:

$$\Delta_{solv}f^{A/S} = \Delta_{solv(nonsp)}f^{A/S} + \Delta_{s.e.}f^{A/S}, \quad (3)$$

причем $\Delta_{solv(nonsp)}f^{A/S} = g(\alpha_i(A), \beta_j(S))$. Зная величины параметров α_i для растворенного вещества и β_j для растворителя, а также вид функции g , можно вычислить значение $\Delta_{solv(nonsp)}f^{A/S}$ и по экспериментальным данным о величине $\Delta_{solv}f^{A/S}$ определить величину вклада сольвофобного эффекта в изучаемой системе:

$$\Delta_{s.e.}f^{A/S} = \Delta_{solv}f^{A/S} - \Delta_{solv(nonsp)}f^{A/S}. \quad (4)$$

В настоящей работе величины $\Delta_{s.e.}f^{A/S}$ также называются термодинамическими функциями сольвофобного эффекта.

Если растворенное вещество образует водородные связи с растворителем, в котором проявляется сольвофобный эффект, то термодинамические функции сольватации следует представлять в виде трех слагаемых:

$$\Delta_{solv}f^{A/S} = \Delta_{solv(nonsp)}f^{A/S} + \Delta_{s.e.}f^{A/S} + \Delta_{int(HB)}f^{A/S}. \quad (5)$$

В этом случае сумма $\Delta_{solv(nonsp)}f^{A/S} + \Delta_{s.e.}f^{A/S}$ соответствует сольватации без образования водородных связей с растворителем. Поскольку величины $\Delta_{int(HB)}f^{A/S}$ неизвестны, рассчитать значения $\Delta_{s.e.}f^{A/S}$ можно лишь для растворенных веществ, не обладающих протонодонорными или протоноакцепторными свойствами – инертных газов и углеводородов.

Для вычисления энергии Гиббса неспецифической сольватации $\Delta_{solv(nonsp)}G^{A/S}$ в различных растворителях было использовано предложенное автором [32,34] эмпирическое уравнение, которое хорошо описывает экспериментальные данные по энергиям Гиббса сольватации в неассоциированных растворителях. Для 1365 систем растворитель–растворенное вещество без межмолекулярных водородных связей, составленных из 65 растворителей и 85 растворенных веществ различной природы, среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений при 298 К от результатов расчета с помощью этого уравнения составило 1,03 кДж·моль⁻¹. Соответствие между расчетными и экспериментальными данными продемонстрировано на рисунке 1.

Экспериментальные значения энергий Гиббса сольватации в случае растворов малополярных веществ в ассоциированных за счет водородных связей растворителях сильно отличаются от значений $\Delta_{solv(nonsp)}G$,

рассчитанных с помощью этого уравнения, что указывает на значительную величину вклада сольвофобных эффектов.

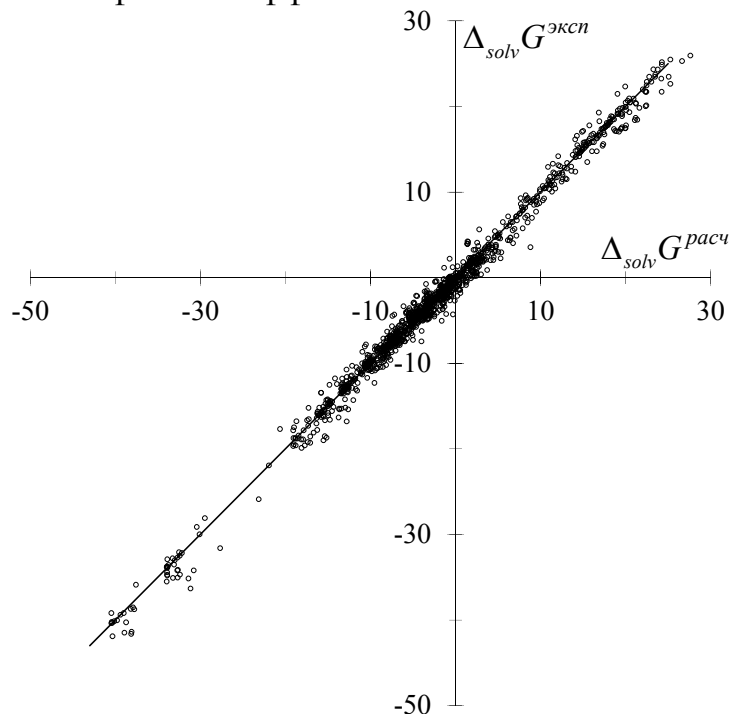


Рисунок 1. Экспериментальные и рассчитанные по уравнению из работы [32] энергии Гиббса сольватации в системах без межмолекулярных водородных связей при 298 К в кДж·моль⁻¹. Прямая соответствует уравнению $y = x$.

Вклад сольвофобного эффекта в термодинамические функции сольватации

Для ряда ассоциированных растворителей с помощью уравнения (4) были рассчитаны величины вклада сольвофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации различных малополярных соединений. Полученные значения всегда имели положительный знак. В случае гидрофобного эффекта в воде наблюдалась хорошая линейная корреляция с характеристическим молекулярным объемом V_x^A этих соединений:

$$\Delta_{s.e.} G^{A/H_2O} = (22,02 \pm 0,36) V_x^A + (3,65 \pm 0,33), \quad (6)$$

$$(n = 58, \sigma = 1.09 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, R^2 = 0.9847).$$

Эта корреляция охватывает различные по структуре и размеру молекулы, содержащие линейные и разветвленные углеводородные цепи, двойные и тройные связи, циклы, ароматические кольца, в том числе конденсированные, атомы галогенов, а также инертные одноатомные и простые двухатомные газы (рисунок 2). Для рассчитанных с помощью уравнения (4) значений $\Delta_{s.e.} G$ в метаноле, этаноле, пропаноле, бутаноле, пентаноле и октаноле было обнаружено выполнение аналогичных корреляций с молекулярным объемом V_x^A для каждого из изученных спиртов (см. ниже таблицу 2), но со значительно более низкими угловыми коэффициентами и свободным членом. В ряду спиртов от метанола к октанолу сольвофобный эффект ослабевает.

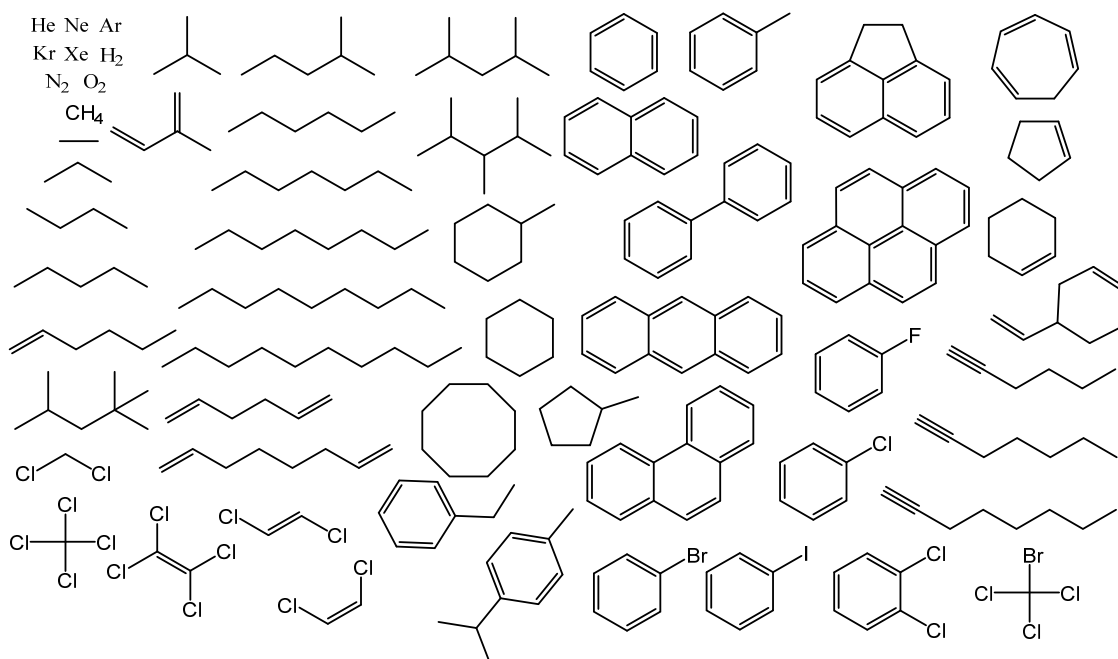
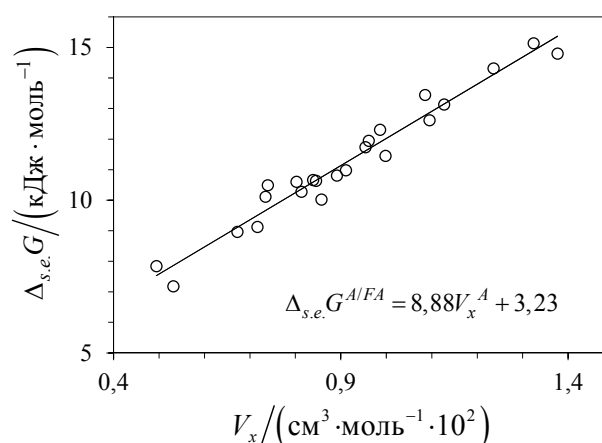
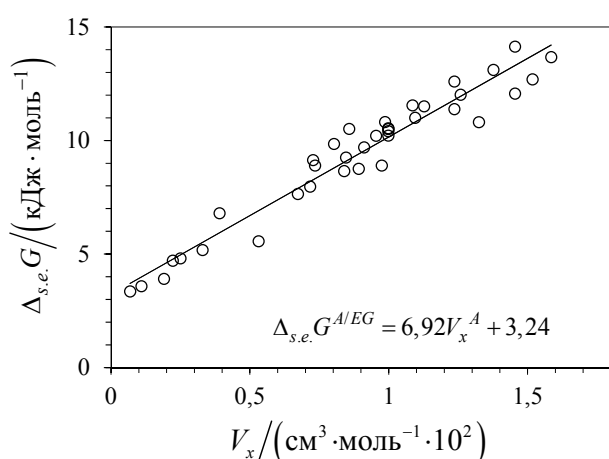


Рисунок 2. Структуры малополярных соединений, для которых вычислялись величины вклада сольвофобных эффектов в энергию Гиббса сольватации.

Двухатомные спирты обладают значительно более ярко выраженным сольвофобным эффектом, чем одноатомные. Рассчитанные значения вклада сольвофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации в этиленгликоле также коррелируют с V_x^A (рисунок 3а), причем угловой коэффициент корреляции (6,92) оказывается выше, чем в метаноле (5,17). Для формамида результаты расчетов величины $\Delta_{s.e.}G$ свидетельствуют о чуть более сильном сольвофобном эффекте, чем в этиленгликоле, но значительно более слабом, чем в воде. Вновь наблюдается корреляция с молекулярным объемом растворенных веществ (рисунок 3б).



а)

б)

Рисунок 3. Зависимость вклада сольвофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации в а) этиленгликоле, б) формамиде от характеристического молекулярного объема растворенных соединений.

Применение аналогичного подхода для расчета энтальпий неспецифической сольватации и вкладов сольвофобных эффектов в энтальпию сольватации приводит к совершенно иному результату. В воде для инертных газов и алканов вклад гидрофобного эффекта в энтальпию сольватации отрицателен и повышается с увеличением размера алкильной цепи, а для ароматических углеводов положителен и растет с увеличением размера их молекул. Общая для различных соединений корреляция с молекулярным объемом, подобная той, что наблюдается в случае вкладов гидрофобного эффекта в энергии Гиббса сольватации, для этих величин отсутствует. Природа растворенной молекулы и наличие тех или иных функциональных групп могут влиять на величины энтальпийного и энтропийного вкладов, связанных с гидрофобным эффектом. Для растворов в алифатических спиртах отклонения экспериментальных энтальпий сольватации от расчетных значений энтальпий неспецифической сольватации сравнительно невелики, что говорит в пользу небольшой величины вклада энтальпии сольвофобных эффектов и их преимущественно энтропийной природы в этих средах.

В разделе 4.2.3 рассмотрена возможность использования так называемых “модельных” растворителей для определения термодинамических функций сольвофобных эффектов. Для каждого растворителя, в котором предполагается проявление сольвофобных эффектов, выбирается подобный по структуре модельный растворитель, в котором сольвофобные эффекты должны отсутствовать, при этом все прочие типы взаимодействий с растворенными веществами у этих двух растворителей должны быть одинаковы. В таком случае термодинамические функции сольватации в модельных растворителях должны быть равны $\Delta_{solv(nonsp)}f$. Показано, что этот подход приводит к значениям энергий Гиббса и энтальпий гидрофобного эффекта, согласующимся с результатами расчетов с помощью уравнения (4).

Линейная корреляция между термодинамическими функциями сольватации в неассоциированных растворителях

Еще более универсальный и наглядный метод качественной идентификации и количественного описания сольвофобных эффектов изложен в разделе 4.3. Из всех экстратермодинамических соотношений наиболее общий характер носит корреляция между энтропией и энтальпией сольватации. Она является частным случаем общего для множества физико-химических процессов в конденсированной фазе явления энтальпийно-энтропийной компенсации. Проведенный в настоящей работе анализ, основанный на компиляции большого массива данных разных авторов и собственных измерениях, показал, что при отсутствии водородных связей между молекулами растворителя, а также растворителем и растворенным веществом с достаточной точностью можно говорить о едином линейном соотношении как между энтропией и энтальпией сольватации, так и энергией Гиббса и энтальпией сольватации. Поскольку энтропия сольватации вычисляется из

экспериментальных данных об энергии Гиббса и энтальпии сольватации, а ее погрешность складывается из погрешностей определения этих двух термодинамических функций и потому всегда превосходит их по отдельности, в настоящей работе использовалось только сопоставление энергий Гиббса и энтальпий сольватации. Уравнение вышеупомянутого линейного соотношения (рисунок 4) имеет вид:

$$\Delta_{solv}G / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 0,635 \Delta_{solv}H / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + 16,2 \quad (7)$$

$n = 873, \sigma = 1,12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, R^2 = 0,9889.$

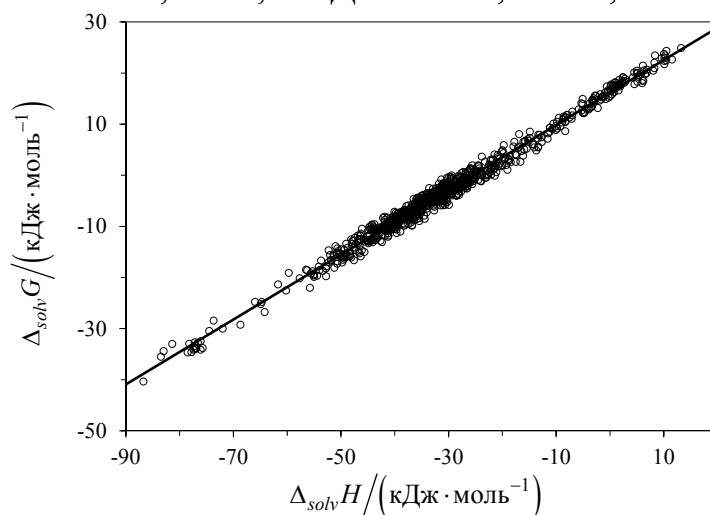


Рисунок 4. Линейная корреляция энергии Гиббса и энтальпии сольватации при 298 К для неэлектролитов в неассоциированных молекулярных растворителях.

Хорошее соответствие уравнению (7) наблюдается не только для всех систем в целом, но и для выборок данных по отдельным растворенным веществам, отдельным растворителям, а также отдельным классам растворенных веществ или растворителей. При образовании водородных связей между растворенным веществом и неассоциированным растворителем возникают сравнительно небольшие положительные (в сторону более высоких энергий Гиббса) отклонения от прямой (7).

Соотношения между энергией Гиббса и энтальпией сольватации в ассоциированных растворителях

На рисунке 5 показано соотношение между энергией Гиббса и энтальпией сольватации для 558 растворов веществ, не обладающих протондонорной или протонакцепторной способностью, в самоассоциированных растворителях (всего 133 различных соединения, растворенных в 26 различных растворителях, структуры которых представлены на рисунке 6). Ни одна из точек, соответствующих этим растворам, не лежит более чем на $1,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ниже прямой (7), в то время как абсолютное большинство из них лежит более чем на $1,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ выше данной прямой. Это означает, что при одинаковых значениях энтальпии сольватации в ассоциированных растворителях наблюдаются более высокие значения энергий Гиббса и соответственно более

низкие значения энтропий сольватации, чем в неассоциированных. Следствием этого является снижение растворимости малополярных соединений. Таким образом, положение точек на графике в координатах “энергия Гиббса – энтальпия сольватации” для определенного растворителя может быть индикатором наличия или отсутствия сольвофобных эффектов в этом растворителе. Этот тезис подтверждается и при рассмотрении таких графиков для отдельных растворителей.

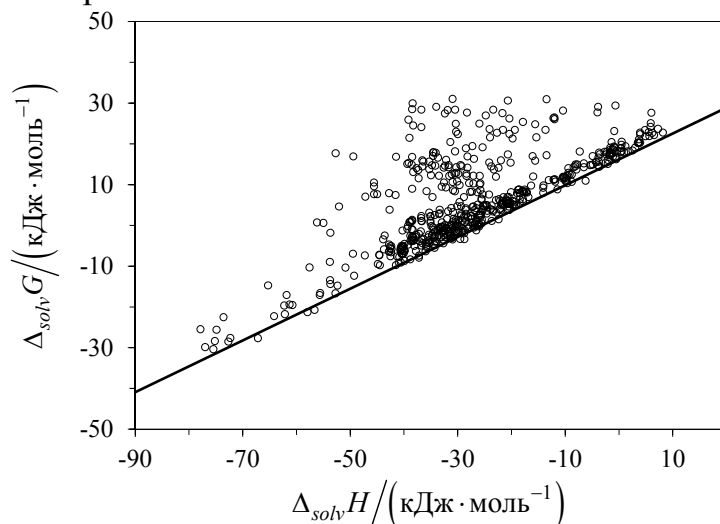


Рисунок 5. Энергии Гиббса и энтальпии сольватации малополярных соединений в различных ассоциированных молекулярных растворителях при 298 К. Прямая соответствует уравнению (7).

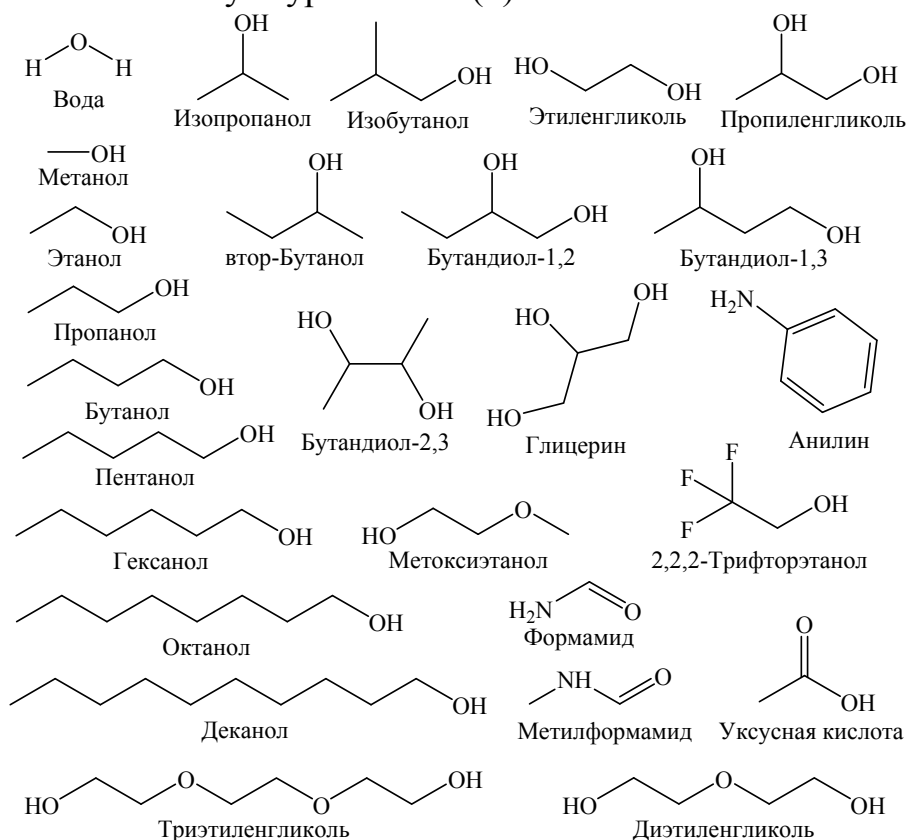


Рисунок 6. Структуры молекул ассоциированных растворителей, данные для растворов в которых приведены на рисунке 5.

Помимо протонных ассоциированных растворителей, сравнительно небольшие отклонения от прямой (7) проявляются для обычно считающихся апротонными сильнополярных растворителей, таких как диметилсульфоксид, диметилформамид и нитрометан. В растворах ПАВ в этих растворителях наблюдались слабо выраженные признаки агрегации.

Большие по величине отклонения соответствуют растворителям с более выраженными сольвофобными эффектами. Если считать, что эти отклонения обусловлены вкладами сольвофобных эффектов в энергию Гиббса и энтальпию сольватации в ассоциированных растворителях (уравнение (3)), а вклады неспецифической сольватации соответствуют корреляции (7), то должно выполняться соотношение:

$$\Delta_{solv}G - \Delta_{s.e.}G = 0,635(\Delta_{solv}H - \Delta_{s.e.}H) + 16,2. \quad (8)$$

Для водных растворов получено корреляционное уравнение (6), позволяющее вычислить значение $\Delta_{s.e.}G$ для любого растворенного вещества, а также определены величины $\Delta_{s.e.}H$ для некоторых малополярных веществ. Для воды энергии Гиббса и энтальпии сольватации за вычетом вклада сольвофобного эффекта действительно соответствуют корреляции (7). Поскольку энтальпия сольвофобного эффекта в спиртах невелика, для метанола, равно как и для других одноатомных спиртов, а также этиленгликоля разность $\Delta_{solv}G - \Delta_{s.e.}G$ имеет близкие значения к величине $0,635\Delta_{solv}H + 16,2$ для различных малополярных соединений.

Это означает, что для растворов в спиртах отклонения от корреляции (7) можно считать имеющими преимущественно энтропийную природу. В этом случае величины $\Delta_{s.e.}G$ можно вычислять, не прибегая к использованию других корреляционных экстратермодинамических соотношений, по формуле

$$\Delta_{s.e.}G = \Delta_{solv}G - 0,635\Delta_{solv}H - 16,2. \quad (9)$$

Такой подход был использован для вычисления энергий Гиббса сольвофобного эффекта в растворах малополярных веществ в пропиленгликоле и 2-метоксиэтаноле. Полученные величины, как и в случае других ассоциированных растворителей, коррелируют с молекулярным объемом V_x^A растворенных соединений.

Напротив, для растворов в формамиде после вычитания из энергий Гиббса сольватации вычисленных с помощью корреляции с молекулярным объемом значений $\Delta_{s.e.}G$ остаются существенные отклонения от уравнения (7). Отнеся их на счет энтальпийной составляющей сольвофобного эффекта, можно определить величины $\Delta_{s.e.}H$ для ряда соединений в формамиде. Как и в водных растворах, энтальпия сольвофобного эффекта алканов имеет отрицательный знак, а ароматических соединений – положительный, причем в последнем случае она значительно возрастает с увеличением объема молекулы. По абсолютной величине эти энтальпийные вклады ниже, чем в воде, особенно в случае алканов.

Количественная характеристика сольвофобных эффектов

Таким образом, рассмотрение соотношений между энергиями Гиббса и энтальпией сольватации либо энтропией и энтальпией сольватации малополярных веществ может служить простым и наглядным способом определить, проявляется ли сольвофобный эффект в том или ином растворителе. При этом величина Δ отклонения от поведения растворов в неассоциированных растворителях, описываемого прямой (7), определяется величиной вкладов сольвофобного эффекта в термодинамические функции сольватации:

$$\Delta = \Delta_{solv}G - 0,635\Delta_{solv}H - 16,2 = \Delta_{s.e.}G - 0,635\Delta_{s.e.}H. \quad (10)$$

Эти вклады и следует рассматривать как количественную меру сольвофобных эффектов в различных средах. Даже если величина Δ вычислена для некоторого раствора по данным об энергии Гиббса и энтальпии сольватации, то чтобы определить сразу две неизвестные величины $\Delta_{s.e.}G$ и $\Delta_{s.e.}H$, необходимо привлечь какое-либо другое экстратермодинамическое соотношение, как это было сделано выше для водных растворов. Однако, например, для спиртов, энтальпии сольвофобного эффекта невелики. Более того, даже в растворах в формамиде для всех изученных соединений значение $0,635\Delta_{s.e.}H$ по абсолютной величине намного меньше, чем $\Delta_{s.e.}G$. Поэтому просто и наглядно характеризовать количественно сольвофобные эффекты самой величиной Δ отклонения по вертикальной оси от этой прямой.

Чтобы сопоставить разные растворители по силе сольвофобных эффектов, можно сравнить величины Δ для одного и того же растворенного соединения, например, гексана (таблица 1). В случае с растворителями, для которых получены корреляции с молекулярным объемом растворенного вещества вида

$$\Delta_{s.e.}G^{A/S} = k^S V_x^A + b^S, \quad (11)$$

можно сравнивать величины угловых коэффициентов k^S (см. таблицу 2), отражающих скорость роста энергии Гиббса сольвофобного эффекта с увеличением объема молекулы. В качестве альтернативы также рассмотрена шкала величин Δ для трет-бутилхлорида. Во всех этих шкалах ассоциированные растворители располагаются практически в одном и том же порядке.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что самые слабые сольвофобные эффекты проявляются в неассоциированных или слабоассоциированных сильнополярных растворителях, таких как диметилформамид и другие диалкиламидамы, нитросоединения и нитрилы. Из рассмотренных ассоциированных растворителей эти эффекты слабее всего выражены в трет-бутаноле, несколько сильнее в октаноле, а в целом усилению сольвофобных эффектов способствует увеличение количества гидроксильных групп и уменьшение длины алкильной цепи спиртов. Вода, глицерин и формамид являются растворителями с самыми сильными сольвофобными

эффектами из всех изученных. Качественно такое ранжирование силы сольвофобных эффектов коррелирует со способностью растворителей поддерживать процессы мицеллообразования и самосборки агрегатов из амфифильных молекул.

Таблица 1. Значения Δ (кДж·моль⁻¹), характеризующие силу сольвофобных эффектов, для гексана в различных растворителях при 298 К

	Растворитель	Δ		
1	N,N-диметилацетамид	1,2	14	Пентанол
2	Трет-бутанол	1,3	15	Бутанол
3	Пропионитрил	1,3	16	Уксусная кислота
4	Ацетонитрил	1,5	17	2-пропанол
5	Нитробензол	1,5	18	Пропанол
6	Диметилформаид	1,7	19	Этанол
7	Октанол	1,7	20	Триэтиленгликоль
8	Бензонитрил	1,7	21	Метанол
9	Гексанол	2,2	22	N-Метилформаид
10	Диметилсульфоксид	2,3	23	Пропиленгликоль
11	2,2,2-трифторэтанол	2,3	24	Диэтиленгликоль
12	2-метоксиэтанол	2,4	25	Этиленгликоль
13	2-метил-1-пропанол	2,6	26	Формаид
			27	Вода

Таблица 2. Значения коэффициентов k^S и b^S в корреляциях (11)

Растворитель S	k^S	b^S
Вода	22,02	3,65
Метанол	5,17	0,23
Этанол	3,98	0,83
Пропанол	3,94	0,36
Бутанол	3,06	0,50
Пентанол	2,64	0,55
Октанол	1,78	0,60
Формаид	8,88	3,23
Этиленгликоль	6,92	3,24
Пропиленгликоль	4,91	1,50
2-метоксиэтанол	2,87	0,12

Сольвофобные эффекты и концентрация водородных связей

Значения Δ были сопоставлены с числом водородных связей в единице объема растворителя c_H . Эта величина может быть вычислена по формуле:

$$c_H = \frac{n}{2V_m}, \quad (12)$$

где V_m – мольный объем растворителя, n – среднее число водородных связей, в которых участвует одна молекула растворителя. Значение c_H в целом тем выше, чем больше протонодонорных центров в молекуле растворителя и чем меньше она по размеру. Соотношение между значениями Δ и величинами c_H для различных ассоциированных растворителей приведены на рисунке 7. Наблюдается четкая тенденция к усилению сольвофобного эффекта с ростом концентрации водородных связей в растворителе. При этом среди изученных растворителей есть обладающие совершенно разной структурой водородносвязанных ассоциатов.

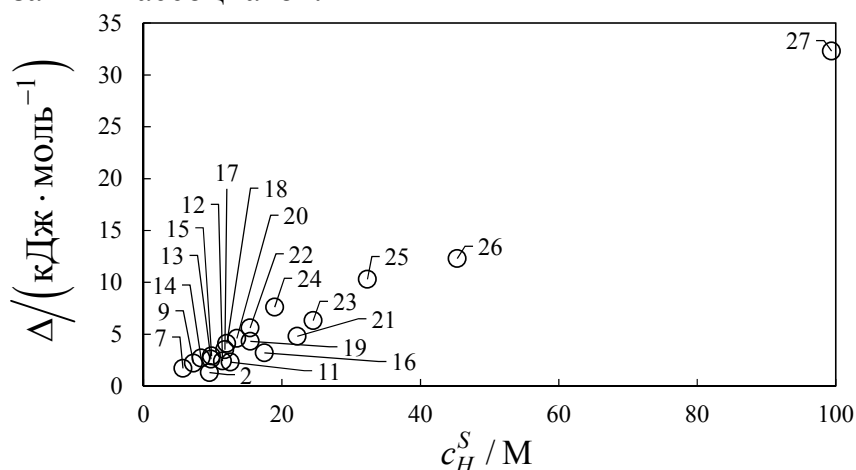


Рисунок 7. Соотношение между характеризующими сравнительную силу сольвофобных эффектов величинами Δ и средней концентрацией водородных связей c_H в растворителе. Нумерация растворителей соответствует таблице 1.

Сравнение с другими шкалами и параметрами сольвофобности

В разделе 4.3.7 полученные данные о сравнительной силе сольвофобных эффектов в различных растворителях сопоставлены с предыдущими попытками количественной характеристики этих эффектов, предпринятыми другими исследователями. В настоящей работе удалось не только гораздо более четко отделить растворители, в которых проявляется и в которых не проявляется сольвофобный эффект, но и определить его вклад в термодинамические функции сольватации для различных соединений в различных растворителях. Обсуждаемые же параметры, предложенные другими исследователями, характеризуют только растворители и не дают возможности сравнить влияние сольвофобных эффектов на различные растворенные вещества. Вычисление вкладов сольвофобных эффектов в энергии Гиббса сольватации позволило обнаружить их корреляцию с объемом растворенной молекулы и тенденцию к усилению с ростом концентрации водородных связей.

Эти находки свидетельствуют в пользу схожего механизма возникновения сольвофобных эффектов во всех ассоциированных растворителях. Поскольку результаты исследований гидрофобного эффекта в воде говорят о ключевой роли процесса образования полости в его возникновении, напрашивается связь между высокими (прежде всего

энтропийными) затратами на образование полости при наличии сетки водородных связей, как бы мешающих этому процессу, и сольвофобными эффектами. Для подтверждения такой гипотезы необходимы расчеты термодинамических функций образования полости в различных растворителях.

Сольвофобные эффекты и процесс образования полости в растворителе (глава 5)

На рисунке 8 приведены рассчитанные по данным молекулярно-динамического моделирования зависимости энергии Гиббса образования сферической полости $\Delta_{cav}G$ от ее объема V для моделей различных растворителей при 298 К. Во всех случаях для полостей размера, превосходящего необходимый для размещения самых маленьких молекул, вид зависимости $\Delta_{cav}G$ от V близок к линейному.

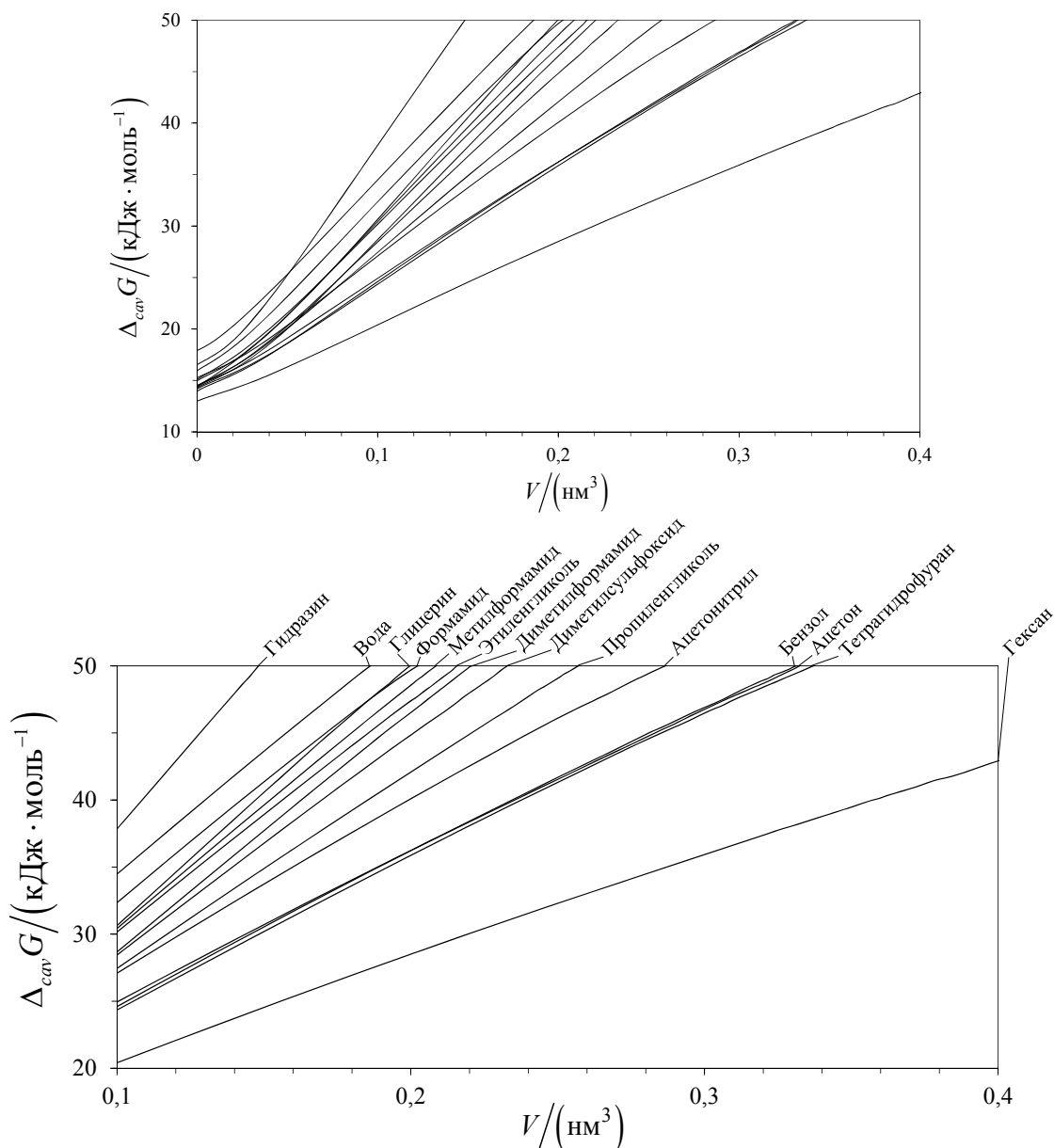


Рисунок 8. Зависимости энергии Гиббса образования сферической полости от ее объема V для моделей различных растворителей.

Величины термодинамических функций образования сферических полостей можно рассматривать как вносящие вклад в термодинамические функции сольватации реальных молекул, используя классическое представление процесса сольватации в виде двух последовательных стадий: образования полости в растворителе, размер которой соответствует растворяемой молекуле, и переноса в эту полость самой молекулы из газовой фазы, в ходе которого задействуются различные типы межмолекулярных взаимодействий. Второй стадии соответствуют термодинамические функции взаимодействий с растворителем $\Delta_{int}f$. Суммарно:

$$\Delta_{solv}f = \Delta_{cav}f + \Delta_{int}f . \quad (13)$$

Порядок следования растворителей по мере увеличения значений $\Delta_{cav}G$ в целом соответствует порядку увеличения энергий Гиббса сольватации инертных газов или алканов. Вода уступает по величине $\Delta_{cav}G$ лишь гидразину, за ней следуют растворители с высокой концентрацией межмолекулярных водородных связей – глицерин, формамид, этиленгликоль, N-метилформамид, проявляющие сильные сольвофобные эффекты. Также очевидно, что на величину энергии Гиббса образования полости, как и сольватации, оказывают влияние не только сольвофобные эффекты, но и полярность растворителя. В более полярных неассоциированных растворителях $\Delta_{cav}G$ имеет более высокие значения, а в гексане она минимальна. Результаты расчетов энтальпий и энтропий образования полостей также обнаруживают общие тенденции с процессом сольватации инертных газов.

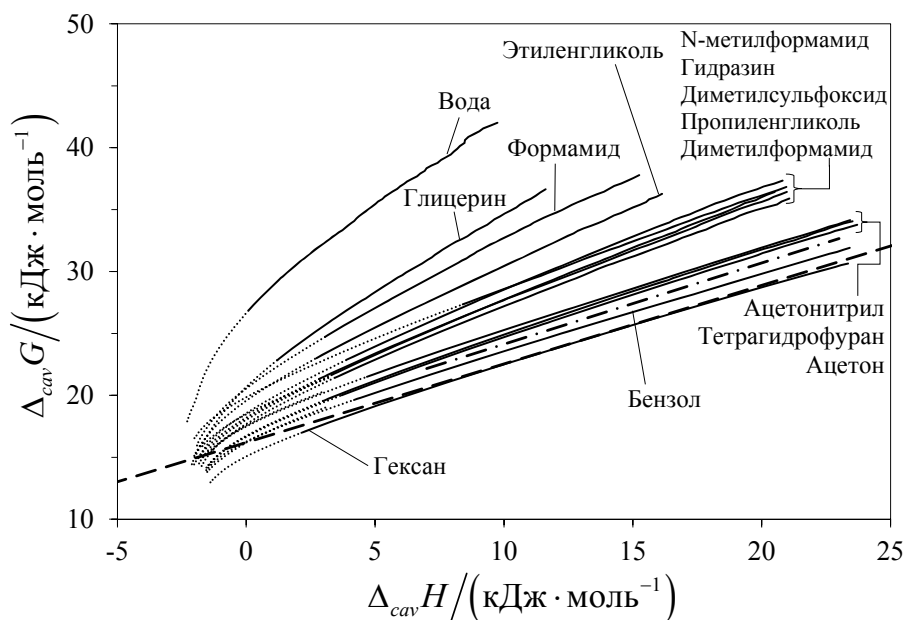


Рисунок 9. Энергии Гиббса и энтальпии образования сферических полостей различного размера в моделях различных растворителей. Пунктиром обозначены данные для полостей радиусом меньше атома гелия (0,24 нм). Штриховая прямая соответствует уравнению (7), штрихпунктирная – уравнению (14).

Особенно наглядно связь сольвофобных эффектов с процессом образования полости прослеживается на графиках в координатах $\Delta_{cav}G - \Delta_{cav}H$ (рисунок 9). Для всех рассмотренных моделей растворителей линии, соединяющие соответствующие различным объемам полостей точки в этих координатах, являются практически прямыми, если отбросить начальный участок, соответствующий полостям размером меньше необходимой для размещения атома гелия (около 0,24 нм). Для гексана эта прямая очень близка к прямой, соответствующей уравнению (7), а прямые для бензола, ацетона, тетрагидрофурана и ацетонитрила параллельны ей, хотя и отстоят несколько дальше от нее. Можно записать усредненное уравнение корреляции между энергией Гиббса и энтальпией образования полости с $R > 0,24$ нм в этих неассоциированных растворителях, имеющее близкий к корреляции (7) угловой коэффициент:

$$\Delta_{cav}G = 0,656\Delta_{cav}H + 17,6. \quad (14)$$

Среднеквадратичное отклонение от этой прямой для полостей в упомянутых растворителях составляет $1,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для растворителей, проявляющих сольвофобные эффекты, линии на графике $\Delta_{cav}G - \Delta_{cav}H$ лежат выше, чем для не проявляющих, а угол наклона их линейного участка больше, чем у прямых (7) и (14). Отклонение точек от прямой (14) линейно увеличивается с ростом объема полости V . Для полости одного и того же размера оно убывает в ряду вода > глицерин > формамид > этиленгликоль > N-метилформамид, гидразин > диметилсульфоксид, пропиленгликоль, диметилформамид. Это качественно соответствует порядку следования растворителей по ослаблению сольвофобных эффектов. Особо отметим сравнительно небольшое отклонение от прямой (14) для полостей в гидразине при очень высоких энергиях Гиббса образования полости в этом растворителе, связанное с очень высокими значениями энтальпии образования полостей в гидразине. Такой результат согласуется с экспериментальными данными: энергии Гиббса и энтальпии сольватации инертных газов в этом растворителе оказываются выше, чем во всех других.

Для процесса образования полости или равнозначного ему процесса сольватации твердой сферы в ассоциированных растворителях наблюдаются все характерные для сольватации реальных молекул термодинамические проявления сольвофобных эффектов и выполняются закономерности их усиления/ослабления. Дальнейший анализ показывает, что сольвофобные эффекты не влияют на величину вклада взаимодействий с растворителем $\Delta_{int}G$ в общую энергию Гиббса сольватации. Однако положительные вклады гидрофобного эффекта в энтальпии сольватации ароматических соединений в воде, несомненно, вызваны именно взаимодействиями с водой, в то время как влияние гидрофобного эффекта на процесс образования полости приводит к снижению энтальпии этого процесса. Вероятнее всего, этот эндотермичный эффект в случае ароматических молекул связан с дополнительной реорганизацией структуры воды в ходе их переноса в полость.

Сольвофобные эффекты в ионных жидкостях (глава 6)

Рассмотрение большого массива экспериментальных данных по сольватационным свойствам апротонных ионных жидкостей показывает, что на графике в координатах $\Delta_{solv}G - \Delta_{solv}H$ для малополярных растворенных веществ абсолютное большинство точек лежит выше линии, соответствующей корреляции (7) для неассоциированных молекулярных растворителей (рисунок 10). Это позволяет сделать вывод, что апротонные ионные жидкости ведут себя аналогично растворителям, ассоциированным за счет водородных связей, и проявляют выраженные сольвофобные эффекты.

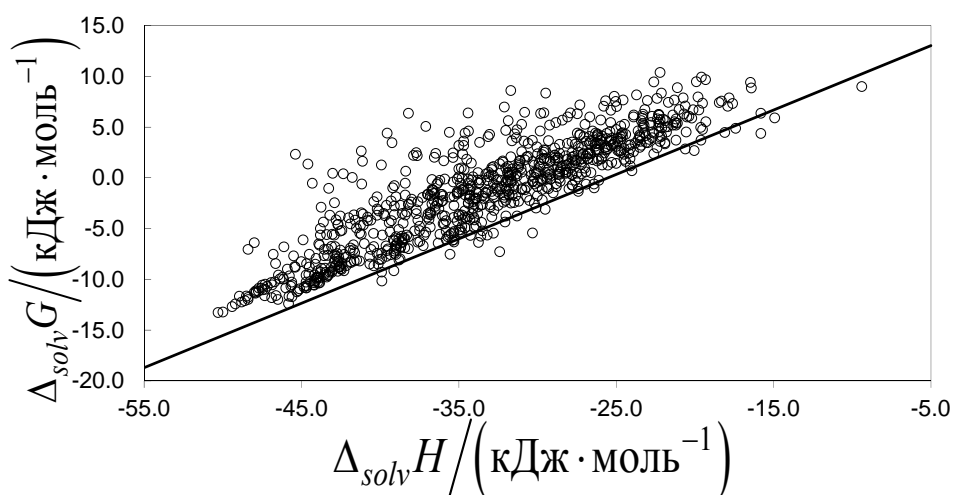


Рисунок 10. Энергии Гиббса и энтальпии сольватации 33 малополярных растворенных соединений (алканы, алкены, циклические и ароматические углеводороды, галогеналканы) в 47 апротонных ионных жидкостях при 298 К. Прямая соответствует уравнению (7).

Судя по величинам Δ (см. уравнение (10)), сольвофобный эффект в некоторых из рассмотренных ионных жидкостей даже чуть сильнее, чем в формамиде и этиленгликоле. В целом значения Δ обычно уменьшаются с ростом молекулярного размера катиона или аниона ионной жидкости. Для различных линейных алканов в одной и той же ионной жидкости величина Δ увеличивается с ростом длины углеродной цепи, как и во всех других неионных растворителях. На рисунке 11 сопоставлено положение растворов октана в молекулярных растворителях и апротонных ионных жидкостях на графике в координатах $\Delta_{solv}G - \Delta_{solv}H$ относительно прямой (7).

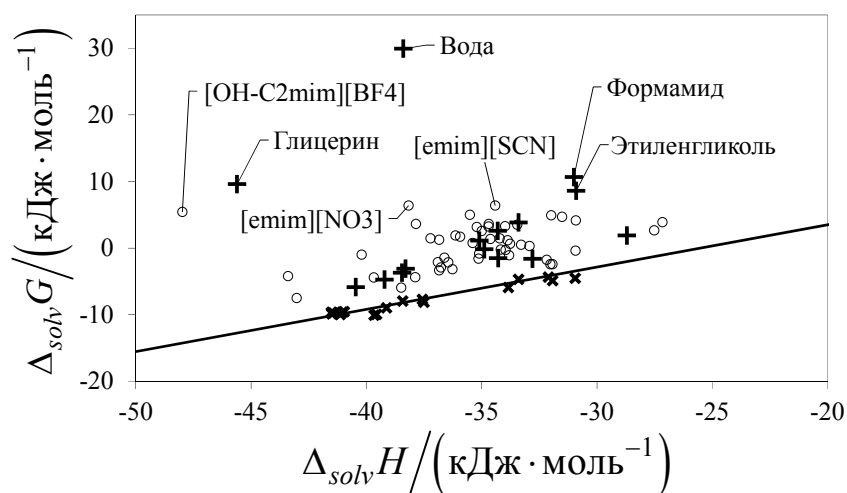


Рисунок 11. Сопоставление положений растворов октана в неассоциированных молекулярных растворителях (крестики), ассоциированных молекулярных растворителях (плюсы) и апротонных ионных жидкостях (кружки) относительно прямой, соответствующей уравнению (7).

Сольвофобные эффекты и концентрация ионных пар в ионной жидкости

Для одного и того же растворенного вещества в разных апротонных ионных жидкостях наблюдалась тенденция к росту Δ с уменьшением мольного объема жидкости. Значения Δ и $\Delta_{solv}G$ линейно коррелируют с величиной $1/V_m$, обратной мольному объему (рисунок 12). Эта величина для ионных жидкостей с однозарядными катионами и анионами равна концентрации пар катион–анион.

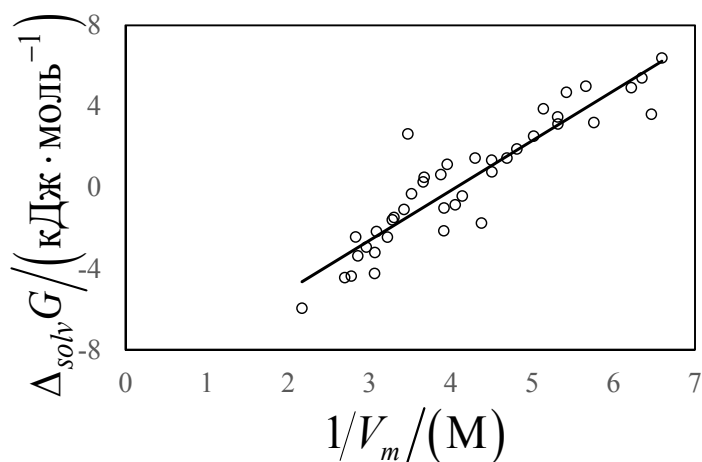


Рисунок 12. Сопоставление энергий Гиббса сольватации октана в различных апротонных ионных жидкостях при 298 К и обратного мольного объема этих жидкостей.

Дополнение ионных взаимодействий водородными связями между ионами могло бы существенно усилить сольвофобные эффекты. Высокой концентрацией ионных пар и водородных связей обладают некоторые классические протонные ионные жидкости, представляющие собой продукты

взаимодействия органических оснований с кислотами, например, соли алкиламмония. Однако сольватационные свойства таких ионных жидкостей чрезвычайно мало изучены, что связано с экспериментальными трудностями при измерении коэффициентов активности. Были экспериментально определены предельные коэффициенты активности для нескольких неполярных соединений в нитратах пропиламмония (PAN) и бутиламмония (BAN) при 298,15 К. При сопоставлении энергий Гиббса сольватации алканов с концентрацией ионных пар ($1/V_m$) оказалось, что для всех алканов точки, соответствующие растворам в PAN и BAN, лежат намного ниже линии корреляции для апротонных ионных жидкостей (рисунок 13). При этом значения эмпирических параметров полярности для нитратов алкиламмония даже выше, чем для большинства апротонных ионных жидкостей. Поэтому причиной столь резкого снижения энергий Гиббса сольватации может быть только тот неожиданный факт, что сольвофобные эффекты в этих растворителях выражены гораздо слабее.

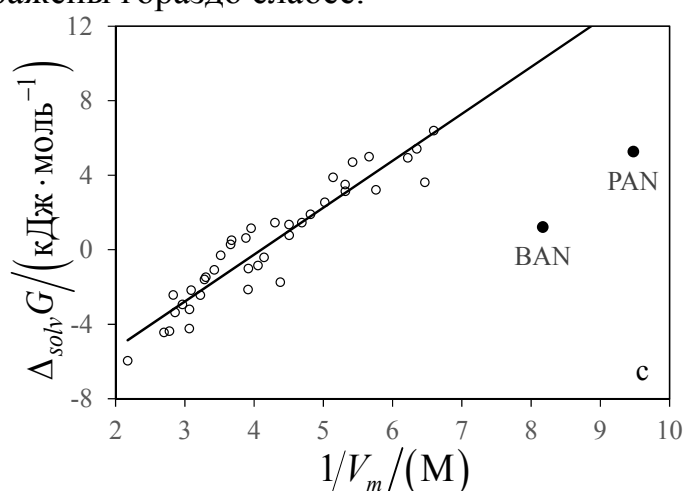


Рисунок 13. Энергии Гиббса сольватации октана при 298 К в нитратах пропила- и бутиламмония (закрашенные кружки) и различных апротонных ионных жидкостях (пустые кружки).

Сольвофобные эффекты и доменная структура растворителей

Расчеты энергии Гиббса образования полости с помощью метода Видома в нитратах бутил-, пропила- и этиламмония при 298,15 К и в апротонных нитратах тетраалкиламмония привели к намного меньшим значениям энергии Гиббса образования полости в первых при условии близких значений мольного объема. Расчетные значения энергии Гиббса сольватации метана в апротонных ионных жидкостях тоже выше, чем в протонных. При этом энергия Гиббса взаимодействий метана с растворителем $\Delta_{int}G$ мало отличается во всех изученных растворителях. Объяснение полученных результатов связано с особенностями структуры алкиламмониевых протонных ионных жидкостей.

Ранее было доказано (Atkin R., Warr G.G. J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 4164), что жидкие нитраты и другие соли этиламмония, пропиламмония и бутиламмония структурно неоднородны и состоят из полярных и неполярных

доменов. Заряженные и незаряженные группы имеют тенденцию к разделению вследствие благоприятных взаимодействий между ними, что приводит к образованию губчатых наноструктур и может оказывать сильное влияние на различные свойства ионных жидкостей. Полярные и неполярные домены имеют совершенно разные сольватационные свойства. Данные, получаемые методом молекулярной динамики, позволяют сравнить число полостей, которые образуются в каждом из доменов по отдельности. Например, в модели нитрата этиламмония с объединенными атомами среди всех случайно выбранных точек пространства 65% попадает в полярный домен. Это число имеет физический смысл доли пространства, занимаемой полярным доменом (согласно вышеприведенному определению) в чистой ионной жидкости. В то же время, если рассматривать только *успешные* вставки твердой сферы с $R = 0,33$ нм, в полярном домене происходит лишь 12,9% из них, а остальные 87,1% – в неполярном. Увеличение размера неполярного домена от нитрата этиламмония к нитрату бутиламмония приводит к дальнейшему снижению доли полостей в полярном домене до 3,4%. Это означает, что неполярный домен оказывается намного более предпочтительным местом для образования полостей и последующей сольватации в них неполярных молекул.

Таким образом, при наличии в структуре растворителя области, благоприятной для образования полостей и размещения неполярных молекул, наблюдается ослабление сольвофобных эффектов и уменьшение значений энергий Гиббса сольватации малополярных веществ. Хотя в настоящей работе это впервые показано на примере протонных ионных жидкостей, похожие явления могут быть характерны для множества других жидких сред. Пространственно неоднородная структура часто встречается в смесях растворителей. В некоторых индивидуальных молекулярных растворителях, например, трет-бутаноле, также могут существовать кластеры из неполярных и полярных фрагментов молекулы растворителя. Отметим, что в трет-бутаноле наблюдались более слабые сольвофобные эффекты по сравнению с другими одноатомными спиртами со сходным значением мольного объема.

С другой стороны, не во всех протонных ионных жидкостях присутствует доменная структура. Например, неполярных доменов не было обнаружено в нитрате 2-гидроксиэтиламмония. Измерения показали, что коэффициенты активности ароматических углеводородов превосходят соответствующие значения не только в нитратах алкиламмония, но и в формамиде. Это подтверждает усиление сольвофобных эффектов при отсутствии доменной структуры в протонной ионной жидкости.

Интересным следствием из вышесказанного является то, что по данным о термодинамических функциях сольватации можно получать базовую информацию о структуре тех или иных протонных ионных жидкостей, а возможно, и более широкого спектра растворителей.

Сольвофобные эффекты в растворах электролитов

В разделе 6.4 показано, что сольвофобные эффекты проявляются и в растворах различных солей в молекулярных растворителях, в том числе апротонных. Для воды линейный рост энергии Гиббса сольватации с увеличением концентрации растворенных солей хорошо известен (уравнение Сеченова). При этом угловой коэффициент зависимости – константа Сеченова – для соединений одного и того же класса пропорциональна ван-дер-ваальсову объему растворенной молекулы, то есть вклад гидрофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации в водных растворах солей линейно возрастает с увеличением молекулярного объема растворенного вещества.

Влияние же солей на сольватационные свойства неводных растворителей мало изучено. Были экспериментально определены коэффициенты активности нескольких алканов и ароматических углеводородов в растворах бромида лития в метаноле (с концентрацией до 6 М), иодида натрия в метаноле (до 3 М) и бромида лития в тетрагидрофуране (до 4 М), а также энтальпии растворения октана и толуола в растворах иодида натрия и бромида лития в метаноле. Результаты расчета энергии Гиббса сольватации по этим данным показывают, что во всех случаях она линейно растет с повышением концентрации соли. Энтальпия сольватации с добавлением соли меняется значительно меньше, чем энергия Гиббса. На графике в координатах $\Delta_{solv}G - \Delta_{solv}H$ (рисунок 14) с ростом концентрации соли наблюдается увеличение отклонений от прямой (7), значения которых служат мерой силы сольвофобных эффектов.

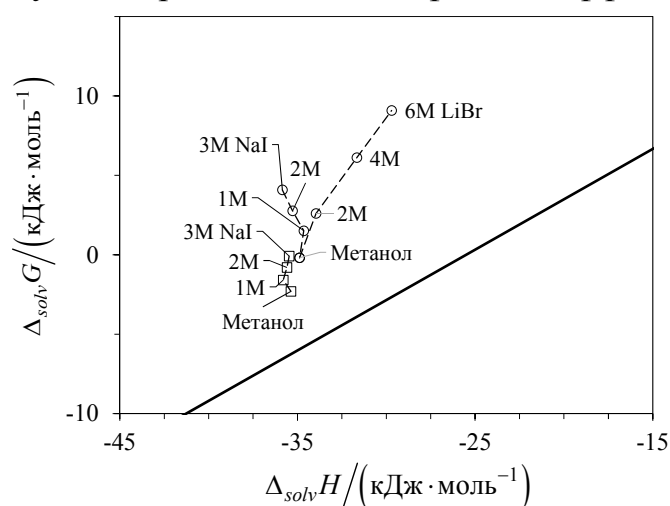


Рисунок 14. Энергия Гиббса и энтальпии сольватации октана (кружки) и толуола (квадраты) в растворах иодида натрия и бромида лития в метаноле при 298 К. Прямая соответствует уравнению (7).

Это означает, что добавление соли к неассоциированному тетрагидрофурану вызывает появление сольвофобных эффектов, а к ассоциированному метанолу – их усиление. В изученных системах величина энергии Гиббса сольватации линейно зависит от концентрации ионов соли. С

увеличением размера растворенной молекулы сольвофобные эффекты усиливаются.

Сольвофобные эффекты в смесях растворителей (глава 7)

В водно-органических смесях обращает на себя внимание характерный вид зависимости термодинамических функций сольватации углеводов от состава смеси. В идеальном случае, когда молекулы растворителя случайным образом распределены вокруг молекулы растворенного вещества и имеют одинаковый размер, следовало бы ожидать линейной зависимости термодинамических функций сольватации от мольной доли воды во всем диапазоне составов. На самом же деле она практически линейна только для смесей с небольшим содержанием воды. При высоких концентрациях воды для смесей большинства органических соразтворителей с водой рост энергии Гиббса и энтальпии сольватации ускоряется, причем энтальпия достигает максимума, а затем быстро падает при приближении состава смеси к чистой воде. Энтропии сольватации остаются практически постоянными в широком диапазоне концентраций воды, при высоком ее содержании в некоторых случаях наблюдаются максимумы, которые затем сменяются резким падением до значения в чистой воде.

Значения энтальпий и энтропий сольватации углеводов при определенных составах водно-органических смесей могут превосходить соответствующие значения в чистых растворителях. Это не может быть объяснено простым усреднением энергий взаимодействия с водой и органическим соразтворителем в сольватной оболочке вне зависимости от ее состава. Следует предполагать, что наличие максимумов является следствием процессов реорганизации структуры жидкого бинарного растворителя вокруг растворенных молекул.

Сопоставление энергии Гиббса и энтальпии сольватации бензола для изученных водно-органических смесей приведено на рисунке 15. Точки для одной и той же смеси различного состава образуют в координатах $\Delta_{solv}G - \Delta_{solv}H$ кривую с изгибом или изгибами. При возрастании содержания воды эти кривые в большинстве случаев остаются достаточно близки к прямой (7) вплоть до высоких концентраций воды (> 80 мольных %), что говорит о небольшой силе сольвофобных эффектов в таких смесях. Гидрофобный эффект резко ослабляется при добавлении всего 10 мольных % органического растворителя. Более того, смесь, содержащая всего 5 мольных % трет-бутанола фактически попадает на ту же прямую, что и неассоциированные растворители, что говорит о полном подавлении гидрофобного эффекта. Интересно отметить, что трет-бутанол даже в концентрации 3 мольных % имеет способность проникать внутрь мицелл и разрушать их. Его водные растворы обладают ярко выраженной микрогетерогенностью. Молекулы трет-бутанола агрегируются в кластеры уже при концентрации 5 мольных %, что дает возможность сольватировать неполярные молекулы в этих кластерах. Противоположным

примером являются смеси ацетонитрила с водой, в которой кластеры ацетонитрила разрушаются при содержании воды в 20 мольных %. В этих смесях сольвофобный эффект проявляется гораздо сильнее.

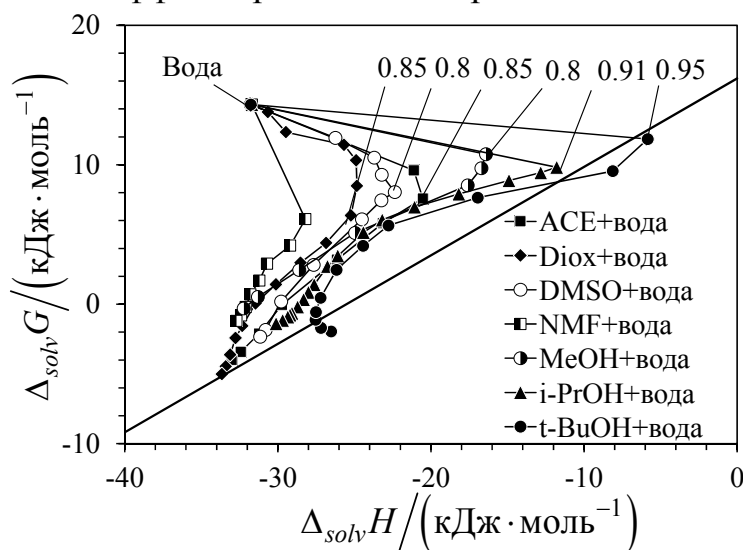


Рисунок 15. Энергии Гиббса и энтальпии сольватации бензола в водно-органических смесях при 298 К. Числа указывают мольную долю воды в смеси. Прямая соответствует уравнению (7).

Если гидрофобный эффект связан с высокими значениями энергий Гиббса и низкими значениями энтропий образования полости в воде, то его подавление под влиянием органических соединений должно резко снижать первую и повышать вторую величину. Результаты расчетов методом Видома, приведенные в **разделе 7.2** подтверждают это. Зависимости термодинамических функций образования полости и сольватации углеводородов от состава изученных смесей ведут себя аналогичным образом. В частности, максимумы энтальпий сольватации при высоком содержании воды в смесях, наблюдаемые в экспериментах с углеводородами, характерны и для энтальпий образования полости и сольватации инертных газов.

Особенно наглядно это сходство видно на графиках в координатах $\Delta G - \Delta H$, приведенных на рисунке 16, для которого можно провести прямую аналогию с рисунком 15. Для процесса образования полости в смесях с тетрагидрофураном и ацетоном с ростом содержания воды положение точек смещается не в сторону точки для воды, а под сравнительно небольшим углом относительно прямых (7) и (14). Если соединить точки для смесей с одним и тем же соразтворителем разного состава, то загиб полученной кривой в сторону точки для чистой воды, соответствующий резкому усилению сольвофобного (гидрофобного) эффекта, наблюдается при концентрации ацетона около 70 мольных % и тетрагидрофурана около 80 мольных %. Как и в случае с сольватацией углеводородов, эта же кривая для процесса образования полости в смесях ацетонитрил + вода ведет себя иначе: загиб на ней выражен слабо, а сольвофобный эффект более плавно усиливается с ростом содержания воды. Те же самые закономерности наблюдаются на графиках $\Delta G - \Delta H$ для процесса сольватации инертных газов.

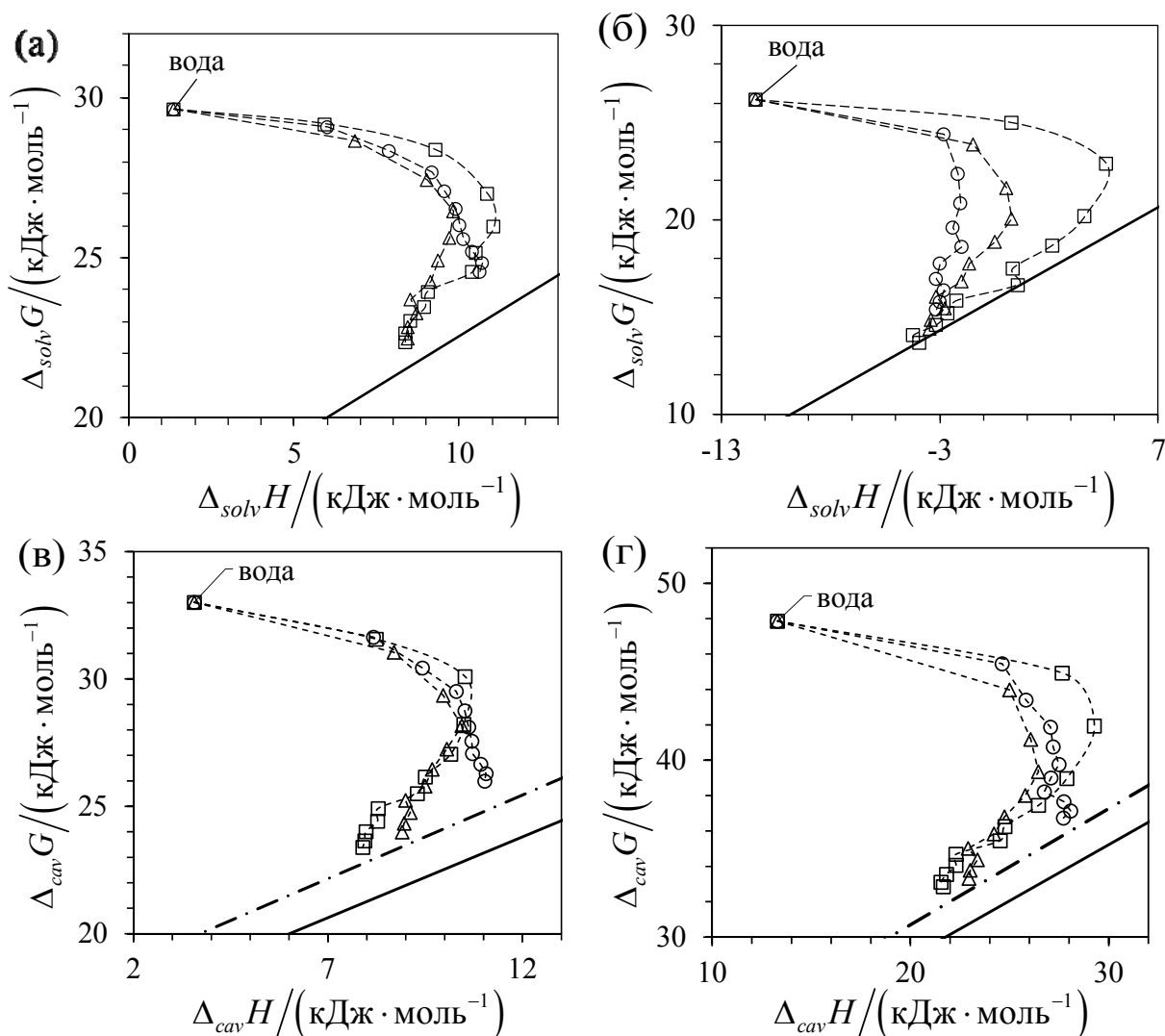


Рисунок 16. Расчетные энергии Гиббса и энтальпии сольватации неона (а), ксенона (б), образования полостей радиусом 0,28 нм (в) и 0,345 нм (г) в смесях ацетонитрила (кружки), ацетона (треугольники) и тетрагидрофурана (квадраты) с водой различного состава (с шагом в 10 мольных %) при 298 К. Сплошная прямая соответствует уравнению (7), штрихпунктирная – уравнению (14).

Значения термодинамических функций взаимодействия $\Delta_{int}f$ неона и ксенона с бинарными растворителями изменяются мало во всем диапазоне составов, причем энтальпия взаимодействий с растворителем, в отличие от энтальпии образования полости, не имеет максимума при высоких концентрациях воды. Это означает, что вклад образования полости определяет все упомянутые особенности термодинамики сольватации малополярных соединений в изученных водно-органических смесях. Образование полости (и последующая сольватация неполярных молекул) протекают преимущественно в тех точках пространства внутри смеси, где ее сольватная оболочка обогащена молекулами органического соразтворителя, и индуцирует реорганизацию растворителя. В связи с этой реорганизацией возрастают энтальпии образования полости и сольватации. Отметим, что в результате в водно-

органических смесях не выполняется общее для индивидуальных ассоциированных растворителей правило роста силы сольвофобного эффекта с увеличением концентрации межмолекулярных водородных связей.

Что же касается бинарных смесей неводных растворителей, то в изученных случаях (смеси этиленгликоля с формамидом и N-метилформамидом) подобного водно-органическим смесям поведения не наблюдалось. Как энергии Гиббса, так и энтальпии сольватации линейно зависят от мольной доли одного из компонентов, силу сольвофобного эффекта можно считать средневзвешенной таковых для чистых компонентов. Это подчеркивает уникальность свойств водно-органических растворителей.

Применение представлений о сольвофобных эффектах для изучения водородных связей растворенных веществ с ассоциированными растворителями (Глава 8)

Многие химические реакции сопровождаются образованием и разрывом водородных связей различных функциональных групп с растворителем. Влияние растворителя на стандартные термодинамические функции и константы равновесия реакций определяется разностью между термодинамическими функциями сольватации продуктов и реагентов, а на скорости реакций – разностью между энергиями Гиббса сольватации переходного состояния и реагентов. Процессы образования и разрыва водородных связей с растворителем в ходе реакции могут вносить определяющий вклад в величину изменения ее термодинамических функций под влиянием растворителя, особенно если реакция идет без существенной перестройки структуры реагентов (например, образования новых функциональных групп). Такие процессы часто встречаются в биологических системах, например, при связывании ферментов с субстратами или рецепторов с агонистами, а также в супрамолекулярной химии.

В ассоциированных растворителях связывание происходит не с мономерной формой, а с ассоциатами растворителя. Вследствие так называемых кооперативных эффектов энергия образующихся связей может существенно отличаться от величин, определенных для связывания с мономером в инертной среде. Кроме того, процесс связывания может сопровождаться реорганизацией растворителя, то есть разрывом и образованием водородных связей в его ассоциатах.

Величина энергии Гиббса водородного связывания вещества A с ассоциированным растворителем S $\Delta_{int(HB)}G^{A/S}$ может быть в соответствии с уравнением (5) вычислена как:

$$\Delta_{int(HB)}G^{A/S} = \Delta_{solv}G^{A/S} - \Delta_{solv(nonsp)}G^{A/S} - \Delta_{s.e.}G^{A/S}. \quad (15)$$

Эта величина связана с долей свободной, не связанной с ассоциатами растворителя формы молекул растворенного вещества $\alpha^{A/S}$ следующим выражением:

$$\Delta_{int(HB)}G^{A/S} = RT \ln \alpha^{A/S} . \quad (16)$$

Учет влияния сольвофобных эффектов при расчете оказывается необходимым, в противном случае будут получены положительные величины для большинства растворенных веществ, что не имеет физического смысла и противоречит законам термодинамики.

Результаты расчетов говорят о том, что способность алифатических спиртов с различной длиной алкильной цепи к связыванию с растворенными протоноакцепторами практически одинакова. Сравнение со стандартными энергиями Гиббса образования эквимольных комплексов в инертном растворителе показывает, что связывание с ассоциатами в чистых спиртах оказывается гораздо менее прочным. Это может быть объяснено необходимостью разрыва водородных связей спирт–спирт для образования новой водородной связи с растворенным протоноакцептором.

Таблица 3. Энергии Гиббса водородного связывания различных протоноакцепторных растворенных веществ в разбавленных водных и метанольных растворах (при 298 К в кДж·моль⁻¹)

Растворенное вещество (А)	$\Delta_{int(HB)}G^{A/CH_3OH}$	$\Delta_{int(HB)}G^{A/H_2O}$
Ацетон	-1,2	-10,4
Бутанон	-1,9	-10,7
2-пентанон	-1,2	-10,3
2-гексанон	-0,9	-11,2
2-гептанон	-2,5	-11,0
Диметиламин	-3,8	-17,8
Диэтиламин	-7,3	-19,0
Триэтиламин	-5,6	-19,1
Ацетонитрил	-0,5	-7,0
Метилацетат	-0,8	-8,7
Пропилацетат	-1,1	-9,4
Бутилацетат	-1,9	-10,3
Метилпропаноат	-0,9	-9,2
Метилгексаноат	-1,9	-10,6
Метилпентаноат	-1,6	-9,8
1,4-диоксан	-0,3	-13,4
Дибутиловый эфир	-2,3	-11,6
Диметилформамид	-6,0	-19,0
Диметилсульфоксид	-9,6	-24,9
Метил-трет-бутиловый эфир	-2,9	-14,5
Тетрагидрофуран	-2,1	-11,2

Вода связывается с протоноакцепторами гораздо прочнее, чем спирты (примеры приведены в таблице 3). Для большинства рассмотренных растворенных веществ доля свободной от водородных связей формы растворенного вещества $\alpha^{A/S}$ будет близка к нулю. Этот факт подтверждается ИК-спектрами разбавленных водных растворов, где не наблюдается полос

валентных колебаний свободных карбонильных, карбоксильных или других сильных протоноакцепторных групп, которые достаточно интенсивны в спектрах спиртовых растворов соединений с такими группами. В водных растворах хорошо заметно проявление кооперативных эффектов: комплексы с ассоциатами воды прочнее, чем с мономером. В отличие от спиртовых растворов, кооперативные эффекты не перекрываются затратами на разрыв водородных связей между молекулами растворителя. Хотя энергии Гиббса водородного связывания с водой и спиртами для соединений с одним протоноакцепторным центром коррелируют между собой, эта корреляция не выполняется в случае наличия нескольких таких центров. Поэтому если для учета водородного связывания с растворителем в тех или иных эмпирических уравнениях используется параметр суммарной основности растворенного вещества, для полифункциональных соединений он должен быть разным в воде и метаноле или других спиртах.

Протонодонорные вещества без протоноакцепторной способности встречаются довольно редко. Одним из них является хлороформ, для которого кооперативные эффекты в комплексах с водой оказались менее выражены, чем для протоноакцепторов. В то же время множество веществ обладает и протоноакцепторной, и протонодонорной способностью, в частности, сами спирты и вода. С помощью вышеописанного подхода были вычислены энергии Гиббса образования водородных связей нормальных одноатомных спиртов с водой и самоассоциации этих спиртов и воды (таблица 4). Это позволило вычислить значения доли свободных мономеров в спиртах и воде (таблица 5), которые хорошо согласуются с данными других методов. Энергии Гиббса водородного связывания предельных первичных алифатических спиртов с водой оказываются практически одинаковыми для всех членов ряда от метанола до октанола и намного более отрицательными, чем их энергии Гиббса самоассоциации, но менее отрицательными, чем энергия Гиббса самоассоциации воды. Этот факт говорит о высокой кооперативности водородного связывания с ассоциатами воды.

Таблица 4. Стандартные энергии Гиббса водородного связывания одноатомных алифатических спиртов в водных растворах и самоассоциации спиртов и воды при 298 К в кДж·моль⁻¹

Спирт (ROH)	$\Delta_{int(HB)}G^{ROH/H_2O}$	$\Delta_{int(HB)}G^{ROH/ROH}$
Метанол	-18,2	-11,4
Этанол	-18,5	-11,3
Пропанол	-18,1	-11,1
Бутанол	-17,9	-10,8
Пентанол	-17,9	
Гексанол	-17,9	
Гептанол	-18,2	
Октанол	-18,2	-10,1
Вода		-24,3

Таблица 5. Мольная доля свободного мономера (в процентах) в некоторых одноатомных алифатических спиртах и воде при 298 К

Растворитель	Метанол	Этанол	Пропанол	Бутанол	Октанол	Вода
x_1	1,00	1,05	1,13	1,27	1,71	0,0056

Расчетные значения мольной доли мономера и энергии Гиббса самоассоциации могут быть использованы для параметризации либо проверки корректности термодинамических моделей ассоциированных растворителей. То же самое можно сказать и об энергии Гиббса водородного связывания растворенного вещества с растворителем в случае моделирования бинарных систем. Отметим, что предложенный метод расчета энергий Гиббса водородного связывания, самоассоциации и доли свободной формы растворенного вещества или мономера ассоциированного растворителя сам по себе не опирается ни на какие предположения о структуре или энергии образующихся ассоциатов.

Влияние сольвофобных эффектов на реакционную способность (глава 9)

Изучена кинетика реакции Дильса-Альдера 9,10-бис-(гидроксиметил)-антрацена (соединение **1**) с N-этилмалеимидом (**2**). В отличие от многочисленных исследований скоростей перициклических реакций в суспензиях или эмульсиях, все эксперименты проводились в истинных растворах. Таким образом исключается возможное влияние процессов, происходящих на границе раздела фаз, на константы скорости.

Результаты показывают, что ни один из рассматриваемых растворителей ожидаемо не может сравниться с водой по ее способности ускорять реакцию Дильса-Альдера. В глицерине исследуемая реакция в 5 раз медленнее, чем в воде; в пропиленгликоле, этиленгликоле и формамиде – соответственно в 9,6, 11,8 и 15,9 раза медленнее, чем в воде. Эти отношения довольно близки к результатам для изученной ранее реакции циклопентадиена с метилвинилкетонем, которая в воде протекает в 9,2 раза быстрее, чем в этиленгликоле, и в 13,8 раза быстрее, чем в формамиде. В апротонных растворителях константа скорости реакции **1** + **2** падает, хотя и не слишком сильно. В ацетоне она в 4,4 раза меньше, чем в формамиде. С учетом отрицательного значения объема активации этой реакции можно говорить о ее сольвофобном ускорении в ряде ассоциированных растворителей. Изучены соотношения между термодинамическими функциями активации реакции, показано, что наблюдаются отклонения в сторону увеличения энтропий активации, которые наиболее велики в воде, этиленгликоле и пропиленгликоле – растворителях с сильными сольвофобными эффектами. Отличия в величинах термодинамических функций активации в разных растворителях определяется разностью термодинамических функций сольватации переходного состояния и

исходных веществ. Более высокие значения энтропии активации в пропиленгликоле и этиленгликоле по сравнению с другими растворителями, имеющими аналогичные энтальпии активации, говорят в пользу предположения об ускорении реакции под влиянием сольвофобных эффектов, которые имеют преимущественно энтропийную природу в этих растворителях. В метаноле, который имеет такую же полярность и протондонорную способность, что и этиленгликоль, но более слабый сольвофобный эффект, реакция идет медленнее. Известный эффект ускорения циклоприсоединения под действием неорганических солей, скорее всего, также связан с усилением сольвофобных эффектов.

Помимо чистых растворителей, кинетика реакции **1 + 2** при различных температурах изучена в смесях воды с 1,4-диоксаном различного состава. С увеличением мольной доли воды наблюдается монотонное снижение энергии Гиббса активации, которое сильно ускоряется в смесях с высоким содержанием воды. Как энтальпия, так и энтропия активации мало изменяются при содержании воды ниже 50 мольных процентов, а затем резко уменьшаются, достигая своих минимумов примерно при 95 мольных процентах воды, и, наконец, резко возрастают до значения, соответствующего чистой воде. Аналогичные тенденции наблюдались ранее для ряда других реакций циклоприсоединения и сольволиза, которые также обычно имеют отрицательный объем активации. Зависимости термодинамических функций активации этих реакций от состава водно-органических смесей по форме сходны с типичными зависимостями термодинамических функций сольватации углеводов и ряда других соединений, а также процессов образования полости в смесях воды с различными органическими растворителями, взятых с противоположным знаком. Это связано с уменьшением объема в ходе образования активированного комплекса, то есть фактическим снижением размера полости в растворителе, и частичной десольватацией исходных веществ. Подавление гидрофобного эффекта при добавлении небольших количеств 1,4-диоксана за счет предпочтительной сольватации неполярных групп органическим соразтворителем приводит к резкому росту энергии Гиббса десольватации и снижению скорости реакции.

Многообразие химических процессов обеспечивает широкое поле для дальнейших исследований роли сольвофобных эффектов, а задачи оптимизации состава сред для проведения тех или иных реакций с высоким выходом, скоростью и селективностью имеют значительный потенциал практического применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования развито направление в физической химии растворов, связанное с экспериментальным и теоретическим исследованием сольвофобных эффектов. Сформированы новые представления об общей природе сольвофобных эффектов в растворах в различных индивидуальных молекулярных, ионных и смешанных растворителях,

согласующиеся с экспериментальными наблюдениями автора и с литературными данными.

1. Предложен универсальный качественный индикатор сольвофобных эффектов – положительное отклонение от линейного соотношения между энергией Гиббса и энтальпией либо энтропией и энтальпией сольватации малополярных соединений. Разработан принципиально новый метод количественной характеристики вклада сольвофобных эффектов в термодинамические функции сольватации через величину этого отклонения. Продемонстрировано, что сольвофобные эффекты проявляются в растворах в индивидуальных растворителях, ассоциированных за счет водородных связей, смешанных ассоциированных растворителях, ионных жидкостях и растворах солей в органических растворителях.

2. Показано, что в одном и том же растворителе для любых растворенных веществ наблюдается линейный рост вклада сольвофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации с увеличением молекулярного объема растворенного вещества, а для одного и того же вещества в различных растворителях величина этого вклада растет с увеличением концентрации водородных связей в случае молекулярных ассоциированных растворителей либо с увеличением концентрации ионных пар в случае апротонных ионных растворителей.

3. Установлено, что сольвофобный эффект оказывает существенное влияние на величину энтальпии сольватации только в растворах в воде и формамиде и незначительно влияет на нее в большинстве прочих растворителей, то есть сольвофобные эффекты имеют в основном энтропийную природу.

4. Для широкого круга растворителей доказано, что возникновение сольвофобных эффектов связано с особенностями поведения термодинамических функций образования полости в этих растворителях. Сольвофобные эффекты проявляются для всех без исключения растворенных молекул, в том числе считающихся “сольвофильными” и образующих водородные связи с растворителем.

5. Впервые обнаружено, что в растворителях с доменной структурой жидкой фазы, например, протонных ионных жидкостях, сольвофобные эффекты ослабляются вследствие преимущественной сольватации неполярных частиц в неполярных доменах.

6. Предложен метод расчета энергий Гиббса водородного связывания различных соединений с рядом ассоциированных растворителей и доли свободной от водородных связей формы растворенного вещества. Обнаружено, что основность и кислотность протоноакцепторов и протонодоноров при связывании в среде чистого растворителя с его ассоциатами отличаются от таковых при связывании с мономером того же растворителя в инертной среде.

7. Показано, что сольвофобные эффекты оказывают существенное влияние на реакционную способность растворенных веществ, в частности, приводят к ускорению реакций циклоприсоединения в ассоциированных растворителях.

8. В ходе работы экспериментально определено более 600 значений энергий Гиббса и энтальпий сольватации для различных систем, а также создана и представлена в свободном доступе база данных, включающая свыше 16 000 известных значений этих величин.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Sedov, I.A. Solvophobic Acceleration of a Diels–Alder Reaction in True Solutions in Organic Solvents / **I.A. Sedov**, D.A. Kornilov, V.D. Kiselev // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2018. – V. 50. – № 5. – P. 319-324.
2. Sedov, I.A. Solvation of apolar compounds in protic ionic liquids: The non-synergistic effect of electrostatic interactions and hydrogen bonds / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, T.M. Salikov, B.N. Solomonov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – V. 19. – № 37. – P. 25352-25359.
3. Kiselev, V.D. Solvent Influence on the Diels-Alder Reaction Rates of 9-(Hydroxymethyl)anthracene and 9,10-Bis(hydroxymethyl)anthracene with Two Maleimides / V.D. Kiselev, D.A. Kornilov, **I.A. Sedov**, A.I. Kononov // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2017. – V. 49. – № 1. – P. 61-68.
4. Sedov, I.A.. Abraham Model Expressions for Describing Water-to-Diethylene Glycol and Gas-to-Diethylene Glycol Solute Transfer Processes at 298.15 K / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, E. Hart, E. Higgins, D. Grover, H. Zettl, M. Zad, W.E. Acree Jr., M.H. Abraham // *Journal of Solution Chemistry*. – 2017. – V. 46. – № 2. – P. 331-351.
5. Sedov, I.A. Abraham Model Correlations for Triethylene Glycol Solvent Derived from Infinite Dilution Activity Coefficient, Partition Coefficient and Solubility Data Measured at 298.15 K / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, E. Hart, A.M. Ramirez, S. Cheeran, M. Barrera, M.Y. Horton, A. Wadawadigi, O. Zha, X.Y. Tong, W.E. Acree Jr., M.H. Abraham // *Journal of Solution Chemistry*. – 2017. – V. 46. – № 12. – P. 2249-2267.
6. Sedov, I.A. Solvation of hydrocarbons in aqueous-organic mixtures / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, B.N. Solomonov // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2016. – V. 96. – P. 153-160.
7. Sedov, I.A. Thermodynamic functions of solvation of benzene in various binary aqueous-organic solvents / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, B.N. Solomonov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – V. 224. – P. 1205-1209.
8. Sedov, I.A. Standard molar Gibbs free energy and enthalpy of solvation of low polar solutes in formamide derivatives at 298 K / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Thermochimica Acta*. – 2016. – V. 623. – P. 9-14.
9. Sedov, I.A. A procedure for calibration of differential scanning calorimeters / **I.A. Sedov**, T.A. Muhametzyanov, B.N. Solomonov // *Thermochimica Acta*. – 2016. – V. 639. – P. 10-13.
10. Sedov, I.A. Thermodynamic description of the solvophobic effect in ionic liquids / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – V. 425. – P. 9-14.

11. Sedov, I.A. Thermodynamic Functions of Solvation of Hydrocarbons, Noble Gases, and Hard Spheres in Tetrahydrofuran-Water Mixtures / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. – V. 119. – № 28. – P. 8773-8780.
12. Sedov, I.A. Abraham model correlations for solute transfer into 2-ethoxyethanol from water and from the gas phase / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, E. Hart, D. Grover, H. Zettl, V. Koshevarova, W.E. Acree Jr., M.H. Abraham // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – V. 208. – P. 63-70.
13. Hart, E. Abraham model correlations for solute transfer into 2-methoxyethanol from water and from the gas phase / E. Hart, D. Grover, H. Zettl, V. Koshevarova, S. Zhang, C. Dai, W.E. Acree Jr., **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, M.H. Abraham // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – V. 209. – P. 738-744.
14. Sedov, I.A. Development of Abraham model correlations for solute transfer into both 2-propoxyethanol and 2-isopropoxyethanol at 298.15 K / **I.A. Sedov**, D. Khaibrakhmanova, E. Hart, D. Grover, H. Zettl, V. Koshevarova, C. Dai, S. Zhang, A. Schmidt, W.E. Acree Jr., M.H. Abraham // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – V. 212. – P. 833-840.
15. Sedov, I.A. Abraham model correlations for describing solute transfer into 2-butoxyethanol from both water and the gas phase at 298 K / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, E. Hart, D. Grover, H. Zettl, V. Koshevarova, C. Dai, S. Zhang, W.E. Acree, M.H. Abraham // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – V. 209. – P. 196-202.
16. Sedov, I.A. Calorimetric study of solvation of low polar solutes in propylene glycol and methyl cellosolve at 298 K / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Thermochimica Acta*. – 2014. – V. 589. – P. 247-251.
17. Sedov, I.A. Tert-Butyl chloride as a probe of the solvophobic effects / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2014. – V. 382. – P. 164-168.
18. Sedov, I.A. Thermodynamics of solvation in propylene glycol and methyl cellosolve / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2014. – V. 78. – P. 32-36.
19. Sedov, I.A. Solvophobic effects: Qualitative determination and quantitative description / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2013. – V. 54. – № SUPPL. 2. – P. S262-S270.
20. Sedov, I.A. Enthalpies and Gibbs free energies of solvation in ethylene glycol at 298K: Influence of the solvophobic effect / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2013. – V. 354. – P. 95-101.
21. Sedov, I.A. Thermodynamics of solvation and solvophobic effect in formamide / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – V. 64. – P. 120-125.
22. Sedov, I.A. Distinctive thermodynamic properties of solute-solvent hydrogen bonds in self-associated solvents / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2012. – V. 25. – № 12. – P. 1144-1152.
23. Sedov, I.A. Gibbs free energy of hydrogen bonding of aliphatic alcohols with liquid water at 298K / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2012. – V. 315. – P. 16-20.

24. Sedov, I.A. Hydrogen bonding in neat aliphatic alcohols: The Gibbs free energy of self-association and molar fraction of monomer / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2012. – V. 167. – P. 47-51.
25. Sedov, I.A. Determining the Gibbs energies of hydrogen-bonding interactions of proton-accepting solutes in aqueous solutions from thermodynamic data at 298 K with regard to the hydrophobic effect / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2011. – V. 56. – № 4. – P. 1438-1442.
26. Седов, И.А. Определение вклада сольвофобных эффектов в энергию Гиббса сольватации в метаноле / **И.А. Седов**, М.А. Столов, Б.Н. Соломонов // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85. – № 4. – С. 698-703.
27. Sedov, I.A. Solvophobic effects and relationships between the Gibbs energy and enthalpy for the solvation process / **I.A. Sedov**, М.А. Stolov, B.N. Solomonov // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2011. – V. 24. – № 11. – P. 1088-1094.
28. Соломонов, Б.Н. Расчет энергии Гиббса водородного связывания протоноакцепторов с растворителем в метанольных растворах / Б.Н. Соломонов, К.В. Зайцева, М.А. Варфоломеев, **И.А. Седов** // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85. – № 5. – С. 899-903.
29. Sedov, I.A. Relation between the characteristic molecular volume and hydrophobicity of nonpolar molecules / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2010. – V. 42. – № 9. – P. 1126-1130.
30. Sedov, I.A. A method to determine the Gibbs energy of specific interactions in solutions. Hydrogen bonding of proton donating solutes in basic solvents / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2009. – V. 276. – № 2. – P. 108-115.
31. Solomonov, B.N. Gibbs energy of cooperative hydrogen-bonding interactions in aqueous solutions of amines and pyridines / B.N. Solomonov, **I.A. Sedov**, A.A. Akhmediyarov // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2009. – V. 22. – № 12. – P. 1142-1147.
32. Седов, И.А. Метод расчета энергии Гиббса неспецифической сольватации / **И.А. Седов**, Б.Н. Соломонов // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 82. – № 5. – С. 817-822.
33. Соломонов, Б.Н. Метод расчета энергий Гиббса гидрофобного эффекта и специфического взаимодействия неэлектролитов в водных растворах / Б.Н. Соломонов, **И.А. Седов** // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 82. – № 7. – С. 1259-1263.
34. Solomonov, B.N. The hydrophobic effect Gibbs energy / B.N. Solomonov, **I.A. Sedov** // *Journal of Molecular Liquids*. – 2008. – V. 139. – № 1-3. – P. 89-97.
35. Solomonov, B.N. Quantitative description of the hydrophobic effect: The enthalpic contribution / B.N. Solomonov, **I.A. Sedov** // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110. – № 18. – P. 9298-9303.
36. Соломонов, Б.Н. Метод расчета энтальпии гидрофобного эффекта / Б.Н. Соломонов, **И.А. Седов**, М.А. Варфоломеев // *Журнал физической химии*. – 2006. – Т. 80. – № 4. – С. 763-766.