

УДК 536.653 : 547

© 1991 г.

ТЕРМОХИМИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Соломонов Б. Н., Коновалов А. И.

В обзоре обобщены экспериментальные данные по термохимии сольватации органических неэлектролитов. Проведен анализ энталпии сольватации как суммы энталпий неспецифической сольватации и специфического взаимодействия. Рассмотрены различные методы выделения вклада энталпии комплексообразования растворенного вещества с растворителем. Детально проанализирована роль дипольного момента молекулы растворенного вещества в сольватации.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	45
II. Феноменологическое описание	46
III. Энталпия сольватации алканов в различных средах	47
IV. Энталпия сольватации различных соединений в алканах	51
V. Влияние полярности среды на энталпию неспецифической сольватации органических неэлектролитов	55
VI. Энталпия комплексообразования как составляющая энталпии сольватации	57
VII. Дипольный момент и энталпия сольватации. Дополнительные аргументы	62
VIII. Аддитивность в энталпиях переноса и сольватации органических неэлектролитов	65

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема термодинамики растворения и сольватации органических соединений всегда вызывала интерес у исследователей, работающих в различных областях науки, когда поднимались вопросы поведения частиц в жидкой среде. В настоящее время изучение этой проблемы идет в двух направлениях. С одной стороны, решаются «чисто растворные» задачи, например, изучаются равновесия жидкость—пар, экстракция, что составляет предмет классической физической химии. В этом направлении накоплен большой экспериментальный и теоретический материал и сделаны обобщения, которые уже нашли свое отражение в монографиях Морачевского с соавт. [1, 2].

Количественные закономерности, связывающие термодинамические параметры растворения и сольватации органических соединений с их структурными характеристиками, а также с макроскопическими свойствами растворителей изучаются в рамках другого направления химии растворов. Исследования в этом направлении, как правило, связаны с решением проблемы влияния среды на различные физико-химические процессы.

Над анализом коэффициентов активности в рамках многопараметровых корреляций со свойствами среды плодотворно работают Абрахэм с сотр. [3]. За последние два десятилетия благодаря усилиям Фукса, Арнетта, Крестова, авторов настоящего обзора, а также других исследователей накоплен значительный материал по энталпиям растворения

и сольватации органических неэлектролитов. В связи с этим имеется необходимость в обобщении существующих данных и рассмотрении их с единой позиции. В обзоре это сделано в рамках эмпирического подхода, разработанного в работах [4, 5].

В настоящем обзоре не обсуждаются вопросы сольватации соединений в бинарных растворителях, а также термохимии гидратации органических неэлектролитов. Эти проблемы нашли свое отражение в монографиях Крестова с сотр. [6], Белоусова и Панова [7]. В обзоре не рассматриваются также теоретические подходы к анализу термодинамических параметров сольватации, поскольку эти вопросы изложены в монографиях [8, 9].

II. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Устойчивость молекулы растворенного вещества A_i зависит от ее взаимодействия с молекулами окружающей среды, т. е. с молекулами растворителя и другими молекулами растворенного вещества. В дальнейшем мы будем обсуждать только такую ситуацию, когда взаимодействия между молекулами растворенного вещества A_i в растворе исключены. Для характеристики таких предельно разбавленных растворов используют термодинамические функции переноса. Так, энталпия переноса вещества A_i в бесконечно разбавленный раствор ($\Delta H_{\text{п}}^{A_i}$) равна разности между парциальной молярной энталпиией растворенного вещества A_i в бесконечно разбавленном растворе (\bar{H}^{A_i}) и парциальной молярной энталпиии A_i в стандартном состоянии ($\bar{H}_{\text{ст}}^{A_i}$):

$$\Delta H_{\text{п}}^{A_i} = \bar{H}_{\infty}^{A_i} - \bar{H}_{\text{ст}}^{A_i}. \quad (1)$$

Если используют стандартное состояние — чистое вещество A_i при температуре T и давлении 1 атм ($H_{\text{ст}}^{A_i}$ (ч. в.)), — то энталпия переноса A_i в бесконечно разбавленный раствор из этого состояния представляет собой энталпию растворения соединения A_i в растворителе S ($\Delta H_{\text{п}}^{A_i/S}$):

$$\Delta H_{\text{п}}^{A_i/S} = \bar{H}_{\infty}^{A_i} - \bar{H}_{\text{ст}}^{A_i} \text{ (ч. в.)}. \quad (2)$$

В том случае когда за стандартное состояние принимают пар чистого неэлектролита, который обладает свойствами идеального газа и находится при температуре T и давлении 1 атм ($H_{\text{ст}}^{A_i}$ (г.)), энталпия переноса представляет собой энталпию сольватации соединения A_i в растворителе S ($\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$) и определяется следующим образом:

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} = \bar{H}_{\infty}^{A_i} - \bar{H}_{\text{ст}}^{A_i} \text{ (г.)}. \quad (3)$$

В соответствии с уравнениями (2) и (3) разность в энталпиях растворения и сольватации вещества A_i в двух стандартных состояниях в свою очередь равна энталпии парообразования A_i ($\Delta H_{\text{пар}}^{A_i}$):

$$\Delta H_{\text{п}}^{A_i/S} - \Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} = \bar{H}_{\text{ст}}^{A_i} \text{ (г.)} - \bar{H}_{\text{ст}}^{A_i} \text{ (ч. в.)} = \Delta H_{\text{пар}}^{A_i}. \quad (4)$$

В работах по термохимии растворения и сольватации используют также энталпии переноса из одного растворителя в другой $\{\delta H_{\text{п}}^{A_i/S}\}_{S_1 \rightarrow S_2}$, принимая за стандартное состояние энталпию растворения A_i в растворителе S_0 :

$$\{\delta H_{\text{п}}^{A_i/S}\}_{S_0} = \Delta H_{\text{п}}^{A_i/S} - \Delta H_{\text{п}}^{A_i/S_0} = \Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} - \Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S_0}. \quad (5)$$

В большинстве случаев энталпия сольватации вещества определяется по разности двух экспериментально измеряемых величин: энталпии растворения и энталпии парообразования. Рекомендации по определению энталпий растворения можно найти в оригинальных работах, например в [10]. Методика измерений, оценка погрешностей, анализ данных по энталпиям парообразования освещены в монографии Лебедева и Мирошниченко [11].

III. ЭНТАЛЬПИЯ СОЛЬВАТАЦИИ АЛКАНОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Системы, где растворенным веществом является алкан (Y), относительно просты с точки зрения изучения природы сил межмолекулярного взаимодействия, определяющего сольватацию алканов. Предпринимались неоднократные попытки рассчитать энталпию сольватации алканов в различных средах, представив ее в виде дисперсионного и индукционного взаимодействий [12].

Чаще всего задача исследования термодинамики сольватации алканов сводится, по существу, к отысканию величины инкремента, приходящегося на одну $-\text{CH}_2-$ -группу [12–14]. Величина этого инкремента находится путем определения углового коэффициента линейной зависимости между энталпийей сольватации алканов в растворителе S и числом углеродных атомов (n_c) в молекуле растворяемого алкана.

В работе [15] проведено исследование влияния разветвленности алкана на энталпию его сольватации, которое показало, что энталпия сольватации нормального углеводорода больше по абсолютной величине, чем разветвленного при одном и том же числе углеродных атомов в молекуле. Авторы [15] объясняют этот эффект тем, что возникают стерические затруднения при взаимодействии четвертичного атома углерода с молекулами растворителя.

В работах [4, 5] была изучена зависимость энталпий растворения и парообразования алканов от величины их мольного объема $[V_m^{y_i}]$ и молекулярных рефракций $[MR^{y_i} = V_m^y (n^2 - 1)/(n^2 + 2)]$ и установлены корреляции для энталпий растворения

$$\Delta H_p^{y_i/S} = \kappa_S^{V_m} V_m^{y_i}, \quad (6)$$

$$\Delta H_p^{y_i/S} = \kappa^{MR} MR^{y_i}. \quad (7)$$

Коэффициенты пропорциональности $\kappa_S^{V_m}$, κ^{MR} в уравнениях (6) и (7) представляют собой индивидуальную характеристику растворителя и их смысл будет раскрыт ниже. Следует отметить, что уравнения (6) и (7) применимы для жидких алканов. Если анализировать энталпии растворения твердых алканов, то, согласно уравнениям (6) и (7), отношение энталпий переноса алканов равно отношению мольных объемов и молекулярных рефракций алканов, поскольку вклад энталпии плавления одного и того же вещества в энталпию его растворения в ряде растворителей есть величина постоянная.

В отличие от энталпии растворения энталпия испарения алканов $\Delta H_{\text{исп}}^{y_i}$ существенно зависит от разветвленности углеродного скелета, причем группы углеводородов одинаковой разветвленности дают на графике зависимости $\Delta H_{\text{исп}}^{y_i}$ от MR^{y_i} несколько почти параллельных линий [4].

$$\Delta H_{\text{исп}}^{y_i} = a_y + b \cdot MR^{y_i}, \quad (8)$$

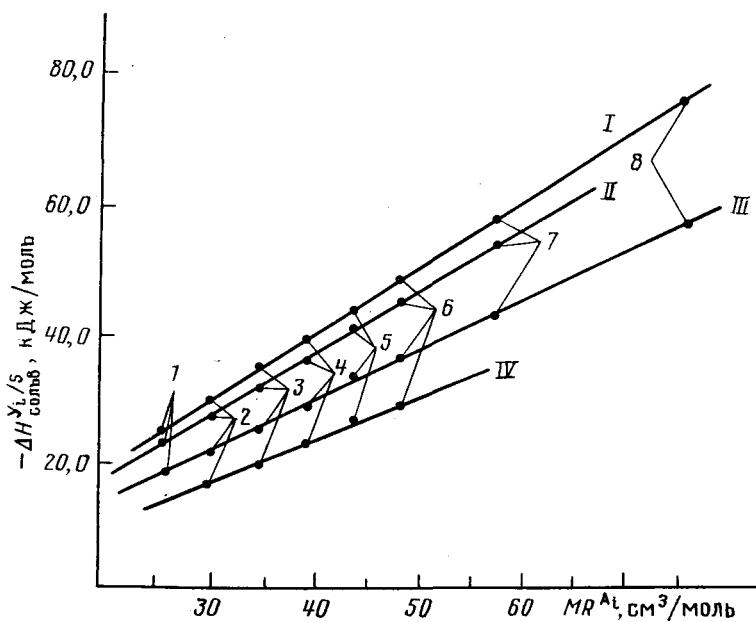


Рис. 1. Зависимости между энталпийей сольватации алканов и их молекулярной рефракцией в различных растворителях. I — н-Гептан; II — н-бутилхлорид; III — ДМФА; IV — ДМСО. Номера точек соответствуют следующим соединениям: 1 — н-пентан; 2 — н-гексан; 3 — н-гептан; 4 — н-октан; 5 — н-нонан; 6 — н-декан; 7 — н-додекан; 8 — н-гексадекан. Данные по энталпиям сольватации взяты из работы [14]

где a_y — свободный член, зависящий от строения алкана, кДж/моль, $b = 1,05$ кДж/см³. Для линейных алканов $a_y = 0,91 \pm 0,94$ кДж/моль, для моноциклических углеводородов $a_y = 4,39 \pm 0,62$ кДж/моль. Появление в молекуле алкана одного третичного или одного четвертичного атома углерода приводит к уменьшению энталпии испарения на $1,31 \pm 0,41$ и на $4,60 \pm 0,93$ кДж/моль соответственно по сравнению со значением для неразветвленного углеводорода с тем же числом углеродных атомов. При этом следует иметь в виду, что разветвление углеводородов практически не изменяет их молекулярную рефракцию.

Если справедливы соотношения (4) и (8), то энталпия сольватации алкана Y_i в растворителе S находится в линейной зависимости от мольной рефракции растворяемого углеводорода:

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{Y_i/S} = a_y + \kappa'_S MR^{Y_i} \quad (9)$$

Пример таких зависимостей приведен на рис. 1. Свободный член a_y в уравнении (9) практически не зависит от типа растворителя и определяется лишь структурными особенностями растворяемого углеводорода. Коэффициент κ'_S зависит от свойств растворителя и может быть оценен по уравнению

$$\kappa'_S = b - \frac{MR(V_m)}{\kappa_S} \quad (10)$$

Фукс [14] нашел эмпирическое соотношение между энталпийей сольватации метиленовой группы в различных растворителях и такими параметрами растворителя как π^* -константа Тафта—Камлата и рефракционный индекс $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$:

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{-\text{CH}_2} = -3,68 + 1,61 (\pi^*)^2 - 5,99 (n^2 - 1)/(2n^2 + 1). \quad (11)$$

Суммируя несколько эмпирических корреляций [7, 9, 11], можно полу-

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (12) энталпии сольватации (кДж/моль) циклогексана и *n*-гексана в серии растворителей (298 К)

Растворитель	-ΔH _{сольв} ^{C₆H₁₂/S}		-ΔH _{сольв} ^{C₆H₁₄/S}	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
Гексан	32,42	33,06	31,55	30,73
Триэтиламин	—	—	31,20	31,14
Дибутиловый эфир	32,30	32,91	31,22	30,55
Циклогексан	33,05	33,76	30,43	31,51
Октанол-1	—	—	30,34	30,36
Мезитилен	—	—	30,29	30,64
Тетрахлорметан	32,34	33,25	29,92	30,93
1-Хлорбутан	—	—	29,54	29,59
2-Пропанол	31,05	30,94	29,77	28,46
1,1,1-Трихлорэтилен	—	—	29,04	29,17
Толуол	30,75	31,75	29,00	29,33
Хлорбензол	30,59	30,00	29,04	27,49
Тетрагидрофуран	30,12	30,25	28,24	27,71
1,1,1-Трифтортолуол	—	—	28,20	27,11
Фторбензол	30,00	30,57	28,43	28,06
Циклогексанон	29,70	28,43	27,16	25,79
Бутанол-1	—	—	27,07	29,26
Бензол	29,53	30,39	26,91	28,82
Бензонитрил	28,57	27,06	—	—
Анизол	28,16	29,64	—	—
Метанол	28,11	29,05	25,86	26,42
Ацетофеонон	27,99	27,13	26,53	24,38
Этилацетат	27,94	30,17	26,68	27,63
Нитробензол	27,15	25,34	—	—
1,2-Дихлорэтан	26,73	27,66	24,20	24,93
1,4-Диоксан	26,48	30,77	24,04	28,54
Диметилформамид	25,65	26,35	23,64	23,54
Ацетонитрил	24,03	25,70	21,13	22,84
Диметилсульфоксид	21,67	24,68	18,24	21,74
Нитрометан	20,25	26,24	17,79	23,41

Примечание. Данные по энталпиям сольватации алканов взяты из [14, 15, 29].

чить выражение, которое позволяет оценить энталпию сольватации произвольного алкана, исходя из его мольной рефракции, структурных особенностей (a_y) и эмпирических параметров растворителей.

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{y_i/S} = a_y + \left\{ 0,79 + 0,347(\pi^*)^2 + 1,29 \frac{(n^2 - 1)}{(2n^2 + 1)} \right\} MR^{y_i}. \quad (12)$$

Как видно из результатов, представленных в табл. 1, наблюдается соответствие между рассчитанными по уравнению (12) и экспериментальными значениями энталпий сольватации.

Полученное в работе [14] соотношение важно и для развития представлений о сольватации органических соединений различных классов, поскольку многие органические соединения содержат алкильные радикалы, энталпия сольватации которых аддитивно входит в энталпию сольватации всей молекулы.

Процесс сольватации алканов можно условно поделить на два этапа:

1) создание в растворителе полости, размеры которой соответствуют размерам молекулы растворяемого алкана;

2) помещение в эту полость молекулы растворяемого алкана и взаимодействие ее с молекулами растворителя.

Отсюда энталпию сольватации алкана можно представить в виде суммы энталпий образования полости ($\Delta H_{\text{пол}}^{Y_i/S}$) и взаимодействия алкана с растворителем ($\Delta H_{\text{вз}}^{Y_i/S}$):

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{Y_i/S} = \Delta H_{\text{пол}}^{Y_i/S} + \Delta H_{\text{вз}}^{Y_i/S}. \quad (13)$$

Особенно интенсивно проблема расчленения энергии сольватации на энергию образования полости в растворителе и энергию взаимодействия растворенного вещества с растворителем стала изучаться в последнее десятилетие [16—23], хотя вопрос этот был поднят еще в тридцатые годы [24, 25]. В настоящее время существует два способа расчета энергии образования полости. Один из них связан с использованием теории масштабных частиц (SPT), развитой Риссом с сотр. [26]. Другой способ расчета энергии образования полости, основанный на использовании концепции поверхностного натяжения, был предложен Синаноглу [27]. Следует отметить, что применение этих методов расчета энергии образования полости приводит к сильно различающимся между собой результатам [18, 19].

Предпринимались попытки экспериментально оценить энергию образования полости [15, 28—30]. Наиболее последовательно это сделано в работах [28, 29]. В основу способа, предложенного в [28, 29], были положены следующие утверждения: 1) энергия образования полости зависит только от энергии взаимодействия растворитель—растворитель и от размера молекул растворяемого соединения; 2) энергия взаимодействия алкана с растворителем, приходящаяся на единицу его объема, есть величина постоянная. Справедливость второго положения показана в серии работ [31—34].

Энталпия растворения алкана Y_i в растворителе S описывается выражением

$$\Delta H_p^{Y_i/S} = \Delta H_{\text{пар}}^{Y_i} + \Delta H_{\text{пол}}^{Y_i/S} + \Delta H_{\text{вз}}^{Y_i/S}. \quad (14)$$

Тогда с учетом положения о постоянстве энергии взаимодействия алкана с разными органическими неэлектролитами-растворителями, различия в энталпиях растворения алканов в серии растворителей обусловлены различиями в энталпиях образования полости в этих же растворителях:

$$(\delta H_p^{Y_i})_{S_r}^S = (\delta H_{\text{пол}}^{Y_i})_{S_r}^S, \quad (15)$$

где S_r — гипотетический растворитель, в котором тепловой эффект растворения всех насыщенных углеводородов равен нулю. В работах [28, 29] предложено каждый растворитель охарактеризовывать величиной удельной относительной энталпии образования полости ($\delta h_{\text{пдл}}^S$), которая равна коэффициенту пропорциональности κ_s в уравнениях (6) и (7). Зная κ_s и величину молекулярной рефракции или мольного объема вещества A_i , можно рассчитать относительную энталпию образования полости, созданную A_i в растворителе, и по уравнению, аналогичному уравнению (15), определить энталпию взаимодействия растворенного вещества с растворителем.

В работе [35] энергия сольватации представляется в виде трех слагаемых: энергии образования полости, энергии взаимодействия растворенного вещества с растворителем и энергии реорганизации молекул растворителя вокруг полости в растворителе. Последний член можно рассматривать как «реакцию» растворителя на замену в нем гипотетической молекулы, не взаимодействующей с растворителем, реальной молекулой.

лекулой, способной вступать в различные межмолекулярные взаимодействия типа растворитель—растворенное вещество.

Киселевым и др. [36] предложен строгий аксиоматический подход к рассмотрению процесса сольватации, который позволил теоретически обосновать существующие в литературе представления о сольватации как о многоступенчатом процессе и оценить границы их применимости.

IV. ЭНТАЛЬПИЯ СОЛЬВАТАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В АЛКАНАХ

Термохимия сольватации различных соединений в алканах изучена в ряде работ [31, 32, 37—49]. На основании этих данных получена универсальная зависимость между энталпией сольватации соединений в циклогексане и их молекулярной рефракцией. Она выполняется для самых различных классов соединений (рис. 2). Следует отметить, что на рис. 2 приведены данные для соединений, молекулы которых содержат неразветвленный углеводородный скелет. Для тех случаев, когда молекула растворенного вещества имеет разветвленный углеводородный скелет, найдены закономерности в отклонениях от линейной зависимости между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ и MR^{A_i} . В работе [5] предпринята попытка объяснить универсальную зависимость между энталпией сольватации соединений в циклогексане и их молекулярной рефракцией на базе существующих представлений о межмолекулярном взаимодействии. Было проверено, является ли молекулярная рефракция единственным параметром вещества, с которым энталпия сольватации соединений в алкане связана столь простым соотношением. Для этого были проведены корреляции между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/C_6H_{12}}$ и мольным объемом ($V_m^{A_i}$), мольной магнитной восприимчивостью ($\chi_m^{A_i}$), площадью поверхности (A_w), рассчитанной по методу Бонди [50].

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/C_6H_{12}} = 13,13 + 0,207 V_m^{A_i},$$

$$n = 72, r = 0,92, S_0 = 26,6;$$

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/C_6H_{12}} = 15,21 + 1,995 \chi_m^{A_i},$$

$$n = 41, r = 0,95, S_0 = 16,4;$$

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/C_6H_{12}} = 6,4 + 3,51 A_w,$$

$$n = 74, r = 0,80, S_0 = 7,99.$$

Из сравнения корреляционных параметров уравнений видно, что с помощью молекулярной рефракции достигается наилучшее описание энталпий сольватации в алкане

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/C_6H_{12}} = 5,09 + 1,03 MR^{A_i}, \quad (16)$$

$$n = 102, r = 0,994, S_0 = 1,56.$$

Как известно, молекулярная рефракция является термодинамически инвариантной величиной [51]. Кроме того, растворитель оказывает на нее слабое влияние [52]. Молекулярную рефракцию и поляризумость иногда рассматривают как меру «собственного объема» молекул [53] или как фактор, ответственный за дисперсионные взаимодействия. В термодинамике растворов объемные свойства растворенной молекулы выражаются через предельные значения парциальных мольных объемов ($\bar{V}_m^{A_i}$). Считают, что $\bar{V}_m^{A_i}$ в основном складываются из двух величин: собственного объема молекулы и изменения объема раствора за счет

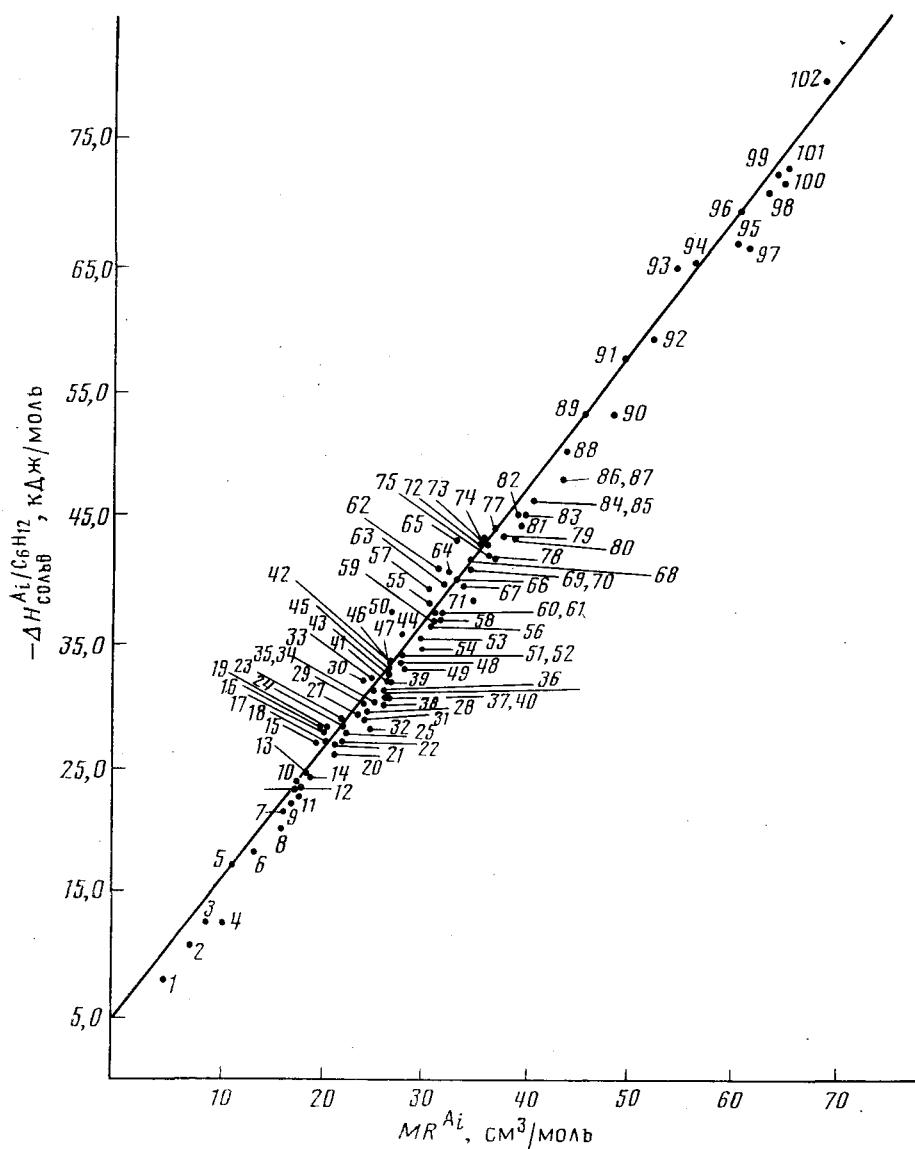


Рис. 2. Зависимость между энталпийей сольватации соединений в циклогексане и их мольной рефракцией. Номера точек соответствуют следующим соединениям: 1 — вода, 2 — хлористый водород, 3 — метанол, 4 — бромистый водород, 5 — этанитрил, 6 — этанол, 7 — пропаналь, 8 — пропанон, 9 — 2-пропенитрил, 10 — пропен-2-ол-1, 11 — пропанол-1, 12 — метилацетат, 13 — аминопропен-2, 14 — иодметан, 15 — этилнитрат, 16 — тетрагидрофуран, 17 — хлороформ, 18 — цис-1,2-дихлорэтилен, 19 — транс-1,2-дихлорэтилен, 20 — бутанон, 21 — сероуглерод, 22 — бутанол-1, 23 — метилпропионат, 24 — этилацетат, 25 — диметилсульфит, 26 — 1,4-диоксан, 27 — пропантиол-1, 28 — 1-аминобутан, 29 — 1,2-диметоксиэтан, 30 — пиридин, 31 — тиофен, 32 — гексафторбензол, 33 — циклопропилметилкетон, 34 — пентанон-2, 35 — пентанон-3, 36 — трихлорэтилен, 37 — 1-хлорбутан, 38 — 1,4-дифторбензол, 39 — фторбензол, 40 — бензол, 41 — тетрахлорметан, 42 — пиперидин, 43 — пентанол-1, 44 — этилхлорацетат, 45 — метилбутират, 46 — *n*-пропилацетат, 47 — циклогексан, 48 — 1-бромбутан, 49 — иод, 50 — фенол, 51 — бутантиол-1, 52 — 1-иодпропан, 53 — гексанон-2, 54 — гексанон-3, 55 — анилин, 56 — 1,1-дихлорбутан, 57 — 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 58 — гексанол-1, 59 — хлорбензол, 60 — *n*-бутилацетат, 61 — метилвалерат, 62 — бензонитрил, 63 — бензальдегид, 64 — метилтритхлорацетат, 65 — нитробензол, 66 — метилфениловый эфир, 67 — бромбензол, 68 — тиофенол, 69 — гептанон-2, 70 — гептанон-4, 71 — фенилацетилен, 72 — 1,4-дихлорбензол, 73 — 1,2-дихлорбензол, 74 — 1ептанол, 75 — винилбен-

влияния растворенной молекулы на упаковку молекул растворителя в возмущенной части раствора [54].

Понятие «собственного объема» молекулы в жидкости весьма неопределенно. Размер молекулы иногда выражают через мольный объем, вандер-ваальсов объем, парахор или мольную рефракцию. Интерпретация найденной зависимости между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/C_6H_{12}}$ и MR^{A_i} значительно упростила бы, если бы имела место зависимость между MR^{A_i} и $\bar{V}_m^{A_i}$. Однако данных по парциальным мольным объемам различных соединений в алканах слишком мало, чтобы сделать какие-либо серьезные выводы, а та небольшая информация, которая имеется, свидетельствует об отсутствии общей зависимости между MR^{A_i} и $\bar{V}_m^{A_i}$ [5].

В работах [12, 38] обсуждается взаимодействие алканов с органическими соединениями в рамках не только дисперсионного, но и индукционного взаимодействий. Наличие зависимости между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/C_6H_{12}}$ и MR^{A_i} в циклогексане указывает на то, что при рассмотрении сольватационных явлений с участием алканов индукционными взаимодействиями можно пренебречь, так как если бы вклад этих взаимодействий играл существенную роль, то для соединений, имеющих одно и то же значение MR^{A_i} , но различные дипольные моменты, например, для циклооктана ($\mu = 0$ Д, $MR^{A_i} = 36,5$ см³/моль) и ацетофенона ($\mu = 3$ Д, $MR^{A_i} = 36,5$ см³/моль), энталпия сольватации не была бы одинаковой, как это следует из экспериментальных данных. Дипольные моменты молекул соединений, растворенных в циклогексане (рис. 2), различаются на несколько единиц. Поскольку между молекулярной рефракцией и дипольным моментом нет общей зависимости, линейное соотношение между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/C_6H_{12}}$ и MR^{A_i} означает, что в пределах ошибок эксперимента энталпия сольватации соединений в алкане обусловлена силами, связанными с поляризумостью молекул. Считают, что эти силы вызваны дисперсионными взаимодействиями. В работе [5] проведено сопоставление экспериментальных данных по энталпиям сольватации соединений в циклогексане с величинами энергий дисперсионных взаимодействий, вычисленных различными способами. Было показано, что лишь уравнение Кирквуда—Мюллера [16] с достаточным приближением передает наблюдаемую зависимость между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/C_6H_{12}}$ и MR^{A_i} .

Найденная в работах [31, 32] столь универсальная зависимость между энталпийей сольватации соединений в циклогексане и их рефракцией создала новые возможности определения энталпии сольватации соединений в других растворителях. Дело в том, что на современном этапе экспериментального определения энталпии сольватации — это прежде всего проблема измерения энталпии парообразования растворяемого вещества. Вопрос заключается не только в том, что $\Delta H_{\text{пар}}^{A_i}$ весьма сложно точно измерить, но и в том, что традиционно этой проблемой занимаются специалисты, которые используют значения $\Delta H_{\text{пар}}^{A_i}$ для определения

зол, 76 — ацетофенон, 77 — этилтрихлорацетат, 78 — фенилацетат, 79 — метилбензоат, 80 — октанон-2, 81 — иодбензол, 82 — 1,3-динитробензол, 83 — метилфенилсульфид, 84 — октанол-1, 85 — N,N-диметилацилилин, 86 — нонанон-2, 87 — нонанон-5, 88 — нафталин, 89 — 1,2,4,5-тетрахлорбензол, 90 — деканон-2, 91 — деканол-1, 92 — дифенил, 93 — гексахлорбензол, 94 — бензофенон, 95 — цис-азобензол, 96 — фенантрен, 97 — бензил, 98 — транс-азобензол, 99 — антрацен, 100 — 1-бромдекан, 101 — 1,2-дифенилэтилен, 102 — дифенилртуть. Значения энталпий растворения и сольватации взяты из работ [5, 31, 32, 37—49].

ния энталпии образования вещества в газовой фазе. Вполне естественно, что создаваемый ими массив экспериментальных данных по энталпиям парообразования приспособлен в первую очередь для решения проблем в этом направлении. Из известных нам исследователей лишь Фукс [47] и Суворов, Кондратьев [55] для изучения сольватационных явлений проводили измерения энталпий парообразования.

В работах [4, 31, 32] нами предложен вариант весьма удобного, на наш взгляд, метода определения $\Delta H_{\text{пар}}^{A_i}$, который для многих соединений по своей производительности и простоте исполнения не уступает калориметрии растворения. Он основан на использовании найденной зависимости между энталпиией сольватации соединений в циклогексане и их мольной рефракцией. Определение энталпии парообразования в этом методе сводится к измерениям энталпии его растворения в циклогексане и молекулярной рефракции:

$$\Delta H_{\text{пар}}^{A_i} = \Delta H_p^{A_i/C_6H_{12}} + 4,39 + 1,05 MMR^{A_i}. \quad (17)$$

Для соединений, имеющих разветвленный углеводородный скелет, необходимо ввести соответствующие поправки [32]. К сожалению, ошибку измерения $\Delta H_{\text{пар}}^{A_i}$ по методу [31, 32] определить трудно, поскольку имеющиеся существенные расхождения с литературными данными могут быть обусловлены либо ограниченностью применимости уравнения (17), либо не всегда корректным измерением $\Delta H_{\text{пар}}^{A_i}$ прямыми методами (ошибки в измерении энталпий растворения соединений в циклогексане не столь велики).

Обсудим, в чем преимущества метода, основанного на уравнении (17). Во-первых, в этом методе молекулярный вес и агрегатное состояние вещества не оказывают столь существенного влияния на точность измерения $\Delta H_{\text{пар}}^{A_i}$, поскольку энталпия растворения в алкане не очень сильно зависит от этих параметров. Увеличение молярной массы вещества, по существу, приведет к уменьшению относительной ошибки в определении энталпии парообразования. Во-вторых, для определения $\Delta H_{\text{пар}}^{A_i}$ труднолетучих соединений классическими методами требуется достаточно высокие температуры. Многие органические и элементоорганические соединения склонны к разложению при этих температурах. Поэтому для таких соединений метод [31, 32] может оказаться на сегодняшний день едва ли не единственным.

Несомненно, что прямое экспериментальное измерение энталпии парообразования более перспективно с точки зрения точности ее определения. Однако, учитывая сложности в определении энталпии парообразования на современном этапе, метод, основанный на использовании уравнения (17), является, на наш взгляд, необходимым инструментом для изучения термохимии сольватации широкого круга органических соединений.

Недавно Фукс [56] усовершенствовал уравнение, связывающее энталпию сольватации и мольную рефракцию, предложив следующее двухпараметровое уравнение:

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} = a + b \cdot MMR^{A_i} + c V_m^{A_i}, \quad (18)$$

где $MMR^{A_i} = V_m^{A_i} (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ — функция поляризуемости. В работе [56] показано, что для изученного круга соединений (тетрахлорметан, перфторгептан, диодметан, бензол, гексан, декан, гексадекан, циклогексан, толуол и мезитилен) уравнение (18) описывает энталпию сольватации лучше, чем уравнение (17).

V. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА ЭНТАЛЬПИЮ НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Прежде чем приступить к изложению этого вопроса, по-видимому, необходимо обсудить понятие полярности неэлектролита. Дипольный момент молекулы является наиболее употребительной мерой полярности неэлектролита при рассмотрении сольватационных явлений. Однако существует и иная точка зрения на определение полярности молекул растворяемого вещества, которая наиболее полно сформулирована в работе [57]. Авторы этой работы считают, что положение о том, что любая полярная молекула должна обладать дипольным моментом, неверно. Так, молекула может не обладать дипольным моментом из-за полной компенсации двух систем распределения зарядовой плотности в молекуле, каждая из которых характеризуется дипольным моментом. Молекулы, обладающие таким распределением зарядов, имеют квадрупольный момент и являются полярными. Те же рассуждения могут быть применены при рассмотрении двух противоположно направленных квадрупольей и т. д. В связи с этим в работе [57] предлагаются заменить выражение «полярная молекула» на выражения «диполярная молекула», «квадрупольная молекула» и т. д. Энергия электростатических взаимодействий для таких молекул рассчитывается по уравнению [57]

$$\Delta G_{\text{вз}} = -N_{A_i} \left[\frac{1}{2} \frac{2(\epsilon_s - 1)}{2\epsilon_s + 1} \frac{\mu_\alpha^2}{a^3} + \frac{1}{6} \frac{6(\epsilon_s + 1)}{3\epsilon_s + 2} \frac{\theta_{\alpha\beta}}{a^5} + \frac{1}{30} \frac{24(\epsilon_s - 1)}{4\epsilon_s + 3} \frac{\Omega_{\alpha\beta\gamma}}{a^7} + \dots \right], \quad (19)$$

где ϵ_s — диэлектрическая проницаемость растворителя, μ_α — составляющая дипольного момента, a — радиус полости, в которую помещена молекула, $\theta_{\alpha\beta}$ — составляющая квадрупольного момента, $\Omega_{\alpha\beta\gamma}$ — составляющая октупольного момента.

Менее определенным выглядит представление о полярности вещества как о совокупности свойств диполярности и поляризуемости [58]. За меру полярности молекулы растворяемого вещества мы принимаем дипольный момент молекулы. За меру полярности растворителя — диэлектрическую проницаемость. Отсюда проблема полярности сводится к выяснению влияния этих параметров на энергию неспецифической сольватации.

Обычно вклад полярного взаимодействия оценивают, применяя принцип гомоморфа, согласно которому энталпия неспецифической сольватации, обусловленная дисперсионными силами, для соединения, способного к специальному $[\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A}_i/\text{S}} \text{ (сп)}]$ или полярному $[\Delta H_{\text{вз}}^{\text{A}_i/\text{S}} \text{ (оп)}]$ взаимодействиям, приравнивается к энталпии сольватации соединения, неспособного к таким взаимодействиям. Чаще всего в качестве гомоморфа выбирают алкан Y_i с мольным объемом, равным мольному объему растворяемого соединения A_i .

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{A}_i/\text{S}} - \Delta H_{\text{сольв}}^{\text{Y}_i/\text{S}} = \Delta H_{\text{вз}}^{\text{A}_i/\text{S}} \text{ (сп)} + \Delta H_{\text{вз}}^{\text{A}_i/\text{S}} \text{ (оп)}. \quad (20)$$

В том случае, если полярная молекула не вступает в реакцию комплексообразования с растворителем, разность в левой части уравнения (20) представляет собой энталпию ориентационного взаимодействия.

Как видно из уравнения (20), метод гомоморфа основан на предложении о том, что дисперсионные взаимодействия определяются только размерами молекул растворяемого вещества. Однако в работах [4, 59] показано, что это предположение неверно, поэтому величины вклада ори-

Таблица 2

Энталпии сольватации (кДж/моль) бензола, фтор-, хлор- и бромбензола в диметилсульфоксиде и циклогексане (298 К)

Растворитель	$-\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{X/S}}$				Ссылки
	X = H	X = F	X = Cl	X = Br	
Диметилсульфоксид	31,1	34,2	38,1	41,6	[35]
Циклогексан	29,9	30,9	36,5	39,3	[45]

ентационного взаимодействия в энталпию сольватации, вычисленные по уравнению (20), представляют собой брутто-величины.

В данной главе мы попытаемся показать, используя как собственные, так и литературные данные, что дипольный момент молекулы растворяющего вещества не оказывает существенного влияния на энталпию сольватации.

Наличие зависимости между энталпией сольватации соединений различной полярности в циклогексане (рис. 2) и величиной их мольной рефракции указывает на то, что диполь-индукционные взаимодействия не вносят существенного вклада в энталпию сольватации.

В табл. 2 проведено сопоставление энталпий сольватации бензола и его галогенпроизводных в циклогексане и диметилсульфоксиде. Как видно из результатов, представленных в табл. 2, разность в энталпиях сольватации для хлорбензола и бензола в циклогексане и диметилсульфоксиде ($\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=2,02$, $\epsilon_{(\text{CH}_3)_2\text{SO}}=46,6$) примерно одинакова, несмотря на то, что растворяемые соединения различаются по полярности ($\mu_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}=1,7$ Д, $\mu_{\text{C}_6\text{H}_6}=0$ Д). Энталпия сольватации этих соединений определяется дисперсионными силами. Поэтому относительно небольшие различия в

$\Delta H_{\text{сольв}}^{\Delta_i/8}$ для галогенпроизводных бензола в двух растворителях можно было бы отнести, в принципе, к их ориентационному взаимодействию с диметилсульфоксидом. Однако смузает в первую очередь небольшая величина предполагаемого ориентационного взаимодействия галогенбензолов с полярным диметилсульфоксидом. Поэтому результаты работ [35, 45] стимулировали наш интерес к проблеме сольватации ароматических углеводородов и их галогенпроизводных [59—61]. Оказалось, что несмотря на различие в полярности ($\Delta\mu=2,5$ Д) растворяемых соединений и растворителей ($\Delta\epsilon_s=59$) во всех изученных случаях $\Delta H_{\text{сольв}}^{\Delta_i/8}$ находится в превосходной линейной зависимости от мольной рефракции растворяемого соединения:

$$-\Delta H_{\text{сольв}}^{\Delta_i/8} = a_s + b_s \cdot M R^{\Delta_i}. \quad (21)$$

Эти результаты означают, что вклад ориентационных взаимодействий в энталпию сольватации изученных соединений незначителен.

В работах [59—61] был использован и другой способ оценки вклада ориентационных взаимодействий в энталпию сольватации — сопоставление энталпий растворения и сольватации соединений, отличающихся лишь дипольным моментом. Такими соединениями являются, в частности, *o*-, *m*- и *n*-изомеры дизамещенных бензолов; *цикло*- и *транс*-изомеры дизамещенных этиленов. Попарное сопоставление энталпий растворения этих соединений в серии растворителей дало прямую линию с тангенсом угла наклона, близким к единице [59—61]. Причем полярность растворителей варьировалась в широких пределах (от тетрахлорметана до диметилсульфоксида). В соответствии с уравнением (5), разница в энталпиях сольватации соединений равна разнице в энталпиях растворе-

рения. Отсюда следует, что относительная энталпия сольватации не зависит от дипольного момента ($\Delta\mu=6,0 \text{ Д}$) молекулы растворяемого соединения.

Отсутствие влияния дипольного момента молекулы растворяемого вещества на энталпию сольватации изученных органических неэлектролитов может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, возможно, что для сольватации важен не дипольный момент молекулы в целом, а дипольный момент отдельных групп или связей в молекуле. Эта гипотеза позволяет объяснить одинаковую энталпию сольватации изомеров. Во-вторых, изученные в работах [35, 45, 59—61] молекулы являются довольно большими по размерам, а континуальная теория, с помощью которой оценивается вклад электростатических взаимодействий в энергию сольватации, требует учета не только дипольного момента молекулы, но и ее размера [62], что не было сделано. В-третьих, возможно, что вклад полярных взаимодействий в энталпию сольватации компенсируется энергией реорганизации растворителя [4, 59]. Поэтому необходим детальный анализ причин, которые вызвали столь необычное явление.

Версия о том, что для анализа факторов, определяющих энергию сольватации, нужно учитывать не дипольный момент молекулы в целом, а дипольный момент отдельных групп в молекуле, появилась много лет тому назад и основывалась на изучении различных физико-химических характеристик галогенбензолов [63].

В работах [4, 59] осуществлена проверка влияния дипольного момента связи $C_{Ar}-Hal$ на энталпию сольватации галогенбензолов. Поскольку дипольный момент связи $H-C_{Ar}$ ($0,7 \text{ Д}$ [64]) по абсолютной величине примерно равен дипольному моменту связи $C_{Ar}-Hal$ ($1,0 \text{ Д}$ [65]), замещение атомов водорода на атомы галогена в молекуле не должно привести к существенному изменению «полярности» молекулы. С этой точки зрения «полярность» галогензамещенных бензолов и бензола одинакова. С другой стороны, нафталин, дифенил и антрацен являются более «полярными», чем бензол, поскольку содержат большее число полярных связей. Если между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ ароматических углеводородов и полигалогензамещенных бензолов и их MR^{A_i} существует линейная зависимость, а дипольный момент отдельных связей в молекуле растворяемого вещества оказывает влияние на его энталпию сольватации, то между характеристикой «полярности» растворяемого соединения

$n \sum_{i=1}^n \mu_i (C_{Ar} - H)$ или $n \sum_{i=1}^n \mu_i (C_{Ar} - Hal)$ и его молекулярной рефрак-

цией должна наблюдаться, по крайней мере, симбатность. Однако, как показали результаты работ [4, 59], такой симбатности не наблюдается. Это означает, что дипольный момент связей $C_{Ar}-H$ или $C_{Ar}-Hal$ не оказывает существенного влияния на энталпию сольватации галогенбензолов.

VI. ЭНТАЛЬПИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАК СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЭНТАЛЬПИИ СОЛЬВАТАЦИИ

Энталпию сольватации вещества можно представить в виде суммы энталпий неспецифической сольватации $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ (несп) и специфического взаимодействия $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп):

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} = \Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} (\text{несп}) + \Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S} (\text{сп}). \quad (22)$$

Таблица 3

Соотношение между энタルпией неспецифической сольватации и энタルпией специфического взаимодействия (кДж/моль) для ряда соединений (298 К) [66]

Растворенное соединение A_i в растворителе S	$-\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ (несп)	$-\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп)
Фенол в бензоле	44,3	4,6
Иод в хлорбензоле	37,7	4,6
Пиррол в диметилформамиде	37,2	13,4
Фенол в пиридине	44,1	30,4
Вода в тетрагидрофуране *	18,3	20,2
Вода в диметилсульфоксиде *	16,4	32,6

* Приведены данные, взятые из работы [67].

Энタルпия специфического взаимодействия растворенного вещества с растворителем представляет собой энタルпию реакции комплексообразования ($\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$) (типа образования водородной или донорно-акцепторной связей между молекулами растворенного вещества и растворителя), приходящуюся на 1 моль растворенного вещества.

В литературе существуют противоречивые точки зрения на соотношение вкладов энタルпий неспецифической сольватации и специфического взаимодействия в энタルпию сольватации. Прежде чем перейти к обсуждению вопроса о расчленении энタルпии сольватации на составляющие (уравнение (22)), продемонстрируем, что эти соотношения могут быть различными (табл. 3).

Разработка метода разбиения $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ на составляющие заключается в нахождении каких-то общих принципов определения энタルпии неспецифической сольватации. Тогда по разности между энタルпией сольватации и энタルпией неспецифической сольватации мы получим энталпию специфического взаимодействия, которую можно будет сопоставить с энталпией комплексообразования, определенной, например, спектральными методами. Соответствие между последними величинами может быть тестом на корректность способа расчленения энталпии сольватации. Вполне понятно, что самые общие принципы определения энталпии неспецифической сольватации можно создать лишь тогда, когда будут ясны основные количественные закономерности ее изменения в зависимости от структурных характеристик растворяемого соединения. По-видимому, в полной мере решить эту задачу на сегодняшний день невозможно, но, тем не менее, поиск путей решения проблемы расчленения $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ на составляющие путем создания общих принципов определения энталпии неспецифической сольватации является более прогрессивным, чем отыскание частных решений [44, 68, 69].

Самый простой способ оценки энталпии специфического взаимодействия заключается в определении разности энталпий растворения в некотором растворителе S и в инертном, с точки зрения возможности образования специфических связей с растворяемым соединением, растворителе I (обычно тетрахлорметан или алкан).

$$\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S} \text{ (сп)} = \Delta H_p^{A_i/S} - \Delta H_p^{A_i/I} = \Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} - \Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/I}. \quad (23)$$

Недостатки этого способа, как и его модифицированного варианта [70], обсуждены в работе [66]. Лишен принципиальных недостатков ме-

тод определения $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп), согласно которому энталпия специфического взаимодействия определяется по разности энталпий сольватации в растворителе S исследуемого соединения A_i и соединения M_i , близкого к A_i по размерам молекул, структуре, параметрам, которые отвечают за неспецифические взаимодействия, но неспособного вступать в специфические взаимодействия с растворителем S.

$$\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S} \text{ (сп)} = \Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} - \Delta H_{\text{сольв}}^{M_i/S}. \quad (24)$$

Поскольку энталпия сольватации соединения M_i моделирует энталпию неспецифической сольватации соединения A_i , то M_i называют модельным соединением.

Метод, в основу которого положено уравнение (24), был использован для определения энталпии образования водородной связи между молекулами пиридина, воды и метанола [71], диазинов, воды и метанола [72], октина-1 и ряда протоноакцепторных растворителей [73].

Для того, чтобы обойти трудность с определением $\Delta H_{\text{пар}}^{A_i}$, Арнетт и сотр. [44, 68, 69] предложили определять энталпию специфического взаимодействия по уравнению

$$\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S} \text{ (сп)} = [\Delta H_p^{A_i/S} - \Delta H_p^{A_i/CCl_4}] - [\Delta H_p^{M_i/S} - \Delta H_p^{M_i/CCl_4}]. \quad (25)$$

Этот метод, известный под названием «метода чистого основания», использован во многих работах [74—80].

Спенсер и сотр. [78] предложили уравнение, которое позволяет, исходя из энталпий переноса соединений из одного растворителя в другой, вычилять энталпию специфического взаимодействия.

В последнее время в работах [4, 66, 67, 81—85] разработаны еще два новых способа выделения вклада энталпии специфического взаимодействия. Один из них [4, 66, 67, 81] основан на изучении зависимости энталпии сольватации соединений в четыреххлористом углероде от молекулярной рефракции, что позволяет классифицировать растворяемые соединения по типу неспецифической сольватации: например, ароматические углеводороды и их галогенпроизводные; монофункциональные ароматические соединения, содержащие нитрильную, карбонильную, нитро-, амино- и гидроксигруппы. Такая классификация дает возможность находить энталпию неспецифической сольватации различных соединений по зависимости между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ и MR^{A_i} , установленной для соединений того же типа, но неспособных к специальному взаимодействию с растворителем.

На рис. 3 приведена зависимость между энталпиией сольватации некоторых из изученных в работах [4, 66, 67, 81] соединений и их молекулярной рефракцией в четыреххлористом углероде и в ацетонитриле. Энталпия сольватации соединений в четыреххлористом углероде носит неспецифический характер. В ацетонитриле картина несколько иная: наблюдается выпадение точек из общей зависимости для соединений, способных к специальному взаимодействию с растворителем. Величина отклонения этих точек, которая определяется в соответствии с графиком зависимости между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ и MR^{A_i} (рис. 3, a), практически равна величине энталпии комплексообразования между молекулами растворенного вещества¹ и растворителя, определенной в среде инертного растворителя.

¹ Исключение составляют данные по воде, поскольку молекула воды содержит два атома водорода, способных к комплексообразованию с растворителем [67].

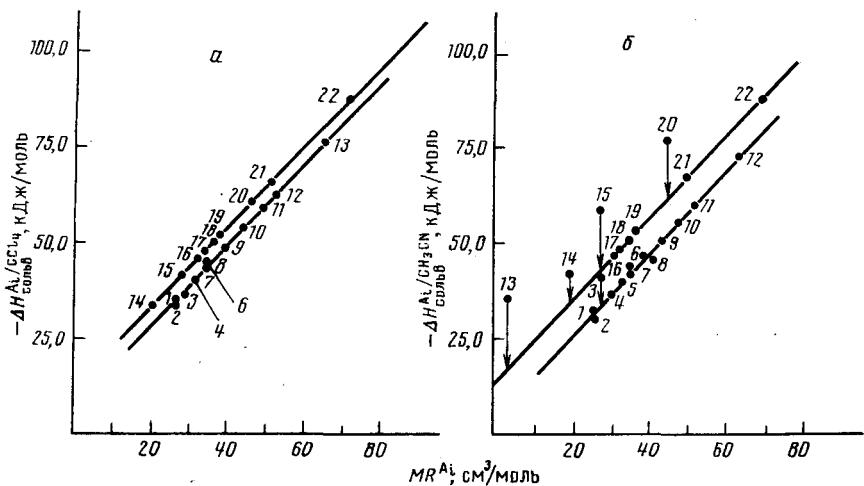


Рис. 3. Зависимость между энталпийей сольватации соединений в тетрахлорметане (а) и в ацетонитриле (б) и их мольной рефракцией. Номера точек соответствуют следующим соединениям: 1 — фторбензол, 2 — бензол, 3 — иод, 4 — хлорбензол, 5 — бромбензол, 6 — о-дихлорбензол, 7 — *n*-дихлорбензол, 8 — иодбензол, 9 — нафталин, 10 — 1-хлорнафталин, 11 — дифенил, 12 — антрацен, 13 — вода, 14 — пиррол, 15 — фенол, 16 — бензальдегид, 17 — нитробензол, 18 — *n*-хлорбензальдегид, 19 — *n*-хлорнитробензол, 20 — 1-нафтол, 21 — 1-нигронафталин, 22 — 9-антральдегид. Данные по энталпиям сольватации соединений взяты из работ [59, 66, 67]

Фукс [82—85] предложил использовать для определения энергии водородных связей метод «базовой линии», суть которого заключается в том, что разность энталпий сольватации соединений A_i и M_i в серии растворителей сопоставляют со значениями π^* -констант Тафта—Камлета. По точкам, соответствующим инертным растворителям (*n*-гептан, циклогексан, тетрахлорметан, α, α, α -трифтортолуол, 1,2-дихлорэтан), проводится «базовая линия», которая учитывает несоответствие между энталпиями сольватации растворяемого соединения A_i и модельного M_i , моделирующего неспецифическую сольватацию A_i , при переходе от одного растворителя к другому

$$\Delta H_{\text{solv}}^{A_i/S} - \Delta H_{\text{solv}}^{M_i/S} = m\pi^* + d, \quad (26)$$

где m и d — параметры корреляционного соотношения. Если имеет место комплексообразование между молекулами растворенного вещества и растворителя, то на графике зависимости между относительной энталпийей сольватации $\Delta H_{\text{solv}}^{A_i/S} - \Delta H_{\text{solv}}^{M_i/S}$ и π^* -константой наблюдаются для соответствующих растворителей отклонения точек, величины которых равны энталпиям специфического взаимодействия.

Следует отметить, что методы определения $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп), изложенные в работах [4, 66, 67, 81—85], отражают, по существу, два подхода к исследованию термохимии сольватации органических неэлектролитов. В одном из них (см. [4]) основной акцент сделан на изучении сольватации различающихся по структуре растворяемых соединений в каком-то одном растворителе. В другом [82—85] структура растворяемых соединений фиксируется, а варьируются свойства растворителя. В отличие от метода, основанного на изучении зависимости между $\Delta H_{\text{solv}}^{A_i/S}$ и MR^{A_i} , метод «базовой линии» передает изменение разности $\Delta H_{\text{solv}}^{A_i/S}$ — $\Delta H_{\text{solv}}^{M_i/S}$ в серии растворителей. В этом случае необходимо решить две

задачи: выписать надежную «базовую линию» и выбрать модельное соединение. Для того, чтобы выписать «базовую линию», необходимо иметь данные по нескольким инертным растворителям, которые имеют различные π^* -константы, а это не всегда возможно. Например, очень трудно определить энталпии растворения карбоновых кислот в циклогексане, тетрахлорметане или в бензоле. Причем необходимо быть уверенными в том, что использованные растворители действительно инертны. Так как таких растворителей обычно немного, даже слабое комплексообразование с растворенным соединением может сильно искажить результат расчета. Если для изучаемой системы подходят всего два инертных растворителя, например циклогексан и тетрахлорметан, то вероятность ошибки возрастает.

В работах [66, 86] дан обстоятельный анализ недостатков существующих методов определения энталпии специфического взаимодействия, позволивший сформулировать последовательность действий, реализация которых позволяет более оптимальным способом определять $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп). Суть этих действий сводится к следующему. На начальном этапе необходимо определить энталпию переноса молекулы соединения A_i из инертного растворителя в растворитель S (см. уравнение (22)). Это даст возможность грубо оценить $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп). При этом следует иметь в виду, что в качестве инертного растворителя необходимо брать тетрахлорметан, но не алкан.

Для случая, когда растворяемое соединение A_i содержит в своем составе алкильный радикал, энталпия сольватации которого существенно меняется от растворителя к растворителю, предложено использовать уравнение

$$\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S} \text{ (сп)} = [\Delta H_p^{A_i/S} - \Delta H_p^{A_i/Y}] - [\Delta H_p^{M_i/S} - \Delta H_p^{M_i/Y}] + MR^{Y_i} (\delta h_{\text{пол}}^S - \delta h_{\text{пол}}^Y). \quad (27)$$

Для определения $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп) протонодоноров, не содержащих алкильных заместителей, можно воспользоваться методом «чистого основания», заменив активный атом водорода на метильную группу. Причем, как показано в работе [74], в качестве инертного растворителя могут быть взяты тетрахлорметан, хлороформ или 1,2-дихлорэтан. Если ни один из инертных растворителей использовать нельзя, но имеется возможность определить энталпии сольватации протонодонора и модельного соединения, у которого активный атом водорода заменен на метильную группу, то энталпию специфического взаимодействия можно определить по уравнению

$$\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S} \text{ (сп)} = \Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S} - \Delta H_{\text{сольв}}^{M_i/S} + 4,65\kappa_S, \quad (28)$$

где κ_S' — угловой коэффициент зависимости между энталпиией сольватации алканов и их молекулярной рефракцией в растворителе S .

Если существует возможность определения энталпии сольватации соединений в нескольких инертных растворителях, то можно привлечь метод «базовой линии». В том случае, если число инертных растворителей невелико, необходимо подбирать такие модельные соединения, при использовании которых угловой коэффициент «базовой линии» близок к нулю. Этого можно достигнуть, если применять метод, основанный на изучении соотношения между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ и MR^{A_i} [4, 86].

В случае, когда определяется энталпия специфического взаимодействия протоноакцепторов, выбор инертных растворителей, необходимых для построения «базовой линии», весьма широк и требования к выбору

модельного соединения будут менее жесткими. Это обстоятельство имеет важное значение при определении $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп) в ассоциированных за счет водородных связей растворителях [86].

Следует отметить, что определение энталпии специфического взаимодействия в ассоциированных растворителях занимает особое место в термохимии сольватации органических соединений, так как в таком растворителе существуют равновесия между различными типами ассоциатов, и поэтому в процессе сольватации растворяемого соединения A_i возможно образование комплексов, состоящих из молекул A_i и молекул ассоциатов. Этот процесс комплексообразования может сопровождаться смещением ассоциативных равновесий в растворителе, что оказывает влияние на величину энталпии специфического взаимодействия растворенного вещества с растворителем и в соответствии с уравнением (22) на энталпию сольватации.

Разработан подход к оценке влияния смещения ассоциативных равновесий в растворителе на энталпию сольватации [87—89]. Сопоставление данных по энталпиям специфического взаимодействия таких соединений, как фенолы, спирты, кислоты, кетоны, ароматические и алифатические амины, пиридин с ассоциированными за счет водородных связей растворителями с данными по энталпиям образования комплексов между молекулами A_i и S , которые измерены в отсутствие ассоциации молекул растворителя $S \Delta H_{\text{вз}}^{A_i}$ показало, что соотношение между $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп) и $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ зависит от того, является ли растворимое соединение «кислотой» (протонодонором или электроноакцептором) или «основанием» (протоноакцептором или электронодонором). Могут иметь место две ситуации: 1) $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп) практически совпадает с $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ («кислоты» в алифатических спиртах и уксусной кислоте); 2) $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ (сп) значительно меньше по абсолютной величине, чем $\Delta H_{\text{вз}}^{A_i/S}$ и может быть равной нулю или положительной величиной («основания» в алифатических спиртах, уксусной кислоте, формамиде и воде; «кислоты» в воде и формамиде).

На основании полученных данных развиты представления, в соответствии с которыми возникновение эффекта реорганизации можно прогнозировать исходя из природы растворенного соединения — «кислота» или «основание» — и соотношения числа неподеленных электронных пар и активных атомов водорода в молекуле растворителя.

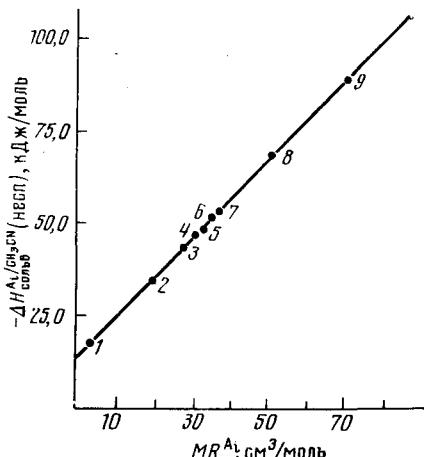
VII. ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ЭНТАЛЬПИЯ СОЛЬВАТАЦИИ. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ АРГУМЕНТЫ

Если за меру полярности растворяемого вещества взять приведенный дипольный момент молекулы (отношение квадрата дипольного момента молекулы к кубу ее радиуса), то одной из самых полярных молекул среди неэлектролитов окажется молекула воды.

На рис. 4 приведена зависимость между энталпией неспецифической сольватации ряда соединений (в том числе воды) и их молекулярной рефракцией в полярном растворителе — ацетонитриле. Аналогичные зависимости могут быть получены для всего набора растворителей, использованных в работе [67]. Энталпия неспецифической сольватации определена по разности между энталпией сольватации соединения и энталпией его комплексообразования с молекулой растворителя².

² В случае воды было взято удвоенное значение энталпии комплексообразования.

Рис. 4. Зависимость между энталпией неспецифической сольватации ряда соединений в ацетонитриле и их мольной рефракцией. Номера точек соответствуют следующим соединениям: 1 — вода, 2 — пиррол, 3 — фенол, 4 — бензальдегид, 5 — нитробензол, 6 — *n*-хлорбензальдегид, 7 — *n*-хлорнитробензол, 8 — 1-нитронафталин, 9 — 9-антральдегид



Поскольку приведенные дипольные моменты³ молекул, представленные на рис. 4, существенно различаются между собой, наличие зависимости между $\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{A}_i/\text{сольв}}$ (несп.) и MR^{A_i} указывает на то, что этот фактор не оказывает существенного влияния на энталпию неспецифической сольватации.

Если в методе «чистого основания» (уравнение (25)) в качестве соединения, моделирующего неспецифическую сольватацию фенола ($\mu = 1,6 \text{ Д}$), взять бензальдегид ($\mu = 2,6 \text{ Д}$) или нитробензол ($\mu = 4,0 \text{ Д}$), то, как было показано в работе [4], для всех изученных растворителей — протоноакцепторов, в том числе сильно полярных (диметилформамид, диметилсульфоксид), — наблюдается соответствие между энталпиями специфического взаимодействия и энталпиями комплексообразования, определенными в среде четыреххлористого углерода. Этот результат также означает, что дипольный момент молекулы растворяемого соединения не играет существенной роли.

Большой экспериментальный материал по термохимии сольватации органических неэлектролитов указывает на то, что дипольный момент молекулы растворяемого вещества не оказывает существенного влияния на энталпию сольватации (по крайней мере, для изученных соединений).

В работах [4, 59] высказаны соображения относительно возможной компенсации ориентационного взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя за счет реорганизации молекул растворителя. Однако если мы признаем, что энергия ориентационного взаимодействия компенсируется энергией реорганизации растворителя, то должен быть сделан следующий шаг — признание того факта, что в физико-химическом процессе, происходящем в растворе, когда сольватная оболочка равновесно «следит» за изменениями, которые происходят с растворенным веществом (например, химическая реакция), вклад ориентационного взаимодействия может быть не обнаружен, поскольку измеряемые в эксперименте величины отражают суммарные взаимодействия растворитель — растворитель и растворитель — растворенное вещество.

Такая точка зрения очень диссонирует с существующими представлениями о влиянии среды на различные физико-химические процессы. Дей-

³ За меру приведенного дипольного момента может быть принято отношение квадрата дипольного момента молекулы к величине электронной поляризуемости, которая пропорциональна кубу радиуса молекулы [90].

ствительно, существует множество хорошо установленных фактов, когда в более полярных растворителях увеличивается доля более полярной формы растворяемого соединения (например, таутомерные или конформационные равновесия). Полярные взаимодействия являются определяющими во влиянии среды на кинетику реакций [91] и спектральные переходы [92]. Общепринятая модель Онзагера—Бетчера является, по существу, единственной общей физической моделью «исследуемая молекула—среда», на основе которой проводится анализ большой совокупности разнообразных экспериментальных данных и по сей день.

Тем не менее в эксперименте достоверно устанавливается лишь тот факт, что при переходе от менее полярного растворителя к более полярному происходит изменение некоторых параметров физико-химического процесса (константы скорости реакции, энергии активации, энергии электронного перехода и т. д.). Однако лишь в некоторых случаях при изучении влияния среды на термодинамику процесса мы можем установить структуру молекул его конечных и исходных состояний и измерить их дипольный момент. В остальных же случаях, а таких подавляющее большинство, полярность частиц (переходное или возбужденное состояние, невыделяемый комплекс) неизвестна и об их полярности судят по влиянию растворителя на физико-химический процесс в целом. Поэтому говорить о влиянии дипольного момента на энергию сольватации на основании «таких» экспериментальных данных вряд ли возможно.

Обратимся вновь к термину «полярность среды». Мы не будем анализировать, какая из существующих шкал полярности растворителей лучше, однако заметим, что в любой из известных нам шкал полярности растворителей ацетонитрил, диметилформамид и нитрометан являются более полярными, чем циклогексан или четыреххлористый углерод. Известно также, что именно диметилформамид и диметилсульфоксид образуют наиболее прочные водородные связи с растворяемым веществом, а ацетонитрил и нитрометан являются одновременно и протонодонорами, и протоноакцепторами. Эти свойства отсутствуют у циклогексана и четыреххлористого углерода. Способность к дисперсионным взаимодействиям у циклогексана также наименьшая. Поэтому увеличение взаимодействия между растворителем и растворенным веществом будет происходить за счет роста «полярности» растворителя. Параллелизм в изменении свойств растворителя неоднократно отмечался в литературе [58, 93]. Отсюда вполне понятно, что наблюдаемые факты изменения некоторых параметров физико-химического процесса при переходе от менее полярного к более полярному растворителю необязательно связаны с изменением дипольного момента частиц, участвующих в этом процессе.

В работах [94, 95] изучена относительная свободная энергия сольватации криптатных ионных пар в серии растворителей. Несмотря на большой дипольный момент растворяемых молекул, величина относительной свободной энергии сольватации этих соединений сравнима с величиной свободной энергии переноса для полярных нейтральных молекул в изодиэлектрических растворителях. Тем не менее, в работах [94, 95] показано, что влияние среды на константы диссоциации криптатных ионных пар на сольвированные ионы в отсутствие специфических взаимодействий с растворителем обусловлено полярными силами. Возможно, что в этом случае полярное взаимодействие играет существенную роль лишь потому, что физико-химические процессы сопровождаются образованием ионов.

В работах [57, 96, 97] развиваются представления о том, что для анализа энергии сольватации необходимо учитывать наряду с вкладом дипольных взаимодействий, вклад квадрупольных взаимодействий. Это позволяет объяснить данные по энталпиям сольватации и растворения

цис- и *транс*-дихлорэтиленов [96], дицианоэтиленов [59], 1,3- и 1,4-диоксанов [97], *o*-, *m*- и *n*-динитробензолов [59]. Действительно, отсутствие влияния дипольного момента на энталпию сольватации этих соединений можно объяснить примерно равными вкладами дипольного и квадрупольного взаимодействий в энталпию сольватации. Квадрупольный момент больше у *транс*- и пара-изомеров, тогда как дипольный момент больше у *цис*-, мета- и орто-изомеров.

На важность учета мультипольных взаимодействий указано в работе [98]. Однако в работе [99] показано, что вклад квадрупольных и октупольных взаимодействий пренебрежимо мал по сравнению с вкладом дипольных взаимодействий, и их следует рассматривать как поправки.

Экспериментальное изучение влияния мультиполей более высокого порядка, чем диполь, на энергию сольватации в настоящее время затруднено, так как значения квадрупольных и октупольных моментов определяются с очень небольшой точностью [57]. Некоторые сомнения относительно существенного вклада квадрупольных взаимодействий в энергию сольватации вызывают полученные зависимости между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ и MR^{A_i} для ароматических углеводородов и их галогенпроизводных [5].

VIII. АДДИТИВНОСТЬ В ЭНТАЛЬПИЯХ ПЕРЕНОСА И СОЛЬВАТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вопрос об аддитивности энергии сольватации органических соединений представляется весьма важным, что обусловлено, во-первых, тем, что изучение сольватации сложных органических соединений можно в перспективе свести к изучению более простых объектов исследования. Во-вторых, возможные отклонения от аддитивности энергий сольватации могут быть обусловлены взаимным влиянием атомов и групп в молекуле растворяемого вещества. Изучение этого вопроса поможет улучшению понимания взаимосвязи между строением растворяемого соединения и его энергией сольватации.

Наиболее существенным аргументом в пользу аддитивности энталпии сольватации алкильной группы является равенство угловых коэффициентов зависимостей между $\Delta H_{\text{сольв}}^{A_i/S}$ и MR^{A_i} , найденных для алканов, кетонов и алифатических спиртов. Это равенство означает одинаковую сольватацию алкильного заместителя, находящегося при карбонильной, гидроксильной и алифатических группах [4].

Интересное наблюдение было сделано Фуксом с сотр. [15], которые показали, что энталпия сольватации бензола примерно аддитивна относительно энталпии сольватации трех двойных связей. К сожалению, никаких численных данных в статье не приведено. По-видимому, Фукс опирался на уравнение

$$\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{C}_6\text{H}_6/S} = 3\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{C}_6\text{H}_{10}/S} - 2\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{C}_6\text{H}_4/S}. \quad (29)$$

В табл. 4 приведены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (29) данные по энталпиям сольватации бензола в различных растворителях. Данные по энталпиям сольватации бензола, циклогексана, циклогексена взяты из работы [5].

Фукс с сотр. [100] определили энталпии растворения 95 ароматических соединений в метаноле и диметилформамиде и показали, что в подавляющем большинстве случаев соблюдается аддитивность в энталпиях переноса ароматических соединений относительно группового состава независимо от положения заместителей в ароматическом кольце. Эти факты были объяснены тем, что для сольватации важен не дипольный момент молекулы в целом, а дипольный момент отдельных групп.

Таблица 4

Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (29) данные по энタルпиям сольватации (кДж/моль) бензола в серии растворителей (298 К)

Растворитель	$-\Delta H_{\text{сольв}}^{\text{C}_6\text{H}_6/\text{S}}$	
	эксперимент	расчет
Диметилформамид	33,6	33,8
1,2-Дихлорэтан	32,7	33,3
Метанол	32,4	32,5
Бензол	33,9	34,0
Тетрахлорметан	32,7	33,0

В том случае, когда имеет место специфическое взаимодействие молекулы ароматического соединения с растворителем, аддитивность в энタルпиях переноса не наблюдается [100, 101].

* * *

За последние пятнадцать лет в области термохимии растворения и сольватации органических неэлектролитов получено большое количество экспериментальных данных, которые могут быть проанализированы в рамках простых эмпирических соотношений между энタルпией сольватации соединений и их поляризумостью. Эти соотношения позволили разработать подход к оценке энталпии неспецифической сольватации органических неэлектролитов в различных средах.

На основе данных по энталпиям растворения и сольватации разработаны методы термохимического определения энергии водородной и донорно-акцепторной связей.

Однако вопрос о применимости континуальных представлений должен рассматриваться в каждом отдельном случае, и упрощенные подходы не всегда корректны при интерпретации данных по термохимии сольватации.

Большой экспериментальный материал, найденные эмпирические закономерности в области термохимии сольватации, несомненно, требуют своей теоретической интерпретации. Работы в этом направлении уже начаты [9, 102—104].

ЛИТЕРАТУРА

1. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М. и др. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
2. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. Термодинамика равновесия жидкость — пар. Л.: Химия, 1989. 344 с.
3. Kamlet M. J., Doherty R. M., Abboud Jose-Luis M. et al. //Chem. Technol. 1986. V. 16. P. 556.
4. Соломонов Б. Н., Коновалов А. И. //Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 2529.
5. Соломонов Б. Н. Термохимия сольватации органических соединений. Дис. ... д-ра хим. наук. Казань, 1986. 435 с.
6. Никифоров М. Ю., Альпер Г. А., Дуров В. А. и др. Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 263 с.
7. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
8. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
9. Симкин Б. Я., Шейхет И. И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 256 с.
10. Izaat R. M., Reed E. H., Christian J. J. //Thermochim. acta. 1983. V. 64. P. 355.
11. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
12. Krichnan C. V., Friedman H. L. //J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 3598.

13. Abraham M. H. //J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 5477.
14. Fuchs R., Stephenson K. //Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 349.
15. Saluja P. P. S., Young T. M., Rodewald T. F. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2949.
16. Pierotti R. A. //Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 717.
17. Morel-Desrosiers N., Morel J. P. //Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 1.
18. Abraham M. H., Nasehzadeh A. //J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 77. P. 321.
19. Abraham M. H., Nasehzadeh A. //Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 2004.
20. Morel J. P., Morel D. N. //J. Solut. Chem. 1981. V. 10. P. 451.
21. Abraham M. H., Nasehzadeh A. //J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. P. 549.
22. Abraham M. H., Nasehzadeh A. //Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 549.
23. Crovetto R., Fernandez-Prini R., Japas M. L. //J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 4094.
24. Eyring H. //Ibid. 1936. V. 4. P. 283.
25. Uhlig H. H. //Ibid. 1937. V. 41. P. 1215.
26. Riess H., Frisch L., Lebowitz J. L. //J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 69.
27. Sinanoglu O. //Theor. chim. acta. 1974. V. 33. P. 279.
28. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Горбачук В. В., Коновалов А. И. //Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2154.
29. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Горбачук В. В., Коновалов А. И. //Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 1499.
30. Abraham M. H., Nasehzadeh A. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1980. P. 854.
31. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Горбачук В. В., Коновалов А. И. //Докл. АН СССР. 1979. Т. 24. С. 405.
32. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Новиков В. Б., Коновалов А. И. //Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 2681.
33. Абрамzon A. A. //Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 1190.
34. Абрамzon A. A., Славин A. A. //Там же. 1979. Т. 53. С. 363.
35. Krishnan C. V., Friedman H. L. //J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 1572.
36. Киселев О. Е., Мартынов Г. А., Соломонов Б. Н., Коновалов А. И. //Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. С. 624.
37. Stokes R. H., Burfitt C. //J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 623.
38. Fuchs R., Young T. M., Rodewald R. F. //J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1958.
39. Della Gatta G., Stradella L., Venturello P. //J. Solut. Chem. 1981. V. 10. P. 209.
40. Fuchs R., Peacock L. A., Das K. //Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 2301.
41. Duer W. C., Bertrand G. L. //J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 94.
42. Drago R. S., Nozari M. S., Vogel Y. C. //Ibid. 1972. V. 94. P. 90.
43. Spencer J. N., Sweigart J. R., Brown M. E. et al. //J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 2237.
44. Arnett E. M., Jorris L., Mitchell E. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2365.
45. Fuchs R., Young T. M., Rodewald R. F. //Ibid. 1974. V. 96. P. 4705.
46. Spencer J. N., Gleim J. E., Hackman M. L. et al. //J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 563.
47. Fuchs R., Peacock L. A., Stephenson W. R. //Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 1953.
48. Brown H. C., Melchiorre J. J. //J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 5269.
49. Nilsson S. O. //J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 877.
50. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. N. Y.: Wiley, 1968. 502 p.
51. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М.: Высш. шк., 1976. 304 с.
52. Buckingham A. D., Stiles P. J., Rithie J. L. //Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 577.
53. Charton M., Charton B. J. //J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 2284.
54. Edward J. T., Farrel B. G., Shahdi F. //Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 2887.
55. Григорьев А. А., Кондратьев Ю. В., Суворов А. В. //Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 1944.
56. Fuchs R., Chambers E. J., Stephenson W. R. //Can. J. Chem. 1987. V. 65. P. 2624.
57. Claessens M., Palombini L., Stien M. L., Reisse J. //Nouv. J. Chim. 1982. V. 6. P. 1689.
58. Kamlet M. J., Abboud J. L., Taft R. W., Abraham M. H. //J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. P. 1689.
59. Соломонов Б. Н., Коновалов А. И., Новиков В. Б. и др. //Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 1622.
60. Соломонов Б. Н., Новиков В. Б., Горбачук В. В., Коновалов А. И. //III Всесоюз. симпозиум «Теоретические и прикладные аспекты химии ароматических соединений»: Тез. докл. М., 1981. С. 12.
61. Соломонов Б. Н., Новиков В. Б., Горбачук В. В., Веденников А. Н., Коновалов А. И. //III Всесоюз. конф. «Электрические свойства молекул»: Тез. докл. Казань, 1982. С. 165.
62. Kirkwood J. //J. Chem. Phys. 1940. V. 62. P. 942.
63. Smith C. P., Lewis G. L. //J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 942.
64. Грибов Л. А., Попов Е. М. //Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. С. 761.
65. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1974. 411 с.
66. Соломонов Б. Н., Новиков В. Б., Коновалов А. И. и др. //Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 1889.

67. Соломонов Б. Н., Борисовер М. Д., Коновалова Л. К. и др.//Там же. 1986. Т. 56. С. 1345.

68. Arnett E. M., Murthy T. S. S., Schleyer P. v. R., Joris L.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5955.

69. Arnett E. M., Mitchell E. J., Murthy T. S. S.//Ibid. 1974, V. 96. P. 3875.

70. Левина О. В., Иогансен А. В., Куркчи Г. А., Баева В. П.//Журн. общ. химии. 1978. Т. 51. С. 153.

71. Arnett E. M., Chawla B., Bell L. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5729.

72. Spencer J. N., Holmboe E. S., Kirshenbaum M. R. et al.//Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 1183.

73. Hallman J. H., Stephenson W. K., Fuchs R.//Ibid. 1983. V. 61. P. 2044.

74. Spencer J. N., Gleim J. E., Blevins C. H. et al.//J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 1249.

75. Spencer J. N., Gleim J. E., Blevins C. H. et al.//Ibid. 1979. V. 83. P. 2615.

76. Spencer J. N., Berger S. K., Powell C. R. et al.//Ibid. 1981. V. 85. P. 1236.

77. Spencer J. N., Garret R. C., Mayer F. J. et al.//Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 1372.

78. Spencer J. N., Berger S. K., Powell C. K. et al.//J. Solut. Chem. 1981. V. 10. P. 501.

79. Овчинников В. В., Сафина Ю. Г., Фролова В. А. и др.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 292.

80. Овчинников В. В., Черезов С. В., Клочков В. В. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 144.

81. Соломонов Б. Н., Новиков В. Б., Горбачук В. В., Коновалов А. И.//Там же. 1982. Т. 256. С. 1441.

82. Stephenson W. R., Fuchs R.//Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 342.

83. Stephenson W. R., Fuchs R.//Ibid. 1985. V. 63. P. 2529.

84. Stephenson W. R., Fuchs R.//Ibid. 1985. V. 63. P. 2535.

85. Stephenson W. R., Fuchs R.//Ibid. 1985. V. 63. P. 2540.

86. Борисовер М. Д., Соломонов Б. Н., Бреус В. А. и др.//Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 249.

87. Соломонов Б. Н., Борисовер М. Д., Коновалов А. И.//Там же. 1986. Т. 56. С. 3.

88. Соломонов Б. Н., Борисовер М. Д., Коновалов А. И.//Там же. 1987. Т. 57. С. 423.

89. Соломонов Б. Н., Борисовер М. Д., Коновалов А. И.//Всесоюз. конф. «Кислотно-основные равновесия и сольватация в неводных средах»: Тез. докл. Харьков, 1987. С. 137.

90. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983. 350 с.

91. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.

92. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 264 с.

93. Шмид Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. С. 175.

94. Веденников А. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1966. 206 с.

95. Антипин И. С., Веденников А. Н., Коновалов А. И.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. С. 383.

96. Stien M. L., Claessens M., Lorez A., Reisse J.//Bull Soc. chim. belg. 1982. V. 91. P. 361.

97. Reisse J., Claessens M., Fabre O. et al.//Ibid. 1983. V. 92. P. 819.

98. Stien M. L., Reisse J.//Calorim. et anal. term. V. 15: Jornee JCAT, Bruxelles, 14—16 Mai, 1984 (Marseille) s. a. P. 214; Цит. по РЖХим. 1986. 17Б3223.

99. Cabral B. J. C., Rinaldi D., Rivail J. L.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. P. 157.

100. Fuchs R., Rodewald R. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5897.

101. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Горбачук В. В., Коновалов А. И.//Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 2329.

102. Шейхет И. И., Левчук В. Н., Симкин Б. Я.//Там же. 1989. Т. 59. С. 2326.

103. Городынский В. А., Сидорычев Е. В., Кондратьев Ю. В.//Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 1926.

104. Киселев О. Е. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань, 1987. 184 с.

Казанский государственный университет