

УДК 544.147:544.344.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОР- И БРОМБЕНЗОЛОВ© 2010 М. В. Преждо¹, Л. П. Логинова

Определена растворимость десяти хлор- и бромбензолов в 11 полярных (толуол, о-ксилол, м-ксилол, этилацетат, хлороформ, хлорбензол, диэтиловый эфир, бутанол, изобутанол, ацетон, нитробензол) и 7 неполярных растворителях (октан, гептан, циклогексан, гексан, тетрахлометан, бензол, 1,4-диоксан). На основе дискретно-континуальной модели проанализировано влияние природы растворителя на растворимость хлор- и бромбензолов. Данные о растворимости хлор- и бромбензолов в неполярных растворителях свидетельствуют о преобладающей роли универсальных взаимодействий молекул растворителя и растворённого вещества. В полярных растворителях зависимости логарифма растворимости галогенбензолов от величины параметра молекулярных взаимодействий отклоняются от линейности. Выявлены системы с выраженными специфическими взаимодействиями (растворы 1,2,4,5-тетрахлорбензола в о- и м-ксилола, растворы хлорбензолов в бутаноле и изобутаноле).

Ключевые слова: растворимость, хлор- и бромбензолы, межмолекулярные взаимодействия.

Введение

Растворимость является одной из важнейших характеристик химического вещества, необходимых не только для различных отраслей химии, но и для широкого круга смежных наук и отраслей промышленности, например, минералогии, фармакологии, биохимии, океанографии, химии окружающей среды, производства полимеров, лаков и красок, нефтяной промышленности и т.п. Основополагающими в теории растворимости неэлектролитов стали работы Гильдебранда [1,2], предложившего параметр растворимости δ для предсказания растворимости вещества в данном растворителе. Параметр растворимости Гильдебранда для вещества В равен:

$$\delta_B = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} E_{m,B}}{V_{m,B}} \right)^{1/2} \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{vap}} E_{m,B}$ – молярная энергия испарения при нулевом давлении, V_m – молярный объем вещества В [3].

Теория Гильдебранта сформулирована на представлениях о поведении в основном углеродородных растворителей и не обеспечивает должной предсказательности для других растворителей и их смесей. Для повышения предсказательной способности в параметр растворимости стали вводить слагаемые, описывающие отдельные типы взаимодействий растворенного вещества с растворителем. Для полярных растворителей предложен параметр растворимости, учитывающий вклады дисперсионных (δ_λ) и полярных (δ_τ) взаимодействий [4]:

$$\delta^2 = \delta_\lambda^2 + \delta_\tau^2, \quad (2)$$

Хансен [5] ввел в рассмотрение растворимости неэлектролитов представления о водородных связях и представил энергию когезии (E) как сумму энергий дисперсионных (E_d) и полярных (E_p) взаимодействий и энергии образования водородных связей (E_h):

$$E = E_d + E_p + E_h. \quad (3)$$

На этой основе предложен так называемый 3D-параметр растворимости Хансена, учитывающий вклады взаимодействий трех типов:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2, \quad (4)$$

где δ – параметр растворимости Хансена, δ_d – дисперсионный член, δ_p – полярный член и δ_h – член, связанный с образованием водородных связей.

По Гильдебранду, подобие (или различие) двух веществ характеризуется одним числом – разностью значений параметра растворимости. По Хансену, каждому веществу соответствует

¹ Международная компания "Cerheid", г. Ботелл, штат Вашингтон (США)

точка в трехмерном пространстве с координатами, равными расчетным значениям δ_d , δ_p , δ_h . Тогда подобие веществ характеризуется расстоянием между точками, то есть тремя разностями координат. Трехмерный параметр растворимости Хансена более чувствителен к природе сопоставляемых веществ и лучше согласуется с экспериментальными данными для широкого круга растворителей, включая спирты; он позволил объяснять и прогнозировать растворимость в смесях растворителей, где особенно проявляется непригодность параметра растворимости Гильдебранда (см. «Why you shouldn't use Hildebrand parameters» в [6]).

Среди большого количества моделей, созданных для описания и количественной характеристики взаимодействий растворимое вещество-растворитель, наиболее универсальными оказались линейные зависимости энергии сольватации (linear solvation energy relationships, LSER). Ниже приведено общепринятое уравнение LSER, предложенное Абрахамом [7]:

$$SP = const + eE + sS + aA + bB + vV, \quad (5)$$

где SP – зависимая переменная, характеризующая распределение вещества, например, логарифм константы распределения в двухфазной системе или фактора удерживания в хроматографии; E – избыток молярной рефракции; S – биполярность (поляризуемость); A – кислотность донора водородной связи; B – основность акцептора водородной связи; V – объем Мак Гована.

Сегодня LSER применяют для исследования процессов распределения газ-жидкость, жидкость-жидкость, для характеристики систем газовой, мицеллярной электрокинетической, нормально- и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии, для классификации стационарных фаз в жидкостной хроматографии, капиллярных колонок и других материалов [8]. Недавно LSER использовали для моделирования удерживания в мицеллярной жидкостной хроматографии, и полученные модели позволили интерпретировать изменение свойств стационарной и подвижной фазы при изменении в последней концентраций поверхностно-активного вещества и модификатора [9].

Для описания растворимости газов Коппель и Пальм [10] использовали уравнения LSER в виде:

$$\ln x = A_0 + A_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + A_3 \delta^2 + A_4 B + A_5 E_T, \quad (6)$$

где x – мольная доля газа в растворе; n – показатель преломления, ε – диэлектрическая проницаемость, δ – параметр растворимости Гильдебранда (энергия когезии растворителя), B – параметр нуклеофильности и E_T – параметр электрофильности E_T .

Анализ растворимости по уравн. (6) показал [10,11], что наибольший вклад в величину $\ln x$ дает слагаемое $A_3 \delta^2$, то есть энергия образования полости, которая связана с энергией когезии и плотностью растворителя. Чем более ассоциирован растворитель, тем больше энергии требуется на образование полости, и тем меньше растворимость газа в таком растворителе: например, неполярные газы растворимы в воде или спиртах хуже, чем в углеводородах или CCl_4 .

Количественные зависимости характеристик растворимости от свойств растворителя содержат только макроскопические характеристики последнего. В то же время, рассматривая энергию взаимодействия растворитель-растворенное вещество как сумму трех составляющих:

$$\Delta E = \Delta E_i + \Delta E_{ij} + \Delta E_{jj}, \quad (7)$$

где индекс i относится к растворенному веществу, а j – к растворителю [12], можно охарактеризовать каждую из составляющих на основе свойств молекул растворенного вещества и растворителя.

В данной работе зависимость растворимости хлор- и бромбензолов от свойств молекул растворенного вещества и растворителя описана с помощью дискретно-континуальной модели, которая ранее использовалась для описания факторов, влияющих на константы распределения фенолов между водой и органическими растворителями [13].

Теоретическая часть

В дискретно-континуальной модели рассматривается взаимодействие молекулы растворенного вещества с молекулами растворителя первой сольватной оболочки, находящихся в сплош-

ной среде растворителя. Энергия взаимодействия между молекулами растворённого вещества в разбавленных растворах очень мала

Энергия универсального взаимодействия двух молекул i и j в растворе состоит из энергии дисперсионного взаимодействия [14]:

$$E_{disp} = \frac{3I_i I_j}{2(4\pi\epsilon)^2 (I_i + I_j)} \frac{\alpha_i \alpha_j}{R^6} \quad (8)$$

диполь-дипольного взаимодействия:

$$E_{d-d} = \frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{(4\pi\epsilon)^2 kTR^6} \quad (9)$$

и взаимодействия диполь-индуцированный диполь:

$$E_{d-id} = \frac{1}{(4\pi\epsilon)^2 R^6} (\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2), \quad (10)$$

где I – потенциал ионизации, α – поляризуемость, μ – дипольный момент молекулы, ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора, R – расстояние между взаимодействующими молекулами. Тогда энергия взаимодействия молекулы растворённого вещества с молекулами растворителя выражается уравнением (11):

$$\Delta E = \frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \left(\frac{Z}{R^6} \right)_1 \left[\varphi_{disp} \frac{3}{2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \alpha_i \alpha_j + \phi_{d-d} \frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{kT} + \varphi_{d-id} (\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i) \right], \quad (11)$$

где Z – число молекул растворителя в первой координационной сфере молекулы растворённого вещества; φ_l – поправки на неаддитивность парных взаимодействий. Считая поправки на неаддитивность постоянными при исследовании одного и того же растворённого вещества в серии растворителей, получаем уравнение (12):

$$\Delta E = \frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \left(\frac{Z}{R^6} \right)_1 const \left[\frac{3}{2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \alpha_i \alpha_j + \frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{kT} + (\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i) \right] \quad (12)$$

Уравнение (12) для одного и того же растворённого вещества ($I_i = const, \mu_i = const, \alpha_i = const$) в серии неполярных растворителей ($\mu_j = 0$) переходит в уравнение (13):

$$\frac{\Delta E_n}{const} = \frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \left(\frac{Z}{R^6} \right)_1 \left[\frac{3}{2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \alpha_i \alpha_j + \mu_i^2 \alpha_j \right] \equiv \phi_\alpha, \quad (13)$$

а в серии полярных растворителей ($\mu_j \neq 0$) – в уравнение (14):

$$\frac{\Delta E_p}{const} = \frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \left(\frac{Z}{R^6} \right)_1 \left[\frac{3}{2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \alpha_i \alpha_j + \frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{kT} + (\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i) \right] \equiv \phi_\mu, \quad (14)$$

где ϕ_α и ϕ_μ – параметры растворимости в неполярном и полярном растворителе соответственно.

Таким образом, если растворение вещества определяется в основном универсальными взаимодействиями, можно ожидать, что величина логарифма растворимости ($\ln x$) будет линейной функцией параметра ϕ_α в серии неполярных растворителей:

$$\ln x \sim \phi_\alpha \quad (15)$$

и линейной функцией параметра ϕ_μ в серии для полярных растворителей.

$$\ln x \sim \phi_\mu \quad (16)$$

Для проверки этого утверждения экспериментально определены растворимости 10 хлор- и бромпроизводных бензолов в неполярных и полярных растворителях. Свойства изученных галогенпроизводных бензола представлены в табл. 1, а свойства использованных растворителей – в табл. 2.

Таблица 1. Молекулярные и макроскопические характеристики изученных галогенбензолов *

Галогенбензолы	Формула	$\alpha_2, \text{Å}^3$ [15]	$\mu_2, \text{Д}$ [16]	$I_2, \text{эВ}$ [17]	V_{2m} $\text{см}^3/\text{моль}$	$V_2 \cdot 10^{24}$ см^3	$R_2,$ Å
Хлорбензолы							
Хлорбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	12.41	1.60	9.07	30.93	101.59	2.895
1,3-дихлорбензол	<i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	14.33	1.48	9.12	35.88	114.07	3.009
1,2,3-трихлорбензол	1,2,3- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	16.24	2.31	9.00	40.54	120.65	3.484
1,2,3,4-тетрахлорбензол	1,2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	18.16	1.90	9.10	45.37	177.07	3.677
1,2,3,5-тетрахлорбензол	1,2,3,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$	18.16	0.00	8.90	45.37	222.04	3.757
Бромбензолы							
Бромбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	13.5	2.04	9.66 ± 0.01	33.75	105.32	2.930
1,2-Дибромбензол	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	16.6	0.99	8.95	41.46	119.15	3.053
1,3-Дибромбензол	<i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	16.6	1.96	9.0	41.46	120.68	3.066
1,4-Дибромбензол	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	16.6	2.04	8.97 ± 0.03	41.46	172.68	3.455
1,3,5-Трибромбензол	1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$	19.6	1.98	8.9	49.18	349.18	4.369

* α_2 – поляризуемость молекул растворённого вещества, Å^3 ; μ_2 – дипольный момент молекул растворённого вещества, Д; I_2 – первый потенциал ионизации молекул растворённого вещества, эВ; E_2 – сродство молекул к электрону, эВ; V_{2m} – молярный объём растворённого вещества, $\text{см}^3/\text{моль}$; V_2 – объём, приходящийся на одну молекулу растворённого вещества в жидкости, см^3 ; R_2 – радиус полости, приходящейся на одну молекулу растворённого вещества в растворе, Å

Таблица 2. Молекулярные и макроскопические характеристики использованных растворителей

Номер	Растворитель	ϵ_{20} [18]	MR $\text{см}^3/\text{моль}$ [19]	$\alpha_1, \text{Å}^3$ [15]	$\mu_1, \text{Д}$ [16]	$I_1, \text{эВ}$ [17]	V_{1m} $\text{см}^3/\text{моль}$	$V_1 \cdot 10^{24}$ см^3	$R_1, \text{Å}$
Неполярные									
1	октан	1.948	39.27	15.58	0	10.03	162.23	162.25	3.384
2	гептан	1.924	34.62	13.74	0	9.90	146.24	146.27	3.269
3	циклогексан	2.023	26.61	10.56	0	9.88	107.82	107.82	2.953
4	гексан	1.890	29.97	11.89	0	10.17	100.42	130.37	3.146
5	тетрахлорметан	2.238	26.12	10.36	0	11.47	103.36	103.39	2.912
6	бензол	2.284	26.48	10.51	0	9.25	88.74	88.70	2.767
7	1,4-диоксан	2.235	23.16	9.19	0	9.13	85.13	85.10	2.729
Полярные									
8	толуол	2.379	30.68	12.17	0.37	8.82	106.11	106.08	2.937
9	<i>o</i> -ксилол	2.568	34.04	13.50	0.35	8.56	120.44	120.44	3.064
10	<i>m</i> -ксилол	2.374	34.31	13.61	0.54	8.56	122.66	120.44	3.064
11	этилацетат	6.110	25.00	9.91	0.99	9.54	97.78	97.74	2.858
12	хлороформ	4.806	20.77	8.24	1.15	11.28	80.11	80.14	2.675
13	хлорбензол	5.710	31.14	12.35	1.61	9.08	101.56	101.59	2.895
14	диэтиловый эфир	4.806	23.68	9.39	1.22	9.55	58.68	103.82	2.916
15	бутанол	17.80	22.14	8.78	1.65	10.04	91.85	91.81	2.799
16	изобутанол	24.30	22.14	8.78	1.70	9.90	92.28	92.31	2.804
17	ацетон	20.74	15.96	6.33	2.85	9.69	73.55	73.50	2.599
18	нитробензол	34.82	30.91	12.26	4.01	9.85	102.23	102.22	2.901

* ϵ_{20} – диэлектрическая проницаемость; MR – молярная рефракция, $\text{см}^3/\text{моль}$; α_1 – поляризуемость молекул растворителя, Å^3 ; μ_1 – дипольный момент молекул растворителя, Д; I_1 – первый потенциал ионизации молекул растворителя, эВ; V_{1m} – молярный объём растворителя, $\text{см}^3/\text{моль}$; V_1 – объём, приходящийся на одну молекулу растворителя в жидкости, см^3 ; R_1 – радиус полости, приходящейся на одну молекулу растворителя в жидкости, Å .

Экспериментальная часть

Реактивы: В работе использованы 1,3-дихлорбензол, 1,2,3-трихлорбензол, 1,2,3,4-тетрахлорбензол, 1,2,4,5-тетрахлорбензол, бромбензол, 1,3-дибромбензол (Merck Schuchardt LTD), хлорбензол (P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne Sp. z o.o., Waszawa), 1,2-дибромбензол, 1,4-дибромбензол, 1,3,5-трибромбензол (Fluka AG, Bush SG, Switzerland) с массовой долей основного компонента не ниже 99.0 %. Растворители марки х.ч. или ч.д.а: ацетон, бутанол, изобутанол, толуол, бензол, циклогексан, CCl_4 , диоксан (P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne Sp. z o.o., Waszawa), хлороформ, *o*-ксилол, *m*-ксилол, гептан, октан, гексан (Lachem, Czech Republic), этилацетат (Piekary Slaskie, Poland), нитробензол (Reactiva Bucuresti, Rumania), диэтиловый эфир (Fluka AG, Bush SG, Switzerland).

Оборудование и методика эксперимента. Растворимость жидких галогенбензолов в системе жидкость-жидкость исследовали по двум методикам, контролируя момент образования насыщенного раствора визуально или с помощью газового хроматографа. В первом случае использовали специальную ячейку, и исследуемое вещество добавляли в растворитель по каплям до расслоения жидкости; его фиксировали визуально. Массу добавленного вещества определяли, взвесивая капельницу с веществом до и после опыта. Во втором случае использовали газовый хроматограф N502 (OLWRO, Wroclaw) при следующих условиях хроматографирования: колонка Porapak Q длиной 1.5 м и внутренним диаметром 0.4 см, газ-носитель – гелий, скорость газа-носителя 60 cm^3/min , температура дозатора 150 $^{\circ}C$, температура детектора 100 $^{\circ}C$, температура колонки от 100 до 200 $^{\circ}C$, в зависимости от температуры кипения растворителя и исследованного соединения. Капли жидкого галогенбензола добавляли к растворителю и полученный раствор хроматографировали, наблюдая пик растворенного вещества. Добавление продолжали до тех пор, пока интенсивность пика растворенного вещества переставала увеличиваться. Каждое определение повторяли 5-6 раз. Растворимость твёрдых галогенбензолов изучали с помощью динамического метода [20], который характеризуется существенно большей скоростью измерения по сравнению со статическим методом.

Результаты и обсуждение.

Результаты экспериментального определения растворимости галогенбензолов (значения мольной доли $x_{25^{\circ}C}$ растворенного вещества в насыщенном при 25 $^{\circ}C$ растворе) приведены в табл. 3-5. Там же приведены рассчитанные значения параметров уравнений (13-14). Зависимости логарифма растворимости от параметров φ_{α} и φ_{μ} приведены на рис. 1 и 2.

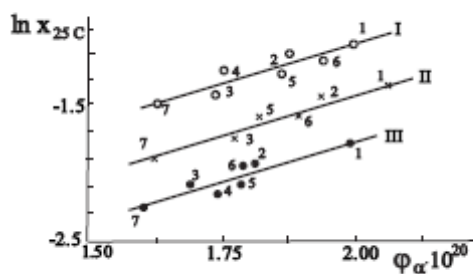


Рис. 1. Зависимость $\ln x$ хлорбензола (I), бромбензола (II) и 1,3-дихлорбензола (III) от величины параметра взаимодействия молекул в неполярных растворителях φ_{α} .

Цифры возле точек соответствуют номерам растворителей в табл.2.

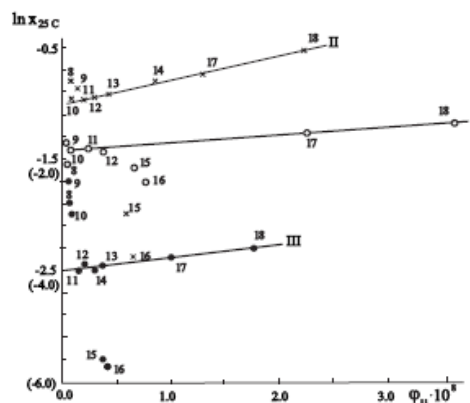


Рис. 2. Зависимость $\ln x$ хлорбензола (I), 1,2,3-трихлорбензола (II) и 1,2,4,5-тетрахлорбензола (III) от величины параметра взаимодействия молекул в полярных растворителях φ_{μ} .

В скобках значения ординаты для 1,2,4,5-тетрахлорбензола. Цифры возле точек соответствуют номерам растворителей в табл. 2.

Таблица 3. Растворимость $x_{25^\circ C}$ (молярная доля растворённого вещества в растворе) хлорбензолов в полярных и неполярных растворителях и параметры уравнений (13,14)

Номер растворителя	хлорбензол				1,3 – дихлорбензол				1,2,3 – трихлорбензол			
	Z	$\varphi_\alpha \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{25^\circ C}$	Z	$\varphi_\alpha \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{25^\circ C}$	Z	$\varphi_\alpha \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{25^\circ C}$
1	8.60	1.99	-	0.292	8.16	1.95	-	0.202	6.74	1.21	-	0.396
2	8.21	1.86	-	0.271	7.80	1.82	-	0.146	6.46	1.12	-	0.382
3	7.18	1.72	-	0.182	6.83	1.67	-	0.123	5.70	1.01	-	0.405
4	7.80	1.75	-	0.244	7.41	1.71	-	0.120	6.15	1.04	-	0.412
5	7.05	1.84	-	0.212	6.71	1.79	-	0.122	5.60	1.087	-	0.379
6	6.61	1.95	-	0.232	6.29	1.78	-	0.143	5.27	1.082	-	0.505
7	6.49	1.64	-	0.195	6.18	1.59	-	0.111	5.19	0.959	-	0.447
8	7.13	-	0.031	0.221	6.78	-	0.030	0.141	5.66	-	0.018	0.472
9	7.54	-	0.026	0.266	7.16	-	0.025	0.142	5.96	-	0.021	0.453
10	7.60	-	0.060	0.239	7.22	-	0.059	0.144	6.00	-	0.035	0.402
11	6.88	-	0.233	0.228	6.55	-	0.225	0.138	5.48	-	0.134	0.404
12	6.33	-	0.352	0.236	6.04	-	0.34	0.133	5.07	-	0.200	0.389
13	-	-	-	-	6.66	-	0.58	0.182	5.56	-	0.418	0.403
14	-	-	-	-	-	-	-	-	5.75	-	0.794	0.464
15	6.70	-	0.661	0.214	6.38	-	0.65	0.135	5.34	-	0.584	0.128
16	6.72	-	0.702	0.170	6.40	-	0.685	0.146	5.36	-	0.619	0.089
17	6.11	-	2.240	0.278	5.83	-	2.18	0.888	4.91	-	1.278	0.476
18	7.02	-	3.691	0.328	6.78	-	3.60	0.120	5.58	-	2.151	0.522

Таблица 4. Растворимость $x_{25^\circ C}$ (молярная доля растворённого вещества в растворе) бромбензолов в полярных и неполярных растворителях и параметры уравнений (13,14)

Номер растворителя	бромбензол				1,2 – дибромбензол				1,3 – дибромбензол			
	Z	$\varphi_\alpha \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{25^\circ C}$	Z	$\varphi_\alpha \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{25^\circ C}$	Z	$\varphi_\alpha \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{25^\circ C}$
1	7.33	2.060	-	-	7.27	2.803	-	-	7.25	2.688	-	-
2	8.07	1.924	-	0.239	7.61	2.601	-	0.321	7.60	2.492	-	0.336
3	7.06	1.769	-	0.182	6.70	2.380	-	0.265	6.67	2.282	-	0.332
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	6.87	1.882	-	0.233	6.07	2.302	-	0.210	6.05	2.202	-	0.198
6	6.50	1.890	-	0.200	6.18	2.585	-	0.170	6.15	2.474	-	0.198
7	6.27	1.618	-	0.150	6.41	2.579	-	0.136	6.38	2.474	-	0.150
8	6.01	-	0.032	0.200	6.66	-	0.033	0.257	6.63	-	0.032	0.301
9	7.41	-	0.063	0.187	7.02	-	0.065	0.258	6.99	-	0.064	0.275
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.272
11	6.77	-	0.239	0.124	6.43	-	0.245	0.0991	6.40	-	0.241	0.123
12	6.23	-	0.360	0.158	5.93	-	0.368	0.147	5.90	-	0.361	0.143
13	6.88	-	0.619	-	6.54	-	0.635	0.169	6.51	-	0.624	0.161
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	6.59	-	0.688	0.0896	6.27	-	0.705	0.0819	6.25	-	0.694	0.0779
16	6.61	-	0.728	0.0624	6.28	-	0.746	0.0655	6.25	-	0.733	0.0894
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.389
18	6.90	-	3.827	0.271	6.55	-	3.930	0.327	5.58	-	3.857	0.427

Для неполярных растворителей зависимости логарифма растворимости от величины параметра взаимодействия молекул φ_α близки к линейным (рис. 1), что соответствует предположению, сделанному на основе дискретно-континуальной модели (уравн. (15)).

В случае полярных растворителей (рис. 2) отклонения точек от прямых более заметны, особенно для 1,2,4,5-тетрахлорбензола (рис. 2, (III)). Это говорит об увеличении роли специфических взаимодействий молекул в растворах в полярных растворителях. Так, в случае хлорпроизводных бензола с увеличением числа атомов хлора в молекуле увеличивается сродство к электрону от - 0.75 эВ [21] или -0.8 эВ [22] для C_6H_5Cl (отрицательное значение означает, что при-

соединение электрона требует затраты соответствующей энергии,) до 0.6 эВ для C_6Cl_6 [17]. При этом возрастает способность к участию молекул в специфических взаимодействиях с образованием комплексов типа $\pi\pi^*$. Однако заметные отклонения от линейных зависимостей наблюдаются только в случае, если электронодонорный растворитель обладает достаточно низким потенциалом ионизации (*o*- и *m*-ксилолы, $I_I = 8.56$ эВ [17]), а галогенобензол достаточно высоким сродством к электрону (например, 1,2,4,5-тетрахлорбензол $E_2 = 0.45$ эВ [23]) (точки 9 и 10 зависимости III на рис. 2).

Таблица 5. Растворимость $x_{25^\circ C}$ (молярная доля растворённого вещества в растворе) бромбензолов в полярных и неполярных растворителях и параметры уравнений (13,14)

Номер растворителя	1,4 – дибромбензол				1,3,5 – трибромбензол			
	Z	$\varphi_\alpha \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{25^\circ C}$	Z	$\varphi_\alpha \cdot 10^{20}$	$\varphi_\mu \cdot 10^8$	$x_{25^\circ C}$
1	6.81	1.061	-	0.0944	7.12	0.926	-	0.0347
2	6.51	0.980	-	0.0907	6.92	0.857	-	0.0278
3	5.75	0.881	-	0.120	6.40	0.769	-	0.0399
4	-	-	-	-	-	-	-	-
5	5.51	0.943	-	0.141	6.23	0.824	-	0.0862
6	5.32	0.935	-	0.223	6.10	0.814	-	0.0602
7	5.23	0.829	-	0.186	6.04	0.722	-	0.0773
8	5.71	-	0.016	0.214	6.37	-	0.014	0.0916
9	6.01	-	0.013	0.262	6.58	-	0.012	0.0984
10	-	-	-	-	-	-	-	-
11	5.29	-	0.118	0.0710	6.24	-	0.107	0.0295
12	5.11	-	0.174	0.0905	7.66	-	0.158	0.0637
13	5.61	-	0.305	0.0804	6.09	-	0.277	0.1033
14	-	-	-	-	-	-	-	-
15	5.39	-	0.337	0.0432	6.90	-	0.305	0.0080
16	5.40	-	0.356	0.0354	6.91	-	0.323	0.0027
17	-	-	-	-	-	-	-	-
18	5.62	-	1.886	0.169	6.10	-	1.711	0.0550

Другим типом отклонений от предполагаемой линейной зависимости (16) является уменьшение растворимости по сравнению с тем, что следует из учёта только универсальных взаимодействий молекул в растворе. Такие отклонения наблюдаются в случае, когда растворителями являются бутанол и изобутанол – спирты, молекулы которых ассоциированы за счёт водородных связей. И хотя водородные связи в спиртах относятся к слабым (их энергия не превышает 4 ккал/моль [24]), пренебрежение ими приводит к завышенным прогнозам растворимости галогенбензолов (точки 15 и 16 на всех зависимостях рис. 2). Отклонения $|\Delta \ln x_{25^\circ C}|$ от линейных зависимостей, следующих из учёта только универсальных взаимодействий, достигают в полярных растворителях значений 0.1-0.25 для C_6H_5Cl , 0.9-1.3 для 1,2,3- $C_6H_3Cl_3$, 1.6-1.75 для 1,2,4,5- $C_6H_2Cl_4$.

Важнейшим фактором, который нужно учитывать при термодинамическом анализе процесса сольватации в растворах является энергия реорганизации растворителя [25,26], зависящая от размера молекул растворённого вещества. В качестве характеристики размера молекул мы выбрали объём, который приходится на одну молекулу растворённого вещества в жидкости: $V_2 = V_{2m}/N_A$, где V_{2m} – молярный объём растворённого вещества, N_A – число Авогадро. Зависимость логарифма растворимости $\ln x$ от объёма молекул бромбензолов V_2 приведена на рис. 3. С ростом числа атомов брома величина V_2 возрастает, что сопровождается падением растворимости, несмотря на то, что поляризуемость молекул бромбензолов увеличивается от $\alpha_2 = 13.5 \text{ \AA}^3$ для C_6H_5Br до $\alpha_2 = 19.6 \text{ \AA}^3$ для 1,3,5- $C_6H_3Br_3$. Аналогичное уменьшение растворимости с увеличением длины алкильного радикала наблюдалась для 1-хлоралканов в работе [27].

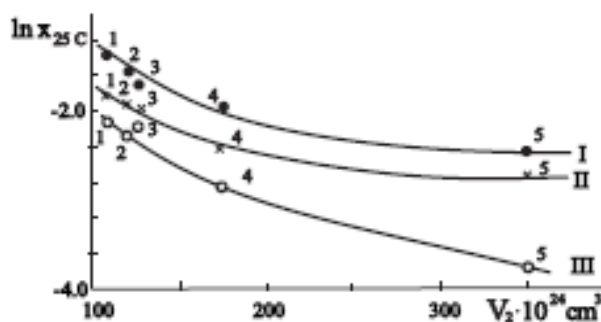


Рис. 3. Зависимость $\ln x$ от объёма V_2 , приходящегося на одну молекулу растворённого вещества в растворе, для бромбензола (1), 1,2-дибромбензола (2), 1,3-дибромбензола (3), 1,4-дибромбензола (4) и 1,3,5-трибромбензола (5) в тетрахлорметане (I), хлороформе (II) и этилацетате (III).

Эффект увеличения значений $V_2 \cdot 10^{24}$ (cm^3) в ряду $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, $1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$, $1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$, $1,2,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ ($101.59 < 114.07 < 120.65 < 177.07 < 222.04$) также во многих случаях преобладает над эффектом роста поляризуемости молекул α (Å^3) ($12.41 < 14.33 < 16.24 < 18.16$), что выражается в уменьшении растворимости вместо ожидаемого (при увеличении поляризуемости) увеличения (табл. 3).

Выводы

Предложено описание растворимости органических соединений в неводных растворителях на основе молекулярных характеристик изучаемых соединений (I , μ , α), а также параметров структуры растворов (Z , R), которые могут быть определены независимо. Из полученных соотношений следует, что логарифм растворимости неэлектролитов линейно зависит от величины параметров взаимодействий молекул (φ_α в неполярных растворителях и φ_μ в полярных растворителях), если растворение обусловлено только универсальными взаимодействиями молекул растворителя и растворённого вещества. Данные о растворимости хлор- и бромбензолов в неполярных растворителях свидетельствуют о преобладающей роли универсальных межмолекулярных взаимодействий. Отклонения от линейных зависимостей, наблюдаемые для логарифма растворимости галогенпроизводных бензола в полярных растворителях, позволяют выявить системы с выраженным специфическим взаимодействием (растворы 1,2,4,5-тетрахлорбензола в *o*- и *m*-ксилоле, растворы хлорбензолов в бутаноле и изобутаноле).

На растворимость галогенпроизводных бензола в органических растворителях влияет как вид атома заместителя (Cl или Br), так и их количество. Влияние последнего выражается в двух разнонаправленных эффектах: с одной стороны, с увеличением количества атомов Cl или Br увеличивается поляризуемость молекул соответствующих производных (увеличение дипольного момента незначительно), и растворимость должна увеличиваться, т.к. растёт энергия взаимодействия молекул растворителя и растворённого вещества. С другой стороны, увеличение размера молекул сопровождается увеличением энергии образования полости и должно приводить к уменьшению растворимости. Показаны случаи преобладания второго эффекта при растворении бромпроизводных бензола.

Благодарность.

Авторы благодарят студенток Института химии Университета им. Я. Кухановского (Кельце, Польша) Рамуальду Мацёнг и Иоанну Дерлатку за помощь Преждо М.В. в проведении эксперимента во время её научной стажировки в Институте химии в 2008 году.

Литература

1. Hildebrand J. H., Scott R. L. The Solubility of Nonelectrolytes. – New York: Reinold Publ. Corp., 1950. – 355 p.

2. Hildebrand J. H.; Prausnitz J. M.; Scott R. L. Regular and Related Solutions. – New York: Van Nostrand, 1970. – 377 p.
3. Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendations 2008) // Pure and Appl. Chem. – 2008. V. 80, № 2. – P. 233-276.
4. Kumar R.; Prausnitz J.M. // In: Solutions and Solubilities. Ed. Dack M.R. N.Y.: Wiley-Interscience, 1975, Part 1, Chap. 5. – P. 35 – 49.
5. Hansen C.M. // In: Solvent Theory and Practice, Advances in Chemistry. Series № 12. Ed. Tess R.W., Amer. Chem. Soc.: Washington, 1973. Chap. 4. – P.112 – 137.
6. Hansen C.M. Hansen Solubility Parameters // <http://www.hansen-solubility.com/>
7. Abraham M.H., Ibrahim A., Zissimos A.M. // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 6027-6038.
8. Vitha M., Carr P.W. // J. Chromatogr. A – 2006. – Vol. 1126 –P. 143-194.
9. Бойченко О.П., Сидоренко А.Ю., Марков В.В., Л. П. Логінова // Вісн. Харк. нац. ун-ту. – 2010. – № 895. Хімія. – Вип. 18(41). – С. 82-92.
10. Koppel J. A.; Palm V. A. // In: Advances in Linear Free Energy Relationships. Eds. Chapman N. B., Shater J. Wiley-Interscience: N. Y. – 1976. – P. 203-270.
11. Макитра Р.Т., Пириг Я.Н. // ЖОХ – 1986. – Т.56 – С. 2657 – 2663.
12. Reichardt Ch. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. – Wiley-VCH: Weinheim, 2003. – 297 p.
13. Преждо М.В., Логінова Л.П., Ягелло М., Зубкова В.В. // Вісн. Харк. нац. ун-ту. – 2010. – № 895. Хімія. – Вип. 18(41). – С. 82-92.
14. Silla E., Arnau A., Tunon I. // In: Handbook of Solvents. Ed. G. Wypych / ChemTec. Publ., William Andrew Publ.: Toronto-N.Y., 2001, p. 7-36
15. Верещагин А.Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. –Наука: Москва, 1982. – 326 с.
16. Mc Clellan A.L. Table of Experimental Dipole Moments. – Rahara Enterprises: NY, Vol. 2, 1974. – 478 p.; Vol. 3, 1989. – 505 p.
17. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Ред. В.Н. Кондратьев. – Наука: Москва. 1974. – 352 с.
18. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. – Изд-во стандартов: Москва. 1972. – 411 с.
19. Иоффе Б.В. Рефрактометрия в химии. – Химия: Ленинград. 1983. – 276 с.
20. The dissolubility of solid in liquids. Laboratory practice / Ed. U. Damanska. Warszawa Technical University, Department of Chemistry: Warszawa, 1990. – 45 p.
21. Burrow P.D., Modelli A., Jordan K.D. // Chem. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 132. – P.441-447.
22. Skalicky T., Chollet C., Pasquier N., Allon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 4. – P. 3583 – 3590.
23. Wiley J.R., Chen E.C.M, Chen E.S.D., Richardson P., Reed W.R., Wentworth W.E. // J. Electroanal. Chem. – 1991. – Vol. 307 – P. 169-182.
24. Desiraju G.R., Steiner T. The Weak Hydrogen Bond. – Oxford University Press: Oxford. 1999. – 306 p.
25. Matyushov D.V., Schmidt R. // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 105. – P. 4729 – 4741.
26. Matyushov D.V., Ladany B.M. // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 107. – P. 5815–5820.
27. Deen G.R., Pedersen J.S. // Langmuir – 2008. – Vol. 24. – P. 3111 – 3117.

Поступила в редакцию 15 августа 2010 г.

М. В. Преждо, Л. П. Логінова. Вплив природи розчинника на розчинність хлор- і бромбензолів.

Визначено розчинність десяти хлор- і бромбензолів в 11 полярних (толуол, о-ксилол, м-ксилол, етилацетат, хлороформ, хлорбензол, діетиловий ефір, бутанол, ізобутанол, ацетон, нітробензол) та 7 неполярних розчинниках (октан, гептан, циклогексан, гексан, тетрагидрометан, бензол, 1,4-діоксан). На основі дискретно-континуальної моделі проаналізовано вплив природи розчинника на розчинність хлор- і бромбензолів. Дані про розчинність хлор- і бромбензолів у неполярних розчинниках свідчать про переважну роль універсальних взаємодій молекул розчинника і розчиненої речовини. У полярних розчинниках залежності логарифма розчинності галогенбензолів від величини параметру молекулярних взаємодій відхиляються

від лінійності. Виявлено системи з вираженими специфічними взаємодіями (розчини 1,2,4,5-тетрахлорбензолу в *o*- і *m*-ксілолі, розчини хлорбензолів у бутанолі та ізобутанолі).

Ключові слова: розчинність, хлор- і бромбензоли, міжмолекулярні взаємодії.

M. V. Prezhdo, L. P. Loginova. Influence of solvent nature on solubility of chloro- and bromobenzenes.

The solubility of ten chloro- and bromobenzenes in 11 polar (toluene, *o*-xylene, *m*-xylene, ethyl acetate, chloroform, chlorobenzene, diethyl ether, butanol, iso-butanol, acetone, nitrobenzene) and 7 nonpolar solvents (octane, heptane, cyclohexane, hexane, carbon tetrachloride, benzene, 1,4-dioxane) was determined. The effect of solvent nature on the solubility of chloro- and bromobenzenes was analyzed in terms of discrete-continuum model. The solubility data of chloro- and bromobenzenes in nonpolar solvents indicate, that the role of universal intermolecular interactions is predominated. In polar solvents, the dependence of logarithm of the solubility of halogenated benzenes on the molecular interactions parameter deviate from linearity. A systems with pronounced specific interactions (solutions of 1,2,4,5-tetrachlorobenzene in the *o*- and *m*-xylene, solutions of chlorobenzenes in butanol and isobutanol) are revealed.

Key words: solubility, chloro- and bromobenzene, intermolecular interactions.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).