

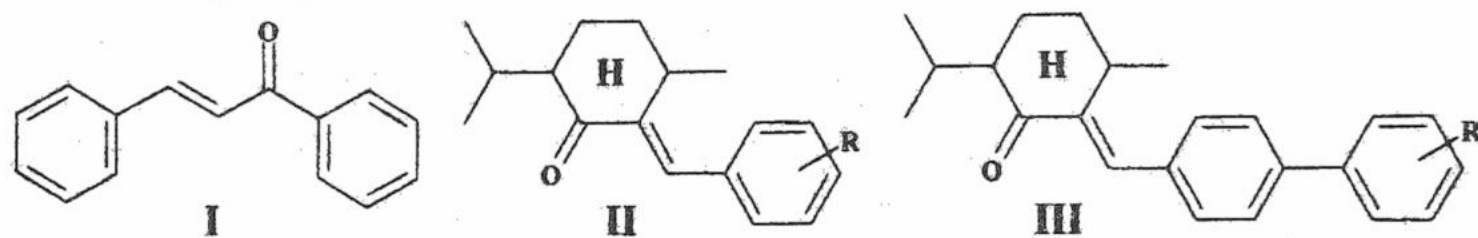
УДК 535.33+535.34

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ФОТОСТАЦИОНАРНОЙ СМЕСИ ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2000 А.О.Дорошенко, Л.В.Чепелева

Проведено квантово-химическое моделирование процесса фотохимической *транс-цис* (*E-Z*) изомеризации α,β -непредельных карбонильных соединений. Установлены вероятные причины значительного отклонения состава фотостационарной смеси от соотношения изомеров 1:1, характерного для этих соединений.

Производные арилиденментанона являются высокоэффективными хиральными компонентами жидкокристаллических систем [1,2]. Однако практическое использование соединений этого класса в ряде случаев затрудняет фотохимическая *транс-цис* (*E-Z*) изомеризация, которая является одной из главных причин фотохимической нестабильности большинства непредельных соединений с ароматическими и/или алифатическими заместителями у двойной связи [3-7].



В настоящее время для непредельных кетонов общепринятым считается механизм, включающий заселение их нижнего возбужденного триплетного состояния (с вероятностью до 95-99% [6]), в котором эти молекулы принимают скрученную конфигурацию с ортогональной пространственной ориентацией ординарных связей у этиленовой группировки (так называемый *твист-триплет*). *Твист-геометрии* рассматриваемых непредельных молекул соответствует максимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для *транс-цис* изомеризации в основном состоянии. Разность в энергии обсуждаемых точек экстремума на ППЭ основного и возбужденного триплетного состояний очень невелика, поэтому триплетная молекула в *твист-конфигурации* очень быстро возвращается в основное состояние, попадая в положение неустойчивого равновесия в максимуме его поверхности потенциальной энергии. В этот момент, собственно, и разрешается вопрос о направленности реакции фотоизомеризации: из точки максимума система может двигаться как в сторону исходных веществ, так и в сторону продуктов реакции. При отсутствии каких-либо мешающих причин оба обсуждаемых направления должны иметь одинаковую вероятность. Данное обстоятельство определяет обратимость реакции фотоизомеризации в этиленовом ряду, примерное равенство квантовых выходов прямой (*транс-цис* или *E-Z*) и обратной (*цис-транс* или *Z-E*) реакций и состав фотостационарной смеси, образующейся при длительном облучении раствора (в которой, если абстрагироваться от различия в коэффициентах экстинкции на длине волны облучения и возможного различия в эффективности заселения системы триплетных уровней *цис*- и *транс*-изомеров, концентрации последних должны быть одинаковыми).

Однако, согласно литературным данным, квантовые выходы *E-Z* и *Z-E* изомеризации многих α,β -ненасыщенных кетонов заметно отличаются от 0.5, а состав фотостационарной смеси — от "равновероятного" соотношения 1:1. Это характерно уже для производных халкона [6,8], и, в значительно большей степени, — для арилиденментанонов, что связывалось с влиянием алифатического мостика, приводящего к стерическим напряжениям в молекулах этих соединений [9,10].

Выяснению возможных причин подобного явления посвящена данная публикация, в которой процесс фотохимической изомеризации халкона (I), бензилиден-ментанона (II) и фенил-бензилиден-ментанона (III) был промоделирован с применением квантовохимических расчетов с оптимизацией молекулярной геометрии в основном и триплетном возбужденном состояниях с использованием полуэмпирического метода AM1 [11], программа MORAC v.6.0.

Первой гипотезой, которую предстояло проверить, было возможное несоответствие друг другу геометрии молекул в минимуме ППЭ возбужденного триплетного состояния и максимуме ППЭ основного состояния, через которые молекула проходит в процессе фотоизомеризации. Причиной подобного явления могли бы выступать стерические факторы, особенно важные для пространственно-затрудненных молекул II и III. В этом случае один из изомеров образовывался бы с большей вероятностью, и таким образом была бы логично объяснена "асимметрия" состава фотостационарной смеси, достигающая у некоторых производных арилиденментазона значений 9:1 [9,10].

На рис. 1 приведены полученные нами зависимости потенциальной энергии молекулы II от угла поворота вокруг ее двойной связи в возбужденном триплетном и основном состояниях, который выступает в качестве главной координаты реакции фотоизомеризации (для остальных соединений получены качественно подобные результаты). Оказалось, что несмотря на существенные стерические затруднения в молекуле II, максимум и минимум ППЭ возбужденного триплетного и основного состояний соответствуют одному и тому же значению угла вращения вокруг связи $C=C$, $\sim 90^\circ$. По-видимому, в ортогональной *твист*-конфигурации стерические препятствия сведены к минимуму, либо же вклад стерических факторов в полную энергию системы относительно невелик по сравнению с эффектом разрыва цепи сопряжения при развороте вокруг двойной связи на угол в 90° . Таким образом, может быть сделано заключение, что не стерические факторы определяют различную вероятность прямого и обратного направлений реакции фотоизомеризации непредельных карбонильных соединений.

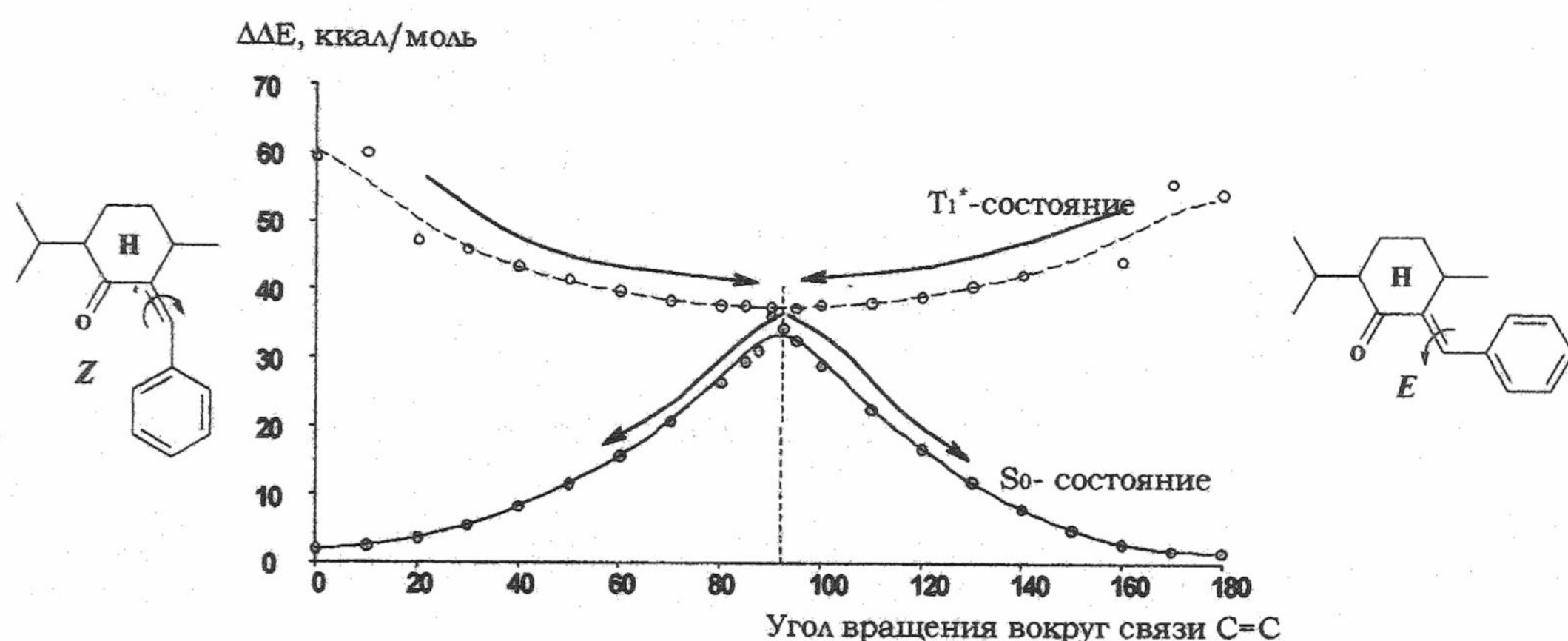


Рис.1. Изменение потенциальной энергии молекулы в процессе протекания реакции фотоизомеризации соединения II в возбужденном триплетном и основном состояниях при ее движении вдоль главной координаты этой реакции – угла вращения вокруг связи $C=C$ (1 кал = 4.184 Дж).

Возможный ответ на поставленный в данном исследовании вопрос появился при рассмотрении изменения полярности молекул исследуемого класса соединений в процессе их изомеризации. В отличие от этиленовых производных алифатического и ароматического рядов, характеризующихся незначительным дипольным моментом, полярная карбонильная группа α,β -ненасыщенных кетонов оказывает значительное поляризующее влияние на группировку $C=C<H$, расположенную в непосредственной близости от нее. Поскольку результирующий дипольный момент подобных соединений в значительной степени определяется взаимной пространственной ориентацией векторов дипольных моментов группировок $C=O$ и $C=C<H$, которая изменяется в процессе движения системы вдоль координаты реакции фотоизомеризации, можно предположить также существование взаимосвязи между полярностью изомеризирующейся молекулы и характером протекания обсуждаемой фотореакции. На рис. 2 представлены диаграммы изменения дипольного момента соединения II при внутримолекулярном вращении вокруг связи $C=C$, подтверждающие сделанное предположение.

Из данных рис. 2 видно, что из относительно малополярного ортогонального *твист*-триплетного состояния молекула попадает в существенно более полярное неравновесное основное состояние. Причем, если при переходе из максимума на ППЭ основного состояния в продукт реакции фотоизомеризации, *цис*- или *Z*-конфигурацию, полярность молекулы должна снизиться почти в два раза, то возвращение в исходную *транс*- или *E*-конфигурацию должно сопровождаться почти двухкратным увеличением дипольного момента. Поскольку фотохимическая изомеризация обычно проводится не в газовой фазе, а в подходящих органических растворителях, отмеченное выше изменение дипольного момента будет сопровождаться энергетическими затратами на пересольватацию промежуточных состояний фотоактивной молекулы, которые в начальный момент времени после акта ее возвращения из возбужденного триплетного в основное состояние будут определять выигрыш в энергии, получаемый в процессе движения системы вдоль координат реакции. По-видимому, именно это обстоятельство и является главной причиной, определяющей существенные различия в квантовых выходах прямого и обратного направлений реакции фотоизомеризации непредельных карбонильных соединений и отмечавшейся в [6] зависимости соотношения квантовых выходов и состава фотостационарной смеси от природы растворителя.

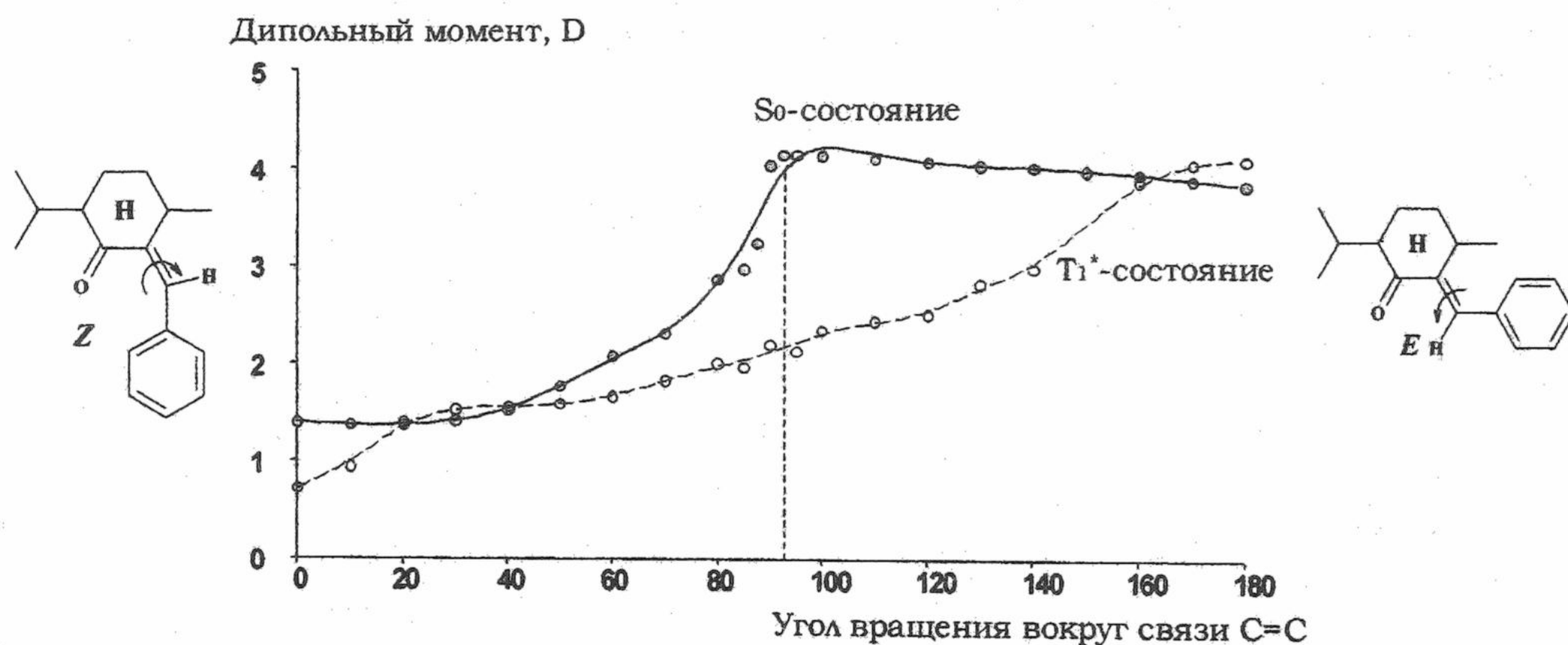


Рис.2. Изменение дипольного момента молекулы в процессе протекания реакции фотоизомеризации соединения II в возбужденном триплетном и основном состояниях ($1D = 3.3356 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$).

Данная работа была частично поддержана международным проектом INTAS 97-1730.

Литература

1. Немченко И.Б., Толмачев А.В., Кутуля Л.А., Тищенко В.Г. Журнал физической химии. 1986. Т.60. №3. С.635-639.
2. Кутуля Л.А., Немченко И.Б., Хандримайлова Т.В. Кристаллография. 1990. Т.35. №5. С.1234-1241.
3. Saltiel J. J. Amer. Chem. Soc. 1967. V.89. №4. P.1036-1037.
4. Waldeck D.H. Chem.Rev. 1991. V.91. №3. P.415-436.
5. Arai T., Tokumaru K. Chem. Rev. 1993. V.93. №1. P.23-39.
6. Митина В.Г., Кутуля Л.А., Сухоруков А.А. Проблемы физической органической химии. Под ред. Лаврушина В.Ф. Харьков: Изд-во при Харьк. ун-те, 1989. С.52-79.
7. Ben-Nun M., Martinez T. J. Chem. Phys. 2000. V.259 P.237-248.
8. Митина В.Г., Задорожный Б.А., Лаврушин В.Ф. Журнал общей химии. 1975. Т.45. №12. С.2713-2720.
9. Yarmolenko S.N., Kutulya L.A., Vaschenko V.V., Chepeleva L.V. Liquid Crystals. 1994. V.16. №5. P.877-882.
10. Ярмоленко С.Н., Чепелева Л.В., Кутуля Л.А., Ващенко В.В., Друшляк Т.Г., Пономарев О.А. Журнал общей химии. 1995. Т.65. №1. С.145-154.

11. Dewar M.J.S., Zoebich E.G., Healy E.F. J. Amer. Chem. Soc. 1985. V.107. P.3902-3908.

Поступила в редакцию 27 октября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). A.O.Doroshenko, L.V.Chepeleva. Peculiarities of formation of the composition of photostationary mixture at photochemical isomerization of non-saturated carbonyl compounds.

The quantum chemical modeling of photochemical *trans-cis* (E-Z) isomerization of α,β -non-saturated carbonylic compounds were made. The probable reasons for considerable deviations of the composition of photostationary mixture from the 1:1 ratio, typical for these compounds, were elucidated.

УДК 547.787.2+535.33/.34+541.151.11

СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4,5-ТРИФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

© 2000 А.О.Дорошенко

Полуэмпирическим методом AM1 проведено моделирование уплощения молекулы 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазола (I) в возбужденном состоянии. Показано, что формированию планарной конформации возбужденной молекулы I способствует увеличение sp^3 -характера гибридизации атома азота в положении 4 гетероцикла. При совместном использовании теоретических и экспериментальных данных произведена косвенная оценка скорости уплощения молекулы I в S_1 -состоянии.

Производные 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазола (I) относятся к классу стерически затрудненных ароматических производных, представляющих интерес с точки зрения их аномальных спектральных характеристик [1]. Производные триарил-триазола являются наиболее коротковолновыми люминофорами из класса арилзамещенных пятичленных азотсодержащих гетероциклов (например, оксазола или 1,3,4-оксадиазола [2]), и характеризуются большими стоксовыми сдвигами (до 10000 см^{-1}), а также достаточно высокой квантовой эффективностью ([1], табл.1). Полосы поглощения производных триарил-триазола расположены в более коротковолновой области по сравнению с таковыми для аналогичных производных оксадиазола ($\Delta\lambda \sim 10\text{-}20\text{ нм}$), выступающих не только как модельные соединения, но и зачастую – в качестве полупродуктов в синтезе соответствующих триазолов [3,4].

Таблица 1. Спектральные данные и фотофизические характеристики некоторых 4-фенил-/4-бутил-замещенных 3,5-дифенил- производных 1,2,4-триазола (данные работы [1]).

Соединение	R ₃	R ₅	R ₄	ν_a	ϵ_a	ν_f	$\Delta\nu_{ST}$	ϕ_f	τ_f	k_f	k_d
I	H	H	Ph	37700	19500	28600	10400	0.40	1.07	$3.7 \cdot 10^8$	$5.6 \cdot 10^8$
II	Ph	H	Ph	34800	33700	27600	8800	0.68	0.87	$7.8 \cdot 10^8$	$3.7 \cdot 10^8$
III	Ph	Ph	Ph	33500	47600	26400	10000	0.68	0.87	$7.8 \cdot 10^8$	$3.7 \cdot 10^8$
IV	Ph	H	n-Bu	36000	31500	27600	10100	0.65	1.04	$6.3 \cdot 10^8$	$3.4 \cdot 10^8$
V	Ph	Ph	n-Bu	34800	45600	26400	10400	0.71	0.96	$7.4 \cdot 10^8$	$3.0 \cdot 10^8$

ν_a , ν_f и $\Delta\nu_{ST}$ – положения максимумов полос поглощения и испускания, Стоксов сдвиг флуоресценции (см^{-1}); ϵ_a – интенсивность полосы поглощения ($\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$); ϕ_f – квантовый выход; τ_f – время жизни флуоресценции (нс); k_f и k_d – константы скорости первичных излучательных и безызлучательных фотофизических процессов (с^{-1}).

В молекуле I стерические препятствия создаются главным образом за счет отталкивания атомов водорода в орто-положениях бензольных колец, присоединенных по положениям 3, 4 и 5 триазольного цикла. По данным рентгеноструктурного анализа [5], бензольные кольца в положениях 3 и 5, входящие в состав основного хромофорного фрагмента I [1,4], оказываются выведенными из плоскости триазольного цикла на углы $33\text{-}35^\circ$ ($37\text{-}39^\circ$, AM1-расчет), в то время как разворот бензольного кольца в положении 4 оказывается существенно большим, около 70° . В результате молекула трифенилтриазола приобретает пропеллерообразную форму (рис.1). В целом, квантовохимические расчеты, по нашим данным, достаточно достоверно воспроизводят геометрию производных I, за исключением

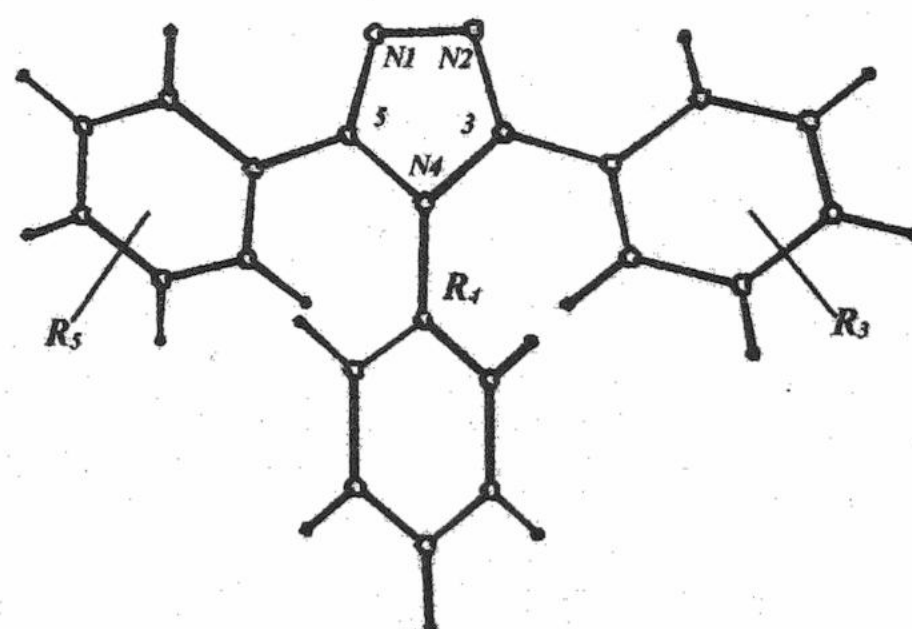


Рис.1. Строение молекулы 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазола (I) в кристаллическом состоянии [5].

угла между бензольным кольцом в положении 4 и гетероциклом, величина которого оказывается несколько завышенной (до 90°). Впрочем, уменьшенное значение этого угла в кристаллическом состоянии может быть связано с эффектами упаковки молекул трифенилтриазола при формировании кристаллической решетки.

Поскольку арильные производные триазола характеризуются существенной непланарностью, для них можно было бы ожидать аномальных фотофизических характеристик, подобных описанным ранее [7-9] для стерически затрудненных арильных производных оксазола и оксадиазола, которые в значительной степени определяются уплощением их молекул в нижнем возбужденном синглетном состоянии. Было логичным предположить, что причиной наблюдаемых для производных I высоких значений Стоксова сдвига флуоресценции, как и в случае орто-аналогов РОРОР [7-9], может выступать уплощение молекул исследуемых соединений в возбужденном состоянии. Прделанные нами квантовохимические расчеты свидетельствуют в пользу данного предположения.

На рис.2 в нескольких проекциях представлена геометрия молекулы I, оптимизированная в основном и возбужденном состояниях. Видно, что боковые бензольные кольца разворачиваются относительно гетероцикла настолько, что 3,5-дифенил-триазольный фрагмент заметно уплощается, так как атом азота в положении 4 триазольного цикла в значительной степени приобретает пирамидальную конфигурацию, отвечающую более высокому вкладу sp^3 -гибридного состояния. Ординарная связь, соединяющая бензольное кольцо в положении 4 и гетероцикл, выходит из плоскости последнего, уменьшая тем самым стерические затруднения и облегчая уплощение.

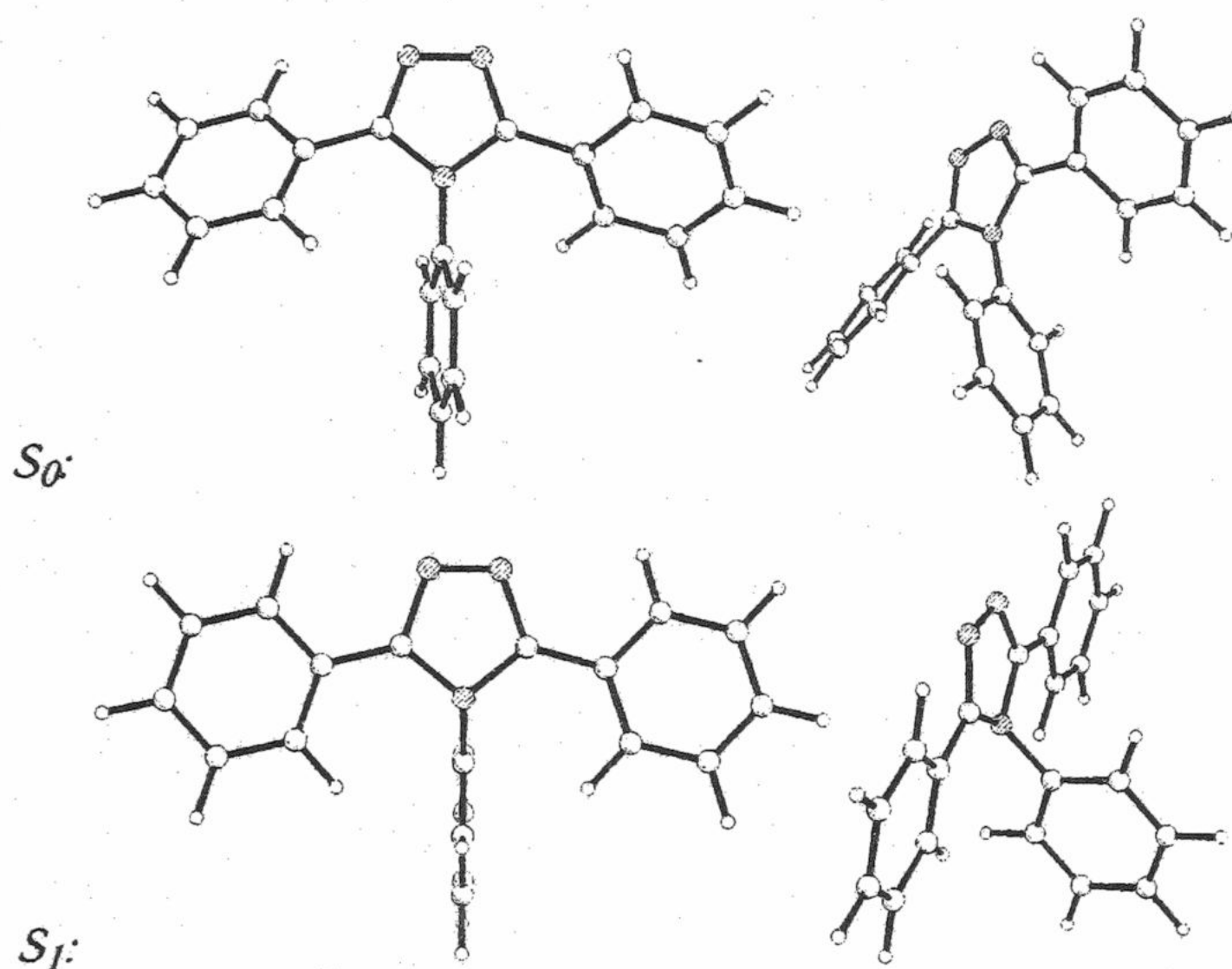


Рис. 2. Строение молекулы 3,4,5-трифенил-1,2,4-триазола в основном и возбужденном состояниях по данным AM1-расчета.

Квантовые выходы производных триарил-триазола достаточно высоки, что, в соответствии с заключением о влиянии процесса структурной релаксации в возбужденном состоянии на спектральные свойства непланарных ароматических молекул [10], свидетельствует о высокой скорости рассматриваемого фотопрцесса. К сожалению, из-за коротковолнового положения полосы испускания изучаемых триазолов, они не попадают в диапазон, доступный для исследования на имеющемся в нашем распоряжении импульсном флуорометре [7] (возможно было лишь измерить средние времена жизни флуоресценции на длинноволновом крыле полосы испускания, представленные в табл.1). Поэтому оценка скорости релаксационных процессов в молекуле трифенилтриазола была получена косвенным методом, обратным изложенному нами ранее в работе [10].

При теоретическом расчете констант первичных фотофизических процессов в возбужденной молекуле I, основанном на оценках эффективности спин-орбитального взаимодействия в рамках схемы CNDO/S [11], были получены следующие значения для исходной

непланарной Франк-Кондоновской формы: $k_f^0 = 2.67 \cdot 10^8$, $k_d^0 = 8.01 \cdot 10^9$ с⁻¹; для уплощенной релаксированной формы: $k_f^1 = 6.72 \cdot 10^8$, $k_d^1 = 5.22 \cdot 10^8$ с⁻¹. Тогда квантовый выход флуоресценции Франк-Кондоновской формы, $\phi_0 = k_f^0 / (k_f^0 + k_d^0)$, при отсутствии релаксационных процессов составил бы 0.032, в то время как аналогичная характеристика гипотетической уплощенной молекулы, если бы таковая могла быть каким-то образом "зафиксирована" в основном состоянии, $\phi_1 = k_f^1 / (k_f^1 + k_d^1)$, была бы равной 0.56.

Выражение для суммарного квантового выхода флуоресценции, выведенное на основе дискретной модели структурной релаксации в возбужденном состоянии и предполагающее наличие испускания как исходной непланарной, так и конечной уплощенной релаксированной форм, имеет следующий вид [10]:

$$\phi_{\Sigma} = \frac{k_f^0}{k_f^0 + k_{ISC}^0 + k_{REL}} + \frac{k_{REL}}{k_f^0 + k_{ISC}^0 + k_{REL}} \cdot \frac{k_f^1}{k_f^1 + k_{ISC}^1} \quad (1)$$

Тогда для того, чтобы по формуле (1) воспроизвести экспериментальное значение 0.40, константа скорости структурной релаксации должна составлять $k_{REL} = 2 \cdot 10^{10}$ с⁻¹. Проведенная оценка является достаточно грубой, так как она построена на основе комбинации экспериментальных данных с теоретическими, достоверность которых может вызывать сомнения. Однако по порядку величины она, по нашему мнению, не будет значительно отличаться от истинного значения. Таким образом, скорость уплощения производных триазола может на 1.5-2 порядка величины превышать аналогичную характеристику для непланарных производных оксазола и оксадиазола (орто-аналогов РОРОР) [7-9], оцененную экспериментально в серии наших более ранних работ. Это обстоятельство, по-видимому, отражает разность в объеме (а также и в моменте инерции) фрагментов, которые разворачиваются вокруг межциклических ординарных связей в процессе уплощения молекул этих двух классов в возбужденном состоянии.

Литература

1. Котелевский С.И., Педаш Ю.Ф., Вerezубова А.А., Птягина Л.М., Дорошенко А.О. Вестник Харьк. университета. 1999. №454. Химия. Вып. 4(27). С.130-145.
2. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
3. Левин Я.А., Скоробогатова М.С. Превращение 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола в 3,5-дифенил-4-арил-1,2,4-триазолы. ХГС. 1967. №2. С.339-341.
4. Скоробогатова М.С., Золотарева Н.П., Левин Я.А. Превращения 2,5-диалкил-1,3,4-оксадиазолов в 4-замещенные 3,5-диалкил-1,2,4-триазолы. Химия гетероц. соединений. 1968. №2. С.372-374.
5. Ponomaryov O.A., Borovkov A.V., Doroshenko A.O., Baumer V.N., Mitina V.G., Surov Yu.N., Pivnenko N.S. Molecular Engineering. 1994. V.3. P.343-352.
6. Ponomaryov O.A., Mitina V.G., Kotelevsky S.I. Molecular Engineering. 1993. V.2. P.349-361.
7. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 1996. V.94. P.15-26.
8. Кириченко А.В., Дорошенко А.О., Шершуков В.М. Хим. физика. 1998. Т.17, № 9. С.41-48.
9. Doroshenko A.O., Kyrychenko A.V., Waluk J. J. Fluorescence. 2000. V.10, № 1. P.41-48.
10. Дорошенко А.О. Журн. физ. химии. 2000. Т.74, № 5. С.877-881.
11. Pedash Yu.F., Umansky V.E., Ponomarev O.A. Func. Mater. 1997. V.4, № 1. P.138-44.

Поступила в редакцию 27 октября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). A.O.Doroshenko. Excited state structural relaxation in the series of 3,4,5-triphenyl-1,2,4-triazole derivatives.

Excited state flattening of 3,4,5-triphenyl-1,2,4-triazole molecule was studied theoretically by semiempirical AM1 method. It was revealed, that pyramidalization of nitrogen atom, which results in moving of phenyl-4 out of the plane of the heterocycle, favors the above-mentioned flattening. Preliminary evaluation of the rate constant of the excited state flattening was made by the combination of theoretical and experimental data.

УДК 541.135

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИ NiCl_2 В МЕТАНОЛЕ

© 2000 Н.А.Отрошко, О.Н.Калугин, И.Н.Вьюнник

На основе кондуктометрического эксперимента исследована ионная ассоциация в растворах NiCl_2 в метаноле в интервале температур 5-55 °С. Доказано, что ионы Ni^{2+} и Cl^- в метаноле образуют только заряженную ионную пару NiCl^+ . Установлено, что величина и температурная зависимость константы ассоциации для этой частицы определяется как электростатическим, так и сольватационным эффектами.

Схема ионных равновесий и соответствующие термодинамические параметры ионной ассоциации относятся к числу важнейших характеристик электролитных растворов, во многом определяющих их практическое применение.

Как известно, наиболее надежные данные по константам ионной ассоциации в электролитных растворах дают электрометрические методы, особенно метод кондуктометрии [1]. К преимуществам этого метода относятся высокая чувствительность и точность.

Растворы несимметричных электролитов в неводных растворителях, несмотря на широкое практическое применение [2], изучены значительно хуже, чем 1-1 электролиты. Это связано как с трудностями экспериментального характера, так и с рядом специфических проблем математической обработки экспериментальных данных. В то же время, существующие теории растворов электролитов не в состоянии предсказать константы ассоциации солей многозарядных металлов в неводных растворителях. В настоящее время эти величины могут быть получены только из экспериментальных данных.

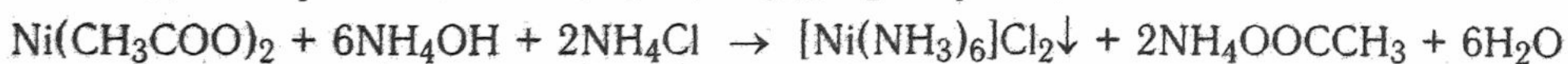
В настоящей работе представлены результаты кондуктометрического исследования ионной ассоциации хлорида никеля в метаноле в интервале температур 5-55 °С.

Экспериментальная часть

Метанол квалификации "х.ч." подвергали двукратной перегонке с предварительным кипячением над металлическим кальцием в течение получаса. Чистоту метанола контролировали по удельной электропроводимости ($\kappa_{25} = 5 \cdot 10^{-7}$ См/см).

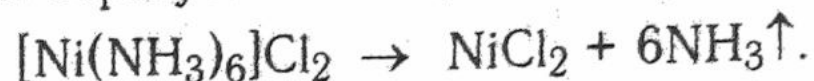
Безводный хлорид никеля должен иметь желтую или желто-коричневую окраску [3, 4]. Он чрезвычайно гигроскопичен и легко гидролизует, на воздухе приобретает желто-зеленую окраску уже в течение получаса, а через час окраска становится травянисто-зеленой, что характерно для кристаллогидрата $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В результате изучения предложенных в литературе способов получения безводного NiCl_2 [3, 4] мы отработали следующую методику.

В качестве исходного вещества использовали ацетат никеля квалификации "чистый", поскольку хлорид никеля практически невозможно перекристаллизовать из воды из-за большой растворимости. Ацетат никеля был подвергнут пятикратной перекристаллизации из дважды перегнанной воды с постоянным добавлением ледяной уксусной кислоты для предотвращения гидролиза. Далее ацетат растворяли в концентрированном аммиаке и оставляли на 10-12 часов. Аммиак был получен методом изотермической перегонки. Образовывался ярко синий раствор (ацетат никеля малахитово-зеленый), в который добавляли пятикратно перекристаллизованный из дважды перегнанной воды NH_4Cl до прекращения выпадения кристаллического $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ по реакции

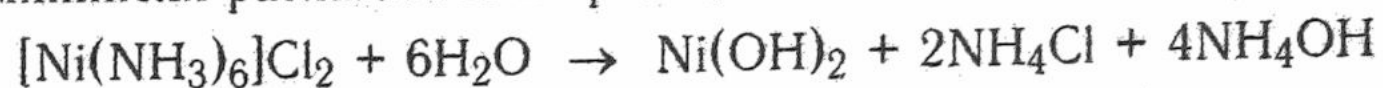


Осадок фильтровали на стеклянном фильтре, промывали насыщенным раствором NH_4Cl в аммиаке и сушили под вакуумом пять суток при комнатной температуре, потом растирали в агатовой ступке и опять сушили в вакуум – эксикаторе до постоянной массы при комнатной температуре (приблизительно в течение четырех суток), далее еще трое суток с постоянным повышением температуры до 55 °С до появления ощутимого запаха аммиака. Цвет комплекса менялся от глубоко-фиолетового до палево-фиолетового.

Высушенный препарат прокаливали в кварцевой лодочке в сушильном шкафу при 260°C в течение 1.5 часов (начальная температура разложения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ составляет 176.5 °C). При прокаливании образуется безводный хлорид никеля по реакции



Опытным путем установлено, что если комплексная соль недостаточно высушена, то даже при относительно небольшом нагревании препарат зеленеет, поскольку в теплой воде хлорид гексаамминникеля разлагается по реакции



Все промежуточные и результирующие препараты хранили в стеклянных бюксах в эксикаторе над P_4O_{10} .

Серия из 30 растворов в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ была приготовлена из одного концентрированного раствора методом разбавления по массе. Сопротивление измеряли на мосте переменного тока Р5083 на частоте 1 кГц в кондуктометрических ячейках с платинированными платиновыми электродами. Ячейки калибровали по водными растворами KCl по стандартной методике [5], термостатируя их в водных термостатах с точностью ± 0.02 °C.

Результаты и обсуждение

Теоретическая зависимость эквивалентной электропроводимости несимметричного или сложноассоциированного электролита может быть представлена как функция стехиометрической концентрации электролита c_{eq}^{st} [6]

$$\Lambda_{eq}^{theor} = \frac{1}{c_{eq}^{st}} \sum_{i=1}^s |z_i| c_{M,i} \lambda_{eq,i}, \quad (1)$$

где z_i , $c_{M,i}$, $\lambda_{eq,i}$ — заряд, молярная равновесная концентрация и эквивалентная электропроводность i -го сорта ионов из совокупности s заряженных частиц. В свою очередь, величина $\lambda_{eq,i}$ зависит от ионной силы (I), совокупности предельных эквивалентных электропроводностей отдельных сортов ионов (λ_j^0) и параметра наибольшего сближения ионов (R)

$$\lambda_{eq,i} = f(I; \lambda_1^0 \dots \lambda_j^0 \dots \lambda_s^0, R). \quad (2)$$

Как показано Петибриджем [7], среди уравнений вида (2) предпочтительнее других уравнение Ли–Уитона (LW) [8, 9], корректнее учитывающее как ионную ассоциацию с образованием новых, в том числе и заряженных, частиц в растворе, так и короткодействующие ион-молекулярные взаимодействия (ионную сольватацию).

Параметры уравнения (2) находят, минимизируя сумму квадратов отклонений Q экспериментальных значений эквивалентной электропроводимости электролита Λ_{eq}^{exp} от рассчитанных Λ_{eq}^{theor} [6] по уравнениям (1) и (2)

$$Q = \sum_{j=1}^k (\Lambda_{eq,j}^{theor} - \Lambda_{eq,j}^{exp})^2 \Rightarrow \min. \quad (3)$$

Мы рассмотрели две стадии ассоциации в растворах NiCl_2 в метаноле, каждая из которых характеризуется своей константой:



В этом случае токопроводящими частицами в растворе являются ионы Ni^{2+} , Cl^- и NiCl^+ , а совокупность уравнений (1-3) следует дополнить набором выражений для материального

баланса (4), закона действующих масс (5) и индивидуальных коэффициентов активности ионов (6) по второму приближению Дебая-Хюккеля:

$$c_{kl}^{\text{смах}} = \sum_{j=1}^m \nu_{jl} c_{kj}, \quad k_j = c_{kj} y_{kj} \prod_{l=1}^q a_{kl}^{-\nu_{jl}}, \quad -\ln y_{kj} = \frac{z_j^2 A \sqrt{I_k}}{1 + Ba \sqrt{I_k}}. \quad (4,5,6)$$

Следовательно, набор искоемых параметров, кроме параметра наибольшего сближения a и предельных эквивалентных проводимостей заряженных сортов частиц, будет также включать константы ассоциации соответствующих равновесий

$$A^T = \{\lambda^0(1/2\text{M}^{2+}), \lambda^0(\text{X}^-), \lambda^0(\text{MX}^+), K_{A1}, K_{A2}, R\}.$$

Уравнения (1-6) лежат в основе обработки кондуктометрических данных по программам LWEXT и LWSUM [6], использованные в настоящей работе.

Расчет констант ассоциации выполняли как с учетом равновесий (I+II) (K_{A1} и K_{A2}), так и с учетом только равновесия (I) (K_{A1}). Обнаружено, что константа равновесия (II) либо не имеет физического смысла (стремится к нулю или намного превосходит значение K_{A1}), либо численное значение K_{A2} соизмеримо с величиной ее погрешности, то есть эта константа статистически незначима. На основании полученных результатов мы пришли к выводу, что вторым равновесием можно пренебречь. Это вывод находится в полном согласии с недавними нейтронографическими исследованиями растворов 1.4 моль/кг NiCl_2 в метаноле [10].

Таким образом, были найдены константа ассоциации NiCl_2 по первой ступени K_{A1} и предельные эквивалентные электрические проводимости $\lambda^0(1/2\text{Ni}^{2+})$ и $\lambda^0(\text{Cl}^-)$ в интервале температур 5-55 °C.

На рис.1 приведена температурная зависимость произведения Писаржевского-Вальдена ($\lambda^0 \eta$) для частиц $\{1/2\text{Ni}^{2+}\}$ и Cl^- . Для хлорид-иона произведение $\lambda^0 \eta$ практически не меняется с изменением температуры. Незначительное падение данной величины в случае иона никеля указывает на изменение его ближней сольватации.

На рис.2 представлена зависимость $\ln K_{A1}$ от обратной величины εT (кривая I), а также соответствующие зависимости констант ассоциации, рассчитанных по уравнению Эбелинга

$$K_A^{\text{coul}}(x) = 2x^3 \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)}, \quad b = \frac{z_i z_j c^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon k T x}, \quad (7)$$

(ε_0 и ε — диэлектрическая проницаемость вакуума и растворителя, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, $x = a$ или $R = a + 2r_s$, r_s — радиус молекулы растворителя) в предположении существования только сольвато-разделенных (кривая II) или только контактных ионных пар (кривая III). Экспериментальная зависимость оказалась линейной, но занимает положение между теоретическими прямыми и имеет другой угол наклона. Это свидетельствует о том, что величина и температурная зависимость константы ассоциации ионов в соответствии с равновесием (I) для хлорида никеля в метаноле не соответствует простейшим электростатическим моделям.

Мы также рассчитали величины короткодействующих потенциалов d_{+-} , которые могут служить косвенной энергетической характеристикой ближней сольватации ионов при их ассоциации [11]. Константы ассоциации связаны с короткодействующими некулоновскими потенциалами следующим уравнением

$$K_A^{\text{exp}} = \frac{4\pi N_A}{1000} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{+-}}{kT}\right) [K_A^{\text{coul}}(a) - K_A^{\text{coul}}(R)] + K_A^{\text{coul}}(R) \right\}, \quad (8)$$

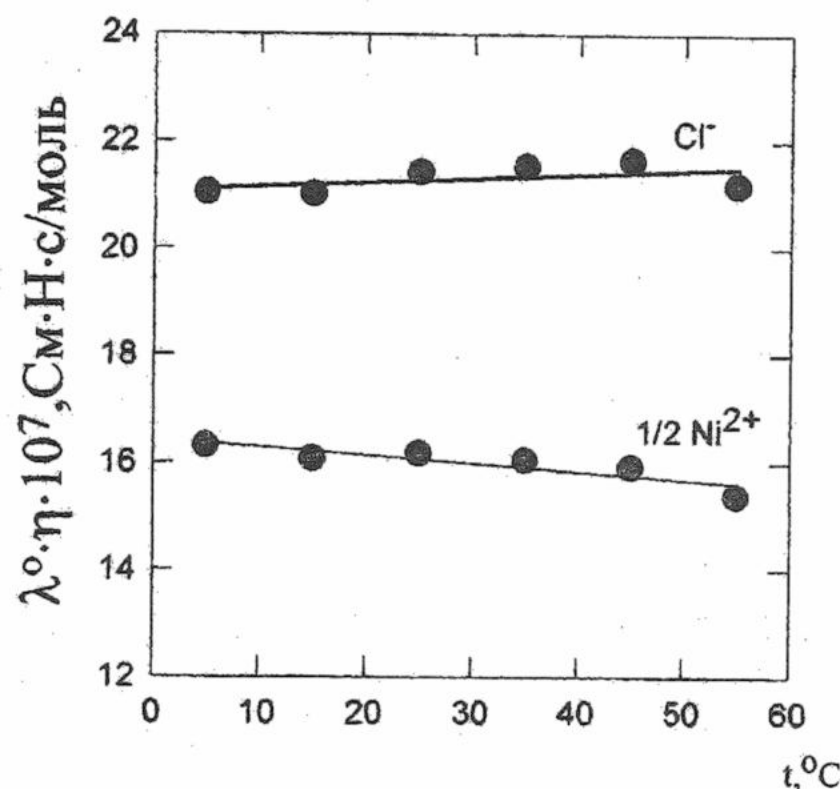


Рис.1. Политермы произведения Писаржевского-Вальдена ($\lambda^0 \eta$) для частиц $\{1/2 \text{Ni}^{2+}\}$ и Cl^- в метаноле.

где K_A^{coul} – кулоновская константа ассоциации, которую рассчитывали по уравнению Эбелинга (7).

Температурная зависимость параметра d_+N_A предоставлена на рис.2. Кривая лежит в положительной области и спадает с увеличением температуры. Положительные значения квадратичного потенциала свидетельствуют о том, что сольватационные оболочки Ni^{2+} и Cl^- препятствуют их ассоциации. Этого следовало ожидать, поскольку Ni^{2+} как ион d-элемента является очень хорошим комплексообразователем, а Cl^- может сольватироваться гидроксильной группой спирта по типу водородной связи. Короткодействующий потенциал уменьшается с ростом температуры вследствие роста термической подвижности частиц. Таким образом, температурное изменение константы ассоциации, кроме изменения диэлектрической проницаемости, определяется еще и короткодействующими сольватационными эффектами.

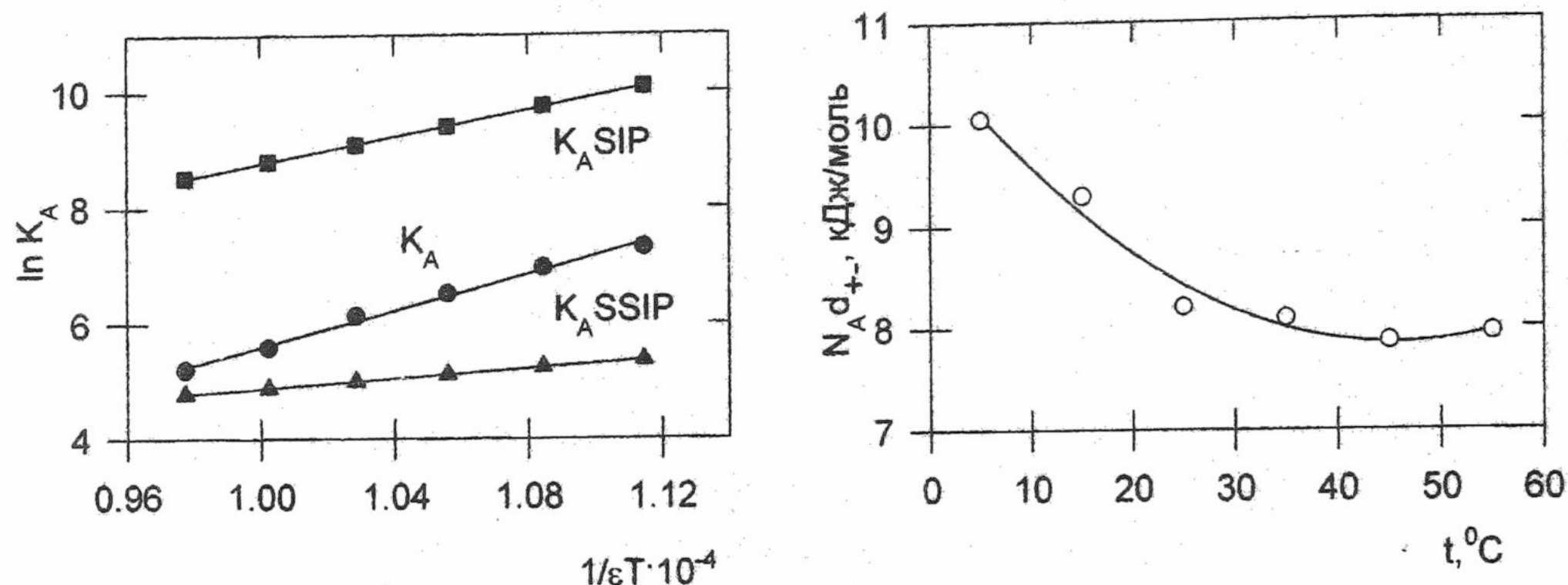


Рис.2. (а) зависимость $\ln K_{A1}$ от $1/\epsilon T$ $NiCl_2$ в метаноле,
(б) зависимость $N_A d_+$ от температуры $NiCl_2$ в метаноле.

Литература

1. Эванс Д. Р., Матесич М. А. Измерение и интерпретация электропроводности растворов электролитов В кн.: Методы измерения в электрохимии. /Под ред. Егера Э., Залкинда А. Т.2. М.: Мир, 1977. С.10-69.
2. Barthel J., Gores H. J. Solution Chemistry: A Cutting Edge in Modern Electrochemical Technology, in: Chemistry of Nonaqueous Electrolyte solutions. Current Progress., Eds.: G.Mamontov, A.I.Popov. N.Y.: VCH, 1994. Ch.1. P.1-147.
3. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества М: Химия, 1974. С.292.
4. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т.5. М.: Мир, 1985. С.1788.
5. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. J. Sol. Chem., 1980. V.9. No.3. P.209-219.
6. Платухин В. Ф., Калугин О. Н., Вьюнник И. М. Вестник Харьковского Ун-та. 1997. №1. С.209-219.
7. Pethybridge A.D., Z. phys. Chem. 1982. Bd.133. H.2. S.143-158.
8. Lee W.H., Wheaton R.I. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V.74. No.4. P.743-766.
9. Lee W.H., Wheaton R.I. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V.74. No.8. P.1456-1482.
10. Kalugin O.N., A.K.Adya, Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, V.2. No.1. P.11-22.
11. Kalugin O.N., Gubsky S.M., Vyunnik I.N., Grigo M., Saendig R., J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1991. V.87. No.1. P.63-71.

Поступила в редакцию 2 ноября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). N.A.Otroshko, O.N.Kalugin, I.N.Vyunnik. Conductometric investigation of $NiCl_2$ association in methanol.

Ion association in $NiCl_2$ – methanol solutions was investigated over the temperature range 5-55 °C by using conductometry technique. It was proved that Ni^{2+} and Cl^- ions in methanol form only the charged ion pair $NiCl^+$. Value and temperature dependence of the association constant for this particle are determined by both electrostatic and solvation effects.

УДК 541.135

НЕКУЛОНОВСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АССОЦИИ 1-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАСТВОРИТЕЛЯХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

© 2000 Е.В.Лукинова, В.Г.Панченко, О.Н.Калугин

С использованием литературных кондуктометрических данных по константам ассоциации 1-1 электролитов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью определены значения квадратичного потенциала ($d_{\pm}$) и энергии Гиббса некулоновских межионных взаимодействий ($\Delta G_{\pm}^*$). Установлены и обсуждаются закономерности влияния природы иона, свойств растворителя и температуры на значения $\Delta G_{\pm}^*$.

Широкое использование в электрохимических исследованиях, химической промышленности и электрохимических технологиях растворов электролитов в растворителях с низкой относительной диэлектрической проницаемостью (ДП) диктует необходимость прогнозирования свойств и поведения таких систем при изменении различных факторов.

Важнейшим фактором, предопределяющим трудности теоретического описания практически важных свойств электролитных растворов в средах с низкой ДП, является сильное межионное взаимодействие, сопровождающееся образованием ионных ассоциатов различного состава.

Весьма важную роль в межионных взаимодействиях в таких системах помимо электростатических (кулоновских) играют некулоновские взаимодействия, обусловленные, в первую очередь, сольватацией ионов. Для теоретического описания ион-молекулярных систем на уровне МакМиллана-Майера широко используются парные межионные модельные потенциалы, учитывающие как кулоновские, так и некулоновские вклады [1]. В настоящее время известно несколько вариантов описания парного межионного потенциала, учитывающих межчастичные взаимодействия на коротких расстояниях [1]. Нами была выбрана модель парного квадратичного некулоновского потенциала ($d_{\pm}$).

$$U_{\pm}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq a_{\pm}, \\ U_{\pm}^{Coul}(r) + d_{\pm}, & a_{\pm} \leq r \leq R_{\pm}, \\ 0, & r > R_{\pm}. \end{cases} \quad (1)$$

где $a_{\pm} = r_+ + r_-$ – сумма кристаллографических или структурных радиусов ионов, $R_{\pm} = a_{\pm} + nd_S$ – сумма радиусов ионов с учетом их первичных сольватных оболочек, d_S – диаметр молекулы растворителя, $U_{\pm}^{Coul}(r)$ – кулоновский межионный потенциал.

Квадратичный потенциал наиболее чувствителен к ион-молекулярному взаимодействию, так как не содержит кулоновского вклада от взаимодействия ионов. К тому же в литературе имеются данные о значениях короткодействующего потенциала для широкого набора растворителей, что дает возможность проводить сравнительный анализ полученных величин.

Целью данной работы было определение и установление закономерностей влияния природы иона, температуры и ДП растворителя на некулоновскую составляющую энергии Гиббса межионных взаимодействий $\Delta G_{\pm}^* = d_{\pm} N_A$. Растворителями с низкой ДП считали среды, имеющие ДП ниже 10 [2]. В таких растворителях ассоциация электролита становится весьма значительной. Константы ассоциации брали из кондуктометрических данных, имеющихся в литературе [3-8].

Из экспериментальных данных по константам ассоциации можно вычислить некулоновскую составляющую энергии Гиббса межионных короткодействующих взаимодействий:

$$\exp\left(-\frac{d_{\pm}}{k_B T}\right) = \left[K_A^{\text{exp}} - K_A^{\text{Coul}}(R)\right] / \left[K_A^{\text{Coul}}(a) - K_A^{\text{Coul}}(R)\right], \quad (2)$$

Для расчета кулоновских констант ассоциации $K_A^{\text{Coul}}(r)$ и $K_A^{\text{Coul}}(a)$ использовали модель Эбелинга [9]

$$K_A^{\text{Coul}}(a) = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_0^{\infty} r^2 \omega(r) \exp\left(-\frac{U_{\pm}^{\text{Coul}}(r)}{k_B T}\right) dr = \frac{8\pi N_A}{1000} a^3 \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)}, \quad (3)$$

где $\omega(r)$ – весовая функция спаренного состояния.

При расчетах $\Delta G_{\pm}^*$ расстояние R определяли как $R = a + d_S$, диаметр молекулы растворителя рассчитывали из данных по физико-химическим свойствам растворителей [10-15]. Радиусы ионов брали из литературы [11-12]. Полученные результаты расчетов $\Delta G_{\pm}^*$ для 1-1 электролитов в средах с низкой ДП представлены в табл. 1-4 и на рис.1-2.

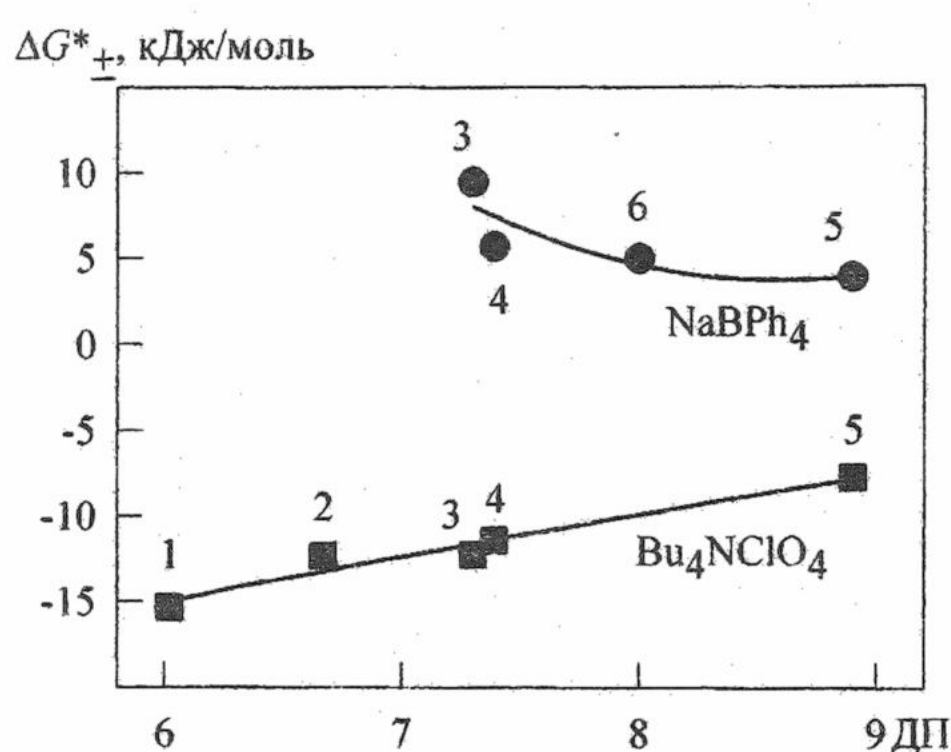


Рис.1 Зависимость $\Delta G_{\pm}^*$ от диэлектрической проницаемости для NaBPh_4 и Bu_4NClO_4 в этилацетате (1), метилацетате (2), смеси бутан-1-ола с октаном (3), тетрагидрофуране (4), метилформиате (5), диме-

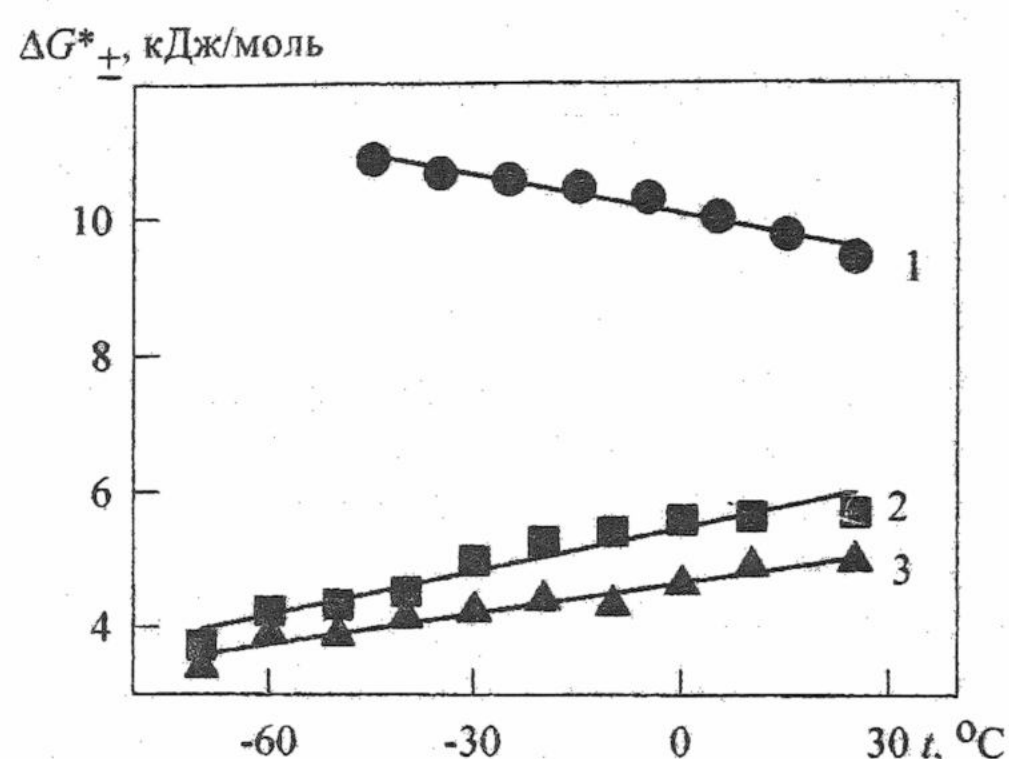


Рис.2. Политермы $\Delta G_{\pm}^*$ для систем LiBF_4 – диметоксиэтан (1), NaBPh_4 – тетрагидрофуран (2), NaBPh_4 – диметоксиэтана (3)

Анализ полученных данных позволил установить следующие закономерности:

1. С ростом температуры величина $\Delta G_{\pm}^*$ уменьшается для электролитов, не содержащих ион BPh_4^- (рис.2, табл.1, 2).

2. Для солей, содержащих ионы щелочных металлов, величина $\Delta G_{\pm}^*$ имеет положительные значения, а для солей, содержащих ионы тетраалкиламмония, отрицательные, либо близкие к нулю (рис.1, табл. 1-4).

3. Соль NaBPh_4 "выпадает" из общих закономерностей.

4. С увеличением ДП значения $\Delta G_{\pm}^*$ уменьшаются по абсолютной величине (рис.1, табл. 1-3).

Таблица 1. Энергия Гиббса некулоновских взаимодействий ($\Delta G_{\pm}^*$, кДж/моль) для 1-1 электролитов в метилацетате при различных температурах

	0 °C	50 °C
ДП	6.90	6.17
LiBr	14.9	10.9
LiPi	11.8	9.05
LiBF_4	9.07	4.97
LiClO_4	–	2.42
LiBPh_4	9.95	8.65
$(\text{n-Bu})_4\text{NBF}_4$	–6.13	–10.13
$(\text{n-Oct})_4\text{NCl}$	–10.54	–
$(\text{n-Oct})_4\text{NI}$	–11.17	–
$(\text{n-Oct})_4\text{NClO}_4$	–9.69	–

Исследования $\Delta G_{\pm}^*$ отдельно выбранной соли (NaBPh_4 , $(\text{n-Bu})_4\text{NClO}_4$) в ряду растворителей с возрастающей ДП (рис.1) показало, что энергия Гиббса некулоновских межйонных взаимодействий

- 1) уменьшается для NaBPh_4 ;
- 2) увеличивается для $(\text{n-Bu})_4\text{NClO}_4$.

Уменьшение энергии Гиббса некулоновского межйонного взаимодействия с повышением температуры определяется процессами десольватации ионов при их сближении с образованием ионной пары, что свидетельствует об ослаблении ион – молекулярных взаимодействий в системе.

Положительное значение энергии Гиббса некулоновского межйонного взаимодействия говорит о наличии некулоновского короткодействующего отталкивания дополнительно к кулоновской силе притяжения между ионами, обусловленного перекрыванием сольватных оболочек. Отрицательное значение $\Delta G_{\pm}^*$ свидетельствует о некулоновском притяжении между ионами. Это значит, что в случае электролитов, содержащих катионы щелочных металлов, системе энергетически (с учетом только некулоновских взаимодействий) более выгодно существование сольватированных ионов, по сравнению с ионными парами. Для тетраалкиламмониевых ионов, наоборот, – более выгодно существование именно ионных пар, а не сольватированных ионов.

В ряду электролитов с общими катионами, а также в ряду электролитов с общими анионами с увеличением радиуса ионов энергия Гиббса некулоновского межйонного взаимодействия уменьшается (табл. 1-4). Уменьшение $\Delta G_{\pm}^*$ с увеличением размера иона, по-видимому, связано в первую очередь с уменьшением зарядовой плотности на сольватируемой частице и, в связи с этим, с ослаблением сольватационных эффектов.

"Выпадение" из общей зависимости соли NaBPh_4 (рис.1,2), можно связать со спецификой строения этого иона (большой размер, наличие бензольных колец и делокализованных π -связей). Такие отклонения от общих закономерностей, как известно [15], наблюдаются и по результатам исследований ИК, ЯМР и ПМР спектроскопии. По данным, представленным в литературе [17], ион BPh_4^- подвергается специфической сольватации, которая в каждом случае зависит от природы, размера и формы растворителя.

Таблица 2. Энергия Гиббса некулоновских взаимодействий ($\Delta G_{\pm}^*$, кДж/моль) для перхлоратов лития, натрия и тетрабутиламмония в тетрагидрофуране при различных температурах

	-30 °C	25 °C	30 °C
ДП	9.43	7.39	7.32
LiClO_4	5.73	5.83	5.17
NaClO_4	2.34	1.019	0.57
$(\text{n-Bu})_4\text{NClO}_4$	-8.58	-11.41	-11.97

Таблица 3. Энергия Гиббса некулоновских взаимодействий ($\Delta G_{\pm}^*$, кДж/моль) для 1-1 электролитов в смеси бутан-1-ол – н-гексан при 25 °C

Весовые % $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	ДП	LiBr	LiI	NaI
40	4.77	46.8		39.1
25	2.85	96.4	84.8	
20	2.51	109.9	97.4	84.4
12.65	2.16	126.7	112	85.4
7	2.02		114	97.2

Таблица 4. Энергия Гиббса некулоновских взаимодействий ($\Delta G_{\pm}^*$, кДж/моль) для 1-1 электролитов в диметоксиэтаноле (ДП=8.00) при 0 °С

LiBF ₄	LiClO ₄	(н-Bu) ₄ NBF ₄	(н-Bu) ₄ NBPh ₄	(н-Oct) ₄ NClO ₄
14.9	11.8	1.17	-11.4	-10.4

Литература

1. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Вестник Харьковского Университета. Химические науки. 1989. №340. Химия и термодинамика координационных соединений. С.18-28.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Изд-во "Химия", 1966. 576 с.
2. Barthel J., Gores H.-J. J. Phys. Chem. 1984. V.88. P.616-622.
4. Plihta E., Salomon M., Slane S., Ushiyama M.C. J. Solut. Chem. 1987. V.16. No.3. P.225-235.
5. Werblan J., Suzdorf A., Lesinski J. Ann. Soc. Chem. polonorum. 1977. V.51. P.2233-2241.
6. Жук Е.Г., Карапетьян Ю.А., Эйчис В.Н. Укр. хим. журн. 1987. Т.53. №7. С.715-718.
7. Carvajal C., Toille K.J., Smid J. J. Am. Chem. Soc. 1965. P.5548-5553.
8. Perie J., Perie M., Justice J.-C. J. Solut. Chem. 1980. V.9. No.6. P.395-414.
9. Elshazly S., Grigo M., Ulbricht H. Z. phys. Chem. (DDR). 1983. 264. H.6. S.1057-1072.
10. Barthel J. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1979. 83. №3. P.252-257.
11. Карапетьян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
12. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Phys. and Inorg. Chem. 1983. V.111. P.33-144.
13. Salomon M. Pure and Appl. Chem. 1998. V.70. No.10. P.1905-1912.
14. Jans G.J., Tomkins R.P.T. Nonaqueous electrolytes hand-book. Academic Press. 1972. V.1. Part I. P.1-118.
15. Сухотин А.М., Рыжков Е.М. Журн. физ. химии. 1960. Т.34. №4. С.762-767.
16. Nicolas D., Srwais M. J. Phys. Chem. 1967. V.71. No.8. P.2726-2730.
17. Coetzee J.F., Sharpe W.R. J. Phys. Chem. 1971. V.7. No.20. P.3141-3148.

Поступила в редакцию 13 ноября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). E.V.Lukina, V.G.Panchenko, O.N.Kalugin. Non-Coulombic parameters of ion association of 1-1 electrolytes in the solvents with low dielectric constant.

The square mound potential parameters ($\alpha_{\pm}$) and Gibbs energies of non-Coulombic interion interactions ($\Delta G_{\pm}^*$) have been calculated by using conductometric ion association constants for some 1-1 electrolytes in the solvent with low dielectric constant. The influence of ion nature, solvent properties and temperature on the $\Delta G_{\pm}^*$ values is established and discussed.

УДК 541.135

НОВЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ КОСФЕР ГЕРНИ ИОНОВ ПОТЕНЦИАЛА РАМАНАСАНА-ФРИДМАНА В ПРИБЛИЖЕНИИ МАКМИЛЛАНА-МАЙЕРА

© 2000 О.Н.Калугин, Т.В.Афанасова, Я.В.Колесник

Предложен новый универсальный способ "восстановления" параметров A_{+-} GUR-составляющей межионного потенциала Раманасана-Фридмана. Метод основан на численном решении трансцендентного уравнения, содержащего экспериментальную константу ионной ассоциации и ее теоретическое выражение как функцию параметра A_{+-} . Применимость нового метода продемонстрирована на примере 1-1 электролитов в метаноле, этаноле, н-пропаноле, ацетоне и ацетонитриле при 25°C.

Теория

Теоретическое описание жидких ион-молекулярных систем электролитных растворов возможно на трех уровнях фундаментальности: Шредингера, Борна-Опенгеймера и МакМиллана-Майера [1].

Существенная неоднородность межчастичных взаимодействий в сочетании с высокой плотностью и подвижностью частиц электролитного раствора являются теми факторами, которые существенно ограничивают применение уровней Шредингера и Борна-Опенгеймера [1] для теоретического прогнозирования свойств электролитных растворов, особенно неводных.

На уровне МакМиллана-Майера, когда электролитный раствор рассматривается как ионная плазма, погруженная в диэлектрическую и вязкую среду, центральной проблемой является "восстановление" аналитического вида парного межионного потенциала взаимодействия, позволяющего косвенно учесть наличие сольватных оболочек ионов.

Все известные модельные потенциалы, используемые для теоретического описания электролитных растворов на уровне МакМиллана-Майера, могут быть представлены в виде суммы кулоновского (U_{ij}^{Coul}) и короткодействующего (U_{ij}^*) слагаемых

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^*(r) + U_{ij}^{Coul}(r), \quad (i, j = +, -), \quad (1)$$

$$U_{ij}^{Coul}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon r}. \quad (2)$$

Наиболее известными вариантами короткодействующего потенциала являются так называемый квадратичный (уравнение 3) и ступенчатый (уравнение 4) потенциалы [2]

$$U_{ij}^*(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq a_{ij} \\ d_{ij} + U_{ij}^{Coul}(r), & a_{ij} \leq r \leq R_{ij} \\ 0, & r > R_{ij} \end{cases}, \quad (3)$$

$$U_{ij}^*(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq a_{ij} \\ \epsilon_{ij}, & a_{ij} < r \leq R_{ij} \\ 0, & r > R_{ij} \end{cases}. \quad (4)$$

В уравнениях (3,4) $a_{ij} = r_i + r_j$ – сумма структурных радиусов ионов, $R_{ij} = R_i + R_j$ – сумма радиусов ионов с учетом их сольватных оболочек, а потенциалы d_{ij} и ϵ_{ij} введены для учета сольватационных эффектов на коротких межионных расстояниях. Хотя такие потенциалы широко используются для теоретического описания ион-молекулярных систем [2-7], они обладают общими недостатками – прерывностью и "нефизичностью" в области коротких

межионных расстояний. С одной стороны, это порождает ряд математических трудностей при оперировании такими аналитическими выражениями в теоретических уравнениях, с другой стороны – некорректно передает реальные межионные взаимодействия в электролитных растворах.

Указанного недостатка лишен парный межионный потенциал, предложенный Раманасаном и Фридманом [8]

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{Coul}(r) + COR_{ij}(r) + CAV_{ij}(r) + GUR_{ij}(r). \quad (5)$$

Этот потенциал описывает межионное взаимодействие посредством следующего набора непрерывных функций расстояния [8,9].

1. Кулоновское взаимодействие на всех расстояниях между ионами описывается обычным кулоновским потенциалом (уравнение 2) с использованием макроскопической (объемной) диэлектрической проницаемости растворителя ϵ .

2. Член отталкивания $COR_{ij}(r)$ отражает квантовые эффекты при перекрывании электронных оболочек ионов, называется потенциалом мягкой сферы и имеет следующий аналитический вид

$$COR_{ij}(r) = \left[F_M e^2 (a_{ij}/r)^9 \right] / (36\pi\epsilon_0 a_{ij}), \quad (6)$$

где F_M – отношение константы Маделунга и координационного числа, либо

$$COR_{ij}(r) = kB^* \exp\left[(a_{ij} - r)/R^*\right], \quad (7)$$

где параметры B^* и R^* – это характеристические параметры для каждой соли.

3. Учет локального изменения диэлектрической проницаемости вокруг иона осуществляется посредством составляющей $CAV_{ij}(r)$

$$CAV_{ij}(r) = \frac{e^2(z_i^2 r_j^3 + z_j^2 r_i^3)(\epsilon - \epsilon_\infty)}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r^4 (2\epsilon + \epsilon_\infty)}, \quad (8)$$

где ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость растворителя, обусловленная деформационной (электронной и атомной) поляризуемостью молекул жидкости.

4. Вклад $GUR_{ij}(r)$ описывает энергетику перекрывания сольватных оболочек ионов в модели косфер Герни [8,9], в случае, если два иона приблизились друг к другу на расстояние меньшее, чем радиусы их сольватных оболочек $R_{ij} = R_i + R_j$

$$GUR_{ij}(r) = A_{ij} V_{(+)}(R_i, R_j, r) / V_s, \quad (9)$$

где $V_{(+)}$ – объем перекрывания сольватных оболочек

$$V_{(+)}(R_i, R_j, r) = \pi \left[-\frac{(R_i^2 - R_j^2)^2}{4r} + \frac{2(R_i^3 + R_j^3)}{3} - \frac{r(R_i^2 + R_j^2)}{2} + \frac{r^3}{12} \right], \quad (10)$$

а A_{ij} и V_s означают, соответственно, изменение молярной свободной энергии при вытеснении растворителя из перекрывшихся сольватных оболочек в объемный растворитель и молярный объем растворителя.

К преимуществам потенциала Раманасана-Фридмана, кроме непрерывности во всей области межионных расстояний, относится элегантный способ учета сольватационных эффектов. Однако, несмотря на это, потенциал Раманасана-Фридмана не получил широкого распространения из-за отсутствия в литературе информации о $GUR_{ij}(r)$ составляющей для электролитов в неводных растворителях. Заметим, что современный уровень развития статистической механики конденсированных ион-молекулярных систем не позволяет определить параметры A_{ij} для одно-, а тем более многозарядных ионов в неводных растворителях без привлечения дополнительных экспериментов.

К настоящему времени известны лишь единичные работы Бартеля с сотрудниками [9-13], в которых опубликованы результаты экспериментального определения параметров A_{ij} ($i, j = +, -$) для ряда 1-1 электролитов в низших спиртах и ацетонитриле при 25 °С. В качестве источника для "восстановления" параметров A_{+-} и A_{++} (параметр A_{--} для всех

исследованных электролитов в работах [10-13] приравнивали нулю) использованы уникальные по своей трудоемкости и точности данные по давлению насыщенного пара растворителя над раствором. В силу специфики метода (в первую очередь порога чувствительности) использованы только растворы средних и высоких концентраций.

Совершенно очевидно, что метод, разработанный Бартелем с сотрудниками, мало или вообще неприменим к целому ряду неводных растворов электролитов, по крайней мере по трем причинам. Во-первых, многие электролиты обладают ограниченной растворимостью в неводных растворителях. Во-вторых, при температурах, отличных от комнатной, точность экспериментальных данных по давлению насыщенных паров существенно понижается, что лишает процедуру "восстановления" параметров потенциала всякого смысла. В-третьих, во многих неводных растворах электролитов наблюдается существенная ионная ассоциация. В этом случае метод интегральных уравнений в сочетании с любым из известных приближений (гиперцепное (HNC), среднесферическое (MSA) или Перкуса-Йевики (PY)) требует существенных модификаций для корректного учета "связанных состояний" — ионных ассоциатов [14,15]. К сожалению, однозначной процедуры такого учета в методе интегральных уравнений, который является теоретической базой метода Бартеля, в настоящее время не существует.

Таким образом, актуальной является разработка метода, позволяющего определять ("восстанавливать") параметры A_{ij} потенциала Раманасана-Фридмана для широкого круга растворов электролитов в неводных растворителях в широком интервале параметров состояния (p, T).

Новый способ определения параметра A_{+-}

Рассмотрим некоторое термодинамическое свойство Y раствора электролита. Будем считать, что известна теоретическая зависимость F между парными межйонными потенциалами $U_{ij}(r)$ ($i, j = +, -$) и заданным свойством Y

$$Y = F[U_{++}(r), U_{+-}(r), U_{--}(r)]. \quad (11)$$

Выберем в качестве парного потенциала потенциал Раманасана-Фридмана (5). Перепишем уравнение (11) с учетом того, что неизвестными параметрами потенциалов являются величины A_{ij} (уравнение (8)), а для их восстановления используется эксперимент, позволяющий получить зависимость Y от концентрации электролита c . Тогда

$$Y(c) = F[U_{++}(A_{++}, r), U_{+-}(A_{+-}, r), U_{--}(A_{--}, r)] = F(r; A_{++}, A_{+-}, A_{--}). \quad (12)$$

Выражение (12) собственно и лежит в основе метода, использованного Бартелем со всеми оговоренными выше ограничениями.

Рассмотрим далее стандартный раствор электролита со свойствами бесконечно разбавленного (обозначен индексом "0"). В этом случае можно записать

$$Y^0 = F^0(r; A_{+-}), \quad (13)$$

так как взаимодействия между одноименными зарядами отсутствуют по определению.

В настоящей работе в качестве термодинамического свойства Y^0 предлагается использовать термодинамические константы ионной ассоциации, K_A . Как известно, константы ионной ассоциации, особенно определенные кондуктометрическим методом, относятся к одним из наиболее надежных термодинамических характеристик неводных растворов электролитов [16]. Кроме того, использование кондуктометрического метода позволяет получать термодинамические константы ионной ассоциации с высокой точностью практически в неограниченном интервале температур и давлений, а также для огромного набора систем электролит-растворитель.

Суть предлагаемого нами способа заключается в следующем.

В рамках статистической механики выражение для термодинамической константы ионной ассоциации может быть записано в виде [17]

$$K_A^{th} = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_0^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{+-}(r)}{kT}\right) dr, \quad (14)$$

где $w(r)$ – так называемая весовая функция спаренного состояния, выбором которой определяется разность между теоретическими выражениями Эбелинга, Фуосса или Бьеррума в том случае, когда $U_{+-}(r) = U^{Coul}(r)$ [17]. Как показывает сравнение, уравнение (13) тождественно уравнению (12), при условии, что в качестве $U_{+-}(r)$ выбран потенциал Фридмана.

Для определения параметров A_{+-} из уравнения (13) следует воспользоваться экспериментальными константами ассоциации и решить трансцендентное уравнение

$$\Phi(A_{+-}) = K_A^{th}(A_{+-}) - K_A^{exp} = 0 \quad (15)$$

относительно параметра A_{+-} .

Как показали пробные расчеты, среди известных методов решения такого рода уравнений наиболее пригодным оказался метод золотого сечения [18], не требующий вычисления производных и обладающий быстрой сходимостью.

Результаты расчета и обсуждение

Нами определены параметры A_{+-} для ряда 1-1 электролитов в низших спиртах от метанола до н-пропанола, а также в ацетонитриле и ацетоне при 25 °С.

Необходимые для расчетов физико-химические характеристики растворителей взяты из работ [7, 19, 20], значения экспериментальных констант ассоциации ионов – из работ [2-5, 21-23]. Радиусы косфер Герни ионов были вычислены как $R_i = r_i + n_i s$, где s – диаметр молекулы растворителя, определенный из молярного объема, а n_i – число молекул растворителя в сольватной оболочке i -го иона. Для всех однозарядных ионов принимали, что косфера Герни имеет толщину в один молекулярный диаметр, то есть $n_i = 1$. В расчетах использовали следующие радиусы ионов: для щелочных металлов, галогенид-ионов и иона ClO_4^- – по Маркусу [24], для тетраалкиламмониевых ионов – по Робинсону и Стоксу [25], для иона BPh_4^- – 480 пм [26]. Использованные радиусы ионов приведены в табл.1.

COR -составляющую потенциала Раманасана-Фридмана рассчитывали по уравнению (6). Для галогенидов щелочных металлов параметр F_M принимали равным $1.74756/6 = 0.29126$ исходя из того что, для всех галогенидов щелочных металлов, за исключением солей цезия, характерен структурный тип решетки NaCl с координационным числом 6 и константой Маделунга $A_M = 1.74756$ [27]. Для галогенидов тетраалкиламмония принимали, что они имеют такой же тип кристаллической решетки, что и галогениды аммония при комнатной температуре, то есть 8-координационную структуру хлорида цезия с константой Маделунга $A_M = 1.76267$ [28], и, следовательно, $F_M = 1.76267/8 = 0.220375$. Это предположение подтверждается анализом соотношения радиусов катионов и анионов (r_+/r_-).

При вычислении теоретической константы ассоциации уравнение (13) весовую функцию $w(r)$ рассчитывали по теории Эбелинга [17].

Результаты расчета параметров A_{+-} GUR -составляющей потенциала Раманасана-Фридмана представлены в таблице 1. Анализ табл.1 позволяет заключить, что:

а) для всех рассмотренных 1-1 электролитов в низших спиртах, ацетоне и ацетонитриле величина A_{+-} отрицательна (за исключением LiCl , NaCl в метаноле и LiI , NaI в этаноле) и по абсолютному значению не превышает 1500 Дж/моль;

б) в случае низших спиртов с увеличением радиуса аниона в электролитах с общим катионом и с увеличением радиуса катиона в электролитах с общим анионом параметр A_{+-} закономерно уменьшается; для апротонных растворителей в большей мере характерна обратная зависимость.

Таким образом, детальный учет всех типов межионных взаимодействий на коротких расстояниях в неводных растворителях позволяет получить результат, свидетельствующий об энергетической выгоде перекрытия сольватных оболочек большинства однозарядных ионов с образованием ионных ассоциатов за вычетом кулоновского притяжения и отталкивания, обусловленного перекрытием "твердого ядра" иона и модификацией диэлектрических свойств растворителя вблизи иона. Лишь в случае очень сильных ион-молекулярных взаимодействий, близких к ковалентным, как это имеет место для иона лития в метаноле, ионная ассоциация за счет короткодействующих взаимодействий оказывается энергетически невыгодной.

Таблица 1. Параметры A_+ потенциала Раманасана-Фридмана для 1-1 электролитов в неводных растворителях при 25°C *

Ионы (r , пм)	Cl^- (180)	Br^- (198)	I^- (225)	ClO_4^- (241)	BPh_4^- (480)
Метанол					
Li^+ (71)	+306			-345	-738
Na^+ (97)	(-625) +57	-72	(-719) -238	(-904) -763	-866
K^+ (141)	(-727) -176	-218	-313	-735	-920
Rb^+ (150)	-468		-444		
Cs^+ (173)	-525		-563	-1012	
Me_4N^+ (347)	-864	-918	-938		
Et_4N^+ (400)		-906			
Pr_4N^+ (452)		-919	(-1244) -1024		
Bu_4N^+ (494)	(-1240) -838	(-1263) -928	(-1289) -1042	(-1338)	
Этанол					
Li^+	-95		+259	-75	
Na^+	-302	-106	(-568) +24	-709	
K^+	-642	-452	(-758) -450		
Rb^+			(-982) -669		
Cs^+	-651				
Me_4N^+	-1122	-1147			
Et_4N^+	-1111	-1098	-1131		
Pr_4N^+		(-1242) -1100	(-1266) -1167	(-1362)	
Bu_4N^+	-1008	-1123	-1212		
н-Пропанол					
Na^+		(-681) -164	(-766) -515		
K^+		-1000	(-788) -848		
Rb^+			(-807) -992		
Cs^+			-1115		
Me_4N^+	-1263	-1309			
Et_4N^+		-1238	(-1072) -1248		
Pr_4N^+		-1226	(-1129) -1266		
Bu_4N^+	-1139	-1259	(-1172) -1316	(-1166)	
Ацетонитрил					
Li^+	-3002	-1837		(-1111) -680	
Na^+			-34	-742	(-1483) -751
K^+			(-902) -520	(-1136) -878	-633
Rb^+				-922	-657
Cs^+				-974	-988
Me_4N^+	-1477	-1305	(-1240) -1026	(-1224) -810	
Et_4N^+	-1317	-920	-773	(-1107) -798	
Pr_4N^+		-929	-878	(-1185) -962	
Bu_4N^+		-917	-874	(-1197) -759	

* Примечание. Значения без скобок рассчитаны по константам ассоциации из работ [2-5], в скобках – из работ [21-23]. Значения ионных радиусов (в пм) приведены в ячейках с обозначением ионов в верхней части таблицы.

Продолжение таблицы 1

Ионы	Cl ⁻ (180)	Br ⁻ (198)	I ⁻ (225)	ClO ₄ ⁻ (241)	BPh ₄ ⁻ (480)
Ацетон					
Li ⁺	-1650	-1887	-542	-617	
Na ⁺			-488	-724	
K ⁺			-467	-786	
Rb ⁺				-815	
Cs ⁺				-888	
Me ₄ N ⁺				-893	
Et ₄ N ⁺	-1285	-1205	-907	-829	
Pr ₄ N ⁺		-1277	-1014		
Bu ₄ N ⁺	-1534	-1266	-932	-825	

Заключение

На основании детального анализа процедуры "восстановления" параметров межионных потенциалов на уровне теоретического описания растворов электролитов МакМиллана-Майера предложен новый способ получения параметров A_{+-} GUR-составляющей короткодействующей части непрерывного потенциала Раманасана-Фридмана. Новый способ основан на использовании экспериментальных констант ионной ассоциации, благодаря чему обладает широкой универсальностью по отношению к электролитам, растворителям и параметрам состояния (ρ , T).

Применимость предложенного способа продемонстрирована на примере 1-1 электролитов в низших спиртах, ацетоне и ацетонитриле при 25 °С. Установлено, что для подавляющего большинства исследованных ион-молекулярных систем параметры A_{+-} отрицательны и с ростом радиуса иона в ряду электролитов с общим противоионом убывают в случае низших спиртов и возрастают в случае апротонных растворителей.

Новый способ открывает широкие возможности для определения параметров A_{+-} непрерывного потенциала Раманасана-Фридмана по огромному набору известных констант ионной ассоциации электролитов в неводных растворителях с целью его дальнейшего применения в строгих статистико-механических теориях ион-молекулярных систем и их компьютерном моделировании методом броуновской (ланжевенской) динамики.

Литература

1. Friedman H.L. Ann. Rev. phys. Chem. 1981. V32. P.179-204.
2. Elshazly S., Grigo M., Ulbricht H. Z. phys. Chem. 1983. Bd.264. H.6. S.1057-1072.
3. Elshazly S., Grigo M., Einfeldt J. Z. phys. Chem. 1983. Bd.264. H.6. S.1041-1056.
4. Elshazly S., Grigo M. Z. phys. Chem. 1984. Bd.265. H.3. S.417-432.
5. Schmelzer N., Grigo M., Einfeldt J. Wiss. Z. UNI Rostock. 1990. N-Reihe 39. H.5. S.41-78.
6. Justice J.-C. Conductance of Electrolyte Solutions. In: Comprehensive Treatise of Electrochemistry. New York: Plenum Press, 1983. V.5. Ch.3. P.223-337.
7. Kalugin O.N., Gubsky S.M., Vyunnik I.N., Grigo M., Saendig R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. V.87. No.1. P.63-71.
8. Ramanathan P.S., Friedman H.L. J. Chem. Phys. 1971. V.54. No.3. P.1086-1099.
9. Бартел Й.М.Г. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т.32. №11. С.3-20.
10. Barthel J., Neueder R., Lauermann G. J. Solution Chem. 1985. V.14. No.9. P.621-633.
11. Barthel J., Lauermann G., Neueder R. J. Solution Chem. 1986. V.15. No.10. P.851-867.
12. Barthel J., Lauermann G. J. Solution Chem. 1986. V.15. No.10. P.869-877.
13. Barthel J., Kunz W.J. Solution Chem. 1988. V.17. No.5. P.399-415.
14. Kalyuzhnyi Yu.V., Holovko M.F. Mol. Phys. 1993. V.80. No.5. P.1165-1176.
15. Kalyuzhnyi Yu.V., Holovko M.F. J. Chem. Phys. 1998. V.108. No 9. P.3709-3715.

16. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. Temperature Dependence of Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions. In: Modern Aspects of Electrochemistry. B.E.Conway, J.O'M.Bokris, Eds. New York: Plenum Press, 1979. V.13. Ch.1. P.1-79.
17. Falkenhagen H., Ebeling W. Equilibrium Properties of Ionized Dilute Electrolytes. In: Ionic Interactions. S.Petrucci, Ed. New York: Academic Press, 1971. V.1. Ch.1. P.1-59.
18. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. М.: Наука, 1988. 552 с.
19. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов: Справочник. / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. 304 с.
20. Riddick J., Bunger W.B., Sakano T.K. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. New York: Wiley, 1986. 1325 p.
21. Barthel J., Krell M., Iberl L., Feuerlein F. J. Electroanal. Chem. 1989. V.214. No.3. P.485-505.
22. Barthel J., Neueder R., Feuerlein F., Strasser E., Iberl L. J. Solution Chem. 1983. V.12, No.7. P. 449-471.
23. Barthel J., Wachter R., Hilbinger H. J. Solution Chem. 1986. V.15. No.7. P.531-550.
24. Marcus Y. Chem. Rev. 1988. V.88. P.1475-1498.
25. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 647 с.
26. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology. In: Topics in Current Chemistry. Berlin: Springer, 1983. V.111. P.33-144.
27. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
28. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985. 328 с.

Поступила в редакцию 13 ноября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). O.N.Kalugin, T.V.Afanasova, Ya.V.Kolesnik. New method of determination of overlapping parameters of ion Gurney co-spheres for Ramanathan-Friedman potential of McMillan-Mayer level.

A new universal method of evaluation of A_{+} parameters of the GUR-contribution of Ramanathan-Friedman interionic potential is proposed. The method is based on numerical solution of a transcendental equation that includes both the experimental value of ion association constant and its theoretical expression as a function of the A_{+} parameter. The applicability of the new method has been demonstrated for 1-1 electrolytes in methanol, ethanol, n-propanol, acetone and acetonitrile at 25°C.

УДК 546.13

О СВЯЗИ МЕЖДУ ПАРАМЕТРОМ НАИБОЛЬШЕГО СБЛИЖЕНИЯ ИОНОВ В РАСТВОРЕ И НЕКУЛОНОВСКИМ МЕЖИОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

© 2000 Т.Ю.Мирная, А.Г.Николайчук, Т.Н.Святская*

Отмечена корреляция между разностью параметра наибольшего сближения ионов в растворе a , определенного из значений констант ассоциации электролита, и суммой радиусов ионов – с одной стороны и параметром некулоновского потенциала межионного взаимодействия – с другой. Некулоновское отталкивание приводит к увеличению параметра a , в некулоновское притяжение – к уменьшению a по сравнению с суммой радиусов ионов.

В статистических теориях растворов электролитов широко используется параметр наибольшего сближения ионов a , соответствующий модели раствора “жесткие шарики в континууме” с потенциалом межионного взаимодействия

$$U(r) = \begin{cases} \infty, r < a \\ U^{Coul}, r > a \end{cases} \quad (1)$$

В качестве независимой оценки параметра a чаще всего используется сумма радиусов катиона и аниона, например, кристаллографических для одноатомных ионов или термохимических для многоатомных ионов. Используя эти значения, можно рассчитать различные характеристики электролита в растворе.

С другой стороны, имея экспериментальные данные о свойствах электролита и используя теоретические выражения для них, содержащие параметр a , можно решить “обратную задачу” – оценить параметр a .

Удобной экспериментальной характеристикой для таких расчетов является константа ассоциации электролита K_A . Среди уравнений, полученных для K_A в рамках вышеупомянутой модели, можно упомянуть уравнение Бьеррума [1], являющееся одним из первых, предложенных для описания ассоциации ионов и используемое до сих пор, уравнение Сухотина [2], полученное довольно строгим статистическим способом, очень простое по аналитической форме уравнение Фуосса [3], и, наконец, уравнение Эбелинга [4], все более широко используемое в последнее время. Имеется обзор предложенных в литературе уравнений для K_A [5]. Поскольку нет критерия, используя который можно было бы предпочесть одно из уравнений другому, разные авторы используют различные уравнения для K_A . Однако следует отметить, что значения параметра a , рассчитанные по различным уравнениям из одного и того же значения K_A (или значения K_A , рассчитанные для одного и того же значения a) оказываются близкими по величине и обнаруживают аналогичный ход зависимости от свойств электролита, растворителя и температуры. Сказанное иллюстрируется данными табл.1.

Таблица 1. Значения параметра a (нм), рассчитанные по уравнениям Бьеррума (a_B), Фуосса (a_F), и Эбелинга (a_E)

Электролит	Этанол, 25 °C		
	a_B	a_F	a_E
KI	0.389	0.334	0.347
RbI	0.347	0.317	0.320
CsI	0.306	0.297	0.291
(н-CH ₃) ₄ NI	0.282	0.284	0.272
(н-C ₂ H ₅) ₄ NI	0.276	0.280	0.268
(н-C ₃ H ₇) ₄ NI	0.292	0.289	0.280

* Харьковский государственный педагогический университет им. Г.С.Сковороды

Понятно, что определяемые значения параметра a , оказываются уже не равными сумме кристаллографических или термохимических радиусов ионов, и это позволяет использовать их для получения информации о структуре раствора. Так, если значение a оказывается больше суммы радиусов ионов, это интерпретируют как свидетельство образования сольватно разделенных ионных пар. Однако довольно часто получаются значения параметра a , меньшие суммы радиусов ионов. В случае такого "нефизического" результата обычно ограничиваются указанием на неприменимость использованной простой модели для описания реальных растворов.

Более реалистичным является так называемый "прямоугольный" потенциал межионного взаимодействия [6]

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < a \\ d_{\pm} + U^{Coul}, & a < r < R \\ U^{Coul}, & r > R \end{cases} \quad (2)$$

содержащий еще два параметра R и $d_{\pm}$. R есть сумма радиусов сольватированных ионов. Чаще всего в качестве значения R используется сумма параметра a (сумма радиусов ионов) и диаметра молекулы растворителя. $d_{\pm}$ — это высота прямоугольной "ступеньки" потенциала, характеризующая некулоновское взаимодействие ионов. Величину $d_{\pm}$ можно определить из экспериментальных данных о K_A , как это предложено в работе [7]. Обычно положительные значения $d_{\pm}$ интерпретируются как наличие дополнительного некулоновского отталкивания, связанного с сильной сольватацией ионов, а отрицательные значения $d_{\pm}$ свидетельствуют о вкладе некулоновского притяжения.

Проведенные нами расчеты для ряда электролитов в различных растворителях позволяют установить существование хорошо соблюдающейся корреляции между параметром a (точнее, между Δa — разностью параметра a и суммой радиусов ионов) и параметром $d_{\pm}$. Для подавляющего большинства систем Δa и $d_{\pm}$ изменяются симбатно, что иллюстрируется данными табл.2,3, в которых Δa — разность параметра a , рассчитанного по уравнению Эбелинга и суммы радиусов ионов.

Физический смысл отмеченной связи довольно очевиден. Появление дополнительного некулоновского отталкивания ($d_{\pm} > 0$) должно приводить к ослаблению сольватации, уменьшению K_A , что в выражениях, полученных для K_A в рамках модели твердых шариков приводит к увеличению их "размеров", то есть параметра a . В противоположном случае некулоновского притяжения ($d_{\pm} < 0$) ассоциация усиливается по сравнению с "чисто кулоновским" случаем, и параметр a оказывается меньше суммы радиусов ионов.

Таблица 2. Зависимость параметров Δa (нм) и $d_{\pm}/kT$ (кДж/моль) для различных систем

Электролит	$d_{\pm}/kT$	Δa
Этанол, 25 °C		
NaI	0.91	0.094
KI	-0.06	-0.006
RbI	-0.50	-0.049
CsI	-0.99	-0.094
Вода, 25 °C		
MnSO ₄	3.39	0.246
FeSO ₄	5.03	0.280
CoSO ₄	1.67	0.125
NiSO ₄	1.73	0.127
CuSO ₄	2.43	0.187
ZnSO ₄	3.07	0.228
MgSO ₄	2.50	0.188

Таблица 3. Температурная зависимость параметров Δa (нм) и $d_{\pm}/kT$ (кДж/моль) для различных систем

Температура, °C	$d_{\pm}/kT$	Δa
(CH ₃) ₄ NI в этаноле		
-40	-6.35	-0.363
0	-6.20	-0.328
40	-5.59	-0.281
NaI в этаноле		
-40	2.25	0.136
0	1.72	0.080
40	1.54	0.077

В табл.4 приведен довольно редко встречающийся случай антибатного изменения $d_{\pm}$ и Δa , что, вероятно связано с несферичностью нитрат-иона.

Таблица 4. Значения параметров Δa (нм) и $d_{\pm}/kT$ (кДж/моль) для нитратов щелочных металлов в метаноле при 25 °C

Электролит	$d_{\pm}/kT$	Δa
LiNO ₃	-4.08	-0.142
NaNO ₃	-3.49	-0.15
KNO ₃	-3.15	-0.172
RbNO ₃	-3.05	-0.183
CsNO ₃	-2.28	-0.173

Таким образом, значения параметра a , большие, чем сумма радиусов ионов, могут быть интерпретированы также как возникновение дополнительного некулоновского отталкивания, которое в конечном счете связано с сольватационными эффектами, а "нефизический" случай значений a , меньших суммы радиусов ионов, есть проявление некулоновского межионного притяжения.

Литература

1. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 575 с.
2. Сухотин А.М. Вопросы теории растворов электролитов в средах низкой диэлектрической проницаемостью. Л.: Госхимиздат, 1954. 94 с.
3. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд. ин. лит., 1963. 646 с.
4. Falkenhagen H. Theorie der Elektrolyte. S.Hirzel Verlag. Leipzig, 1971. 558 s.
5. Grigo M., Einfeldt J., Ebeling W. Wiss. Z. Wilhelm Pieck-Univ. Rostock. Naturwiss. R. 1982. Bd.3, №2. S.15-24.
6. Rasaiah J.C., Friedman H.Z. J. Phys. Chem. 1968, V.72. P.3352-3353.
7. Kalugin O.N., Gubsky S.M., Vjunnik I.N. J. Chem. Soc., Faraday. Trans. 1991, V.87, №1. P.63-71.

Поступила в редакцию 16 ноября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). T.Yu.Mirnaya, A.G.Nikolaichuk, T.N.Svyatskaya. On connection between parameter of the closest ion approach in solution and non-coulombic repulsion.

Parameters of the closest ion approach in solution (parameter a) were determined using the electrolyte association constants. The correlation between the difference between the parameter a and the sum of ionic radii, and the parameter of non-coulombic potential of interionic interaction was found. The non-coulombic repulsion leads to increase in the parameter a while non-coulombic attraction leads to decrease in the parameter a with respect to the sum of ionic radii.

УДК 541.8; 541.13

Посвящается светлой памяти
профессора А.М.Шкодина

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЛИТИЯ И НАТРИЯ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ВОДОЙ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

© 2000 Л.Д.Грицан*

Исследованы свойства растворов LiCl , LiNO_3 , LiClO_4 и NaClO_4 в бинарных растворителях тетрагидрофуран-этиленгликоль и тетрагидрофуран-вода при 25 °С. Показано, что при переходе в область с низкими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \leq 11 \div 15$) наблюдаются существенные изменения в свойствах растворов: инверсия силы электролитов с различными анионами, изломы на кривых $\rho K = f(1/\epsilon)$ ($\rho K = f(\chi_{\text{ТГФ}})$), нелинейный характер кривых $\lg \lambda_0 \eta_0 = f(1/\epsilon)$, $\lambda_0 = f(\chi_{\text{ТГФ}})$, возрастание эффективных радиусов ионов в обеих системах.

Д.И. Менделеев отмечал [1], что растворы являются сложными системами, состоящими из совокупности соединений растворителя с растворенным веществом и что явления, происходящие в растворах, можно изучать путем измерения физических свойств в зависимости от состава. Эти взгляды оказали большое влияние на направление и характер исследований отечественных и зарубежных химиков [2]. В Харьковском университете исследование неводных растворов уже давно стало традиционным. Значительный вклад в развитие этого направления внесли В.Ф.Тимофеев, В.П.Пашков, П.Д.Хрущев, Д.П.Турбаба, Г.Е.Мухин, Е.Н.Гапон, Н.А.Измайлов, А.М.Шкодин, В.В.Александров, А.Т.Давыдов и другие.

Большое внимание к неводным растворам в настоящее время объясняется не только их научным значением, но и все возрастающим практическим применением в органической, аналитической и фармацевтической химии, при электросинтезе различных соединений, для электролитического получения металлов, в процессах экстракции и всаливания-высаливания, в различных областях новой техники [3-5]. Интересы наиболее целесообразного и эффективного использования неводных сред для указанных целей требуют детального изучения различных физико-химических свойств неводных растворов, расширения круга неводных растворителей с разнообразными химическими свойствами и систематизации экспериментального материала. Особый интерес представляют смешанные растворители, позволяющие широко варьировать физико-химические свойства путем подбора соответствующих компонентов и изменения их соотношения.

Настоящая работа была выполнена в рамках программы исследований растворов электролитов в неводных индивидуальных и смешанных растворителях на кафедре неорганической химии и в лаборатории электрохимии НИИ химии Харьковского университета под руководством проф. А.М.Шкодина. Одну из главных задач этой программы составляло изучение влияния природы растворителя на электролитные свойства растворов.

Ниже приводится обобщение результатов исследования свойств растворов солей лития и натрия в бинарных смесях тетрагидрофурана (ТГФ) с этиленгликолем (ЭГ) и водой. В качестве основного метода исследования использовался кондуктометрический метод. Также были получены отсутствовавшие в литературе данные о физико-химических свойствах этих смешанных растворителей, необходимые для расчета предельной молярной электрической проводимости (λ_0), произведения Писаржевского-Вальдена ($\lambda_0 \eta_0$), констант диссоциации и других величин. Кроме того, на основе данных изучения ИК-спектров, вязкости (η_0), плотности, диэлектрической проницаемости (ϵ) и других свойств было установлено наличие взаимодействия между компонентами в этих системах [6-9]. Величины λ_0 и ρK солей рассчитывали, в основном, по методу Шидловского; в

* Национальная фармацевтическая академия Украины

растворителях с $\epsilon < 15$ – по методу Крауса-Брея, и дополнительно в средах с $\epsilon < 15$ – Фуосса-Онзагера. С помощью метода наименьших квадратов оценивалась точность определения величин λ_0 и ρ_K , которая составляла $(0.2 \pm 1.7) \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹ и 0.02 ± 0.13 единиц ρ_K при доверительной вероятности 0.95.

Выбор в качестве растворителей систем ТГФ-Н₂О (I) и ТГФ-ЭГ (II) с изменением соотношения компонентов от 0 до 1 позволил изучить в достаточно широких пределах влияние таких важнейших факторов, как диэлектрическая проницаемость, вязкость, а также химических свойств и структурных особенностей смесей на поведение растворов солей лития и натрия. Сравнение электрической проводимости и констант диссоциации LiCl, LiNO₃, LiClO₄ и NaClO₄ в изодиэлектрических и изомольных смесях тетрагидрофурана с полярными протонными растворителями – этиленгликолем и водой – позволило обнаружить некоторые различия этих двух систем.

Из полученных экспериментальных данных следует, что диэлектрическая проницаемость оказывает существенное влияние на электрическую проводимость растворов солей и их константы диссоциации в обеих исследованных системах. Однако зависимости $\lambda_0 \eta_0$ и ρ_K от $1/\epsilon$ оказываются более сложными, чем можно было бы ожидать, исходя из электростатической теории. Правило Писаржевского-Вальдена не соблюдается для изученных растворов: кривые, выражающие зависимость $\lg(\lambda_0 \eta_0)$ от $x_{\text{ТГФ}}$ (или $1/\epsilon$), имеют сложный характер. В смесях, содержащих малые количества ТГФ ($x_{\text{ТГФ}} \leq 0.1$), значения $\lambda_0 \eta_0$ несколько увеличиваются. В дальнейшем же с ростом содержания ТГФ (с уменьшением η_0 и ϵ) наблюдается неравномерный спад кривых $\lg(\lambda_0 \eta_0) = f(x_{\text{ТГФ}})$; наиболее резкое снижение имеет место при $x_{\text{ТГФ}} \geq 0.8$ ($\epsilon \leq 11$).

Непостоянство произведения Писаржевского-Вальдена для растворов солей в смесях ТГФ-ЭГ и ТГФ-Н₂О не является неожиданным, если учесть, что при изменении состава смешанного растворителя изменяется не только вязкость, но и диэлектрическая проницаемость. На отдельных участках соблюдается предложенная А.М.Шкодиным [10] экспоненциальная зависимость

$$\lambda_0 \eta_0 = A \exp\left(-\frac{B}{\epsilon}\right). \quad (1)$$

Отклонение от линейности свидетельствует о том, что диэлектрическая проницаемость среды является не единственным параметром, определяющим свойства растворов электролитов. Величины $\lg(\lambda_0 \eta_0)$ в изомольных и изодиэлектрических смесях для всех изученных солей в смесях ТГФ-Н₂О проходят заметно ниже, чем для смесей ТГФ-ЭГ. Это является следствием того, что эффективный радиус носителей тока в смесях ТГФ-ЭГ меньше, чем в системе ТГФ-Н₂О. Отсюда напрашивается вывод, что в последнем случае ионы более сольватированы. Некоторое представление об изменении сольватации ионов в зависимости от состава растворителя может дать r -функция Амиса [11,12], представляющая собой отношение $r_0^+ r_0^- / (r_0^+ + r_0^-)$. Эта величина, имеющая размерность и порядок величин ионного радиуса и связанная с величинами λ_0 и η_0 уравнением

$$\lambda_0 \eta_0 = \frac{F^2}{1800 \pi N_A} \left(\frac{r_0^+ + r_0^-}{r_0^+ r_0^-} \right), \quad (2)$$

где F – число Фарадея, N_A – число Авогадро, r_0^+ , r_0^- – радиусы катиона и аниона, может быть использована для приближенной оценки изменения эффективных радиусов ионов.

Анализ зависимостей $r_f = f(x_{\text{ТГФ}})$ (рис.1) для изученных солей в системах I и II показывает, что величины эффективных радиусов не остаются постоянными по мере изменения состава смешанного растворителя. Наблюдаемое же резкое увеличение эффективных радиусов ионов в обеих системах при $x_{\text{ТГФ}} > 0.8$, по-видимому, связано с явлением пересольватации.

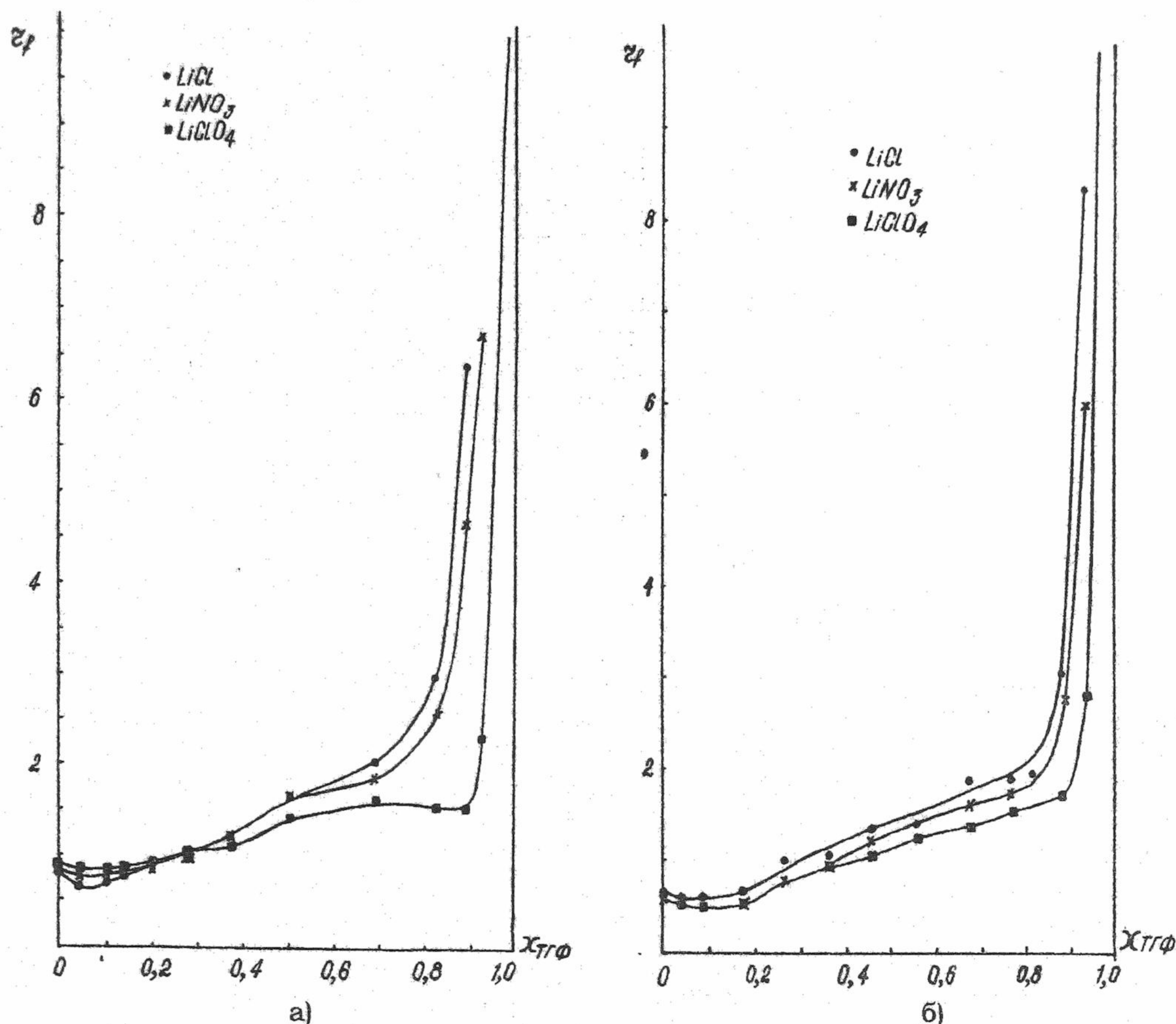


Рис.1. Зависимость функции Амиса, r_f , для солей лития от содержания тетрагидрофурана в смесях ТГФ-Н₂О (а) и ТГФ-ЭГ (б).

Сравнение электрических проводимостей растворов солей лития в системах I и II показывает, что в смешанном растворителе ТГФ-Н₂О изменяется последовательность расположения анионов в ряду их подвижностей при изменении соотношения ТГФ: Н₂О. В воде и в смесях, богатых водой, подвижности анионов убывают в порядке $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$, тогда как в смесях с $x_{\text{ТГФ}} \geq 0.2-0.3$ ($\epsilon \leq 35-40$) наблюдается обращение ряда [13]. Между тем, в системе ТГФ-ЭГ обращения ряда подвижностей анионов не обнаружено [14], что может быть истолковано как проявление различия структурно-химических свойств систем I и II.

Как известно, своеобразие многих свойств водных растворов связано с особенностью строения молекулы воды, ее ажурной структурой и спецификой сил ближнего действия в ней. Протонные растворители хорошо сольватируют анионы, поскольку, наряду с ион-дипольным взаимодействием, возможно образование водородных связей с анионом. Особенностью воды как растворителя является почти равноценное стремление ее молекул быть донором и акцептором электронов и, поэтому, почти одинаково хорошо сольватировать катионы и анионы. Например, взаимодействие ион-вода можно представить, исходя из следующей модели:



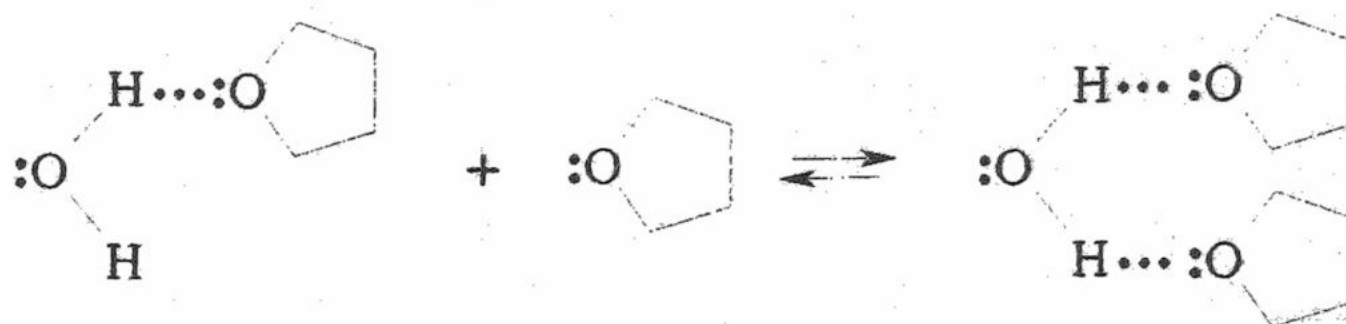
Тетрагидрофуран, как апротонный электродонорный растворитель с относительно высокой основностью, лучше сольватирует катионы. Это подтверждается УФ-спектрами, согласно

которым кислотность (по Льюису) растворителей по отношению, например, к иону NO_3^- уменьшается в ряду: вода > спирты >...> тетрагидрофуран [15].

По мере увеличения содержания в системе органического компонента происходит постепенное разрушение пространственной сетки Н-связей в воде, в результате чего возможно усиление гидратации ионов. Электростатическая составляющая энергии сольватации анионов падает в ряду: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- вследствие различия их кристаллографических радиусов ($r_{\text{Cl}^-} < r_{\text{NO}_3^-} < r_{\text{ClO}_4^-}$) и строения (Cl^- – сферический, NO_3^- – плоский треугольник,

ClO_4^- – тетраэдр, в центре которого находится атом Cl).

Основываясь на результатах исследования системы ТГФ- H_2O методами ИК-, ЯМР- и ПМР-спектроскопии [16,17], а также калориметрических измерениях [18], можно сделать заключение о существовании ассоциатов воды с тетрагидрофураном состава 1:1 и 1:2:



Дипольный момент образующегося комплекса равен 2.78 D [19]. Энтальпия образования водородной связи между водой и тетрагидрофураном составляет -15.1 кДж/моль. Поэтому, вероятно, нельзя исключать возможность сольватации ионов ассоциатами ТГФ с H_2O .

Вышеизложенное может быть, по нашему мнению, причиной обращения ряда подвижности анионов в смесях воды с тетрагидрофураном. Отсутствие инверсии подвижности катионов в системах I и II может быть связано с тем, что при обогащении смесей тетрагидрофураном сольватация катионов изменяется не сильно, поскольку ТГФ способен к координационной сольватации катионов небольших размеров (например Li^+ и Na^+) за счет неподеленной электронной пары атома кислорода. Подтверждением этому предположению могут служить данные об образовании комплексов типа $\text{RLi} \cdot 2\text{TGF}$ и $\text{RLi} \cdot 4\text{TGF}$ [20].

Показателем относительного изменения взаимодействия ионов под влиянием изменения состава растворителя и других факторов могут служить величины констант диссоциации солей. Для обеих систем с изменением состава смешанного растворителя сила исследованных электролитов изменяется в значительных пределах: при переходе от смесей, богатых полярным компонентом, до почти чистого тетрагидрофурана pK увеличивается от ~ 1 до 4-5, то есть почти на четыре единицы.

Значения величин pK исследованных солей лития в обеих системах зависят от природы аниона. Важно при этом отметить, что влияние анионов на силу электролитов зависит от содержания тетрагидрофурана в системе, что приводит к изменению последовательности расположения констант диссоциации солей при изменении соотношения компонентов в смешанном растворителе. Так, в смесях с $x_{\text{TGF}} < 0.3-0.5$ константы диссоциации солей уменьшаются в ряду: $\text{LiCl} > \text{LiNO}_3 > \text{LiClO}_4$; при содержании ТГФ выше $\sim 50-60$ мол. % происходит обращение ряда.

Наблюдаемая инверсия величин pK , по-видимому, не может быть объяснена только изменением сольватации ионов с изменением содержания ТГФ в смеси. При истолковании этого факта необходимо учитывать как различие свойств анионов (размеры, строение, поляризуемость, основность, деструктурирующее действие), так и образование ассоциатов между тетрагидрофураном и водой или этиленгликолем.

В изодиэлектрических смесях ($\epsilon < 25$) значения pK для каждой соли (кроме LiCl) практически одинаковы в системах I и II; при $\epsilon > 25$ они несколько отличаются друг от друга. Для LiCl в смесях ТГФ- H_2O , диэлектрическая проницаемость которых превышает 13, изотермы $pK = f(1/\epsilon)$ располагаются несколько выше, чем для системы ТГФ-ЭГ. В смесях с более низкими значениями ϵ диссоциирующая способность обоих растворителей одинакова.

Наглядное представление об изменении силы исследованных электролитов в зависимости от диэлектрической проницаемости, природы и концентрации полярного компонента (H_2O , ЭГ) в системах I и II дает график $pK_{II} = f(pK_I)$ (рис.2), точки на котором соответствуют изодиэлектрическим смесям.

Из рис.2 видно, что зависимость $pK_{II} = f(pK_I)$ состоит из двух линейных участков с различными наклонами. При изменении диэлектрической проницаемости смешанного растворителя в интервале 7.4-20 величины pK всех исследованных электролитов укладываются на прямую $pK_{II} = (0.95 \pm 0.10)pK_I + (0.15 \pm 0.45)$ с углом наклона $\sim 44^\circ$. Это свидетельствует об одинаковом изменении констант диссоциации в обеих системах при изменении их состава в определенных границах и величин ϵ в указанном интервале

($\Delta pK_{II} \approx \Delta pK_I$). Для смесей с диэлектрической проницаемостью $\sim 25-37$ наклон линейного участка $pK_{II} = (1.43 \pm 0.31)pK_I - (1.29 \pm 0.74)$ составляет $\sim 55^\circ$, что указывает на несколько более сильное изменение pK в системе ТГФ-ЭГ, чем в смесях ТГФ- H_2O ($\Delta pK_I < \Delta pK_{II}$).

Появление излома на $pK_{II} = f(pK_I)$ при $\epsilon \sim 18-20$ ($x_{ТГФ} \sim 0.4-0.5$) может быть связано с изменением энергий сольватации в системах I и II и объяснено исходя из теории диссоциации электролитов Н.А.Измайлова [21]. Как доказал Н.А.Измайлов, константа диссоциации электролита определяется величиной диэлектрической проницаемости и энергией сольватации ионов и молекул, а изменение силы одного и того же электролита под влиянием растворителей при одинаковых значениях ϵ — только разностью этих энергий.

Таким образом, сопоставление величин pK для изодиэлектрических смесей позволяет более рельефно обнаружить влияние растворителя на константы диссоциации изученных электролитов.

В заключение отметим что, для обеих бинарных систем были обнаружены отклонения свойств растворов изученных солей от линейной зависимости в области диэлектрических проницаемостей $\sim 11-15$, подобные полученным А.М.Шкодиным и сотрудниками для других растворителей [22-35].

Автор благодарит проф. В.И.Лебеда и проф. Н.О.Мчедлова-Петросяна за полезные обсуждения результатов работы, а также С.В.Ельцова, С.П.Карасева, Е.А.Лапееву, А.П.Радченкову, В.Л.Уварова и Д.В.Уварова за оказанную помощь при подготовке рукописи статьи к печати.

Литература

1. Менделеев Д.И. Растворы. Л.: Изд. АН СССР, 1959. 1163 с.
2. Соловьев Ю.И. История учения о растворах. М. Изд. АН СССР, 1959. 582 с.
3. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. Ленингр. отделение, 1990. 238 с.
4. Фиалков Ю.Я. Физико-химический анализ жидких систем и растворов. Киев: Наук. думка, 1992. 244 с.
5. Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наук. думка, 1985. 240 с.
6. Грицан Л.Д. Исследование растворов солей лития и натрия в бинарных смесях тетрагидрофурана с водой и этиленгликолем методом электропроводности. Автореф. дис... канд. хим. наук. Харьков, 1974. 30 с.
7. Шкодин А.М., Подолянюк В.А., Грицан Л.Д. Электрохимия. 1974, Т.10, С.31-34.
8. Подолянюк В.А., Грицан Л.Д. Вісник Харк. ун-ту. 1973. №97. Вип.4. С.84-86.

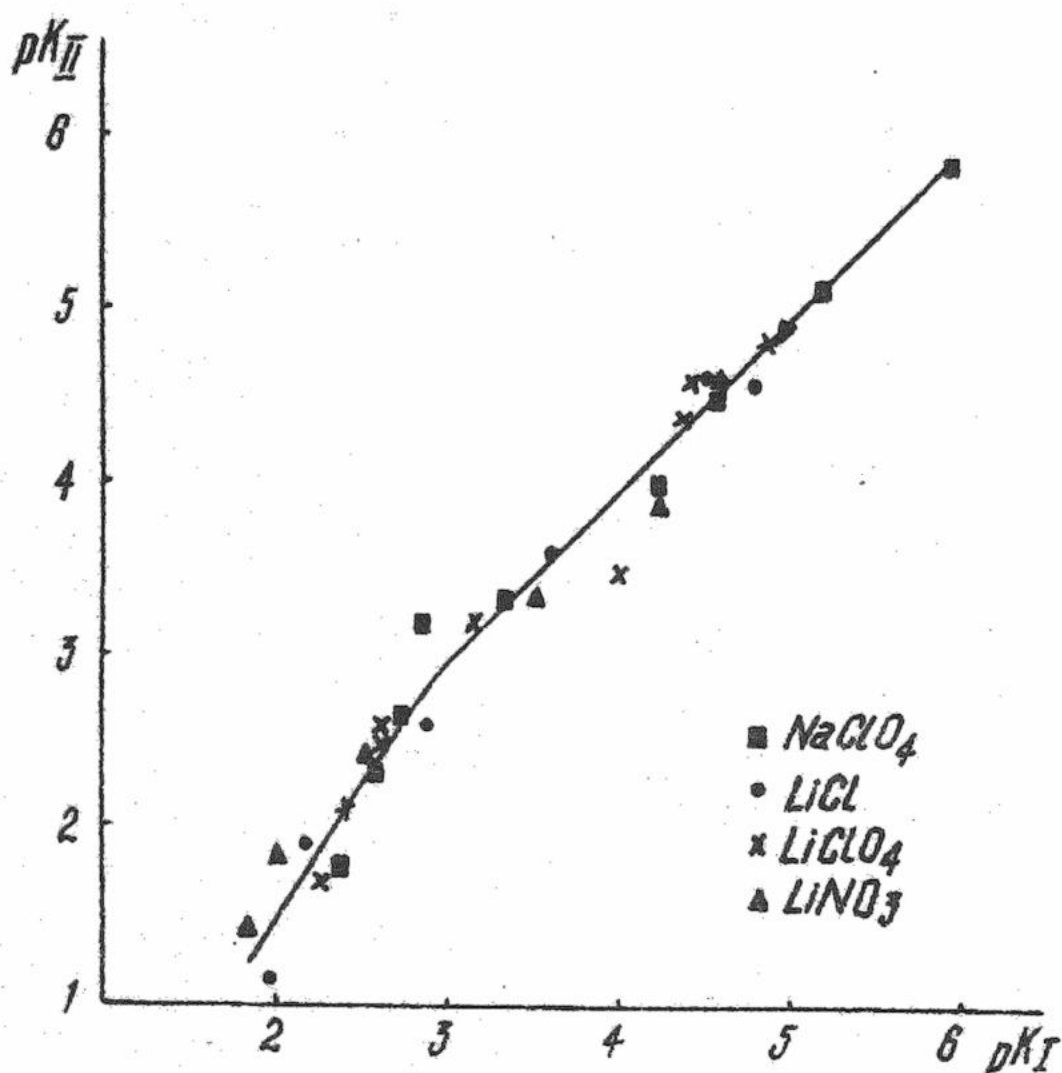


Рис.2. Зависимость pK_{II} солей в смесях ТГФ-ЭГ от pK_I в системе ТГФ- H_2O .

9. Подолянко В.А., Грицан Л.Д. Суров Ю.И. Вестник Харк. ун-та, 1977. №161. С.29-32.
10. Шкодин А.М. Исследование влияния кислых растворителей на диссоциацию и свойства электролитов. Автореф. дис... докт. хим. наук. Харьков, 1960. 35 с.
11. Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968. 328 с.
12. Amis E.S. Solvent Composition and Chemical Phenomena. Inorg. Chim. Acta. 1969. V.3. P.7-17.
13. Шкодин О.М., Подолянко В.А., Грицан Л.Д. Доповіді АН УРСР. Сер.Б. №9. 1974. С.820-823.
14. Шкодин А.М., Подолянко В.А., Грицан Л.Д. Влияние состава смешанного растворителя тетрагидрофуран-этиленгликоль на электропроводность и силу солей лития. Информационный бюллетень. №1. Вища школа, Изд. при Харьк. гос. ун-те. 1974. С.45.
15. Kolling O.W. Trans. Kansas Acad. Sci. 1965. V.68. P.575-581.
16. Mavel G. C. r. Acad. Sci., 1959. V.248. No.10, P.1505-1507.
17. Takanashi Figio, Li Norman C. J. Amer. Chem. Soc. 1966. V.88. No.6. P.1117-1120.
18. Nakayama H., Shinoda K. J. Chem. Thermodyn. 1971. V.3. No.3. P.401-405.
19. Бехли Е.Ю., Фомина М.В., Бондаренко С.П., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. Тез. докл. V совещ. по физико-химическому анализу жидких систем. Каунас. 1973. С.22.
20. Waak R., Dogan M.A., Stevenson P.E. J. Amer. Chem. Soc. 1966. V.88. P.2109.
21. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
22. Шкодин А.М., Шаповалова Л.Я. Электрохимия. 1968. Т.4. С.133-135.
23. Шкодин А.М., Левицкая Н.К. Электрохимия. 1968. Т.4. Вып.5. С.605-607.
24. Подолянко В.А. Исследование свойств растворов солей в спиртах алифатического ряда методом электродвижущих сил и электропроводности: Автореф. дис... канд. хим. наук. Харьков, 1969. 12 с.
25. Шкодин А.М., Сергеева И.А. Электрохимия. 1971. Т.7. Вып.4. С.552-554.
26. Садовнича Л.П., Росенко С.Г., Шкодин А.М., Сергеева И.А. Труды II Всесоюзной конф. по теории растворов. Алма-Атаю 1971. С.168-174.
27. Шкодин А.М., Подолянко В.А., Михайлова Е.Н. Электрохимия. 1974. Т.10. Вып.3. С.417-420.
28. Николайчук А.Г. Вестник Харьк. ун-та. 1975. №127. С.33-35.
29. Левицкая Н.К., Ткаченко Л.И., Шкодин А.М. Вестник Харьк. ун-та. 1975. №127. С.30-31.
30. Попов А.В., Сергеева И.А., Волкова Н.Д. Вестник Харьк. ун-та. 1975. №127. С.22-24.
31. Шкодин А.М., Подолянко В.А. Вестник Харьк. ун-та. 1976. №139. С.29-34.
32. Вьюнник И.Н., Галушков П.А., Курова Т.И. Вестник Харьк. ун-та. 1976. №139. С.43-44.
33. Вьюнник И.Н., Лебедь А.В. Вестник Харьк. ун-та. 1985. №275. С.18-23.
34. Подолянко В.А., Святская Т.Н., Корнева Е.В. Вестник Харьк. ун-та. 1985. №275. С.32-35.
35. Вьюнник И.Н., Белоус С.А., Жолновач А.М. Вестник Харьк. ун-та. 1985. №275. С.35-38.

Поступила в редакцию 25 августа 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). L.D.Grytsan. Conductometric investigation of lithium and sodium salts solutions in tetrahydrofuran-water and tetrahydrofuran-ethylene glycol binary mixtures.

Properties of LiCl, LiNO₃, LiClO₄ and NaClO₄ solutions in binary mixtures of tetrahydrofuran with ethylene glycol and tetrahydrofuran with water at 25 °C were investigated. In the region with low dielectric constant ($\epsilon \leq 11 \div 15$) essential change in solution properties was observed, namely, inversion of the strength of electrolytes with various anions, $pK = f(1/\epsilon)$ ($pK = f(x_{THF})$), nonlinear character of $\lg \lambda_0 \eta_0 = f(1/\epsilon)$, $\lambda_0 = f(x_{THF})$ curves, and increase in the effective ionic radii in both systems.

УДК 541.8

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ОБЫЧНОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ. III. АМИДЫ

© 2000 С.М.Кийко, В.В.Уржунцева, Е.Ф.Иванова, Ю.Н.Суров

С использованием разработанной ранее методики исследования и обработки ИК-спектров водных растворов неэлектролитов во всем интервале составов от чистой воды до чистого неэлектролита изучены растворы формамида, метилформамида, диметилформамида, диметилацетамида и гексаметилфосфортриамида с H_2O и D_2O в области валентных колебаний $OH(OD)$ -групп воды и CN -групп органического компонента. На основании анализа характера изменения полосы валентных колебаний воды, в зависимости от природы и содержания амида, произведено отнесение ее составляющих к определенным состояниям $OH(OD)$ -групп в исследованных растворах.

Настоящая работа, являясь продолжением ранее проведенных исследований [1,2], посвящена изучению ИК-спектров растворов формамида (ФА), N-метилформамида (МФА), N,N-диметилформамида (ДМФА), N,N-диметилацетамида (ДМАА) и гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) в обычной (H_2O) и тяжелой (D_2O) воде. Содержание D_2O в тяжелой воде составляло не менее 99.5%. Исследования ИК-спектров водных растворов неэлектролитов во всей области составов от чистой воды до чистого органического компонента (L) проводились на спектрометре "Spesord-75 IR" с использованием тонкослойной кюветы по методу раздавленной капли [1].

По сравнению с ацетонитрилом, ацетоном и ДМСО [2] – веществами, различающимися как по своей природе, так и по геометрии молекул (линейная, плоская и пирамидальная, соответственно), все амиды, независимо от степени их N-замещения, относятся к одному классу неэлектролитов и имеют плоское строение молекулы. Электронное строение молекул исследованных амидов также приблизительно одинаковое, на что указывают значения дипольных моментов (3.37, 3.86, 3.86, 3.81 D, соответственно для ФА, МФА, ДМФА и ДМАА [3, 4]), определенных в условиях, исключающих гомоассоциацию молекул. В связи с этим можно ожидать проявления свойств, сходных со свойствами их водных растворов. Исключение составляет только ГМФТА, молекула которого имеет пирамидальное строение.

Однако даже поверхностное сопоставление некоторых физико-химических свойств чистых амидов (температур кипения, диэлектрических проницаемостей) (табл.1) указывает на существенные отличия в природе межмолекулярных взаимодействий в них, которые зависят от степени их N-замещения [16]. В ряду ФА – МФА – ДМФА – ДМАА наблюдаются существенные различия в диэлектрических проницаемостях (109.5 у ФА, 182.4 у МФА, 36.71 у ДМФА, 37.78 у ДМАА при 298 K), тогда как их дипольные моменты практически равны.

Таблица 1. Физико-химические свойства амидов при 298.15 K [3, 4]

Амид	$T_{кип}$, K	μ , D	ϵ	DN	AN
ФА	483.65	3.37	109.5	36.0	39.8
МФА	453.15	3.86	182.4	49.0	32.1
ДМФА	426.15	3.86	36.71	26.6	16.0
ДМАА	438.15	3.81	37.78	27.8	13.6
ГМФТА	506.15	5.37	29.73	38.8	10.6

Из общей закономерности выпадает ГМФТА, имеющий наименьшую среди исследованных амидов диэлектрическую проницаемость 29.7, но наибольший дипольный момент 5.37 D. Это anomальное поведение ГМФТА может быть обусловлено геометрией его молекулы, с одной стороны, и более "рыхлой" упаковкой его больших молекул в жидком состоянии при антипараллельном расположении диполей в ассоциатах – с другой [5, 6].

Для ФА и МФА характерно образование межмолекулярных водородных связей через атом кислорода, карбонильный атом водорода и группу NH [7]. Для N,N-дизамещенных амидов и ГМФТА образование водородных связей нехарактерно, ассоциация в них осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и носит диполь-дипольный и дисперсионный характер. При этом, из-за экранирования неподеленной пары электронов у атома азота двумя метильными группами, донором электронов в этих амидах является кислород карбонильной и фосфорильной групп [5, 6, 8, 9].

Несмотря на имеющиеся в литературе данные о свойствах водно-амидных растворов, их исследования интенсивно продолжаются, так как эти системы являются очень удобной моделью для выяснения особенностей гидрофобных взаимодействий в водосодержащих системах, а также вкладов гидрофильной и гидрофобной гидратации в энергетику межмолекулярных взаимодействий [10].

Обсуждение результатов

На рисунках 1-5 приведены ИК-спектры растворов ФА, МФА, ДМФА, ДМАА и ГМФТА в тяжелой воде в области $3200-2100\text{ см}^{-1}$, соответственно.

Нами было замечено, что для систем с ДМФА, ДМАА и ГМФТА (рис.3-5) наблюдаются общие закономерности в изменении формы полосы валентных колебаний как легкой, так и тяжелой воды, которая состоит как минимум из трёх составляющих. При этом интенсивности высокочастотных составляющих полос больше интенсивностей низкочастотных составляющих в случае систем с ДМАА и ДМФА, в то время как для систем с ГМФТА (рис.5) наибольшую интенсивность имеет средняя составляющая. Отличительной чертой систем с ФА и МФА (рис.1,2) является отсутствие высокочастотных составляющих полосы групп ОН практически во всей области составов. Поскольку полоса валентных колебаний ОН-групп молекул H_2O , по сравнению с полосой OD- групп D_2O , является, с одной стороны, менее разрешенной, а с другой стороны – перекрывается с полосами валентных колебаний СН-групп и NH-групп (ФА и МФА) – то все дальнейшее рассмотрение полученных ИК-спектров лучше проводить, основываясь на характере изменения контура полосы OD-групп молекул D_2O .

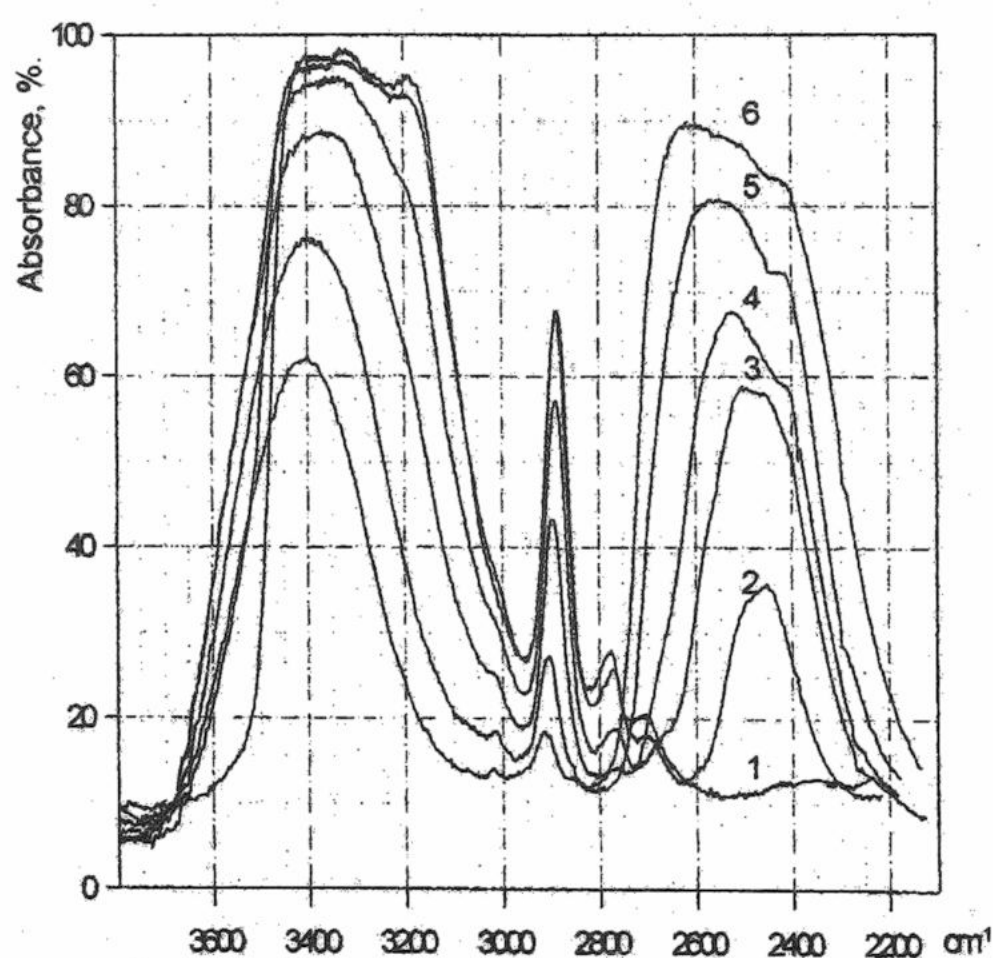


Рис.1. Полоса валентных колебаний групп $\text{OD D}_2\text{O}$ в смесях с ФА: 1 – ФА, 2 – 89.9; 3 – 70; 4 – 50; 5 – 20.5; 6 – 5.1 мол.% ФА.

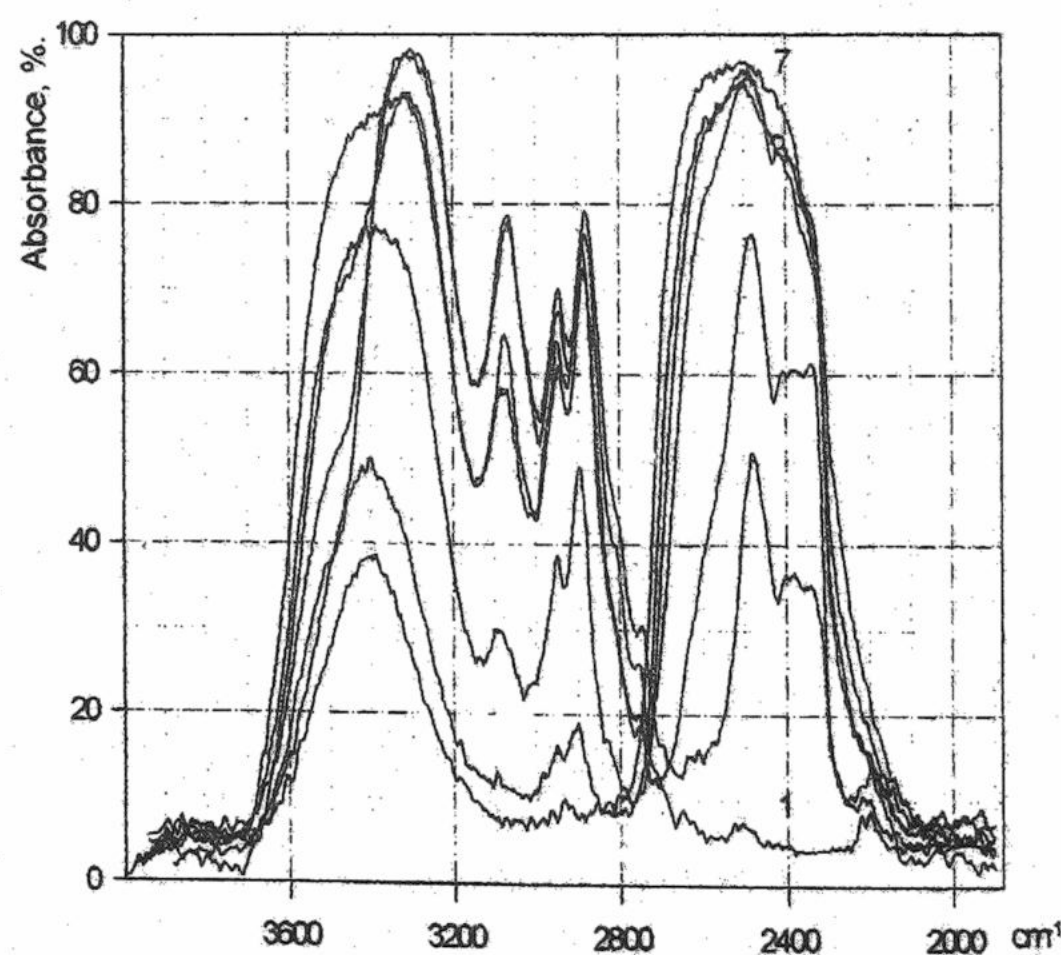


Рис.2. Полоса валентных колебаний групп $\text{OD D}_2\text{O}$ в смесях с МФА: 1 – МФА, 2 – 91.2; 3 – 72.8; 4 – 52.32; 5 – 32; 6 – 9.9 мол.% МФА; 7 – D_2O .

Сопоставление ИК-спектров показывает, что для систем D_2O -ДМФА и D_2O -ДМАА (рис.3,4) характерны совершенно идентичные изменения в контуре полосы валентных колебаний OD-групп молекул D_2O с изменением состава исследуемых систем, которые подобны таким же изменениям в ранее исследованной нами системе D_2O -ацетон [2]. В этих системах в области $2700-2100\text{ см}^{-1}$ характерно проявление двух взаимноперекрывающихся полос с максимумами при 2650 см^{-1} и 2540 см^{-1} . С увеличением содержания

D_2O в этих системах, так же как и в ранее рассмотренных системах АЦ – D_2O и ДМСО – D_2O , наблюдается смещение максимумов составляющих полос приблизительно на $50-40\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область. Это смещение, по нашему мнению, может быть связано с появлением в низкочастотной области третьей составляющей полосы, которая может быть связана с образованием ассоциатов воды в виде трехмерной сетки Н-связей [15], вносящих определенный вклад в изменение структуры раствора и, соответственно, контура самой полосы валентных колебаний OD-групп D_2O .

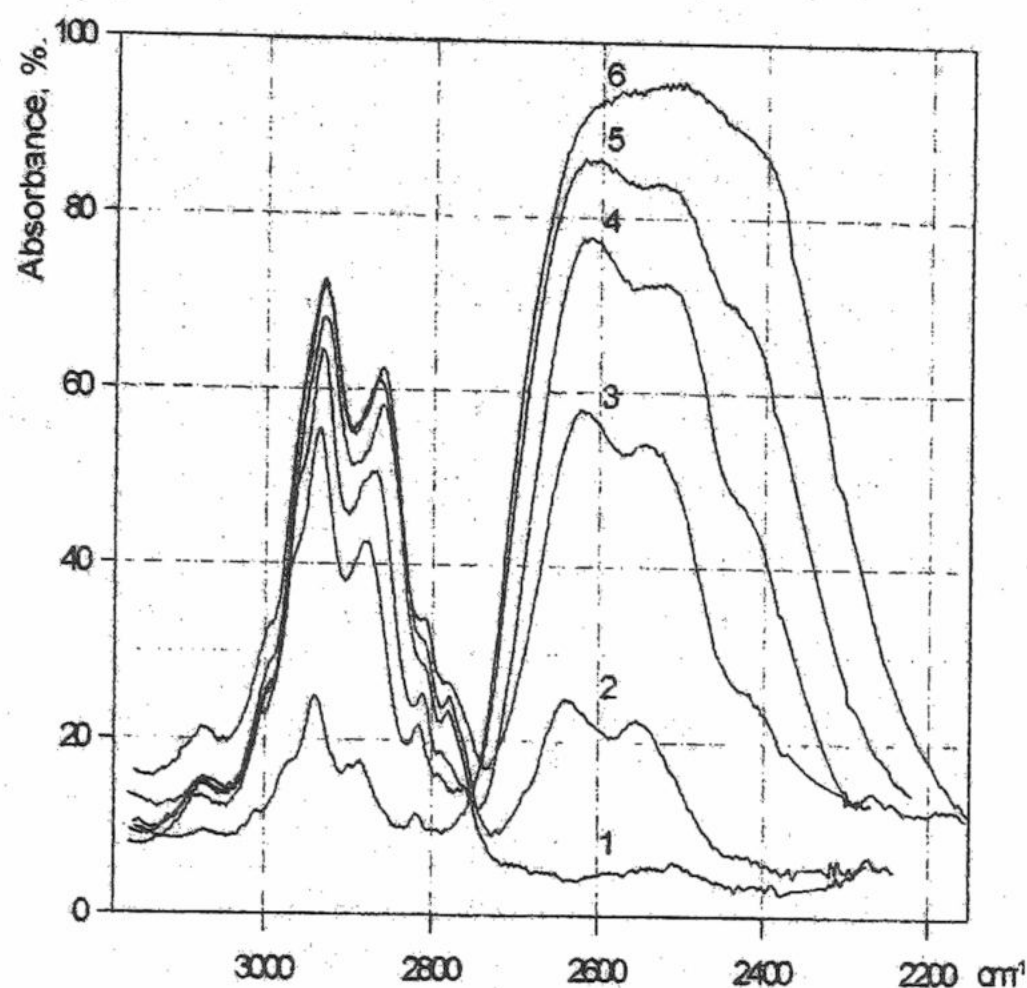


Рис.3. Полоса валентных колебаний групп $-OD$ D_2O в смесях с ДМФА: 1 – ДМФА, 2 – 90; 3 – 70.3; 4 – 50.7; 5 – 31.3; 6 – 10.3 мол.% ДМФА.

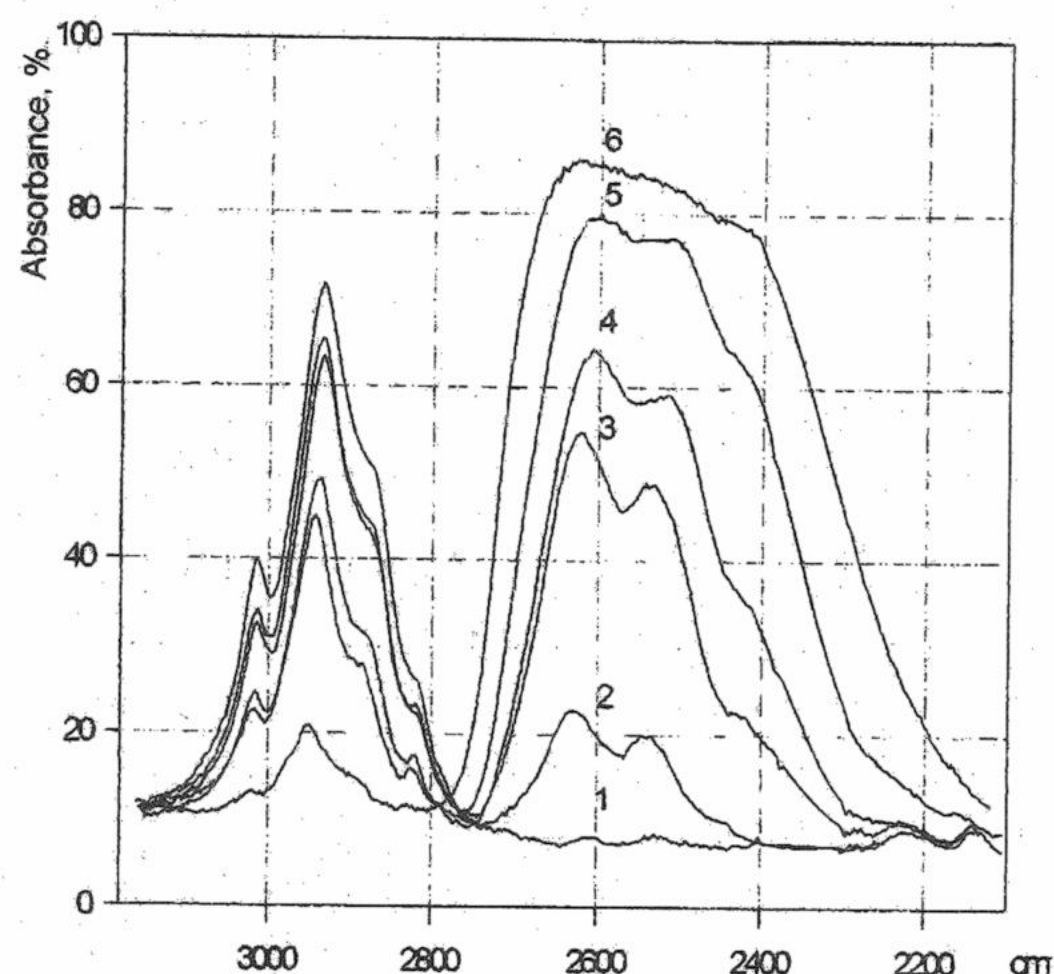


Рис.4. Полоса валентных колебаний групп $-OD$ D_2O в смесях с ДМАА: 1 – ДМАА, 2 – 89.8; 3 – 70.3; 4 – 50.5; 5 – 30.3; 6 – 5.8 мол.% ДМАА.

В случае систем с ГМФТА (рис.5) в ИК-спектрах в области колебаний OD-групп также наблюдаются две составляющие при 2600 см^{-1} и 2525 см^{-1} , причем при низких концентрациях ГМФТА (до 40 мол.%) большая интенсивность соответствует низкочастотной составляющей полосы. Возможно, это объясняется существенным возрастанием значения DN ГМФТА, по сравнению с ДМФА и ДМАА, при отсутствии специфического взаимодействия между его молекулами. Как и в случае ДМФА и ДМАА с ростом содержания D_2O в растворе составляющие полосы смещаются в более низкочастотную область, но несколько меньше, чем в выше упомянутых системах. При этом также начинает проявляться третья составляющая полосы с максимумом при 2425 см^{-1} в виде более легкого, по сравнению с ДМАА и ДМФА, перегиба.

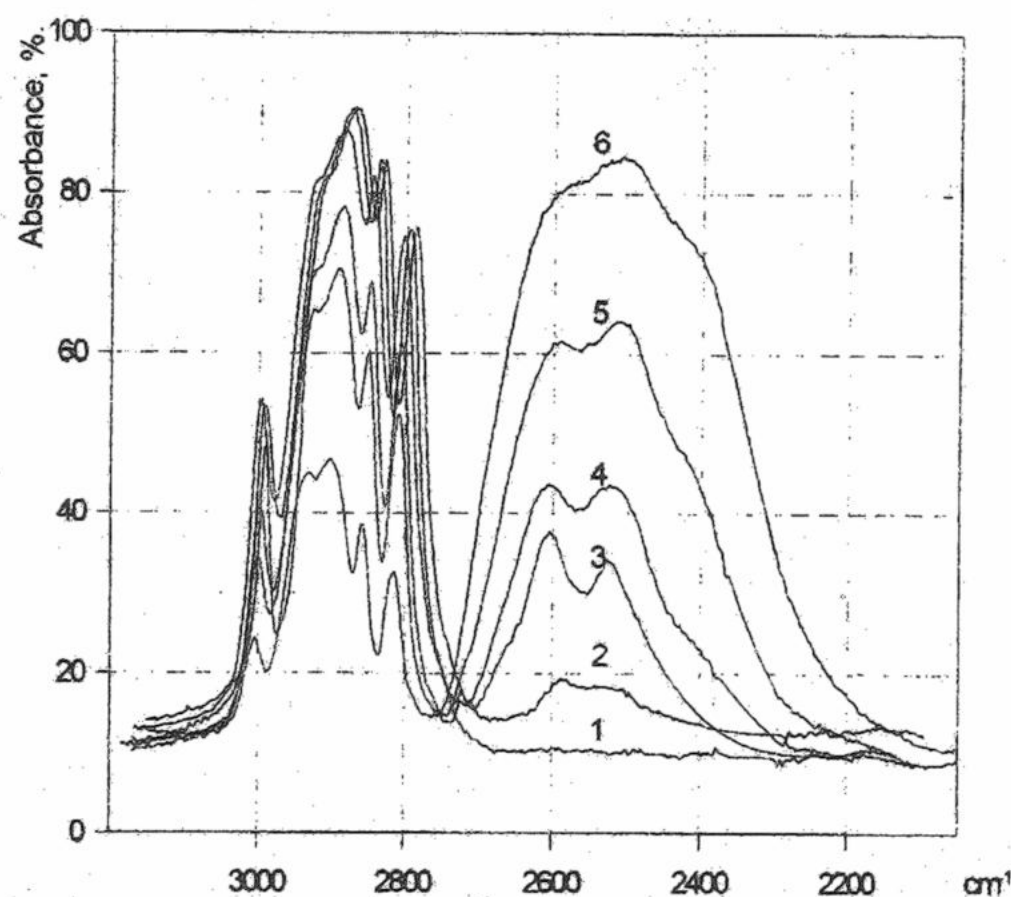


Рис.5. Полоса валентных колебаний групп $-OD$ D_2O в смесях с ГМФТА: 1 – ГМФТА, 2 – 89.8; 3 – 69.5; 4 – 50.4; 5 – 30.7; 6 – 10.6 мол.% ГМФТА.

Характер изменения контура полосы валентных колебаний OD-групп D_2O в случае систем с ФА и МФА (рис.1,2) значительно отличается от вышеперечисленных систем. При содержаниях D_2O в смесях с ФА до 20 мол.% полоса валентных колебаний OD-групп D_2O остается практически симметричной с размытым максимумом при $2450-2460\text{ см}^{-1}$. При дальнейшем увеличении содержания D_2O в системе наблюдается усложнение полосы: максимум при $2450-2460\text{ см}^{-1}$ постепенно сдвигается в высокочастотную

область (приблизительно на 100 см^{-1}) и раздваивается, при этом начинает проявляться третья низкочастотная составляющая с максимумом приблизительно при 2425 см^{-1} . При содержании D_2O выше 80 мол.%, как видно из спектров (рис.1), полоса валентных колебаний OD-групп молекул D_2O состоит, по крайней мере, из трех составляющих и постепенно приближается по форме к полосе валентных колебаний OD-групп чистой D_2O .

Особым образом ведет себя полоса валентных колебаний OD-групп D_2O в смесях с МФА (рис.2). В отличие от остальных систем максимумы всех ее составляющих не изменяют своего положения с изменением состава системы. При этом среднечастотная составляющая (с максимумом при $\approx 2490\text{ см}^{-1}$) четко разрешена и имеет наибольшую интенсивность. Составляющая с максимумом приблизительно при 2400 см^{-1} также разрешена, в отличие от других систем, но ее форма сильно искажена наложением поглощения CO_2 в области ее максимума, в то время как высокочастотная составляющая проявляется только в виде легкой волны.

Наблюдаемые различия в ИК-спектрах исследуемых систем можно объяснить различиями в их строении, электронодонорных свойствах, а также природе межмолекулярных взаимодействий в чистых амидах. Это приводит к различным долевым вкладам определенных форм D_2O (различающихся степенью их связанности) в суммарную полосу валентных колебаний OD-групп в зависимости от природы амида.

На основании полученных нами данных по ИК-спектрам водно-амидных систем можно сделать следующие заключения.

1. Низкочастотная составляющая полосы валентных колебаний OD-групп D_2O с максимумом при $2450\text{--}2430\text{ см}^{-1}$, которая характерна для всех изученных систем с содержанием аprotонного компонента больше 20 мол.%, наиболее вероятно соответствует OD-группам, участвующим в образовании трехмерной сетки водородных связей воды. Таким образом, эта составляющая соответствует OD-группам, находящимся внутри микроглобул воды [11-13] и имеющим в ближайшем своем окружении исключительно молекулы воды. Подтверждением этого может служить положение максимума полосы OD-групп в смесях ФА- D_2O с малым содержанием D_2O при 2450 см^{-1} и последующим его смещением в высокочастотную область с ростом содержания воды в системе. Поскольку из имеющихся многочисленных данных по свойствам водно-формамидных смесей [7, 14, 15] известно, что компоненты этой системы практически не образуют гетеромолекулярных ассоциатов, то соответствующая полоса должна быть отнесена на счет наиболее прочных самоассоциатов воды, которые реализуются при образовании именно пространственной сетки водородных связей.

2. Высокочастотная составляющая полосы валентных колебаний OD-групп D_2O , с мало изменяющимся положением максимума (при $2630\text{--}2620\text{ см}^{-1}$) в зависимости от природы аprotонного компонента и с изменением состава систем, может быть приписана колебаниям свободных OD-групп.

Литература

1. Кийко С.М., Уржунцева В.В., Иванова Е.Ф., Суров Ю.Н. Вестник ХГУ. Химия. 1998. № 2. С.182-187.
2. Кийко С.М., Уржунцева В.В., Иванова Е.Ф., Патюпина Н.В., Суров Ю.Н. Вестник ХГУ. Химия. 1999. Вып.3 (26). С.115-120.
3. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 252 с.
4. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 236 с.
5. Алпатова Н.М., Кесслер Ю.М., Кришталик Л.И. Электрохимия. Успехи науки и техники. М., 1975. Вып.10. С.45-105.
6. Кесслер Ю.М., Емелин В.П., Мишустин А.И., Ястремский П.С., Верстаков Е.С. Журн. структ. хим. 1975. Т.16. №5. С.797-807.
7. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. С.118-140.
8. Gerrard W., Lappert M. F., Pysroga H. J. Chem. Soc. 1960. V.5. P.2144.
9. Перелыгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. Журн. физ. хим. 1991. Т.65. №7. С.1996-1998.
10. Neuman R.G., Snider W., Jones V. J. Phys. Chem. 1968. V.72. P.2469-2474.

11. Корсунский В.И., Наберухин Ю.И. Журн. структ. хим. 1977. Т.18. №3. С.585-603.
12. Горбунов Б.З., Козлов В.С., Наберухин Ю.И. Журн. структ. хим. 1975. Т.16. №5. С.808-815.
13. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. Журн. структ. хим. 1975. Т.16. №5. С.816-825.
14. Зайчиков А.М., Голубинский О.М. Журн. физ. хим. 1996. Т.70. №7. С.1175-1179.
15. Engdahl A., Nelander B. J. Chem. Phys. 1993. V.99. №7. P.4894-4907.
16. Ли Ен Зо, Зайченко Л.П., Абрамзон А.А. Журн. общ. химии. 1984. Т.54. Вып.2. С.254-259.

Поступила в редакцию 27 ноября 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2000. №495. Chemical Series. Issue 6(29). S.M.Kijko, V.V.Urgunseva, E.F.Ivanova, Yu.N.Surov. The infrared spectra of the solutions of non-electrolytes of different nature in H₂O and D₂O. III. Amides.

By using specially designed methods of processing the infrared spectra, the solutions of formamide, methylformamide, dimethylformamide, dimethylacetamide and hexamethylphosphotriamide in H₂O and D₂O were studied in all the regions of composition. The spectra were investigated in the regions of the valency vibrations of OH (OD) groups of water and CH groups of organic components. The analysis of the character of changing the valency vibration band of water gave the possibility to attribute its components to the definite states of OH (OD) groups in the investigated solutions.