

УДК 541.135

В.И.Булавин, И.Н.Вьюнник

БЛИЖНЯЯ СОЛЬВАТАЦИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ СПИРТОВЫХ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

Рассчитаны и проанализированы коэффициенты аттракционного трения ($\zeta_{\text{ат}}$) протона, СГ, Вг⁻ и Г-ионов в воде и *n*-спиртах от метанола до *n*-пентанола при 278.15—328.15 К в зависимости от температуры, числа атомов углерода в молекуле растворителя и дисперсионного взаимодействия в *n*-спиртах. Установлена отрицательная сольватация протона в протолитических растворителях (вода, *n*-спирты) и галогенид-ионов в воде. Показано, что отрицательная сольватация протона обусловлена его пересольватацией, происходящей в процессе переноса протона по прототропному (эстафетному) механизму.

ВВЕДЕНИЕ. Динамика ближайших к иону молекул растворителя в бесконечно разбавленных растворах определяется короткодействующими ион-молекулярными взаимодействиями специфического характера (Н-связь, донорно-акцепторные взаимодействия и т.п.). Последние модифицируют структуру растворителя [1] и существенно зависят от природы иона [2] (размер, заряд, электронное строение) и от межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в растворителе.

По влиянию на структуру растворителя О.Я. Самойлов [3] ионы разделил на две группы: $\Delta E_i > 0$, $\tau_i/\tau_0 > 1$ — ионы с положительной сольватацией и $\Delta E_i < 0$, $\tau_i/\tau_0 < 1$ — ионы с отрицательной сольватацией. К первой группе относятся ионы-структурообразователи, а ко второй — ионы, ее разрушители. Ионы первой группы понижают подвижность молекул растворителя, а второй — повышают. Следует заметить, что вопрос о механизме повышения подвижности ближайших к иону молекул растворителя (отрицательная сольватация) до настоящего времени остается актуальным. В соответствии с трехзонной моделью [4] гидратации иона повышение подвижности молекул воды происходит в промежуточной зоне вследствие несоответствия Н-связей в первичной гидратной оболочке иона и в зоне чистого растворителя, имеющих соответственно радиальную ориентацию и тетраэдрическую структуру.

Сущность явления отрицательной сольватации по Самойлову заключается в том, что связи ион–молекула слабее связей молекула–молекула.

По мнению Крестова [5] отрицательная гидратация характеризуется преимущественным дей-

ствием эффекта разупорядочения над эффектом упорядочения, количественно описываемых изменением энтропии при гидратации ионов.

Авторы работы [6] повышение подвижности молекул воды связывают с уменьшением времени корреляции движения молекул растворителя, окружающих ион с низкой плотностью заряда. Уменьшение времени корреляции движения молекул приводит к выравниванию по энергиям возможных ориентаций молекул воды вблизи иона и к понижению энергии активации диффузии.

Согласно модели жидкости как системы нелинейных взаимодействующих осцилляторов [7], сущность отрицательной сольватации заключается в том, что ионы усиливают колебательную неустойчивость структуры как за счет изменения глубины потенциального профиля, так и за счет увеличения концентрации дефектов структуры (несвязанных молекул растворителя).

М.Н.Родникова [8] считает, что механизм отрицательной гидратации ионов состоит в увеличении коллективной составляющей движения молекул воды на сетке Н-связей за счет дефектов, образуемых достаточно большими ионами. В качестве дефектов сетки она рассматривает ослабленные Н-связи, которые группируются около некоторого определенного направления.

Несомненно, рассмотренные модели механизма повышения подвижности ближайших к иону молекул растворителя углубляют понимание такого сложного и очень важного явления, как отрицательная сольватация. Вместе с тем рассмотренные модели не всегда конкретны, в ряде случаев пригодны для объяснения собствен-

ных результатов, полученных при использовании конкретного метода, вследствие чего не позволяют объяснить многие экспериментальные факты и нередко приводят к противоречивым выводам.

Ранее [2] одним из нас в качестве количественной структурочувствительной характеристики динамики молекул растворителя вблизи иона предложено использование коэффициента аттракционного трения (КАТ). Применяя феноменологию молекулярной теории подвижности ионов Волинса [9, 10] и теорию кинетической сольватации Самойлова [3], из экспериментальных данных по предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) 14 однозарядных ионов в воде рассчитан [2] и объяснен КАТ ($\zeta_{\text{ат}}$). Показано [2], что рассчитанная характеристика хорошо коррелирует с энергией активации трансляционного движения молекул воды в присутствии иона по Самойлову [3]. Ионам с отрицательной сольватацией соответствует отрицательное значение КАТ, а с положительной — положительное. КАТ чувствителен [2] к размеру иона, знаку заряда, атомности (Br^- , CNS^-), механизму гидратации ионов (Me^+ , Γ , R_4N^+).

Представлялось целесообразным в качестве электролитных частиц взять ионогены (галогеноводороды) в воде и *n*-спиртах — растворителях одной химической природы, но с разным типом межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в растворителе, а, следовательно, и с разной структурой. В частности, интересен вопрос о влиянии Н-связей и гидрофобных взаимодействий на ближнюю сольватацию ионов. Кроме того, аномально высокая подвижность протона в воде — растворителе с трехмерной сеткой Н-связей — предполагает его отрицательную сольватацию, что позволяет глубже понять прототропный механизм переноса тока.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. В настоящей работе был рассчитан КАТ для ионов MH^+ , Cl^- , Br^- , Γ ($\text{M} = \text{H}_2\text{O}$, ROH) в воде и *n*-спиртах (от метанола до *n*-пентанола) при 278.15—328.15 К (шаг 10 К). Расчет $\zeta_{\text{ат}}$ производили согласно описанной в работе [2] методике по уравнению:

$$\zeta_{\text{ат}} = \frac{|z|eF}{\lambda_i^0} - 4\pi r_i \eta_0, \quad (1)$$

где r_i — радиус иона; λ_i^0 — ПМЭП иона; η_0 — вязкость растворителя; ze — заряд иона; F — число Фарадея.

При расчете были использованы для Cl^- , Br^- , Γ -ионов кристаллографические радиусы по Гольдшмидту [5], для ионов MH^+ — радиус молекулы растворителя, найденный из данных по плотности [11]. Значения вязкости *n*-спиртов при 278.15—328.15 К взяты из работы [11]. Величины ПМЭП для H^+ и Γ -ионов получены нами ранее [12], а для Cl^- и Br^- -ионов — рассчитаны по данным работ [13—20] (табл. 1).

Выбор базового состава сольвата в протолитических растворителях является принципиальным и неоднозначным. В качестве конкретного сольвата для наших условий был выбран наиболее простой, часто используемый во многих задачах физической химии кластер состава $\text{MH}^+(\text{H}_2\text{O}^+, \text{ROH}_2^+)$. Ион MH^+ в отличие от большинства других ионов образуется лишь временно, то есть имеет конечное время жизни. Сопоставление времени $\tau_1 = 10^{-14}$ с, затрачиваемого на перенос протона по реакции $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$

Т а б л и ц а 1

Предельная молярная электрическая проводимость ионов ($\lambda_i^0 \cdot 10^4$, $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) в *n*-спиртах и H_2O

<i>T</i> , К	Cl^-	Br^-	Γ	H^+	Cl^-	Br^-	Γ	H^+
	Метанол				Этанол			
278.15	39.1	42.3	47.3	110.7	13.2	16.0	17.4	43.1
288.15	45.0	49.1	54.7	127.9	17.0	19.7	21.8	52.7
298.15	52.3	56.6	62.7	144.4	21.9	23.9	27.2	63.9
308.15	56.9	63.9	70.3	165.1	27.6	29.5	33.3	76.5
318.15	62.1	71.0	79.8	183.0	33.8	34.9	39.0	91.1
328.15	66.2	80.2	87.9	201.8	38.7	39.9	46.2	107.1
	<i>n</i> -Пропанол				<i>n</i> -Бутанол			
278.15	5.9	6.6	8.5	20.2	4.6	5.0	5.5	13.4
288.15	7.3	9.1	10.1	26.0	5.9	6.4	7.2	17.4
298.15	10.3	11.6	14.1	32.8	7.6	8.2	9.3	23.1
308.15	14.0	15.3	18.5	39.9	9.7	10.4	12.1	29.1
318.15	17.4	19.1	23.0	49.1	12.0	13.0	15.3	37.9
328.15	20.7	22.8	27.5	58.8	14.8	16.0	19.2	46.6
	<i>n</i> -Пентанол				Вода			
278.15	2.3	2.4	3.2	9.0	47.6	49.4	48.1	250.4
288.15	3.4	4.3	4.7	12.4	61.6	63.4	62.1	300.6
298.15	6.3	6.6	6.4	16.8	76.4	78.1	76.8	349.4
308.15	8.1	9.0	8.3	21.8	92.2	94.0	92.3	396.3
318.15	9.2	10.3	10.5	27.5	108.8	110.5	108.5	441.0
328.15	10.7	12.2	13.0	33.7	126.4	127.8	125.4	483.2

Т а б л и ц а 2

Аттракционный коэффициент трения ионов
($\zeta_{ат} \cdot 10^{12}$, кг·с⁻¹)

T, К	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	H ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	H ⁺
Метанол				Этанол				
278.15	2.25	1.81	1.19	-0.97	8.03	5.67	4.41	-2.18
288.15	1.99	1.58	1.07	-0.80	6.08	4.59	3.43	-1.80
298.15	1.71	1.38	0.95	-0.67	4.57	3.77	2.66	-1.50
308.15	1.62	1.23	0.87	-0.60	3.52	2.99	2.12	-1.27
318.15	1.53	1.14	0.78	-0.50	2.82	2.54	1.84	-1.08
328.15	1.48	1.01	0.73	-0.44	2.51	2.27	1.54	-0.93
<i>n</i> -Пропанол				<i>n</i> -Бутанол				
278.15	18.60	15.20	8.95	-5.27	23.40	19.90	15.70	-7.02
288.15	15.40	10.80	8.34	-3.84	18.50	15.90	12.20	-5.12
298.15	10.60	8.50	5.55	-2.92	14.40	12.50	9.50	-4.04
308.15	7.44	6.20	3.97	-2.32	11.30	9.83	7.12	-3.24
318.15	6.02	4.99	3.24	-1.79	9.28	7.99	5.72	-2.57
328.15	5.11	4.23	2.76	-1.45	7.52	6.50	4.50	-2.09
<i>n</i> -Пентанол				Вода				
278.15	52.30	48.30	30.20	-11.40	-0.21	-0.61	-0.98	-3.05
288.15	35.00	24.60	20.20	-7.76	-0.08	-0.37	-0.66	-2.24
298.15	17.00	15.20	14.90	-5.49	-0.01	-0.21	-0.45	-1.71
308.15	13.30	12.70	11.60	-4.09	+0.04	-0.13	-0.31	-1.35
318.15	12.30	10.20	9.28	-3.11	+0.06	-0.07	-0.22	-1.10
328.15	10.80	8.80	7.51	-2.46	+0.08	-0.03	-0.16	-0.91

H₂O + H₃O⁺, и среднего времени жизни иона H₃O⁺ $\tau_2 = 10^{-11} - 10^{-12}$ с [21] показывает, что протон большую часть времени (~99 %) находится в виде иона H₃O⁺.

Результаты расчета КАТ при 278.15—328.15 К для ионов Cl⁻, Br⁻, I⁻, MH⁺ в воде и *n*-спиртах представлены в табл. 2 и на рис. 1—4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Из анализа результатов расчета КАТ установили следующие закономерности. Коэффициент $\zeta_{ат}$ для иона MH⁺ в воде и *n*-спиртах имеет отрицательный знак. Такой же знак он имеет и для галогенид-ионов в воде, что согласуется с данными [2] для галогенид-ионов при 298.15 К и свидетельствует об их отрицательной сольватации [3]. Количественное расхождение с данными [2] связано с представлением закона Стокса для условия прилипания (6л) [2] и для условия скольжения (4л) в данной работе. Галогенид-ионы Cl⁻, Br⁻, I⁻ в *n*-спиртах сольватированы поло-

жительно, а в воде отрицательно. С ростом радиуса галогенид-иона $\zeta_{ат}$ уменьшается. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость $\zeta_{ат}$ от температуры для Cl⁻, Br⁻, I⁻ и MH⁺-ионов в *n*-бутаноле. С ростом температуры $\zeta_{ат}$ уменьшается в случае положительно сольватируемых ионов (рис. 1), а в случае отрицательно сольватируемых — увеличивается (рис. 2). Для Cl⁻ в воде имеет место переход от отрицательной сольватации к положительной при температуре ≈ 300 К, что согласуется с данными [5]. С увеличением длины углеводородного радикала спирта в случае положительно сольватируемых ионов (Cl⁻, Br⁻, I⁻), в общем, имеет место тенденция к росту $\zeta_{ат}$, а в случае отрицательно сольватируемого иона ROH₂⁺ — к падению $\zeta_{ат}$ (рис. 3).

Полученные результаты интересны и несколько неожиданны. Неожиданной является отрицательная сольватация протона в *n*-спиртах, в то время как в воде ее можно было предположить, поскольку последняя имеет трехмерную сетку водородных связей, а радиус иона H₃O⁺ близок к радиусу отрицательно гидратируемого иона K⁺ [21, 22].

Отрицательное значение $\zeta_{ат}$ — условная величина, характеризующая меру разрушения межмолекулярных связей в раство-

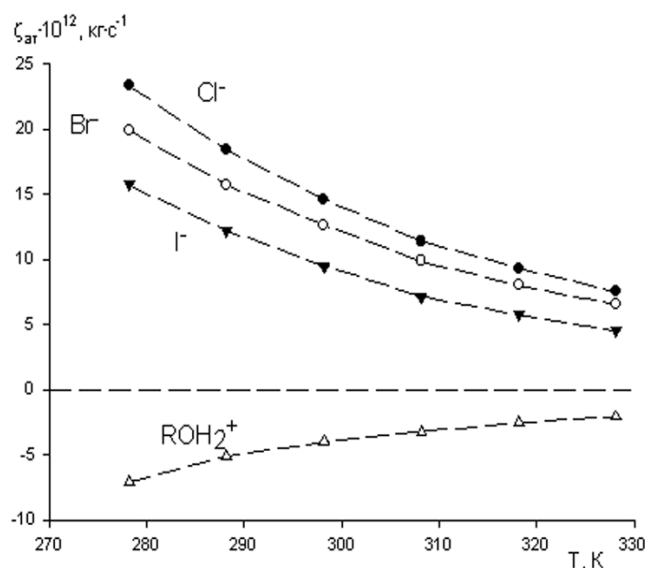


Рис. 1. Зависимость $\zeta_{ат}$ от температуры для Cl⁻, Br⁻, I⁻ и ROH₂⁺-ионов в *n*-бутаноле.

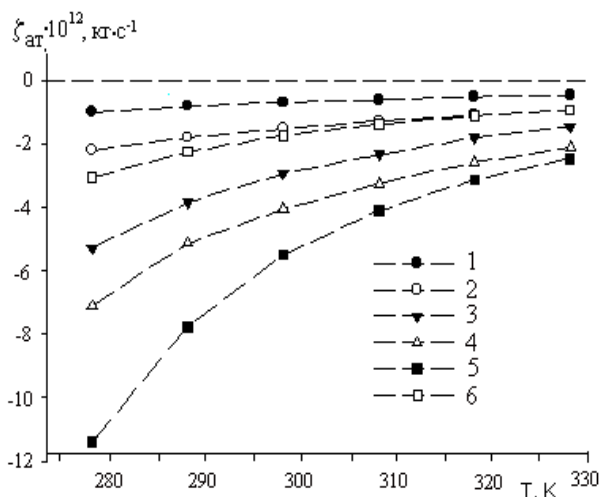


Рис. 2. Зависимость $\zeta_{\text{ат}}$ от температуры для ионов MH^+ в *n*-спиртах и воде: 1 — CH_3OH ; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 4 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 5 — $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; 6 — H_2O .

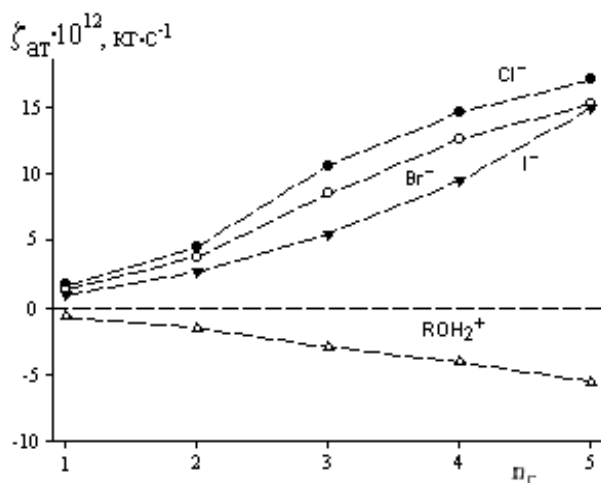


Рис. 3. Зависимость $\zeta_{\text{ат}}$ ионов Cl^- , Br^- , I^- и ROH_2^+ от числа атомов углерода (n_{C}) в молекуле *n*-спирта.

рителе под влиянием иона. Физически это соответствует усилению под его влиянием трансляционного движения молекул растворителя, росту частоты обмена молекул растворителя, находящихся вблизи иона, что приводит к понижению локальной вязкости по сравнению с макроскопической величиной, учитываемой при вычислении вязкостного коэффициента трения (уравнение (1)). Безусловно, ближняя сольватация иона H_3O^+ определяет и его высокую электрическую подвижность. Электрическая проводимость протона в протолитических растворителях — аномально большая величина по сравнению с обыч-

ными ионами, что обусловлено специфическим прототропным механизмом переноса, который составляет только долю [12] от общего переноса. В воде, например, вклад прототропной составляющей в зависимости от температуры (278—328 К) равен 70—80 %, а в *n*-спиртах (от метанола до *n*-пентанола) — 35—40 % и мало зависит от длины углеводородного радикала спирта.

Механизм переноса протона в протолитических растворителях можно понять на молекулярном уровне только через понимание механизма сольватации. Оба процесса для этого случая сложны и специфичны. Их специфичность связана с особенностями строения протона. В отличие от других катионов протон не имеет вокруг ядра электронов, вследствие малого размера ($\sim 10^{-13}$ см) обладает необычайно сильным поляризующим действием на окружающие ионы и молекулы. В результате проявления последнего в растворе существует исключительно в виде сольватов [23]. Не менее важным фактором, обеспечивающим специфику подвижности и сольватации протона, является растворитель, его молекулярная структура, определяемая характером ММВ в нем.

Поскольку наиболее изученными растворителями являются вода и водные растворы, проведем краткий анализ наиболее важных, с нашей точки зрения, результатов их исследования. Описанию свойств воды как растворителя посвящено огромное число работ, в которых приведены разнообразные модели структуры жидкой воды. Заметим, что с помощью известных моделей можно объяснить многие свойства и аномалии воды и водных растворов. При этом нет ни одной модели, с помощью которой можно было бы объяснить весь набор свойств и аномалий, что, в общем, и неудивительно, поскольку структура жидкой воды представляет динамическую систему, изменяющуюся под влиянием разнообразных факторов (температура, давление, заряженные и незаряженные частицы и т.п.). Поэтому успех в описании подвижности протона возможен только в случае применения физически аргументированных и адекватных моделей воды. Рассматриваемой проблеме только за последние 20 лет посвящено огромное число работ [24—34]. Для ее изучения применяются самые совершенные методы [31]. В результате достигнуты значительные успехи, предложены мо-

дели и механизмы. Вместе с тем сопоставление их с экспериментом [12, 35—37] указывает на несоответствие и противоречивость, а предложенные теории не дают удовлетворительного объяснения экспериментальным данным. В их рамках, например, невозможно объяснить увеличение ПМЭП протона с ростом температуры или давления в широком диапазоне параметров состояния.

При рассмотрении аномально высокой величины ЭП в воде в качестве общей основы принимается [8, 24—30] предположение об эстафетном (гроттгусовском) механизме переноса протоном зарядов на сетке Н-связей, что, как нам представляется, является необоснованным, поскольку находится в явном противоречии с экспериментом [35—37]. В рамках таких моделей аномальная ЭП протона тем больше, чем совершеннее сетка Н-связей. Как следует из работы [27], протонная подвижность коррелирует с распадом Н-связей, а не с их образованием. Причиной несоответствия и противоречий является выбор модели структуры воды Бернала и Фаулера как трёхмерной сетки Н-связей, искажённой по отношению к гексагональной решетке льда Ih [31]. Указанная модель в усовершенствованном варианте наиболее распространена, что объясняется [31] бурным развитием компьютерного моделирования воды и водных растворов методами молекулярной динамики (МД). По мнению авторов работы [31] основополагающие принципы методов МД органично сочетаются с концепцией Бернала и Фаулера.

Среди других моделей, хорошо объясняющих кинетические свойства воды и водных растворов, известны двухструктурные. Особенно удачными оказались кластерные модели без заполнения пустот. Основополагающие представления в разработку этой модели были внесены Фрэнком и Вином [38], Немети и Шерагой [39]. Согласно кластерной модели [38], жидкая вода состоит из равновесной смеси кластеров с льдоподобной структурой, плавающих в более плотной среде из молекул “свободной воды” с разорванными Н-связями с кубической упаковкой частиц. В соответствии с кооперативным характером водородных связей последние возникают и рвутся кооперативно вследствие случайных локальных флуктуаций на отдельных участках жидкой воды.

Дальнейшим развитием кластерной теории можно считать модель Робинсона [33, 34], в соответствии с которой жидкая вода представляет собой смесь взаимно конвертирующихся кластеров низкой плотности (НПК), имеющих структуру льда Ih, и высокоплотных кластеров (ВПК) со структурой льда II. В основу двухкластерной модели Робинсона положены межмолекулярные расстояния –O...O– во льду Ih и во льду II, равные соответственно 0.4 и 0.35 нм. Последние отвечают пикам на радиальной корреляционной функции, полученной экспериментально по данным рентгенографии. Модель хорошо описывает в диапазоне 243—343 К плотность жидкой воды. По данным работ [33, 34] в переохлажденной жидкой воде преобладают НПК, а при разогревании она вследствие образования ВПК сжимается вплоть до температуры максимальной плотности воды при 277 К.

Интересно, что кластерная модель воды была подтверждена экспериментально [31] благодаря совершенствованию синхротронных источников перестраиваемого по энергиям рентгеновского излучения, так называемого зондирования воды рентгеновскими пучками. В результате зондирования воды были получены первые экспериментальные результаты, свидетельствующие о ее структурной неоднородности. В частности, было установлено существование в воде двух типов неоднородностей плотности: неоднородности меньшей плотности (НПК) как структуры из тетраэдрически связанных молекул воды по типу льда Ih и неоднородности большей плотности (ВПК), в которых нарушены Н-связи между молекулами воды. С повышением температуры нарушения Н-связей возрастают, при этом в НПК сохраняется тетраэдрическая конфигурация, а их размеры уменьшаются незначительно. Результаты экспериментального установления [31] двух структурных областей воды близки к теоретически полученным Робинсоном [33, 34].

Кластерные модели [38, 39] хорошо объясняют кинетические свойства водных растворов. По мнению Хиллса [40], передача протона от одной молекулы воды к другой происходит по объему “свободной воды”. Указанная схема переноса протона не противоречит экспериментальным данным [35—37], согласно которым протонная подвижность увеличивается с ростом тем-

пературы и давления, то есть с уменьшением доли связанных Н-связями молекул воды [27].

С использованием кластерной модели воды [38] рассмотрим совместно схему механизмов переноса протона и его ближней сольватации, количественно характеризующихся экспериментальными величинами прототропной составляющей ПМЭП протона ($\lambda_i^0(\text{МН}^+)_{\text{ст}}$) и $\zeta_{\text{ат}}(\text{МН}^+)$. Ближняя сольватация в предельно разбавленных растворах, как известно, обусловлена короткодействующими ион-молекулярными и межмолекулярными взаимодействиями [3]. Следуя Самойлову, представим $\zeta_{\text{ат}}$ в виде двух составляющих :

$$\zeta_{\text{ат}} = \zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}} + \zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}, \quad (2)$$

где $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ММ}}$ и $\zeta_{\text{ат}}^{\text{ИМ}}$ — составляющие КАТ, связанные с короткодействующими взаимодействиями молекула–молекула (ММ) и ион–молекула (ИМ) соответственно.

При объяснении прототропной составляющей ЭП протона нередко используют [27, 29] представление о структурной диффузии (перестройке). Под структурной диффузией будем понимать перенос протона от иона H_3O^+ (ROH_2^+) к молекуле растворителя по объему “свободной воды” вдоль сильной Н-связи внутри кластера M_2H^+ (H_5O_2^+ , $(\text{ROH})_2\text{H}^+$). Важнейшим фактором, обеспечивающим такой перенос протона, являются тепловые флуктуации в растворителе. В качестве базовой первичной частицы, как уже указывалось, возьмем кластерный ион H_3O^+ . С учетом [12] будем считать, что этот катион принимает участие в переносе заряда как за счет гидродинамической, так и за счет структурной диффузии. Ион H_3O^+ будет стремиться перераспределить избыточный положительный заряд по окружающим его молекулам растворителя. В силу специфических особенностей протона как комплексообразователя его первичная сольватная оболочка ограничивается только двумя молекулами воды $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. С другой стороны, структура “свободной воды”, отличная от тетраэдрической, способствуя лёгкой передаче протона по “свободной воде”, будет ограничивать образование разветвленных кластеров более сложного состава, чем H_5O_2^+ . При этом взаимодействие фрагментов катиона Цунделя с диполями растворителя будет способствовать их

обмену с молекулами первичной оболочки катиона $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

Стадию сближения иона H_3O^+ и молекулы H_2O на расстояние, достаточное для рассмотрения их как единого кинетического образования, можно считать стадией переноса протона ионом H_3O^+ в направлении электрического поля по гидродинамическому механизму. По той же причине и H_5O_2^+ также может участвовать в переносе заряда по гидродинамическому механизму.

Фрагмент структуры $-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-$ общий и для водных и для спиртовых растворов. В нем протон первоначально координирует две молекулы растворителя: одну по типу ковалентной связи, а вторую — по Н-связи. При этом Н-связь, образованная катионом H_3O^+ с молекулами воды более сильная [27, 41], чем в воде.

Согласно экспериментально установленным данным [42], ковалентный вклад в общую энергию Н-связи составляет примерно 10 %. Последнее безусловно обуславливает повышение устойчивости группировки $-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-$, а, следовательно, и катиона Цунделя, что приводит к уменьшению расстояния $\text{O}-\text{O}$.

Это подтверждается и результатами проведенного нами квантово-химического моделирования с целью определения оптимизированной геометрии протонированных и непротонированных димеров воды и *n*-спиртов от метанола до *n*-пентанола. Моделирование проводили с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 [43] в рамках теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31+G(d,p). В табл. 3 приведены рассчитанные нами межатомные расстояния в фрагментах $-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-$ и $-\text{O}-\text{H}^+\dots\text{O}-$ для димеров воды и *n*-спиртов, которые хорошо согласуются с литературными данными [25, 44, 45].

Анализ результатов, приведенных в табл. 3, показывает следующее. Расстояние $\text{O}-\text{H}$ одинаково в непротонированных димерах воды и *n*-спиртов и равно 98 пм, что соответствует длине ковалентной связи. Длина же водородной связи для указанных в табл. 3 структур составляет 189—191 пм, а расстояние $\text{O}-\text{O}$ равно 286—289 пм. В протонированных димерах (катион Цунделя) происходит уменьшение расстояния между атомами кислорода до 241—243 пм. Кроме того, водородные связи $\text{O}\dots\text{H}^+$ в протонированных димерах воды, метанола и этанола

Т а б л и ц а 3

Заряды и межатомные расстояния в непротонированных и протонированных димерах воды и *n*-спиртов

Моделируемая система	Расстояние, пм			Заряд, \bar{e}		
	O(1)–H(H ⁺)	H(H ⁺)–O(2)	O(1)–O(2)	O(1)	O(2)	H(H ⁺)
H ₂ O...OH ₂	98	191	289	–0.84	–0.90	0.46
CH ₃ OH...HOCH ₃	98	189	287	–0.62	–0.72	0.45
C ₂ H ₅ OH...HOС ₂ H ₅	98	189	287	–0.71	–0.80	0.46
C ₃ H ₇ OH...HOС ₃ H ₇	98	189	287	–0.76	–0.84	0.53
C ₄ H ₉ OH...HOС ₄ H ₉	98	189	287	–0.72	–0.81	0.48
C ₅ H ₁₁ OH...HOС ₅ H ₁₁	98	191	288	–0.73	–0.77	0.46
H ₂ O...H ⁺ ...OH ₂	120	121	241	–0.72	–0.73	0.47
CH ₃ OH...H ⁺ ...HOCH ₃	120	122	242	–0.44	–0.46	0.35
C ₂ H ₅ OH...H ⁺ ...HOС ₂ H ₅	120	122	242	–0.52	–0.53	0.38
C ₃ H ₇ OH...H ⁺ ...HOС ₃ H ₇	117	125	242	–0.51	–0.55	0.34
C ₄ H ₉ OH...H ⁺ ...HOС ₄ H ₉	117	125	242	–0.53	–0.58	0.38
C ₅ H ₁₁ OH...H ⁺ ...HOС ₅ H ₁₁	116	126	242	–0.50	–0.58	0.36

практически симметричны, их длина изменяется от 121 до 122 пм. В *n*-спиртах с более высокой молярной массой симметричность Н-связей нарушается (табл. 3).

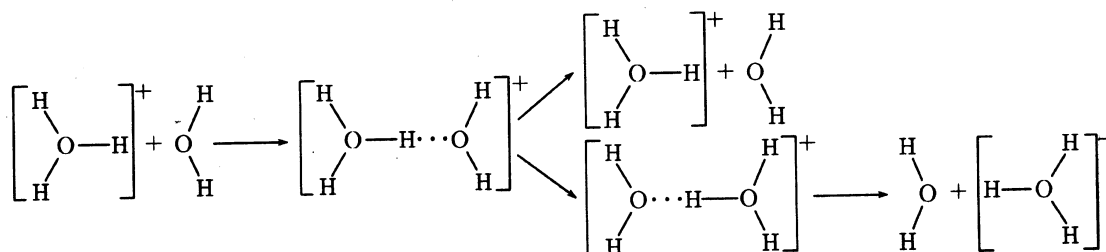
Катион Цунделя — динамически неустойчивое образование. Протон в катионе Цунделя стремится занять равновесное положение между двумя молекулами воды. Этому в значительной степени препятствуют тепловые флуктуации в растворителе, вызывающие колебательную неустойчивость структуры. С другой стороны, сильное поляризующее действие протона может оказывать влияние на оба атома кислорода в катионе Цунделя. В результате синхронизации этих взаимодействий катион H₅O₂⁺ может претерпевать деформацию электронного облака, образуящегося возле центрального атома. В зависимости от направления его смещения возмож-

ны два случая: распад катиона Цунделя без обмена протоном между молекулами: H₅O₂⁺ → H₃O⁺ + H₂O и распад катиона H₅O₂⁺ с обменом протоном между молекулами воды: H₅O₂⁺ → H₂O + H₃O⁺.

Второй случай отвечает переносу протона на длину Н-связи. В этом случае ковалентная связь в H₃O⁺ катиона H₅O₂⁺ сначала растягивается вследствие отталкивания между связывающей и несвязывающей электронными парами, а затем разрывается. При этом Н-связь между H₃O⁺...H₂O превращается в ковалентную. Фактически происходит пересольватация протона. Стадию пересольватации протона можно рассматривать как лимитирующую стадию в переносе протона по прототроп-

ному механизму. Предполагаемая схема переноса протона по прототропному механизму представлена ниже. В этой схеме H₃O⁺ и H₅O₂⁺ являются лишь переходными структурами перед переносом протона по прототропному механизму.

Теоретическое описание Н-связи в комплексе А—H⁺...А можно получить в рамках концепции гипервалентной (трехцентровой четырехэлектронной) связи [46]. Из этой модели следует, что при образовании Н-связи энергия частично компенсируется сопутствующим растяжением ковалентной связи А—Н в комплексе А—H⁺...А по сравнению с изолированной молекулой. Образование гипервалентной связи отвечает перераспределению зарядовой плотности электронного облака и накоплению ее на концевых атомах не только фрагмента (табл. 3), но и комплекса в целом. Последнее приводит к ди-



намической неустойчивости катиона H_5O_2^+ и способствует пересольватации протона. Хотя пересольватация может быть обусловлена и наличием неподеленных электронных пар на атомах, с которыми связан H^+ во фрагменте $\text{A}-\text{H}^+\dots\text{A}$.

Данные механизмы подвижности и сольватации протона можно распространить и для *n*-спиртов. В *n*-спиртах уже при обычной температуре имеются мономерные молекулы и концентрация их тем больше, чем длиннее углеводородный радикал [47] молекулы спирта. Рассмотрим спирты как производные воды, в молекуле которой атом Н заменен на углеводородный радикал. В результате такой замены число протонодонорных мест на единицу меньше, чем в воде, при одинаковом числе протоноакцепторных [24]. Рост углеводородного радикала в молекуле спирта приводит к увеличению ее электронно-донорной способности и создает стерические препятствия для сольватации иона ROH_2^+ [48]. В случае отрицательной сольватации связи М–М сильнее связей I–М (уравнение (2)), что соответствует более слабому обмену М–М по сравнению с обменом I–М. Усиление отрицательной сольватации протона в ряду *n*-спиртов (метанол—*n*-пентанол) свидетельствует об усилении обмена I–М, то есть о более слабой удерживаемости молекул растворителя ионом H^+ . Иными словами, $\zeta_{\text{ат}}$ будет тем более отрицательным, чем сильнее связи молекула–молекула и чем слабее связи I–М. С другой стороны, увеличение длины радикала спирта обуславливает рост вклада в общую энергию ММВ от дисперсионного взаимодействия. Рост донорной способности в ряду $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}-n-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ приводит к уменьшению прототропной составляющей ЭП в том же ряду, что соответствует падению отрицательной сольватации.

Зависимость $\zeta_{\text{ат}}$ от энергии дисперсионного взаимодействия (рис. 4) носит линейный характер. Аналогичная зависимость от энергии Н-связи описывается немонотонной кривой. Таким образом, росту отрицательной сольватации протона способствует рост энергии дисперсионного взаимодействия в *n*-спиртах. Линейный характер зависимости позволяет прогнозировать величину $\zeta_{\text{ат}}$ в других *n*-спиртах и, таким образом, предвидеть наличие отрицательной сольватации. Энергия дисперсионного взаимодейст-

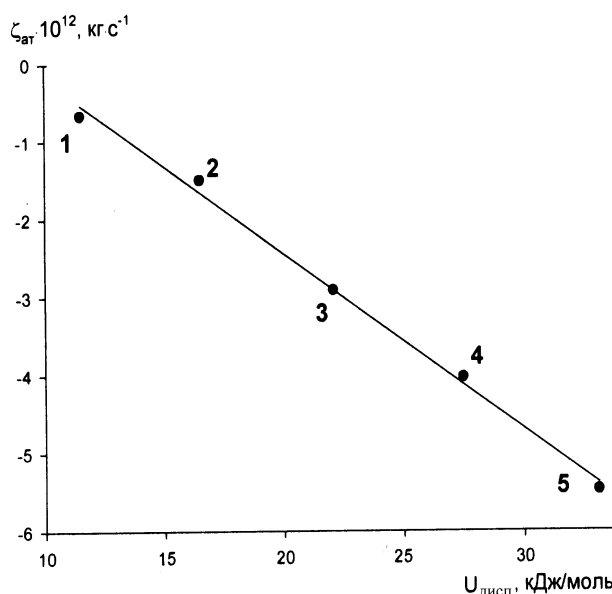


Рис. 4. Зависимость аттракционного коэффициента ($\zeta_{\text{ат}}$) ROH_2^+ от энергии дисперсионного взаимодействия ($U_{\text{дисп}}$) в *n*-спиртах при температуре 298.15 К: 1 — CH_3OH ; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 4 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 5 — $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

вия в *n*-спиртах определена нами в соответствии с методикой, приведенной в работе [49].

Стерические затруднения, вызванные ростом углеводородного радикала спирта, приводят к уменьшению гидродинамического вклада в ЭП протона. Рост числа мономерных молекул в указанном ряду *n*-спиртов [47] способствует росту обмена I–М, что в целом приводит к росту отрицательной сольватируемости.

Уменьшение $\zeta_{\text{ат}}$ для Cl^- , Br^- , I^- -ионов в *n*-спиртах с ростом радиуса аниона связано с различным влиянием анионов на растворитель. В случае *n*-спиртов эти ионы сольватированы положительно, а в воде — отрицательно. При положительной сольватации будут преобладать I–М-взаимодействие над М–М в растворителе. Наибольшее разрушающее действие на структуру растворителя будет оказывать Cl^- , образующий наиболее прочную Н-связь с молекулой растворителя. Последнее отражается в эксперименте. Наибольшее значение $\zeta_{\text{ат}}$ будет именно у этого аниона, независимо от растворителя (*n*-спирт или вода) и, следовательно, независимо от типа сольватируемости. В случае отрицательной сольватации в воде преобладающим будет ММВ

в растворителе. Трансляционное движение молекул воды вблизи иона будет возрастать с ростом радиуса аниона.

Противоположные знаки температурного коэффициента для положительно ($\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} < 0$) и отрицательно ($\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} > 0$) сольватируемых ионов можно объяснить с тех же позиций на основании уравнения (2). Величина и знак КАТ зависят от взаимодействий М–М и I–М, причем оба эти процесса взаимосвязаны. В случае отрицательной сольватации ($\zeta_{\text{ат}} < 0$) связи М–М сильнее, чем связи I–М. Повышение температуры в большей степени будет оказывать разрушающее влияние на связи М–М (I-вклад в уравнении (2)). Соотношение вкладов будет меняться в сторону постепенного ослабления отрицательной сольватируемости протона. При температуре перехода от отрицательной сольватации иона к положительной ($\zeta_{\text{ат}} = 0$) происходит выравнивание вкладов (уравнение (2)). Характер зависимости $\zeta_{\text{ат}}$ от температуры определяется соотношением температурных коэффициентов $\frac{\partial \eta_0}{\partial T}$ и $\frac{\partial \lambda_i^0}{\partial T}$. Дифференцированием уравнения (1) по температуре получим:

$$\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} = - \frac{|z_i|eF}{(\lambda_i^0)^2} \cdot \frac{\partial \lambda_i^0}{\partial T} - 4\pi r_i \frac{\partial \eta_0}{\partial T}. \quad (3)$$

Поскольку вязкость растворителя с повышением температуры уменьшается, производная всегда $\frac{\partial \eta_0}{\partial T} < 0$.

Из уравнения (3) следует, что в случае положительной сольватации ионов ($\zeta_{\text{ат}} > 0$) отрицательному температурному коэффициенту $\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} < 0$ соответствует неравенство:

$$\left| \frac{|z_i|eF}{(\lambda_i^0)^2} \cdot \frac{\partial \lambda_i^0}{\partial T} \right| > \left| 4\pi r_i \frac{\partial \eta_0}{\partial T} \right|. \quad (4)$$

Случаю отрицательно сольватируемых ионов ($\zeta_{\text{ат}} < 0$, $\frac{\partial \zeta_{\text{ат}}}{\partial T} > 0$), независимо от знака температурного коэффициента $\frac{\partial \lambda_i^0}{\partial T}$, отвечает неравенство:

$$\left| \frac{|z_i|eF}{(\lambda_i^0)^2} \cdot \frac{\partial \lambda_i^0}{\partial T} \right| < \left| 4\pi r_i \frac{\partial \eta_0}{\partial T} \right|. \quad (5)$$

Таким образом, тепловое движение нарушает размеры кинетически устойчивых образований, составляющих ближайшее окружение иона.

РЕЗЮМЕ. Розраховано і проаналізовано коефіцієнти атракційного тертя протона, Cl⁻, Br⁻ та I⁻-іонів у воді та *n*-спиртах від метанолу до *n*-пентанолу при 278.15—328.15 К у залежності від температури, числа атомів карбону в молекулі розчинника і дисперсійної взаємодії в *n*-спиртах. Встановлено негативну сольватацію протона у протолітичних розчинниках (вода, *n*-спирти) та галогенід-іонів у воді. Показано, що негативна сольватація протона обумовлена його пересольватацією, що відбувається під час переносу протона за прототропним (естафетним) механізмом.

SUMMARY. The attractive friction coefficients of a proton, Cl⁻, Br⁻ and I⁻-ions in water and a series of primary alcohols from methanol to *n*-pentanol at 278.15—328.15 K are calculated and analyzed depending on temperature, number of carbon atoms in a molecule of solvent and dispersive interaction in primary alcohols. Negative solvation of a proton in protolytic solvents (water, primary alcohols) and halogenides-ions in water is established. It is shown, that negative solvation of a proton is caused by its resolvation occurring in the proton transfer on prototropic (relay) mechanism.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калугин О.Н. // Вестн. Харьков. ун-та. -2002. -№ 573, Химия. -Вып. 9 (32). -С. 13—45.
2. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Отлейкина Е.Г. // Там же. -1998. -№ 2. Химия. -С. 149—152.
3. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. -М.: Изд-во АН СССР, 1957.
4. Frank H.S., Evans M.W. // J. Chem. Phys. -1945. -13, № 11. -P. 507—532.
5. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. -Л.: Химия, 1984.
6. Engel G., Hertz H.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chemie. -1968. -72. -H. 7. -S. 808—834.
7. Сырников Ю.П. // Растворы – электролитные системы: межвуз. сб. науч. тр. -Иваново, 1988. -С. 10—15.
8. Родникова М.Н. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: ИОНХ РАН, 1998.
9. Wolynes P.G. // J.Chem. Phys. -1978. -68, № 2. -P. 473—483.
10. Evans D.F., Tominaga T., Hubbard J.B., Wolynes P.G. // Ibid. 1979. -83, № 20. -P. 2669—2678.

11. Хасанишин Т.С. Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении. -Минск: Наука и техника, 1992.
12. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 3-4. -С. 84—91.
13. Булавін В.І., В'юнник І.М., Берегова Н.П. // Вісн. Львівськ. ун-ту. Серія хім. -2002. -Вип. 42. -Част. 1. -С. 52—55.
14. Костицына О.В., Подоляно В.А., Шкодин А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1979. -22. -Вып. 11. -С. 1344—1347.
15. Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Крамаренко А.В. // Вісн. Харків. ун-ту. -2006. -№ 731. Хімія. -Вип. 14 (37). -С. 201—205.
16. Pura S. // J. Mol. Liquids. -2007. -136. -P. 64—70.
17. Barthel J., Neuder R., Feuerlein F. et al. // J. Solut. Chem. -1983. -12, № 7. -P. 449—471.
18. Губский С.М., Вьюнник И.Н., Нерух Д.А. // Журн. физ. химии. -1991. -65, № 1. -С. 114—119.
19. Banalt J.S., Bhatti G.S. // J. Chem. Eng. Data. -1991. -36. -P. 121—124.
20. Калугин О.Н., Теличко Е.Г., Вьюнник И.Н. Харьков. гос. ун-т. -1987. -Деп. В УкрНИИНТИ 11.02.87, № 694-Ук87.
21. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. -М.: Мир, 1976.
22. Коңузй Б.Е. Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж.Бокриса, Б.Е.Конузая. -М.: Мир, 1967. -С. 55—169.
23. Eigen M. // *Angev. Chem.* -1963. -75, № 12. -P. 489—508.
24. Kreuer K.D., Paddison S.G., Spohr E., Schuster M. // *Chem. Rev.* -2004. -104, № 10. -P. 4637—4678.
25. Asthagiri D., Pratt L.R., Kress J.D. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* -2005. -102, № 19. -P. 6704—6708.
26. Cukierman S. // *Biophys. J.* -2000. -78, № 4. -P. 1825—1834.
27. Agmon N. // *Chem. Phys. Lett.* -1995. -244, № 5-6. -P. 456—462.
28. Markovich O., Chen H., Izvekov S. et al. // *J. Phys. Chem. B.* -2008. -112. -P. 9456—9466.
29. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю.Цивадзе. -М.: Изд-во ЛКИ, 2008. -С. 200—261.
30. Voth G. // *Acc. Chem. Res.* -2006. -39. -P. 143—150.
31. Захаров С. Д., Мосягина И.В. Кластерная структура воды (обзор). -Препринт, Физический ин-т им. П.Н.Лебедева РАН. -М., 2011.
32. Саркисов Г.Н. // *Успехи физ. наук.* -2006. -146. -С. 833—845.
33. Vao H., Lee J., Robinson G.W. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1990. -112. -P. 5698—5700.
34. Urquidi J., Singh S., Cho C.H., Robinson G.W. // *Phys. Rev. Lett.* -1999. -83. -P. 2348—2350.
35. Franck E.U., Hartmann D., Hensel F. // *Disc. Faraday Soc.* -1965. -№ 39. -P. 200—206.
36. Horne N.A., Axelrod E.H. // *J. Chem. Phys.* -1964. -40. -№ 6. -P. 1518—1522.
37. Ларионов Э.Г. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* -1976. -№ 6. -С. 3—9.
38. Frank H.S., Wen W.V. // *Disc. Faraday Soc.* -1957. -24. -P. 133—140.
39. Nemethy G., Sheraga H.A. // *J. Chem. Phys.* -1962. -36. -P. 3382—3417.
40. Hills G.J., Ovenden P.J., Whitehouse D.R. // *Disc. Faraday Soc.* -1965. -39. -P. 207—215.
41. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. -М.: Мир, -1972.
42. Barbiellini B., Shukla A. // *Phys. Rev. B.* -2002. -66. -P. 235101—235105.
43. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr.J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. -Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.
44. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // *Журн. структур. химии.* -2009. -50, № 6. -С. 1063—1069.
45. Юхневич Г. В., Тараканова Е.Г., Майоров В.Д., Либрович Н.Б. // *Успехи химии.* -1995. -64. -Вып. 10. -С. 963—974.
46. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. Учеб. пособие. -СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2001.
47. Дуров В.А., Усачева Т.М. // *Журн. физ. химии.* -1982. -56, № 3. -С. 648—652.
48. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярные взаимодействия. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. -М.:Мир, 1972.
49. Демидов В.Н. // *Докл. АН.* -2004. -394, № 2. -С. 218—221.

Национальный технический университет
 “Харьковский политехнический институт”
 Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

Поступила 20.03.2012