

ОКРУЖЕНИЕ ИОНА Al^{3+} И ПРОЦЕСС ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ В ВОДНО-КАРБАМИДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

© 2019 г. А. К. Лященко¹, *, Е. Г. Тараканова¹, Е. А. Фролова¹,
Л. И. Демина², В. П. Данилов¹, Г. В. Юхневич¹, Б. Г. Балмаев³

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия,
119334 Москва, Ленинский пр-т, 49

*E-mail: aklyas@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2018 г.

После доработки 26.12.2018 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Исследовано взаимодействие кристаллогидрата хлорида алюминия $AlCl_3(H_2O)_6$ и карбамида в твердой фазе и водных растворах $AlCl_3(H_2O)_6-CO(NH_2)_2-H_2O$, $AlCl_3(CO(NH_2)_2)_6-H_2O$. Анализ ИК-спектров изученных образцов показал, что при мольном соотношении $Al : CO(NH_2)_2 = 1 : 6$ и в твердой, и в жидкой фазе происходит полное замещение молекул воды в первой координационной сфере иона Al^{3+} молекулами карбамида. Методом теории функционала плотности (B3LYP-6-31++G(d,p)) выполнен расчет структур, ИК-спектров и энергетических параметров комплексов $(CO(NH_2)_2)_2$, $CO(NH_2)_2(H_2O)_2$, $CO(NH_2)_2(H_2O)_4$, $Al(CO(NH_2)_2)_6^{3+}$, $Al(CO(NH_2)_2)_{6+6}^{3+}$ и $Al(CO(NH_2)_2)_6(H_2O)_3^{3+}$. На основании полученных данных изучена конкуренция между молекулами воды и карбамида в водных растворах $AlCl_3(CO(NH_2)_2)_6$ и объяснены результаты эксперимента.

Ключевые слова: $AlCl_3(H_2O)_6$, $AlCl_3(CO(NH_2)_2)_6$, комплексы алюминия, ИК-спектры, квантово-химический расчет

DOI: 10.1134/S0044457X19070110

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач создания эффективной технологии переработки алюминиевого сырья является получение безводного хлорида алюминия. Разработка теоретических основ такой технологии позволит предложить перспективные методы очистки алюминия от примесей и его последующего выделения в пригодных для электролиза формах. В связи этим несомненный интерес представляют исследования конкуренции между молекулами в водно-органических растворах хлорида алюминия и выявление факторов, определяющих способность органических молекул вытеснять молекулы воды из первой координационной сферы иона Al^{3+} .

На первом этапе исследований было экспериментально установлено, что в тройной системе $AlCl_3-(CH_3)_2CO-H_2O$ не происходит замещения молекул воды в сольватной оболочке иона Al^{3+} молекулами ацетона [1]. Анализ результатов рас-

чета комплексов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_{6+12}^{3+}$ и $Al((CH_3)_2CO)_6^{3+}$ методом теории функционала плотности позволил объяснить этот факт. Энергетическая предпочтительность вхождения в первую и вторую координационные сферы алюминия молекул H_2O обусловлена возможностью их взаимодействия с соседними молекулами раствора (кооперативными эффектами) и отсутствием такой возможности у молекул $(CH_3)_2CO$, алкильные группы которых практически изолируют комплекс $Al((CH_3)_2CO)_6^{3+}$ от окружения [1]. Следовательно, для вытеснения молекул воды из гексагидрата алюминия органические молекулы должны обладать не только большой протонноакцепторной, но и значительной протоннодонорной способностью.

Этим условиям отвечают молекулы карбамида, группы $C=O$ и NH_2 которых могут интенсивно взаимодействовать с сеткой водородных свя-

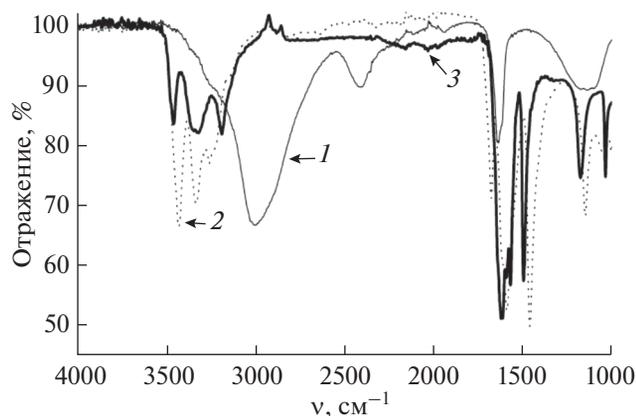


Рис. 1. ИК-спектры исходных компонентов: 1 – $AlCl_3(H_2O)_6$, 2 – $CO(NH_2)_2$, 3 – образца 1 ($AlCl_3(CO(NH_2)_2)_6$ (ТВ)).

зей жидкой воды [2–12]. Известно, что в системе $AlCl_3(H_2O)_6-CO(NH_2)_2-C_2H_5OH$ происходит реакция замещения карбамидом воды в первой координационной сфере иона Al^{3+} с выпадением в осадок комплекса $AlCl_3(CO(NH_2)_2)_6$ [13]. Это позволило предположить, что подобное замещение возможно и в водном растворе.

Цель настоящей работы заключалась в экспериментальной проверке такого предположения и объяснении полученных результатов на основании данных квантово-химического расчета. В случае успеха итоги исследования могли быть использованы для разработки методики получения безводного хлорида алюминия $AlCl_3(CO(NH_2)_2)_6$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие твердых кристаллогидрата хлорида алюминия $AlCl_3(H_2O)_6$ и карбамида $CO(NH_2)_2$ исследовали при комнатной температуре. Исходные вещества – $AlCl_3(H_2O)_6$ и $CO(NH_2)_2$ квалификации “х. ч.” – смешивали в соотношении 1 : 6 и растирали в ступке, смесь при этом увлажнялась. Смешанный увлажненный образец высушивали при $60^\circ C$ и исследовали методом колебательной спектроскопии. ИК-спектры исходных компонентов ($AlCl_3(H_2O)_6$, $CO(NH_2)_2$) и полученного сухого порошка (образца 1) приведены на рис. 1 (кривые 1, 2 и 3 соответственно).

Чтобы выяснить, происходит ли в растворе замещение молекул воды в первой координационной сфере иона Al^{3+} молекулами $CO(NH_2)_2$, гексагидрат хлорида алюминия и карбамид в мольном соотношении 1 : 6 растворяли в воде. Параллельно такой же раствор был приготовлен из образца 1. Оба раствора выпаривали при температуре $60^\circ C$. Полученные твердые фазы (образцы 2 и 3 соответственно) и исходные растворы ис-

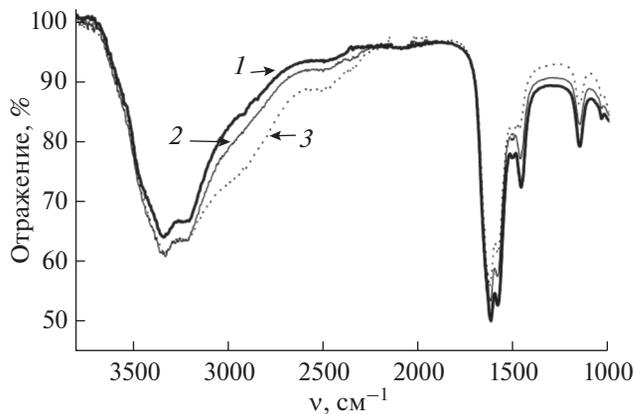


Рис. 2. ИК-спектры растворов $AlCl_3(H_2O)_6-CO(NH_2)_2-H_2O$ с мольными соотношениями $Al^{3+} : CO(NH_2)_2 = 1 : 6$ (1), 1 : 4 (2) и 1 : 2 (3).

следовали методом ИК-спектроскопии. Спектры растворов $AlCl_3(H_2O)_6-CO(NH_2)_2-H_2O$ и $AlCl_3(CO(NH_2)_2)_6-H_2O$ очень похожи (на рис. 2 представлен второй из них), а ИК-спектры образцов 2 и 3 практически тождественны спектру образца 1.

Для сравнения колебательных спектров растворов $AlCl_3(H_2O)_6-CO(NH_2)_2-H_2O$ и $AlCl_3(CO(NH_2)_2)_6-H_2O$, в которых на каждый ион алюминия приходится шесть молекул карбамида, со спектрами растворов с мольными соотношениями $Al^{3+} : CO(NH_2)_2 < 1 : 6$ по той же методике были приготовлены еще два раствора. Мольные соотношения $Al^{3+} : CO(NH_2)_2$ в них составляли 1 : 4 и 1 : 2 соответственно. ИК-спектры этих растворов также приведены на рис. 2 (кривые 2 и 3).

ИК-спектры кристаллических образцов и растворов регистрировали в интервале $4000-550\text{ см}^{-1}$ методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS фирмы Nicolet (однолучевой, сканирующий, светодетектор – CsI, детектор – TGS-CsI, фотометрическая точность 0.1%, разрешение 2 см^{-1}) с использованием приставки MIRacle фирмы PIKE Technologies с алмазным кристаллом. Кристаллические образцы наносили непосредственно на алмазный кристалл без дополнительной пробоподготовки. ИК-спектры растворов записывали в динамике с интервалом 15 мин до полного высыхания. Измерения проводили при стандартных условиях.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Оптимальные конфигурации, энергетические характеристики и колебательные спектры

Таблица 1. Энергии образования комплексов (ΔE , ккал/моль), прочность межмолекулярных связей ($E_{\text{Al-O}}$, $E_{\text{H(I)⋯O(II)}}$, $E_{\text{H⋯O}}$, ккал/моль) и длины связей Al–O ($r_{\text{Al-O}}$, Å)

Комплекс	ΔE	$E_{\text{Al-O}}$	$E_{\text{H(I)⋯O(II)}} (E_{\text{H⋯O}})$	$r_{\text{Al-O}}$
$(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2$	7.55	—	(3.78)	—
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	19.81	—	(9.91) ^б	—
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	34.08	—	(4.11) ^б	—
$\text{Al}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6^{3+}$	920.38	153.40	—	1.931
$\text{Al}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{6+6}^{3+}$	1095.86	~153.40 ^д	14.62	1.922
	175.48 ^г			1.924
$\text{Al}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$	969.80	~153.40 ^д	16.47	1.894–1.946
	49.41 ^г			
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	706.30	117.72	—	1.942
	1029.09			
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{6+12}^{3+}$	322.46 ^г	~117.72 ^д	26.87	1.913–1.931

^аРимскими цифрами I и II обозначены атомы, принадлежащие молекулам, входящим в первую и вторую координационные сферы иона Al^{3+} соответственно. ^бПрочность H-связей, в которых молекула карбамида выступает как акцептор и донор протона соответственно. ^гЭнергия образования комплекса с полностью или частично заполненной второй сольватной оболочкой из гексасольвата иона Al^{3+} и молекул, вошедших во вторую сферу. ^дЗначения $E_{\text{Al-O}}$, принятые равными $E_{\text{Al-O}}$ в гексасольвате иона Al^{3+} (ввиду невозможности их корректного получения).

молекулы карбамида и комплексов $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Al}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{6+6}^{3+}$ и $\text{Al}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ были рассчитаны методом теории функционала плотности (B3LYP-6-31++G(d,p)) по программе GAUSSIAN-09 [14]. Анализ найденных стационарных точек на поверхности потенциальной энергии всех комплексов, за исключением одного, показал, что они являются минимумами. В случае сольватации алюминия двенадцатью молекулами $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ не удалось рассчитать частоты, однако можно предположить, что полученная в результате оптимизации структура также соответствует минимуму.

Основные результаты расчета — энергии образования изученных комплексов и длины межмолекулярных связей — приведены в табл. 1, где также представлены аналогичные параметры комплексов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{6+12}^{3+}$ (из работы [1]) и оцененная на основании расчетных данных прочность связей Al–O ($E_{\text{Al-O}}$), H(I)⋯O(II) ($E_{\text{H(I)⋯O(II)}}$) и H⋯O ($E_{\text{H⋯O}}$). Римскими цифрами I и II обозначены атомы молекул, входящих соответственно в первую и вторую координационные сферы иона Al^{3+} . Прочность связей Al–O в сольватах $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Al}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6^{3+}$ находили, полагая, что их энергия образования равна сумме энергий межмолекулярных связей. Прочность связей в любом комплексе, содержащем во второй сфере m молекул, оценивали, считая величину $E_{\text{H(I)⋯O(II)}}$ равной $1/m$ от энергии образования этого ком-

плекса из гексасольвата иона Al^{3+} и m молекул карбамида или воды. При этом, пренебрегая влиянием второй координационной сферы, энергии связей Al–O в комплексе принимали равной $E_{\text{Al-O}}$ в гексасольвате.

Отметим, что полученные в расчете структурные параметры молекулы карбамида и комплексов алюминия адекватно воспроизводят данные измерений. Так, средние отклонения длин связей, углов и двугранных углов молекулы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ от результатов микроволновых исследований [15] составляют 0.009 Å, 1.0° и 2.1° соответственно. Из расчета, как и из экспериментов [15, 16], следует, что молекула карбамида имеет симметрию C_2 . Октаэдрическая структура комплекса $\text{Al}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6^{3+}$ (рис. 3) согласуется с данными, полученными методами ЯМР для $\text{AlCl}_3(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6$ [13] и РСА для $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6$ [17]. Аналогичное строение этот комплекс имеет и в солях других трехвалентных металлов (см., например, [18, 19]). Рассчитанные длины связей Al⋯O в гексасольвате иона Al^{3+} составляют ~1.93 Å (табл. 1), а оцененные на основании данных для $\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6$ в кристаллической фазе и разницы ионных радиусов Al^{3+} и Cr^{3+} (~0.07 Å [20]) — порядка 1.88–1.91 Å [19]. Соответствие эксперименту характеристик гидратных комплексов $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{6+12}^{3+}$ было показано в работе [1].

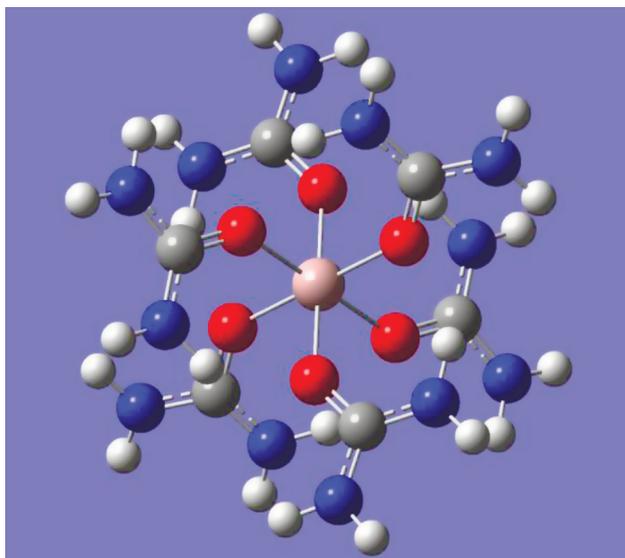


Рис. 3. Оптимальная структура комплекса $Al(CO(NH_2)_2)_6^{3+}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из сравнения ИК-спектров исходных компонентов (рис. 1, кривые 1 и 2) и образца **1** (рис. 1, кривая 3) следует, что в результате взаимодействия твердых кристаллогидрата хлорида алюминия $AlCl_3(H_2O)_6$ и карбамида образуется ком-

плекс хлорида алюминия с карбамидом состава $AlCl_3(CO(NH_2)_2)_6$. Действительно, в ИК-спектре образца **1** отсутствуют полосы поглощения гексагидрата треххлористого алюминия (рис. 1, кривая 1). При этом полосы колебаний молекул $CO(NH_2)_2$ в нем смещены (по сравнению со спектром на рис. 1, кривая 2) так же, как во всех случаях вхождения карбамида в первую координационную сферу ионов Al^{3+} [13] и других металлов, образующих связи с атомами кислорода, а не азота (например, [21–25]). Характерными признаками такого взаимодействия молекулы $CO(NH_2)_2$ с ионом металла являются значительные изменения частот двух ее валентных колебаний – $\nu(C=O)$ и $\nu_{as}(CN)$ [13, 21–25]. Частота первого из них в ИК-спектре образца **1** (1612 см^{-1}) понизилась по сравнению со спектром карбамида на 64 см^{-1} , а частота второго (1494 см^{-1}) повысилась на 34 см^{-1} (табл. 2).

ИК-спектры образцов **1–3** практически тождественны. Следовательно, в твердых фракциях, полученных после испарения воды из растворов $AlCl_3(H_2O)_6-CO(NH_2)_2-H_2O$ и $AlCl_3(CO(NH_2)_2)_6-H_2O$, ионы алюминия сольватированы шестью молекулами карбамида.

В спектрах обоих этих растворов (например, рис. 2, кривая 1) нет характерной широкой интенсивной полосы в области $\sim 3000\text{ см}^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям групп OH молекул H_2O , взаимодействующих с ионом Al^{3+} [1]. В то

Таблица 2. Значения частот колебаний молекул $CO(NH_2)_2$ в ИК-спектрах карбамида и образца **1** (эксперимент) в изолированном состоянии и в составе комплекса $Al(CO(NH_2)_2)_6^{3+}$ (расчет)

Отнесение колебаний	Эксперимент			Расчет	
	$CO(NH_2)_2$ [16]	$CO(NH_2)_2$	$Al(CO(NH_2)_2)_6Cl_3$ (образец 1)	$CO(NH_2)_2$	$Al(CO(NH_2)_2)_6^{3+}$
$\nu(C=O)$	1734	1676	1612	1791	1694 1692
$\delta_{as}(NH_2)$	1605	~ 1620	1591	1636	1606
$\delta_s(NH_2)$	1594	1589	1567	1634	1587
$\nu_{as}(CN)$	1394	1460	1494	1413	1540–1544
$\rho_s(NH_2)$	1153	1150	1175	1173	1150 1137
$\rho_{as}(NH_2)$	1014	1052	1036	1040	1068
$\nu_s(CN)$	960	1004	~ 950	956	1041
$\tau(OCNN)$	790	787	768	769	765–770
$\delta_{as}(NCO)$	578	718	631	575	674–682
$\gamma_{as}(NH_2)$	552	~ 550	558	541	610–616

Примечание. Обозначения, принятые при записи форм колебаний: ν – валентное, δ – деформационное, ρ – маятниковое, τ – неплоское (с движением атома С перпендикулярно плоскости ONN), γ – верное, s и as – симметричное и асимметричное колебания молекулы.

же время в ИК-спектре раствора с мольным соотношением $\text{Al}^{3+} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 4$ (рис. 2, кривая 2) эта полоса проявляется в виде заметного поглощения, а в спектре раствора, в котором на каждый ион Al^{3+} приходится две молекулы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, уже четко виден ее максимум (рис. 2, кривая 3). О появлении в первой сфере алюминия молекул воды, прочнее связанных со второй сферой, чем молекулы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, свидетельствует еще один факт. При переходе от раствора с соотношением $\text{Al}^{3+} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 6$ к раствору с соотношением $1 : 2$ полоса валентных колебаний Н-связей между молекулами первой и второй сфер (последняя в изученных растворах состоит только из воды) усиливается, становится шире, а ее максимум смещается в область высоких частот от ~ 2480 до $\sim 2520 \text{ см}^{-1}$. Из приведенных данных следует, что молекулы воды входят в состав первой сольватной сферы иона алюминия только в случае, если молекул карбамида в растворе не хватает для полного заполнения ими этой сферы.

После испарения воды из растворов с соотношениями $\text{Al}^{3+} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 4$ и $1 : 2$ по методике, использованной для получения образцов 2 и 3, были получены сухие порошки. Их ИК-спектры отличаются от спектров образцов 1–3 наличием поглощения в той же области, что и в спектре гексагидрата $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, приведенном на рис. 1 (кривая 1), причем для первого порошка оно заметно интенсивнее, чем для второго. Отсюда можно заключить, что данное поглощение, достигающее максимума при $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$, обусловлено валентными колебаниями ОН-групп молекул воды, взаимодействующих с ионом Al^{3+} .

Таким образом, можно констатировать, что в системе $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ произошло полное замещение гидратирующих алюминий молекул воды молекулами карбамида, а в системе $\text{AlCl}_3(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6 - \text{H}_2\text{O}$ состав растворенной в воде соли остался неизменным. Иными словами, экспериментально установлено, что растворение кристаллогидрата $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ в водном растворе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с мольным соотношением $\text{Al} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 6$ позволяет получить безводный хлорид алюминия $\text{AlCl}_3(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6$.

Анализ факторов, приводящих к такому итогу конкуренции между молекулами воды и карбамида в первой координационной сфере иона Al^{3+} , будет корректным, если расчет наряду со структурными параметрами адекватно воспроизводит частоты колебаний, а значит и прочность внутри- и межмолекулярных связей твердофазных объектов. Отличие рассчитанных ИК-спектров от экспериментальных оценили, сопоставив спектр молекулы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ со спектрами карбамида в аргонной матрице [16] и в твердой фазе, а спектры

молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, входящих в комплекс $\text{Al}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6^{3+}$ (рис. 3), со спектром образца 1 (табл. 2). При этом валентные колебания групп NH не рассматривали, так как в расчете не учитывается взаимодействие этих групп с соседними молекулами, что приводит к сильному завышению частот $\nu(\text{NH})$.

Для повышения надежности оценки использовали два независимых параметра – среднее относительное отклонение рассчитанных частот от измеренных (α , %) и взаимное расположение полос в спектре (σ , %). Численные значения σ находили, приняв величину частотного интервала Δ , в котором лежат все анализируемые полосы колебаний, за 100%, выразив в процентах расстояния $(\nu_j - \nu_i)$ между всеми соседними парами полос и вычислив среднее отклонение рассчитанных значений $(\nu_j - \nu_i) / \Delta$ от экспериментальных.

В итоге получилось, что вычисленный ИК-спектр молекулы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ хорошо согласуется с ИК-спектром карбамида в Ag-матрице ($\alpha = 1.81\%$, $\sigma = 1.02\%$) и несколько хуже (так и должно быть) – со спектром твердой фазы ($\alpha = 4.57\%$, $\sigma = 6.10\%$). Точность, с которой частоты колебаний молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, входящих в состав комплекса $\text{Al}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6^{3+}$, воспроизводят спектр образца 1 (с учетом того, что рассчитанный комплекс, в отличие от экспериментального, не содержит ионов Cl^-), также вполне удовлетворительна: $\alpha = 4.32\%$, $\sigma = 4.55\%$.

Из результатов расчета (табл. 1) следует, что энергия присоединения к иону алюминия шести молекул карбамида в 1.30 раза больше энергии присоединения шести молекул воды. Отметим, что это значение близко к отношению величин сродства к протону молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ($PA = 215.12 \text{ ккал/моль}$) и H_2O ($PA = 172.40 \text{ ккал/моль}$), равному 1.25.

Сравним энергетический выигрыш от присутствия в первой координационной сфере иона Al^{3+} молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и H_2O . При растворении кристаллогидрата $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ в воде каждая из входящих в эту сферу молекул H_2O образует три связи: $\text{Al}-\text{O}$ ($\sim 117.72 \text{ ккал/моль}$) и две сильные связи $\text{H}(\text{I}) \cdots \text{O}(\text{II})$ (по 26.87 ккал/моль) с молекулами воды второй гидратной оболочки¹ иона (табл. 1). Каждая из молекул второй сферы участвует в качестве донора протона еще в двух водородных связях, прочность каждой из которых $\sim 9-12 \text{ ккал/моль}$ (подробнее см. [1]). При растворении карбамида

¹ Первая координационная сфера иона Al^{3+} в разбавленных водных растворах его солей состоит из шести молекул воды, а полностью заполненная вторая координационная сфера – из двенадцати молекул воды (см., например, обзор экспериментальных работ [26] и результаты квантово-химических расчетов [1, 27]).

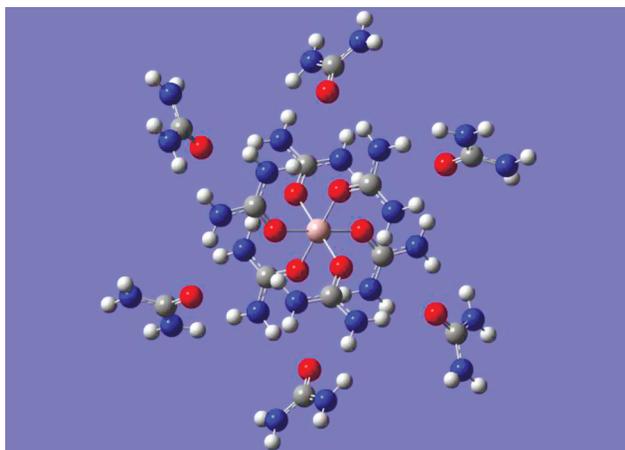


Рис. 4. Оптимальная структура комплекса $Al(CO(NH_2)_2)_{6+6}^{3+}$.

в воде молекула $CO(NH_2)_2$ как акцептор протона образует две относительно сильные (по 9.91 ккал/моль), а как донор протона — две слабые (по 4.11 ккал/моль) Н-связи. Энергии межмолекулярных связей в следующем гидратном слое обоих комплексов, по-видимому, примерно такие же, как в объемной воде. Из приведенных данных следует, что замещение молекулы H_2O в первой координационной сфере иона Al^{3+} молекулой $CO(NH_2)_2$ будет сопровождаться разрывом связи $Al-O$ и десяти водородных связей, суммарная прочность которых (117.78–129.78 ккал/моль) практически равна энергии E_{Al-O} или даже превышает ее.

Вхождение молекулы $CO(NH_2)_2$ в первую сольватную оболочку иона Al^{3+} приведет к значительному по сравнению с гидратацией этого иона усилению связи $Al-O$ (до ~153.4 ккал/моль). Кроме того, эта молекула может образовать четыре Н-связи (по ~16.47 ккал/моль) с молекулами H_2O второй сферы, каждая из которых участвует как донор протона еще в двух, заведомо более сильных, чем в объемной воде, межмолекулярных связях (по ≥ 7 ккал/моль). Таким образом, внедрение карбамида в первую координационную сферу алюминия ведет к появлению двенадцати прочных водородных связей. Для простоты рассуждений будем считать, что десять из них (с суммарной энергией 107.88 ккал/моль) образовались вместо Н-связей, разорванных при удалении молекулы воды из первой сферы и молекулы карбамида из раствора. Остальные две связи стали прочней (на ≥ 1 ккал/моль каждая) за счет перехода образующих их молекул из объемной воды в третью сольватную оболочку иона Al^{3+} . Учтем также, что молекула воды, перешедшая из гидрат-

ной оболочки алюминия в раствор, образует в нем две–четыре Н-связи по 5 ккал/моль.

Суммарная энергия такой системы водородных связей (включая усиление двух из них) и связи $Al-O$ равна 273.28–283.28 ккал/моль. Сопоставив ее с суммарной прочностью перечисленных выше разорванных связей, получим, что энергетический выигрыш от замещения в первой сфере иона Al^{3+} молекулы H_2O молекулой $CO(NH_2)_2$ составляет порядка 25.78–35.78 ккал/моль.

Исходя из этого вывода, рассмотрим факторы, влияющие на итог конкуренции между молекулами $CO(NH_2)_2$ и H_2O во второй координационной сфере алюминия. Согласно результатам расчета, каждая молекула $CO(NH_2)_2$ первой сферы может образовать две Н-связи с одной из шести молекул карбамида, находящихся в следующей сольватной оболочке иона Al^{3+} (рис. 4). Суммарная энергия этих связей (29.24 ккал/моль) почти в четыре раза превышает энергию аналогичных связей в димере $(CO(NH_2)_2)_2$ (7.55 ккал/моль). Если же атомы водорода обеих групп NH молекулы $CO(NH_2)_2$ первой сферы, которые образуют Н-связи с молекулой карбамида второй сферы, будут взаимодействовать не с ней, а с двумя молекулами воды, то это приведет к энергетическому выигрышу в 3.70 ккал/моль. Остальные атомы водорода могут образовывать Н-связи с молекулами воды при любом из рассмотренных вариантов сольватации молекулы $CO(NH_2)_2$, входящей в первую сферу алюминия. Из приведенных данных следует, что в конкуренции за место во второй сольватной оболочке иона Al^{3+} выигрывают молекулы воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного экспериментально-расчетного исследования могут быть использованы при разработке методов получения безводного хлорида алюминия. Они представляют не только практический, но и теоретический интерес в связи с изучением процессов пересольватации в водно-неэлектролитных растворах. Метод, использованный при анализе факторов, определяющих итог конкуренции между молекулами воды и карбамида в растворах за место в первой координационной сфере иона Al^{3+} , представляется весьма эффективным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Panasjuk G.P., Lyashchenko A.K., Azarova L.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 843. [*Панасюк Г.П., Лященко А.К., Азарова Л.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 796. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18060211> <https://doi.org/10.1134/S0036023618060190>
2. *Зотов А.Т.* Мочевина. М.: Госхимиздат, 1963. 175 с.
3. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. Цивадзе А.Ю. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 544 с.
4. *Chitra R., Smith P.E.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 6. P. 5854.
5. *Chitra R., Smith P.E.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 24. P. 1491.
6. *Лященко А.К., Дуняшев В.С., Засецкий А.Ю.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 837. <https://doi.org/10.7868/S004445371705017X>
7. *Kaatz U.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. № 1. P. 014504/1. <https://doi.org/10.1063/1.5003569>
8. *Bandyopadhyay D., Mohan S., Ghosh S.K., Choudhury N.* // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. № 40. P. 11757. <https://doi.org/10.1021/jp505147u>
9. *Funkner S., Havenith M., Schwaab G.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 45. P. 13374. <https://doi.org/10.1021/jp308699w>
10. *Chettiyankandy P., Chowdhuri S.* // J. Mol. Liq. 2016. V. 216. P. 788. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.019>
11. *Kameda Y., Maki A., Amo Y., Usuki T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2010. V. 83. № 2. P. 131.
12. *Devi K.R., Rathika S.* // J. Chem. Pharm. Research. 2015. V. 7. № 8. P. 967.
13. *Qiu Y., Gao L.* // JACS. 2004. V. 83. № 3. P. 352.
14. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Rev. A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
15. *Godfrey P.D., Brown R.D., Hunter A.N.* // J. Mol. Struct. 1997. V. 413–414. P. 405.
16. *King S.T.* // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. P. 165.
17. *Mooy J.H.M., Krieger W., Heijdenrijk D., Stam C.H.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 29. P. 179.
18. *Figgis B.N., Wadley L.G.B.* // Acta Crystallogr. 1972. V. 28B. P. 187.
19. *Moon D., Tanaka S., Akitsu T., Choi J.-H.* // Acta Crystallogr. 2015. V. 71E. P. 1335. <https://doi.org/10.1107/S2056989015019258>
20. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
21. *Penland R.B., Mizushima S., Curran C., Quagliano J.V.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 1575.
22. *Антоненко Н.С., Нугер Я.А.* // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 5. С. 1072.
23. *Keuleers R., Janssens J., Desseyn H.O.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 354. P. 125.
24. *Raptis S.G., Anastassopoulou J., Theophanidies T.* // Theor. Chem. Accounts. 2000. V. 105. P. 156. <https://doi.org/10.1007/s002140000200>
25. *Carp O., Patron L., Diamandescu L., Reller A.* // Thermochim. Acta. 2002. V. 390. P. 169.
26. *Смирнов П.П., Тростин В.Н.* // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 1. С. 18.
27. *Rudolph W.W., Mason R., Pye C.C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5030. <https://doi.org/10.1039/b003764h>