

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.183

**ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ГАЛОИДНЫХ ИОНОВ
В ПРОТОННЫХ И АПРОТОННЫХ СРЕДАХ**

© 2019 г. Р. Н. Куклин¹, *, В. В. Емец¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: rnkuklin@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2019 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 07.02.2019 г.

Рассмотрены особенности взаимодействия галоидных анионов с молекулами апротонного и протонного растворителя в ближней координационной сфере и их влияние на сольватацию в растворах. Если энергия сольватации в апротонном растворе представлена в основном электрической составляющей, то в протонных средах энергия сольватации содержит наряду с электрической химическую составляющую, обусловленную водородной связью. Предложена микроскопическая модель взаимодействия аниона с молекулой протонного растворителя, имитирующая динамику атома водорода в полях протонного донора и акцептора, позволяющая объяснить механизм формирования химической составляющей энергии сольватации.

Ключевые слова: сольватация анионов, протонные и апротонные растворители, электрическая и химическая составляющие энергии сольватации

DOI: 10.1134/S0044185619040107

ВВЕДЕНИЕ

Ионы в растворе, взаимодействуя с ближайшими молекулами растворителя, организуют сложные образования – сольватные структуры, которые определяют электрохимические и термодинамические свойства электролита. Природа их формирования сложна, соответственно существуют различные подходы интерпретации механизмов их образования: физические, химические, квантово-механические, молекулярной динамики, компьютерные симуляции, отражающие участие различных степеней свободы среды в процессе сольватации [1, 2].

Физические модели, претендующие на универсальность подхода в описании явления сольватации, оказались успешными при оценке вклада поляризаационных степеней свободы раствора в энергию сольватации [3]. Первоначальная идея Борна получила дальнейшее развитие в работах [4, 5], использующих континуальные модели поляризуемости сред с пространственной дисперсией с детализацией описания форм-фактора заряда источника. Модели оказались успешными при интерпретации сольватации в средах с минимальным влиянием химической составляющей – в апротонных растворителях. Однако в протонных растворах важные моменты, обусловленные

водородными связями, оказываются за рамками теории.

Проблема разделения химической и электрической составляющих энергии сольватации является актуальной в теории сольватационных явлений. Очевидно, что невозможно объяснить многообразие взаимодействий в ближних координационных сферах ионов только лишь электростатическими моделями. Так при взаимодействии анионов с молекулами протонных растворителей имеют место частичный перенос как электронной, так и протонной плотности. Как выход из положения были предложены некоторые решения в рамках электрохимической феноменологии [3, 6]. Однако существует ощущение необходимости моделей, более детально отражающих химические механизмы.

Современные вычислительные средства позволяют постановку как квантово-химических расчетов конкретных структур фактически из первых принципов, так их имитацию средствами молекулярной динамики или методами компьютерных симуляций [7], но большой объем вычислений утрачивает наглядность и общность получаемых результатов.

Существует, однако прецедент, где удается рассмотреть парциальных вкладов физических и химических факторов в сольватационные про-

Таблица 1. Характеристики валентных связей галогенидов водородом [13]

Связь	Длина связи, Å	Энергия валентного колебания $\hbar\omega_1$, эВ
Cl–H	1.275	3.7
Br–H	1.413	3.4
I–H	1.604	2.86

цессы. Это случай сольватации галоидных анионов в протонных растворителях.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей взаимодействий щелочно-галоидных ионов с молекулами апротонного (диметилформамида (ДМФА)) и протонного (формамида (ФА)) растворителей. В протонной среде оказывается существенным учет фактора водородной связи. Предложена модель, имитирующая взаимодействие галоидного аниона с молекулой протонного растворителя по механизму водородной связи. Ее использование допускает отдельное рассмотрение динамики электронных и протонных степеней свободы в растворе и оценку их вкладов в процесс сольватации щелочно-галоидных ионов в полярных протонных растворах.

СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В ПОЛЯРНОМ АПРОТОННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Полярный апротонный растворитель (например, ДМФА) является конденсированной фазой молекул, электроны которых локализованы в пределах своих определенных атомно-молекулярных структур. Молекулы полярных апротонных растворителей представляют собой многоатомные органические соединения, в структуру которых включены электроотрицательные атомы (N, O, P, S, галогены (Ha)), заполненные электронные оболочки которых содержат наряду с электронами, вовлеченными в ковалентные связи, электронные пары, не принимающие участия во внутри молекулярных связях. Волновые функции таких электронов локализованы на корях указанных атомов, а их электронные уровни являются наивысшими из заполненных состояний молекулы. Они задают характер взаимодействия конкретного компонента раствора с его ближним окружением в конденсате. Соотношение электроотрицательностей атомов в структуре определяет направленность и величину дипольных моментов как отдельных связей, так и общего значения дипольного момента в молекуле [9].

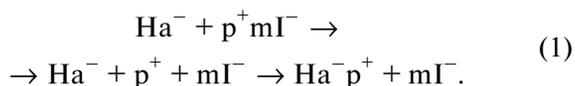
Ближний порядок в среде поддерживается межмолекулярными диполь-дипольными взаимодействиями. Введенные в объем раствора ще-

лочно-галоидные ионы с заполненными электронными оболочками как источники электрического заряда поляризуют растворитель. Энергия сольватации в апротонной среде представляет собой результат взаимодействия ионного заряда с полем наведенной им в среде поляризации.

ОСОБЕННОСТЬ СОЛЬВАТАЦИИ АНИОНА В ПОЛЯРНОМ ПРОТОННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

В случае протонного растворителя (например, ФА) электроотрицательный атом молекулы (азот) кроме свободных электронных пар содержит ковалентно связанный атом водорода. Рассмотренный выше электрический механизм сольватации по-прежнему имеет место, но общая ситуация изменяется в сравнении с первым случаем. Открывается дополнительная возможность межмолекулярного взаимодействия – механизм водородной связи.

При достаточно близком расстоянии между галоидным анионом и молекулой растворителя можно рассмотреть детализованную эволюцию протона в полях акцептора и донора. Процесс локального установления равновесных распределений электронной и протонной плотностей идентичен элементарному акту реакции переноса протона p^+ от донора (молекулярного иона ФА – mI^-) на акцептор (анион галогенида Ha^-) [9]:



Состояния электронной системы и протона в процессе (1) описываются уравнением Шредингера, полная потенциальная энергия протона и электронов которого включает потенциальную энергию электрон-электронного, электронно-ядерного и ядерно-ядерного взаимодействий. Согласно теории Борна–Оппенгеймера [10] существует возможность разделения электронных и протонных эволюций вследствие большого различия масс электрона и протона. В результате оказывается возможным характеризовать общее состояние системы поверхностью потенциальной энергии взаимодействующих частиц в координатах положений протона относительно донора и акцептора реакции (1) [9, 10]. Цепь положений протона между указанными аттракторами на поверхности потенциальной энергии взаимодействующих частиц, отвечающих минимуму энергии, имеет вид ассиметричной потенциальной ямы с двумя минимумами, разделенными максимумом (активированным комплексом) рис. 1. Нижайший минимум соответствует состоянию протона, ковалентно связанного с электроотрицательным атомом молекулы растворителя. Другой (метастабильный) минимум отвечает состоя-

нию протона в потенциальном поле аниона галогенида. Эффект водородного связывания состоит в относительном понижении энергии протона в двуймном потенциале в сравнении с его состоянием в молекуле растворителя, достаточно удаленной от аниона. Стимулирующими факторами процесса являются приближенное соответствие энергетических уровней основных состояний протона в каждой из потенциальных ям и достаточная для него проникаемость разделяющего их потенциального барьера.

Состояние квантовой частицы p^+ в двуймном потенциале предполагает частичное заполнение обеих ям протонной плотностью заряда с соответствующим понижением энергии основного состояния – формальным аналогом одноэлектронной межатомной связи [11]. Рассматриваемая система является асимметричным аналогом молекулярного иона водорода $(H_2)^+$, с тем различием, что в данном случае положительный заряд – протон совершает осциллирующее движение относительно молекулярных коров донора и акцептора. Взаимодействие молекул по электронному и протонному механизмам протекает практически независимо, поэтому можно ожидать приближенно их аддитивного вклада в энергетику короткодействующих взаимодействий как между молекулами растворителя, так и в процесс сольватации анионов в протонном растворе.

МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ

Механизм водородной связи и его вклад в энергию сольватации можно интерпретировать моделью осциллятора в поле двойной асимметричной потенциальной ямы. Рассмотрим квазиклассическую динамику протона в поле поверхности потенциальной энергии процесса (1). Эффективное поле представляет собой потенциальную энергию, изображенную на рис. 1.

Энергия основного состояния квазиклассической частицы в поле асимметричного осциллятора $V(x)$, дается величиной смещения уровня ΔE

$$\Delta E = \frac{|H_{12}|^2}{E_1 - E_2}, \quad (2)$$

где $E_1 = \hbar\omega_1$, $E_2 = \hbar\omega_2$, ω_1 , ω_2 частоты осцилляций в разделенных минимумах. Недиагональный матричный элемент H_{12} гамильтониана равен [12]

$$H_{12} = (\hbar\omega_1 \times \hbar\omega_2)^{\frac{1}{2}} e^{-\theta}. \quad (3)$$

Фактор туннельной проникаемости барьера протоном дается выражением интеграла от функции действия, взятым между точками поворота x_2 , x_3 траектории движения протона, μ – масса протона

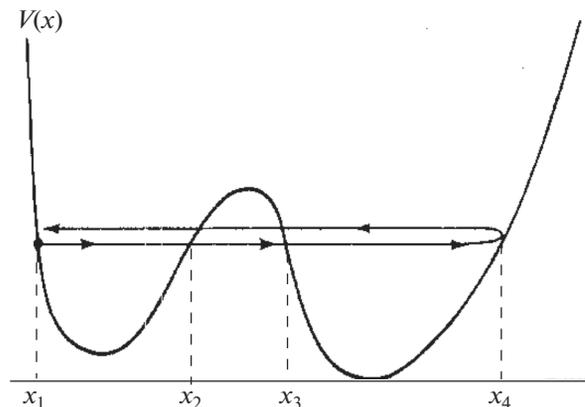


Рис. 1. Траектория квазиклассического движения протона в поле асимметричного двуймного потенциала.

$$\theta = \int_{x_2}^{x_3} dx (2\mu [V(x) - E])^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

В результате подстановок значений E_1 , E_2 , H_{12} формула (2) принимает согласно [12] следующий вид

$$\Delta E = 2\hbar \frac{\omega_1 \times \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} e^{-2\theta}. \quad (5)$$

Искомый вклад водородной связи в энергию сольватации аниона можно рассчитать, воспользовавшись параметрами валентных связей, приведенных в табл. 1.

Валентное колебание протона связи N–H в молекуле ФА согласно [14, 15] характеризуется интервалом энергий $\hbar\omega_2 = 3.8\text{--}4.3$ эВ при длине связи 0.99 Å.

Расчет по формуле (5) дает следующие значения величин предэкспоненциальных факторов формулы (5): 26.6, 16.4, 8.5, быстро уменьшающиеся при переходе от аниона Cl^- к I^- . На рис. 2 для двух галоидных анионов с разными ионными радиусами представлены аппроксимации двуймных потенциалов электронными термами связей: $Na^+ - p^+$, $p^+ - mI^-$. Показатели степеней формулы (5) определяются величинами площадей треугольников, образуемых пересечениями линий 1, 2, ΔE_1 ; 1, 3, ΔE_2 . Из рис. 2 можно заметить, что показатель степени не критично уменьшается при переходе от иона с меньшим радиусом к иону с большим радиусом. Таким образом, проникаемость барьера для протона не слишком сильно изменяется при переходе от одного вида галоидных ионов к другому. Отсюда можно заключить, что энергия взаимодействия галоидных анионов с молекулой растворителя, обязанная водородной связи, возрастает в следующем порядке $Cl^- > Br^- > I^-$.

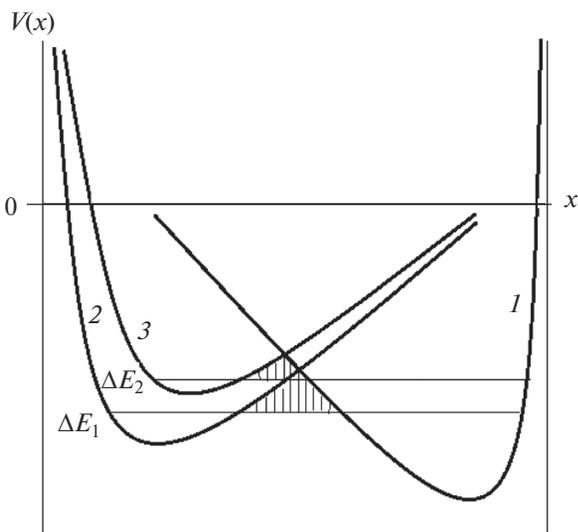


Рис. 2. Аппроксимация двумного потенциала электронными термами связей для двух галоидных анионов с разными ионными радиусами.

Современные экспериментальные методы, использующие технику синхротронного излучения, позволяют исследовать локальную структуру растворов. В работах [16, 17] на основе анализа тонкой структуры К-края дальних спектров рентгеновского поглощения была получена информация о ближайшем окружении анионов Br^- , I^- . В растворах щелочно-галоидных электролитов для серии протонных и апротонных растворителей было установлено, что для галоидных анионов в протонных растворителях координационная сфера охвата взаимодействием молекул растворителя значительно шире, чем в апротонном. В протонном растворителе только первая координационная сфера содержит 6 молекул на расстоянии $\sim 3.2 \text{ \AA}$, но упорядочивающее влияние анионов в растворе распространяется значительно дальше. В протонных растворах наблюдается корреляция координационного числа с акцепторным числом Гутмана A_N .

В апротонных растворах лишь ближайшее окружение аниона координирует молекулы (4–8 молекул ДМФА) первой координационной сферы растворителя на расстоянии $\sim 3.6 \text{ \AA}$. Кроме того, апротонные растворители подразделяются на две группы сольватных структур с большей и меньшей степенью зависимости химической связи аниона с метильными группами, содержащимися в молекуле растворителя.

Рассмотренные модели процессов сольватации анионов в протонных и апротонных растворителях показывает, что водородные связи вносят существенные изменения в баланс сил, формирующих структуру растворов электролитов, и

играют важную роль в энергетике процессов сольватации ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена модель взаимодействия галоидных анионов с молекулами полярного растворителя, основанная на описании эволюции атома водорода в полях протонного донора и акцептора. Ее использование для интерпретации сольватационных процессов в протонных растворителях позволяет выделить химическую составляющую энергетического эффекта анионов. В частности, позволяет объяснить характер зависимостей величин энергий сольватации в ряду галоидных анионов, а также их увеличение, например, при переходе от апротонного растворителя диметилформамида к протонному формамиду.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ № 16-3-01078.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reichardt C. Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry. VCH. Weinheim. 1988.
2. Чуев Г.Н., Базилевский М.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 827.
3. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация. Ред. Крестов Г.А. М.: Наука, 1987.
4. Воротынец М.А., Корнышев А.А. Электростатика сред с пространственной дисперсией. М.: Наука, 1993.
5. Рубашкин А.А., Конев Д.В., Воротынец М.А. // Международный научно-исследовательский журн. 2016. № 5(47). Часть 5. С. 112.
6. Кристаллик Л.И. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 48.
7. Naibo Yu., Mazzanti C.L., Whitfield T.W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 10847.
8. Куклин Р.Н. Устойчивость адсорбционных фаз. Размерные критерии наноэлектрохимии. 2015. М.: ГЕОС.
9. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
10. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958.
11. Куклин Р.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 354.
12. Miller W.H. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 960.
13. Краткий справочник физико-химических величин. Ред. Равдель А.А., Мищенко К.П. Л.: Химия, 1974.
14. Tukachev N.V., Bataev V.A., Godunov I.A. // Comp. and Theor. Chem. 2017. V. 1113. P. 82.
15. Гордон Ф., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
16. Tanida H., Sacane H., Watanabe I. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P. 2321.
17. Tanida H., Watanabe I. // Bull. Chem. Soc. of Jpn. 2000. V. 73. P. 2747.