

УДК 544-971.62

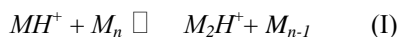
В.И. Булавин,<sup>1</sup> И.Н. Вьюнник<sup>2</sup>

## ТЕРМОДИНАМИКА КОНВЕРСИИ ИОНОВ ЛИОНИЯ В КАТИОНЫ ЦУНДЕЛЯ В Н-СПИРТАХ И В ВОДЕ

<sup>1</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»<sup>2</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Из полученных нами данных по предельной молярной электрической проводимости (ПМЭП) протона в н-спиртах от метанола до н-пентанола и в воде (литературные данные) при 278,15-328,15 К определены вклады от переноса протона катионами лиония ( $MH^+$ ) и Цунделя ( $M_2H^+$ ,  $M$  – молекула растворителя) по гидродинамическому и прототропному механизмам в предположении совместного их нахождения в указанных выше растворителях. Рассчитаны константы и термодинамические характеристики (ТДХ) конверсии ионов  $MH^+$  в  $M_2H^+$ . В результате проведенного термодинамического анализа процесса конверсии  $MH^+$  в  $M_2H^+$  установлен четно-нечетный эффект изменения ТДХ в ряду н-спиртов метанол–н-пентанол, который объяснен на основании представлений о транс- и гом-конформерах н-спиртов.

Проблеме переноса протона (ПП) в протолитических растворителях посвящено большое число исследований, выполненных на высоком научном уровне. В отличие от обычных ионов, перенос заряда которыми осуществляется по ион-миграционному механизму, в ПП принимают участие, по крайней мере, две его малые сольватные формы: катионы лиония ( $L^+$  или  $MH^+$ ) и Цунделя ( $Z^+$  или  $M_2H^+$ ,  $M$  – молекула растворителя), которые связаны между собой лабильным равновесием (I), характеризующим их конверсию:



Целью работы является расчет вкладов в предельную молярную электрическую проводимость протона от кластеров  $MH^+$  и  $M_2H^+$ , переносимых по гидродинамическому и прототропному механизмам, что позволяет найти константу равновесия (конверсии) (I) ( $K_{\text{конв}}$ ). Расчет вкладов проводили по уравнению (1) на основании собственных экспериментальных данных по ПМЭП протона в н-спиртах [1] и литературных данных в воде [2]:

$$D_i^0(L_{\text{sum}}^+ + Z_{\text{sum}}^+) = \omega D_i^0(L_{\text{sum}}^+) + (1-\omega)D_i^0(Z_{\text{sum}}^+) = \omega A_1 T l_1^2 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) + (1-\omega)A_2 T l_2^2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \quad (1)$$

где  $D_i^0$  – коэффициент диффузии частицы;  $\omega$  – молярная доля  $L^+$ ;  $E_{a1,2}$  и  $l_{1,2}$  – энергия активации и длина ПП ионами  $L^+$  (1) или  $Z^+$  (2), соответственно. При расчете предполагали, что  $E_{a1} \neq E_{a2}$  и выполняются условия:

$$E_a = \omega E_{a1} + (1-\omega)E_{a2} \quad (2);$$

$$l^2 = \omega l_1^2 + (1-\omega)l_2^2 \quad (3)$$

Величины  $E_a$  и  $l_i$  в уравнениях (2) и (3) определяли из экспериментальных данных о ПМЭП протона по

уравнениям (4) и (5):

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z|F^2} \lambda_i^0 \quad (4); \quad D_i^0 = ATl^2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

Параметры  $E_{a1,2}$ ,  $l_{1,2}$  и  $\omega$  находили по нелинейному методу наименьших квадратов.

Из полученных данных рассчитаны величины  $K_{\text{конв}}$  и термодинамические характеристики (ТДХ) ( $\Delta G_{\text{конв}}^0$ ,  $\Delta H_{\text{конв}}^0$ ,  $\Delta S_{\text{конв}}^0$ ) процесса конверсии ионов лиония в катионы Цунделя (равновесие (I)) по уравнениям (6)–(10):

$$K_{\text{конв}} = \frac{\omega}{1-\omega} \quad (6)$$

$$\Delta G_{\text{конв}}^0 = -RT \ln K_{\text{конв}} \quad (7)$$

$$\Delta G_{\text{конв}}^0 = -RT \ln K_{\text{конв}} \quad (8)$$

$$\Delta S_{\text{конв}}^0 = -\frac{\partial \Delta G_{\text{конв}}^0}{\partial T} = A_1 - 2A_2 T \quad (9)$$

$$\Delta H_{\text{конв}}^0 = \Delta G_{\text{конв}}^0 + T \Delta S_{\text{конв}}^0 \quad (10)$$

$\Delta S_{\text{конв}}^0$  находили дифференцированием по температуре зависимости  $\Delta G_{\text{конв}} - f(T)$  (уравнение (8)). Коэффициент корреляции уравнения (8) был не ниже 0,99.

Анализ полученных термодинамических величин конверсии ионов лиония в катионы Цунделя позволил установить следующее. Величины  $\Delta G_{\text{конв}}^0$  в н-спиртах положительны ( $K_{\text{конв}} < 1$ ), а в воде – отрицательны ( $K_{\text{конв}} > 1$ ). Конверсия в воде – самопроизвольно протекающий процесс с выделением энергии, что связано с досольватацией иона  $H_3O^+$  за счет образования Н-связи с молекулой воды. Знак  $\Delta G_{\text{конв}}^0$  в воде и н-спиртах с четным числом атомов углерода в молекуле н-спирта определяется преобладающим влиянием  $\Delta H_{\text{конв}}$ , а в н-спиртах с нечетным их числом – энтропийной составляющей ( $-T \Delta S_{\text{конв}}^0$ ). С ростом температуры величины

$\Delta G_{\text{конв}}^0$  растут в воде и н-спиртах с нечетным числом атомов углерода в молекуле, а в н-спиртах с четным их числом – падают. При этом  $\Delta H_{\text{конв}}^0$  и  $\Delta S_{\text{конв}}^0$  в воде и н-спиртах возрастают с ростом температуры. Кроме того, эти величины являются знакопеременными. Они отрицательны в воде и н-спиртах с нечетным числом атомов углерода в молекуле н-спирта и положительны в н-спиртах с четным их числом. Исключение составляет н-пропанол и н-пентанол. В этих спиртах при повышении температуры знак  $\Delta H_{\text{конв}}^0$  и  $\Delta S_{\text{конв}}^0$  меняется с отрицательного на положительный. Таким образом, считая ион лиония как частицу, способную образовывать Н-связь с молекулой воды, процесс конверсии иона лиония в катион Цунделя следует рассматривать как результат перехода молекулы растворителя из связанного состояния в растворителе на вакансию в первичной сольватной оболочке (ПСО) иона лиония. С этой точки зрения отрицательное значение  $\Delta H_{\text{конв}}^0$  свидетельствует о преобладающем вкладе от взаимодействия ион-молекула (И-М) по сравнению с взаимодействием между молекулами растворителя (М-М). Аналогично изменению  $\Delta H_{\text{конв}}^0$  энтропийная составляющая включает, с одной стороны, упорядочение в ПСО, а с другой – разупорядочивание в растворителе, связанное с высвобождением его отдельных молекул. В целом увеличение упорядоченности структуры ( $\Delta S_{\text{конв}}^0 < 0$ ) в процессе конверсии связано с преобладающим влиянием от И-М или М-М взаимодействия.

Наиболее интересным и несколько неожиданным результатом, вытекающим из анализа ТДХ конверсии (I) является их пилообразное изменение в гомологическом ряду н-спиртов.

Обнаруженное пилообразное изменение

$\Delta G_{\text{конв}}^0$ ,  $\Delta H_{\text{конв}}^0$ ,  $\Delta S_{\text{конв}}^0$  иона лиония в катион Цунделя подтверждает отмеченный в литературе [3]

четно-нечетный эффект или альтернацию.

По нашему мнению альтернация в изменении ТДХ конверсии (I) связана с поворотной изомерией. Как известно, н-спирты, начиная с этанола, образуют поворотные транс- и гошконформеры, которые находятся в равновесии и легко переходят друг в друга. Различная пространственная ориентация отдельных фрагментов молекулы в транс- и гошконформерах безусловно отражается на энергии взаимодействия с ионами и молекулами в растворе, а, следовательно, находит отклик и на его свойствах.

Используя собственные данные по ТДХ конверсии (I) в н-спиртах от метанола до н-пентанола и литературные данные по исследованию колебательных спектров мы пришли к выводу, что в н-спиртах с четным числом атомов углерода в молекуле ( $C_2$ ,  $C_4$ ) преобладают транс-конформеры, а в н-спиртах с нечетным их числом ( $C_3$ ,  $C_5$ ) – гошконформеры. На основании анализа изменения  $K_{\text{конв}}$  при переходе от спирта к спирту установлена закономерность:  $K_{\text{конв}}(C_2H_5OH) > K_{\text{конв}}(C_3H_7OH) < K_{\text{конв}}(C_4H_9OH) > K_{\text{конв}}(C_5H_{11}OH)$ . Эта закономерность четко выполняется при  $T > 288,15$  К.

Таким образом, основной причиной четно-нечетного эффекта в н-спиртах следует рассматривать факт поворотной изомерии и его влияние на ближнюю сольватацию протона.

#### Список литературы:

1. Булавин В.И. Вьюнник И.Н. Влияние температуры на аномальную электрическую проводимость протона в бесконечно разбавленных спиртовых растворах иодоводорода // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77.– № 44. – С. 14-21.
2. Краткий справочник физико-химических величин. / А.А. Равдель, А.М. Пономарева – Изд-во Спец. Лит., 1983. – 232 с.
3. Степанов Петр С., Степанов Павел С., Бяков В.М. Проявление четно-нечетного эффекта в спектральных свойствах сольватированного электрона и вероятности образования позитрония в спиртах // Химия высоких энергий. – 2002. – Т.36. – № 6. – С. 1-5.

### ТHERMODYNAMIC OF CONVERSION OF THE LIONIUM IONS TO THE ZUNDEL CATIONS IN PRIMARY ALCOHOLS AND IN WATER

V.I. Bulavin, I.N. V'yunnik

On the basis of own data on limiting molar electrical conductivity of proton in primary alcohols from methanol to n-pentanol and in water (published data) at 278,15-328,15 K the contributions in proton transfer by the lionium ( $MH^+$ ) and the Zundel ( $M_2H^+$ , M,- solvent molecule) ions by the hydrodynamic and prototropic mechanisms assuming their simultaneous presence in the above-mentioned solvents and constants and thermodynamic characteristics (TDC) of conversion of the lionium ions to the Zundel cations has been calculated. The main result of thermodynamic analysis of this process is the establishment of even-odd effect of a change of TDC in a series of alcohols from methanol up n-pentanol, which is explained on the basis of ideas about trans- and gauche- conformers of primary alcohols.

Key words: n-alcohols, water, proton transfer; the lionium and the Zundel ions, conversion, trans-, gauche- conformations