

БЛИЖНЯ СОЛЬВАТАЦІЯ ОДНОЗАРЯДНИХ ЙОНІВ У АПРОТОННИХ РОЗЧИННИКАХ

Булавін В.І.¹, В'юник І.М.², Крамаренко А.В.¹, Русинов О.І.¹

¹Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут», м. Харків

² Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків

Наведені результати вивчення кінетичної сольватації 20 однозарядних йонів у диметилсульфоксиді (ДМСО) і ацетоні. Показано, що ці йони за їх характеристиками (електронна структура, густина заряду, механізм сольватації та інші) можна умовно поділити на групи:

1. ліоній - йони, які утворюються під час автоіонізації молекул розчинника;
2. катіони лужних металів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+);
3. тетраалкіламоній (ТАА) йони (Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , Pe_4N^+);
4. галогенід-йони (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
5. інші аніони (NO_3^- , CSN^- , ClO_4^- , BPh^-).

Тип сольватації (позитивна, негативна) визначали за методикою [1].

Ліоній-йони цих апротонних розчинників - ацетоній ($(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+$) та диметилсульфоксоній ($(\text{CH}_3)_2\text{SOH}^+$) – сольватовані позитивно, тобто є космотропоами, укріплюють структуру розчинників. Сольватація цих йонів відбувається за звичайним механізмом, коли йони закріплюються в структурі молекул розчинника.

Космотропоами є і катіони лужних металів. Із зменшенням густини заряду спостерігається зменшення впорядкованості йонів у їх сольватних оболонках. Інтенсивність цього процесу є більшою у ДМСО.

Позитивно сольватовані йони ТАА більш міцно зв'язані молекулами ацетону. При переході від Me_4N^+ до Et_4N^+ -йону позитивність сольватації зменшується, а далі – при зростанні радіусів ТАА-йонів – збільшується.

Сольватація галогенід-йонів та ClO_4^- йона має переважаючу електростатичну природу. Із зростанням радіусу аніона взаємодія йон-молекула розчинника послаблюється, особливо у ДМСО.

Йон BPh_4^- є космоетропом внаслідок утворення великих за розміром клатратних структур, особливо в ацетоні.

Майже однаково йон NO_3^- позитивно сольватован і в ацетоні, і в ДМСО.

Роданід-йон CSN^- виявляє космоетропні властивості у ацетоні. Але на відміну від інших йонів при переході від менш полярного розчинника (ацетона) к більш полярному (ДМСО) відбувається найбільш значна зміна механізму його сольватації. Якщо структура $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\dots\text{CSN}^-$ є міцною, то в іншій структурі $(\text{CH}_3)_2\text{SO}\dots\text{CSN}^-$ цей йон слабо закріплений, що вказує на майже відсутність його сольватації. Мабуть, при більш високій температурі він буде хаотропом, тобто руйнівником структури розчинника.

Література:

1. Bulavin V.I., Vyunnik I.N., Kramarenko A.V., Minakov V.A. Kinetic Solvation of Singly Charged Ions in Infinitely Dilute Solutions in Ethylene Glycol: Effect of Temperature // J. Solut. Chem., 2022. № 11. – P.1334-1352.