

Г.В. Лагодзинская

РЕПРИНТ

Избранные публикации по теме
«Реальное строение жидкости.
Влияние на химические процессы»

*В память о Георгии Борисовиче Манелисе,
инициаторе этой тематики, с надеждой на продолжение работ
новыми поколениями исследователей*

Черноголовка, 2022 г.

H⁺-catalyzed symmetric proton exchange in neat liquids with a network of N–H···N and O–H···O hydrogen bonds and molecular mechanism of Grotthuss proton migration

G.V. Lagodzinskaya*, N.G. Yunda, G.B. Manelis

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

Received 18 June 2001; in final form 15 May 2002

Abstract

Proton exchange rates provide direct information about the mean lifetime τ_{H}^+ and Grotthuss mobility $1/\tau_{\text{H}}^+$ of solvated protons in liquids. Here we will analyze our own data of NMR studies on liquid hydrazine and its methyl derivatives as well as the available data on liquid NH₃, methanol, and water with special emphasis on relationship between $1/\tau_{\text{H}}^+$ and (a) orientational mobility of molecules, (b) structure of hydrogen-bonded liquids, and (c) structure of proton solvates. Variation in $1/\tau_{\text{H}}^+$, different temperature behavior, and unexpectedly high proton mobility in some hydrazines can be rationalized in terms of the so-called structural diffusion, that is, diffusion of structural defects formed by excess protons in hydrogen-bonded liquids. Also discussed is the effect of hydrophobic substituents. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Proton exchange; Proton mobility; NMR; Excess proton solvation; Self-association; Structural diffusion; Anomalous kinetic effects; Structure of liquids; Hydrogen bonds; Neat liquids; Hydrazine derivatives

1. Introduction

In the past decade, there has been a new splash of interest in the mechanism of proton migration in liquids, largely water [1–9]. The puzzle of abnormally high mobility of the hydrated proton in liquid water has exercised researchers for nearly two centuries because the proton conductivity plays an important role in various branches of physics, chemistry, biology, and materials science

[10]. By comparing the mean time of proton hopping (assessed from proton conductivity measurements) and the time of molecular rotations (from spin–lattice relaxation measurements in D₂O), the hydrodynamic proton mobility was found [3] to be negligibly low, while a decisive role was attributed to the Grotthuss proton migration. The latter mechanism was revised and modified in [2] as well as modeled in terms of different approaches in [1,4–6,8]. With account of both the quantum-electronic and quantum-nuclear motion, the hydrated proton was found [8,9] to represent an inherently fluxional structural defect, while the H₉O₄⁺ or H₅O₂⁺ structures

* Corresponding author.

E-mail address: lago@icp.ac.ru (G.V. Lagodzinskaya).

normally assigned to proton solvation complexes are only the limiting ones in a variety of other intermediates. Due to small (fractions of Å) translations of the active proton alongside the central strong hydrogen bonds of proton solvation complex accompanied by rupture of some hydrogen bonds and formation of new ones at the periphery of hydrated H^+ , the structure of the fluctuating solvate ever changes by passing via possible complex structures in a chaotic way. As a result of such structural diffusion, the extra charge of proton is step-by-step transferred to nearby positions over the hydrogen-bonded network.

Based on experimental data on proton mobility, rotation of water molecules, and activation energies E_a , the limiting stage of Grotthuss proton mobility was found [2] to be not the rotation of water molecules in the nearest neighborhood of proton solvation complex (as was commonly believed earlier) but the dynamics of hydrogen bonding in the second solvation shell of H_3O^+ . This conclusion was also supported by the results of ab initio molecular dynamics modeling [8].

However, the potential barriers for the processes under consideration study are low, experiments have a restricted accuracy, and computer simulations are being carried out for a limited number of molecules and adopt simplifying assumptions. For this reason, the attained advance in comprehension of the molecular mechanism of proton mobility in water should be verified and extended to other systems. From this point of view, it seems worthwhile to compare the proton mobility in water and other hydrogen-bonded liquids as well as to reveal regular trends and discuss special cases. In particular, the role of a pattern of hydrogen-bonded structure of a liquid and its proton solvation complexes in the migration of the solvation complex structure over a hydrogen-bonded network continues to remain obscure when we are only dealing with water. Direct experimental evidence for a contribution from the Grotthuss mechanism into the proton mobility of liquid is being obtained by NMR measurements of proton exchange rates. It is these data that should be compared with the predictions of modeling.

Short lifetimes of the proton in the H^+ solvate (about 10^{-12} s for water) are beyond the scope of NMR measurements. Under normal conditions, an averaged signal from mobile OH or NH protons turns out insensitive to the process rate due to H^+ -catalyzed rapid proton exchanges. However, using low concentrations of H^+ (at low counterion concentration as well) allows anyone to prolong the lifetime of a proton at a *molecule* of liquid to such an extent that proton exchanges begin to manifest themselves in the lineshape of NMR spectra. This technique requires labor-consuming purification of liquids but in return provides, in addition to the exchange rates, valuable information about the times of molecular reorientation (assessed from the times of quadrupole relaxation). Moreover, for liquids with several chemically non-equivalent OH or NH groups under the conditions of slow exchange, it becomes possible to obtain information about each individual group.

Previously, we have studied [11–18] the kinetics and mechanism of H^+ -catalyzed symmetric proton exchanges, self-association, and proton solvation in neat liquid hydrazine (Hy), monomethyl hydrazine (MHy), symmetric and asymmetric dimethyl hydrazines (*sym*-DMHy, *asym*-DMHy), and found [14,15] that a rate-controlling step in proton exchange is the so-called structural diffusion. The structural diffusion is the motion of structural defects formed by excess protons over the hydrogen-bonded network of a liquid via reorganization of hydrogen bonds, that is, by the Grotthuss mechanism. Here we will comparatively analyze our own data and the available published data of NMR studies on H^+ -catalyzed symmetric proton exchanges, molecular reorientational mobility, self-association and proton solvation for the following neat liquids with the N–H...N or O–H...O hydrogen bonds: hydrazine and its methyl derivatives (our data), ammonia, methanol and water (published data). Such an analysis may shed new light on the molecular mechanisms of Grotthuss migration of protons in hydrogen-bonded systems and their solvation dynamics. We will also suggest an explanation for the observed difference between the exchange rates and for some anomalies in the Arrhenius plots.

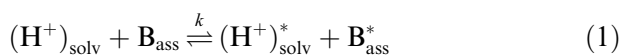
2. Experimental

The techniques used in our experiments have been described elsewhere [11–15]. Fast processes of proton exchange normally observed in these liquids due to their contamination with acid-like impurities from ambient atmosphere (mainly CO₂) and/or glass walls were eliminated upon thorough purification [11,13], so that, on the NMR time scale, these processes were virtually suppressed. In experiments, small controlled amounts of H⁺ (ranging between 10⁻⁵ and 10⁻⁸ M) were added, and the NMR spectra were taken as a function of temperature. The exchange rates and the times of quadrupole relaxation of ¹⁴N nuclei were assessed from analysis of lineshapes in the ¹H NMR spectra. The correlation times for molecular reorientation were calculated from the times of quadrupole relaxation [12,15]. The processes of self-association and proton solvation in hydrazines were studied in [16] and [14,15], respectively.

3. Results and discussion

3.1. Kinetics of proton exchanges and molecular reorientation

In the chemical kinetics, H⁺-catalyzed symmetric proton exchange in neat liquids is normally described by the following equation:



where (H⁺)_{solv} stands for solvated protons that catalyze proton exchange, B_{ass} are the molecules of hydrogen-bonded liquids, and *k* is the rate constant averaged over all the variety of proton solvation complexes and self-associates (including monomers). Here an asterisk indicates the occurrence of proton exchange. Then, for the rate d[B]/dt of reaction (1), exchange rate 1/τ_B (for molecules B), and exchange rate 1/τ_H⁺ for excess protons, we obtain:

$$d[\text{B}]/dt = k[\text{B}][\text{H}^+], \quad (2)$$

$$1/\tau_{\text{B}} = \{d[\text{B}]/dt\}[\text{B}] = k[\text{H}^+], \quad (3)$$

$$1/\tau_{\text{H}}^+ = \{d[\text{B}]/dt\}[\text{H}^+] = k[\text{B}]. \quad (4)$$

These equations allow us to find out *k* and 1/τ_H⁺ from the 1/τ_B values that are directly measured in NMR experiment.

The 1/τ_H⁺ value is the Grotthuss portion of the proton mobility. For the reactions controlled by structural diffusion, it is normally the rate of structural diffusion [14]. It was found that the rate of proton transfer over strong O–H⁺···O and N–H⁺···N bonds attains a value about 10¹³ s⁻¹ [19–21] which is higher than the measured 1/τ_H⁺ values by a factor of 10²–10⁴. Therefore, a key role in reaction (1) is undoubtedly played by structural diffusion whose detailed molecular mechanism still remains unclear.

Fig. 1 and Table 1 summarize the kinetic data for proton exchange, molecular reorientation, and the energy of hydrogen bonding in self-associates of hydrazine, its methyl-derivatives, ammonia, methanol, and water. The data for hydrazines have been obtained in [12,15–18], the data for NH₃, CH₃OH and H₂O were taken from [22–24,33], [25–27,29], and [26,28,29], respectively. For water, methanol, and *sym*-DMHy at elevated temperatures, the values of 1/τ_H⁺ (reciprocal mean lifetime of excess proton on a given oxygen or nitrogen atom) are close to 1/τ_{corr} (reciprocal mean time of reorientational correlation).¹ The same holds true for MHy (upon extrapolation to higher temperatures). For water, 1/τ_H⁺ even exceeds 1/τ_{corr} (see Fig. 1, curves 7 and 7'). For methanol at elevated temperatures, 1/τ_H⁺ is also higher than 1/τ_{corr}. For water, the 1/τ_H⁺ values (as assessed from proton exchange measurements [28]) are in good agreement with the 1/τ_{corr} values (as assessed from proton conductivity measurements [3]) (curve 7a).

Of particular interest is the presence of two different exchange modes in *sym*-DMHy that take place at temperatures above and below 50 °C. At elevated temperatures, 1/τ_H⁺ is close to 1/τ_{corr}, while the activation parameters are typical of diffusion-controlled processes. At 50 °C, the Arrhenius plot exhibits a break point, after which the exchange becomes to decelerate faster with decreasing temperature (Fig. 1). The activation

¹ The τ_{corr} values are equivalent to τ_{rot} used in [3].

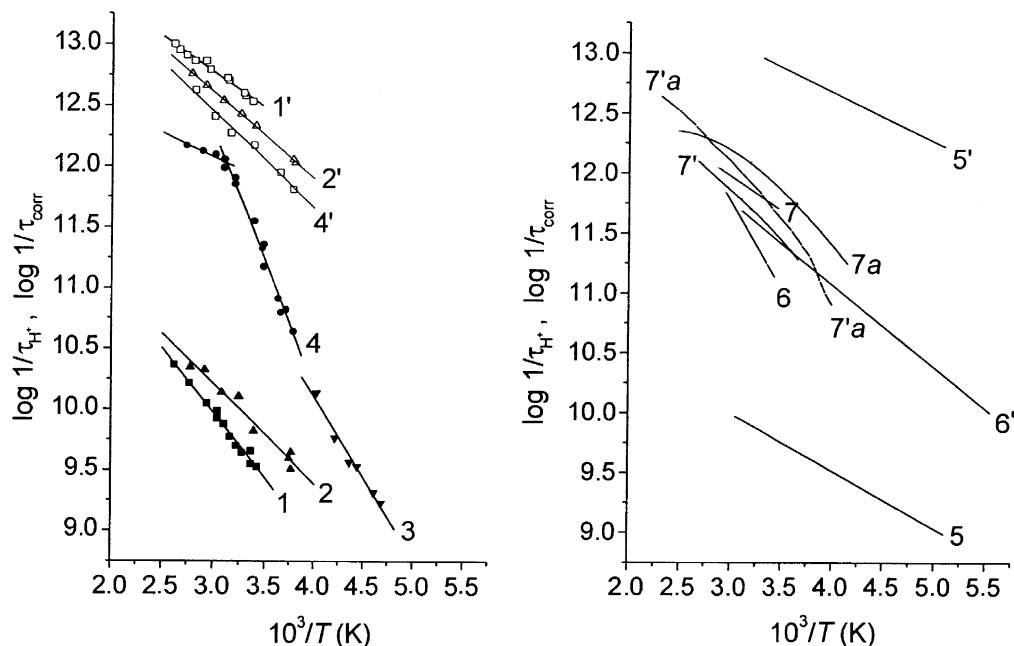


Fig. 1. Reciprocal mean lifetimes, $1/\tau_{\text{H}}^{\ddagger}$, of excess protons (rates of proton migration) and reciprocal mean times of rotational correlation, $1/\tau_{\text{corr}}$, of molecules in the Arrhenius coordinates for neat liquids 1–7: (left) our data for hydrazine 1, *asym*-DMHy 2, MHy 3, *sym*-DMHy 4; and (right) published data for liquid ammonia 5, methanol 6, water 7. Stroked characters indicate the $1/\tau_{\text{corr}}$ curves. Curves 7a and 7a' are taken from [3]. For other references and details see Table 1 and the text.

energy E_a increases from 6.7 to 39.3 kJ/mol while the pre-exponential factor A_0 , from 10^{12} to $10^{17} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. This is an evidence for a complicate character of solvation dynamics. Similar anomalous activation parameters have been found for MHy, methanol (Table 1), and supercooled water [3] (curve 7a in Fig. 1).

For the other liquids under consideration (Hy, *asym*-DMHy, NH_3), the exchange rates $1/\tau_{\text{H}}^{\ddagger}$ were found to be 2–3 orders of magnitude lower than respective values of $1/\tau_{\text{corr}}$. For NH_3 , the reason is a low pre-exponential factor A_0 whereas $E_a = 9.2 \text{ kJ/mol}$ is close to $E_{\text{rot}} = 7.5 \text{ kJ/mol}$. For hydrazines, the exchange rates decrease due to high activation energies that are markedly greater than E_{rot} : 20.1 and 16.7 kJ/mol compared to 11.3 and 13.4 kJ/mol for Hy and *asym*-DMHy, respectively (Table 1).

In order to elucidate a rate-limiting step of the Grotthuss proton mobility in the liquids under consideration, let us consider the available data on the structure of hydrogen-bonded liquids and of their proton solvation complexes.

3.2. Self-association in neat liquids

Processes of self-association are normally studied for dilute solutions in inert apolar solvents. The published experimental data on the topology and energetics of hydrogen-bonded networks in neat liquids are inconsistent. It is commonly believed that the fraction of unbounded sites in liquid water at room temperature is about 10% and about 20% at 100 °C. In this case, the structure of ice is assumed to remain basically preserved although somewhat fragmented and deficient [29,30]. The strength of hydrogen bond ΔE_{Hb} in water was found (by different experimental techniques) to vary between 10.9 and 21.8 kJ/mol [3]. Traditionally, it is assumed to be about 20.9 kJ/mol [30]. Methanol is also known as a strongly associated liquid with long zigzag-like hydrogen-bonded chains and rare Y branches (only a few percent of unbounded OH) [29,31]. For methanol, ΔE_{Hb} is slightly greater than that for water [29]. Liquid ammonia is a weakly associated liquid without a commonly adopted model of self-asso-

Table 1
Parameters^A of symmetric proton exchange, quadrupole relaxation, and molecular reorientation in media **B** according to the following reaction scheme:

$$(\text{H}^+)_{\text{soliv}} + \text{B}_{\text{diss}}^* \xrightleftharpoons[k_{\text{diss}}]{k} \text{B}_{\text{diss}} + (\text{H}^+)_{\text{soliv}}$$

Comp. B	k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	A_0 ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	E_a (kJ/mol)	$1/\tau_B$ (s^{-1})	$\tau_{\text{H}}^{\ddagger}$ (ps)	τ_{corr} (ps)	$1/\tau_q$ (s^{-1})	E_{rot} (kJ/mol)	ΔE_{Hb} (kJ/mol)	References
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>		
1 N ₂ H ₄	1.4×10^8	4.4×10^{11}	20.1	14	220	0.5	120	11.3	–	[12,17,18] ^{a-e} , [12,18] ^{d,g,h} , [15,17,18] ^{e,f}
2 <i>asym</i> - DMHy	6.4×10^8	5.2×10^{11}	16.7	64	120	0.7	200	13.4	10.0	[12,17,18] ^{a-e} , [12,18] ^{d,g,h} , [15,17,18] ^{e,f} , [16] ⁱ
3 MHy	6.1×10^9	1.8×10^{14}	25.5	610	8.7	–	–	–	–	[12,17,18] ^{a-e} , [12,18] ^d , [15,17,18] ^e
4 <i>sym</i> -DMHy	2.4×10^{10}	1.7×10^{17}	39.3 $T < 50$ °C 6.7 $T > 50$ °C	2400	3.0	0.9	343	15.5	8.4	[12,17,18] ^{a-e} , [12,18] ^d , [15,17,18] ^{e,f} , [16] ⁱ , [18] ^{g,h} , [17,18] ^{h,c}
5 NH ₃	1.2×10^8	4.8×10^9	9.2	12	150	0.1	31	7.5	12.1	[22] ^{a-e} , [23] ^{f,g} , [23,24] ^h , [33] ⁱ
6 CH ₃ OH	2.7×10^9	2.8×10^{14}	28.0	120	5.7	1.1	–	13.2	20.1	[25] ^{a-e} , [26] ^f , [27] ^h , [29] ⁱ
7 H ₂ O	1.1×10^{10}	9.4×10^{11}	10.9	1100	1.7	2.7	–	20.9 ^c	19.6	[28] ^{a-e} , [26] ^{f/h} , [29] ⁱ
								14.6 ^d		

^A Rate constant k , proton exchange rates $1/\tau_B$, mean lifetimes of the excess proton between two hops in the process of structural diffusion $\tau_{\text{H}}^{\ddagger}$, correlation times of molecular reorientation τ_{corr} , and mean rates of quadrupole relaxation $1/\tau_q$ are given for $T = 25$ °C. Proton exchange rates $1/\tau_B = k[\text{H}^+] = 10^{-7}$ M.

^B MHy, *asym*-DMHy, and *sym*-DMHy stand for (CH₃)HNNH₂, (CH₃)₂NNH₂, and (CH₃)HNNH(CH₃), respectively.

^C These data refer to $T = 0$ °C [26].

^D These data refer to $T = 40$ – 100 °C [26].

ciation. According to recent data [32], self-associates in liquid ammonia comprise of centrally symmetric heptamers that are similar to the fragments of the crystal lattice. The strength of the hydrogen bond (defined as the photodissociation energy for clusters containing 4–8 molecules) is equal to 12.1 kJ/mol [33]. By analogy with its crystal structure, hydrazine is assumed to contain chain associates [34,35] whose ΔE_{Hb} is believed to be smaller than that in water [36]. According to our data obtained for solution in inert solvents [16], *asym*-DMHy and *sym*-DMHy are present as cyclic *n*-mers ($n = 3$), while $\Delta E_{\text{Hb}} = 10.0$ and 8.4 kJ/mol, respectively. One may assume that, like Hy, the above neat liquids also contain chain associates.

Some qualitative characteristics of hydrogen-bonded structures can be obtained from analysis of their chemical shifts (CSs) in ^1H NMR spectra. The difference between the CSs of an associated neat liquid and its monomer could be roughly regarded as the CS of hydrogen-bonding $\Delta\delta_{\text{Hb}}$. The temperature dependence of this difference is presented in Fig. 2. The data for hydrazines are our unpublished results while those for NH_3 , CH_3OH , and H_2O were taken from [37], [38–41], and [42], respectively. The following values were used as the CS of monomers (ppm relative to TMS): Hy (1) 2.75 (our value obtained for vapor in [18]); *asym*-DMHy (2) 2.74, *sym*-DMHy (4) 2.48 (both obtained in [16] for strongly dilute solutions in CCl_4); MHy 2.48 for NH (3') and 2.74 for NH_2 (3'') [16]; NH_3 (5) 0.23 [37]; CH_3OH (6) 0.898 [37,40]; water (7) 0.839 [42]. As follows from Fig. 2, the liquids can be subdivided into two groups: water and methanol with strong O–H···O bonds ($\Delta\delta_{\text{Hb}} = 4\text{--}5$ ppm) and the rest ones (hydrazines and ammonia) with relatively weak N–H···N bonds ($\Delta\delta_{\text{Hb}} \cong 0.5\text{--}1.5$ ppm). This view is widespread. However, it is often forgotten that the proton CS from hydrogen bonding is a value that is averaged over all protons (that can be hydrogen-bonded in a molecule) and over all molecules. Therefore, $\Delta\delta_{\text{Hb}}$ cannot be regarded as a direct measure for the strength of hydrogen bond and an extent of participation of a molecule in the hydrogen-bonded network. In this context, Fig. 3 presents the temperature depen-

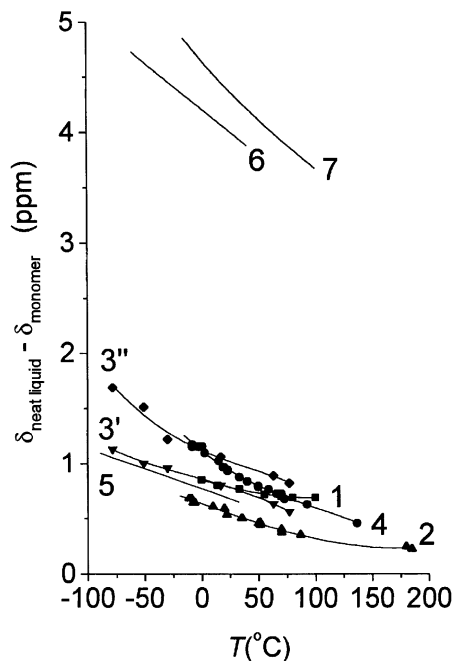


Fig. 2. Difference between the CSs of the N–H or O–H protons in a neat liquid and respective monomer, $\Delta\delta_{\text{Hb}} = (\delta_{\text{neat liquid}} - \delta_{\text{monomer}})$, as a function of temperature T for N_2H_4 (1) $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (2), NH_2NHCH_3 : (3') for NH and (3'') for NH_2 , $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ (4), NH_3 (5), CH_3OH (6), and H_2O (7).

dence of the total CS from hydrogen bonds per molecule, $\Delta\delta_{\Sigma\text{Hb}}$, as calculated from the expression:

$$\Delta\delta_{\Sigma\text{Hb}} = n\Delta\delta_{\text{Hb}}, \quad (5)$$

where n is the number of exchanging NH or OH groups in a molecule. It follows that a water molecule containing two OH groups is hydrogen-bonded to surrounding twice as stronger as a methanol molecule which has only one OH group. In this respect, Hy with relatively weak hydrogen bonds of four NH groups may be expected to be close to methanol, MHy and NH_3 being the next. If so, *asym*-DMHy molecules must exhibit the weakest hydrogen bonding.

In order to estimate the mean number m_{av} of hydrogen bonds formed by one molecule, we used the empirical relation between the enthalpy $-\Delta H_{\text{Hb}}$ of hydrogen bonding (in kJ/mol) and respective CS of proton $\Delta\delta_{\text{Hb}}^0$ (in ppm) [43]

$$-\Delta H_{\text{Hb}} = 4.64\Delta\delta_{\text{Hb}}^0 + 2.05, \quad (6)$$

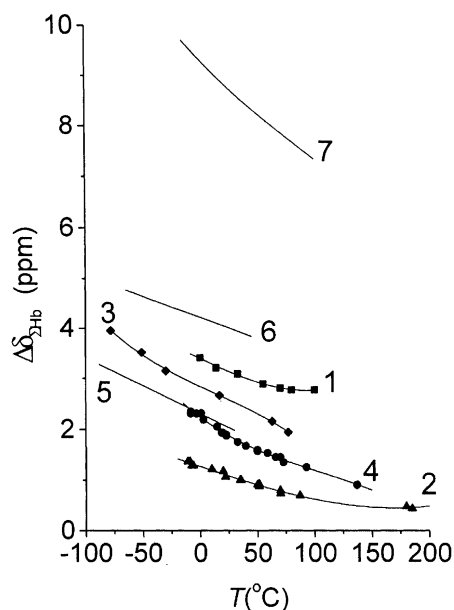


Fig. 3. Total CS from hydrogen bonding per molecule, $\Delta\delta_{\Sigma\text{Hb}} = n\Delta\delta_{\text{Hb}}$ for the N–H and O–H protons as a function of temperature T (n is a number of the N–H or O–H protons in a molecule of liquid). Numeration of curves is the same as in Fig. 2 (curve 3 is a sum of the data for NH and NH_2 groups in CH_3NHNH_2).

where the values of $-\Delta H_{\text{Hb}}$ are equal to the ΔE_{Hb} values that are given in Table 1² and $\Delta\delta_{\text{Hb}}^0 = \Delta\delta_{\Sigma\text{Hb}}/m_{\text{av}}$. Then we obtain

$$m_{\text{av}} = 4.64\Delta\delta_{\Sigma\text{Hb}}/(\Delta E_{\text{Hb}} - 2.05). \quad (7)$$

Fig. 4 presents m_{av} as a function of temperature T . Despite adopted simplifying assumptions, this plot agrees with other reported data. Moreover, the plot provides us with a clear notion about the structure of the hydrogen-bonded network and its variation with temperature for all the liquids under consideration, including hydrazines for which direct experimental evidence is lacking. If $m_{\text{av}} \leq 2$ (as in methanol, ammonia, *asym*-DMHy, and *sym*-DMHy for $T > 50$ °C), self-associates may be expected to have a configuration of linear or cyclic chains, possibly with rare side branches. When $m_{\text{av}} > 2$, spatial networks are formed (for water, $m_{\text{av}} \approx 3\text{--}4$; for hydrazine, $m_{\text{av}} \approx 2.7\text{--}3.3$; for MHy, $m_{\text{av}} \approx 1.7\text{--}3.5$; for *sym*-DMHy at low temperature,

² ΔE_{Hb} values for hydrazine and MHy were taken equal to those measured for *asym*-DMHy and *sym*-DMHy.

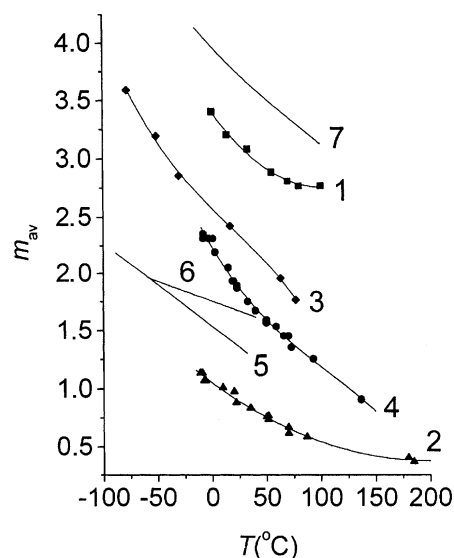


Fig. 4. Average number of hydrogen bonds of a molecule, m_{av} , in neat liquids as a function of T . Numeration of curves is the same as in Fig. 2 (curve 3 is a sum of the data for the NH and NH_2 groups in CH_3NHNH_2).

$m_{\text{av}} \approx 2.2$). For liquid ammonia, any certain conclusion are hard to draw because of an unknown structure of its self-associate.

Note, however, that the networks formed in water and hydrazines markedly differ in their structure. In water, four hydrogen-bonding vacancies of a molecule (two donor and two acceptor sites) belong to a single center. This leads to formation of the famous water structure. In hydrazines, the vacancies are distributed between two centers, each of them being able to participate in formation of different chain associates. This makes hydrogen bonding more sterically hindered.

3.3. Proton solvation in neat liquids

Now let us consider the available data on the composition and the structure of the proton solvation complex in the liquids under discussion. As stated in Section 1, the H^+ solvation complex in water has been studied in more detail. Recently [44], protonated methanol clusters were found to represent a mixture of linear and cyclic structural isomers of two kinds (just as in water): (i) one with an excess proton localized on one liquid molecule (cyclic $\text{BH}^+ \cdot 3\text{B}$ and linear $\text{BH}^+ \cdot 4\text{B}$) and (ii) another with

a delocalized proton distributed between two molecules (linear $H^+ \cdot 4B$ and cyclic $H^+ \cdot 5B$). It seems reasonable to assume that proton solvation complexes in liquid methanol also are of the same two kinds, linear structures being preferable because of their similarity to linear chain self-associates. For NH_3 vapor, cluster ions with NH_4^+ ion at the center are preferential [45]. For liquid NH_3 , information about preferential configuration of the proton solvation complex is lacking in the literature.

We investigated proton solvation in hydrazines by analysis of precisely measured CS as a function of concentration and temperature [14,15]. With the purpose of cross-checking, this technique was also applied to water solutions as well [14,46].

Our method is based on the following principle. For the $B + HA$ system, where HA is a strong acid and anion A^- is weakly (compared to H^+) solvated with hydrogen bonds, a plot of the averaged CS, δ , as a function of the Gutowsky's³ variable q (fraction of acid protons in total amount of protons taking part in proton exchange) may be approximated by a piecewise linear function. At narrow regions in the vicinity of bend points small but rather sharp variation of the slope takes place. We suggest that the break points correspond to thermodynamically stable proton solvation complexes with an "ideal" structure. Within linear portions between the break points, the two structures of solvation complex co-exist in dynamic equilibrium. The "magic numbers" of the $[B]:[HA]$ ratio at the break points are determined by a structure of solvation complex and correspond to completed structures of solvation shells. In such completed structures, all vacancies for formation of hydrogen bonds in two coordination spheres of proton solvation complexes of kind (i) or (ii) are occupied. If the amount of molecules B is insufficient for population of the two coordination spheres, solvation complexes with a lower amount of solvating molecules begin to appear (complexes with the anion in the solvation spheres, complexes with only the first occupied sphere, etc.).

³ Variable q is an expansion of the Gutowsky's variable introduced for water on other liquids. For details see [14] and references 7 and 8 from it.

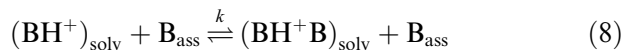
For the $H_2O-HClO_4$ system at room temperature, the first break point corresponds to the highest H^+ solvation complex $H_{27}O_{13}^+$ whose structure was identified as H_3O^+ with completely filled the first and second coordination spheres, that is, as $\{(H_3O^+)3H_2O\}9H_2O$ [14,46]. There are experimental indications that, for $T > 50$ °C, the solvation complex has $H_5O_2^+$ at the center [46]. These results are in full agreement with the modern view described in Section 1.

For hydrazine systems containing H_2SO_4 or HCl as HA , the break points correspond to the highest solvation complex $H^+ \cdot 6B$ in case of *Hy* and *asym-DMRy* and $H^+ \cdot 4B$ in case of *sym-DMHy*, according to the number of sites suitable for formation of hydrogen bonds in two coordination spheres of the BH^+B -centered complexes. Under our conditions (20–100 °C for *Hy*, 64 °C for *asym-DMHy*, 74 °C for *sym-DMHy*), the break points corresponding to the BH^+ -centered solvation complexes have not been found [14,15].

3.4. Grotthuss proton migration

Now let us consider the molecular mechanism of the Grotthuss proton migration in liquids. We will apply the concept recently developed for water to the liquids under consideration. We will comparatively analyze the data in Fig. 1 and Table 1 in order to elucidate general trends, individual features in the behavior of the above liquids, and verify the applicability of the concept developed for water.

In this context, the process of Grotthuss proton migration in the liquids under consideration can be represented as interconversion between the solvation complexes with H^+ localized at one B molecule and those with a proton delocalized over two B molecules:



This process may be rapid (i.e., $1/\tau_H^+ \approx 1/\tau_{\text{corr}}$) only if the energy difference between these structures is sufficiently low. In case of water, it is about 2.5 kJ/mol [7], the H_3O^+ -centered solvate prevailing at room temperature. This well agrees with our data [14,46] for a "magic number" of $[B]:[HA] = 13$ corresponding to the highest H^+ hydrate $\{(H_3O^+) \cdot 3H_2O\} \cdot 6H_2O$. At a higher energy difference, a less

thermodynamically favorable solvation complex may be expected to play a role of the activated complex, while a favorable one, the role of proton traps [7,8]. Despite complexity of the structural motives of water and its proton solvation complexes, the hydrogen-bonded network was found [8] to be easily rearrangeable. This may be associated with a small size of water molecules, the absence of inactive zones on its surface, and an equal amount of the donor and acceptor sites.

A high Grotthuss proton mobility (just as in water) was found for CH₃OH and *sym*-DMHy at elevated temperatures (Fig. 1). It follows that the energy difference between the (BH⁺)_{solv} and (BH⁺B)_{solv} complexes here is low. Both the liquids exhibit a similar chain structure of hydrogen-bonded self-associates and proton solvation complexes. This circumstance may be expected to promote isomerization (8) because the process requires only a single act of the attachment–detachment of molecule B [15,17,18].

However, one have to keep in mind that methanol is a strongly associated liquid while *sym*-DMHy is a weakly associated one (see Figs. 3, 4 and the text above). For $T < 50$ °C, the activation parameters for proton exchange and, hence, for the Grotthuss proton migration in the two liquids are close, so that these liquids exhibit anomalously high values of E_a and A_0 (Table 1). This implies that the Grotthuss proton mobility in these liquids diminishes with decreasing temperature faster than that in water. In weakly associated *sym*-DMHy for $T > 50$ °C when $m_{av} < 1.5$, i.e., when the fraction of hydrogen-bonded sites is below 30% (note that the maximum value of m_{av} is 4: two donor and two acceptor sites per a molecule), the activation parameters of proton exchange become close to those in water. The proton mobility $1/\tau_H^+$ becomes greater than that in methanol and even in water, although it remains to be smaller than corresponding $1/\tau_{corr}$ values.⁴ For strongly associated methanol, the activation parameters remain anomalous over the entire temperature range

studied (up to the boiling point) even when $1/\tau_H^+$ becomes greater than $1/\tau_{corr}$ (just as in water).

In our opinion, anomalously sharp drop in the Grotthuss proton mobility in CH₃OH and *sym*-DMHy with decreasing temperature is caused by the steric screening of active sites in molecules B as the degree of their self-association grows. When the amount of monomers in a liquid becomes low, reaction (8) proceeds upon interaction largely with self-associates B_{ass}, whose ordering under the action of hydrogen bonds and hydrophobic interactions results in formation of nano-scale hydrophilic and hydrophobic areas. In addition, the proton solvation complex may turn out integrated into the self-associate. As a result, diffusion-related restrictions grow, which leads to anomalous activation parameters. In *sym*-DMHy at $T > 50$ °C, such restrictions are released due to a decrease in the degree of association.

Now let us consider another pair of liquids that exhibit similar behavior, hydrazine and *asym*-DMHy. For these liquids, the rate constant for proton exchange is two orders of magnitude lower than that for water. As follows from Figs. 3 and 4, the two liquids also markedly differ in the degree of self-association. Among the hydrazines studied, *asym*-DMHy is associated to a lowest degree, with rare hydrogen-bonded chains. Conversely, Hy is a most associated liquid. In its molecule, two nitrogen atoms are incorporated into various chain associates that form a spatial network of hydrogen bonds. On the other hand, the amount of B molecules and hydrogen-bonded structure of their proton solvation complexes [15] are similar: {2B(BH⁺B)2B}. Moreover, the pre-exponential factors A_0 for both the liquids are close to a standard Marcus value of 10^{11} M⁻¹ s⁻¹ and to the number of collisions in liquids [47], whereas the E_a values are markedly higher than those for water, which was attributed to the dynamics of rupturing the hydrogen bonds in the second solvation shell. Such activation parameters may be assigned to isomerization (8) controlled by transition over a barrier. In such a case, the role of activated complex is played by a thermodynamically unfavorable H⁺ solvation complex [7,8]. According to our experimental data obtained for hydrazines, the (BH⁺B)_{solv} complex is always predominant. For hydrazine and *asym*-DMHy

⁴ This can be associated with a larger size and complexity of *sym*-DMHy, in particular, with the presence of two reactive sites.

(exchange between NH_2), the energy difference ΔE between the $(\text{BH}^+\text{B})_{\text{solv}}$ and $(\text{BH}^+)_{\text{solv}}$ complexes may be expected to be markedly greater than that between *sym*-DMHy and MHy for the exchange between NH, so that in this case the activation energy E_a becomes to be a measure of this difference: $E_a \approx \Delta E$.

For liquid ammonia, the proton exchange rate $1/\tau_{\text{H}}^+$ is two orders of magnitude lower than that for water and close to those for Hy and *asym*-DMHy, although the temperature dependence is quite different. In this case, the activation energy $E_a = 9.2$ kJ/mol is close to that for water and *sym*-DMHy (at elevated temperature), while deceleration is due to a 100-fold decrease in A_0 . A low E_a is indicative of a small energy difference between the two solvation complexes. Most likely, a decrease in A_0 is caused by topological difficulties for rearrangement of a complicate pattern of hydrogen bonds in proton solvation complexes and self-associates [32,33,45]. This may also be due to a different amount of donor and acceptor vacancies for hydrogen bonding: in an ammonia molecule, there is only one unshared electron pair per three protons.

Among the liquids under consideration, a special place is occupied by MHy. In this case, the temperature dependence of $1/\tau_{\text{H}}^+$ (see Fig. 1) was found to be similar to that for *sym*-DMHy (obtained by extrapolation to lower temperatures). The exchange reaction between NH ($\text{NH} \leftrightarrow \text{NH}$) seems to dominate over two other possible exchange reactions: $\text{NH}_2 \leftrightarrow \text{NH}_2$ and $\text{NH} \leftrightarrow \text{NH}_2$. This does not seem surprising because the rate of the $\text{NH} \leftrightarrow \text{NH}$ exchange is two orders of magnitude greater than that of the $\text{NH}_2 \leftrightarrow \text{NH}_2$ exchange, while a contribution from the $\text{NH} \leftrightarrow \text{NH}_2$ exchange is negligibly low because of some difference between the position of energy levels. This is in line with the available data on self-association (Figs. 2–4). Although MHy is associated stronger than *sym*-DMHy, the effect is due to a contribution from NH_2 , since contributions from NH are nearly identical for both the liquids. The symmetric hydrogen bonds $\text{NH} \cdots \text{NH}$ and $\text{NH}_2 \cdots \text{NH}_2$ seem to be thermodynamically more favorable than asymmetric bonds between NH and NH_2 . As a result, alike groups predominate in the nearest neighborhood of each group, especially at reduced temperatures. As a consequence, the local

structure in the vicinity of NH in MHy and *s*-DMHy may be expected to be nearly identical, so that the temperature dependence of $1/\tau_{\text{H}}^+$ should also be close due to similar availability difficulties.

Therefore, comparative analysis of our own and published data on the kinetics of H^+ -catalyzed symmetric proton exchanges, reorientational mobility of molecules, self-association, and excess proton solvation for a number of hydrogen-bonded neat liquids with the $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ or $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ bonds based on recent data of ab initio modeling of the Grotthuss proton mobility in water has led to revision, improvement, and generalization of the molecular mechanism of these fundamental processes in liquid. For all of the liquids with the $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ and $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ bonding under consideration, the proton exchanges (and hence the Grotthuss part of proton mobility) were shown to proceed via interconversion between two kinds of proton solvation complexes, $(\text{BH}^+)_{\text{solv}}$ and $(\text{BH}^+\text{B})_{\text{solv}}$, that is, by diffusion of a structural defect born by the excess proton in the structure of hydrogen-bonded liquid. Such a structural diffusion is a rate-limiting stage only when the energy difference between the solvation complexes is low (water, methanol, *sym*-DMHy). Otherwise, a thermodynamically favorable solvation complex plays the role of proton trap while an unstable one, of an activated complex, so that the process decelerates (Hy, *asym*-DMHy). Apparently, the structural diffusion per se may also decelerate for the following two reasons. One is topological difficulties imposed by a complicate structure of solvates (as in ammonia). Another one is diffusion-related difficulties caused by formation of nano-sized hydrophilic and hydrophobic areas in strongly associated liquids even with a simple pattern of hydrogen bonds (as in methanol, *sym*-DMHy, MHy). The available data on the effect of methyl substituents give grounds for the hope to find out means for controlling the Grotthuss mobility in liquids over wide limits.

References

- [1] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 5749;
M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 150.

- [2] N. Agmon, Chem. Phys. Lett. 244 (1995) 456.
- [3] N. Agmon, J. Chim. Phys. 93 (1996) 1714.
- [4] M. Pavese, S. Chawla, D.S. Lu, et al., J. Chem. Phys. 107 (1997) 7428.
- [5] R. Vuilleumier, D. Borgis, J. Mol. Struct. 437 (1997) 555; R. Vuilleumier, D. Borgis, Chem. Phys. Lett. 284 (1998) 71.
- [6] M. Pavese, G.A. Voth, Ber. Bunsen. Phys. Chem. 102 (1998) 527.
- [7] N. Agmon, Isr. J. Chem. 39 (1999) 493.
- [8] D. Marx, M.E. Tuckerman, J. Hutter, et al., Nature 397 (1999) 601.
- [9] J.T. Hynes, Nature 397 (1999) 565.
- [10] K.D. Kreuer, Chem. Mater. 8 (1996) 610.
- [11] N.G. Yunda, G.V. Lagodzinskaya, G.B. Manelis, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (11) (1975) 2443 (Engl. Transl.: Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 24 (1975) 2330).
- [12] N.G. Yunda, G.V. Lagodzinskaya, E.B. Feldman, et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (6) (1977) 1285 (Engl. Transl.: Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 26 (1977) 1181).
- [13] G.V. Lagodzinskaya, N.G. Yunda, G.B. Manelis, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (4) (1980) 778 (Engl. Transl.: Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 29 (1980) 532).
- [14] G.V. Lagodzinskaya, N.G. Yunda, G.B. Manelis, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (5) (1980) 987 (Engl. Transl.: Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 29 (1980) 695).
- [15] G.V. Lagodzinskaya, N.G. Yunda, G.B. Manelis, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (5) (1981) 953 (Engl. Transl.: Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 30 (1981) 724).
- [16] N.G. Yunda, G.V. Lagodzinskaya, G.B. Manelis, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (6) (1972) 1284.
- [17] G.V. Lagodzinskaya, N.G. Yunda, G.B. Manelis, in: Vth All Russia Conf. on Phys. and Chem. of Elementary Chemical Processes, Chernogolovka, 1997, Suppl. vol., p. 29 (Abstr.).
- [18] N.G. Yunda, Cand. Sci. (Chem.) Dissertation: The investigation of proton exchanges and H-bonding in hydrazines by NMR, Chernogolovka, Russia, 1992.
- [19] G. Zundel, J. Fritsch, in: R.R. Dogonadze, E. Kalman, A.A. Kornyshev, J. Ulstrup (Eds.), The Chemical Physics of Solvation, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1986 (Chapter 2).
- [20] B. Brzezinski, G. Zundel, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II 75 (1979) 661.
- [21] H.-P. Cheng, Phys. Chem. A 102 (1998) 6201.
- [22] D.R. Clutter, T.J. Swift, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 601.
- [23] P.W. Atkins, A. Loewenstein, Y. Margalit, Mol. Phys. 17 (1969) 329.
- [24] J.D. Halliday, P.E. Binder, S. Padamshi, Can. J. Chem. 62 (1984) 1258.
- [25] D. Gerritzen, H.H. Limbach, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 85 (1981) 527.
- [26] H.G. Hertz, in: J.W. Emsley, F. Feeney, L.H. Sutcliffe (Eds.), Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, London, 1967, p. 159.
- [27] V.A. Daragan, A.U. Stepanyants, T.N. Khazanovich, Zh. Strukt. Khim. 19 (1978) 474.
- [28] A. Loewenstein, A. Szoke, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 1151.
- [29] W.A.P. Luck, Acta Chim. Hung. 121 (1986) 119.
- [30] L. Pauling, The Nature of Hydrogen Bond, Oxford University Press, Ithaca, NY, 1960.
- [31] W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 543.
- [32] S. Sarkar, A.K. Karmakar, R.N. Joarder, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 3702.
- [33] F. Huisken, T. Pertsch, Chem. Phys. 126 (1988) 213.
- [34] Y. Kamishina, J. Magn. Res. 20 (1975) 388.
- [35] R.L. Collin, W.N. Lipscomb, Acta Cryst. 4 (1951) 10.
- [36] B.G. Rao, U.C. Singh, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 4381.
- [37] J. Pople, W. Schneider, H. Bernstein, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, New York, 1959.
- [38] Internal chemical shift of methanol OH versus its CH₃ as a function of temperature is taken from calibration plot of Varian methanol temperature standard.
- [39] Chemical shift of CH₃ relative to TMS was assumed to be 3.34 ppm.
- [40] M. Saunders, J. Hune, J. Chem. Phys. 29 (1958) 1319.
- [41] Correction for magnetic susceptibility was made as described in [37].
- [42] J.C. Hindman, J. Chem. Phys. 44 (1966) 4582.
- [43] S.E. Odinokov, A.A. Mashkovskii, A.K. Dzizenko, Dokl. Akad. Nauk 220 (1975) 1130.
- [44] H.C. Chang, J.C. Jiang, S.H. Lin, Y.T. Lee, H.C. Chang, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 2941.
- [45] M.T. Coolbaugh, J.F. Garvey, Chem. Soc. Rev. (1992) 163.
- [46] G.V. Lagodzinskaya, I.Y. Kozyreva, N.G. Yunda, G.B. Manelis, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (10) (1984) 2212 (Engl. Transl.: Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 33 (1984) 2017).
- [47] N.M. Emanuel', D.G. Knorre, Kurs Chimicheskoi Kinetiki (A Course of Chemical Kinetics), Vysshaya shkola, Moskva, 1969.

Обзоры

УДК 541.124:546.17:548.56:543.422.25

Лабильные супрамолекулярные структуры и их динамика в ассоциированных жидкостях по данным ЯМР

Г. В. Лагодзинская,* Н. Г. Юнда, Г. Б. Манелис

*Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.
Факс: (496) 514 3244. E-mail: lago@icp.ac.ru*

Обобщены результаты цикла работ по экспериментальному изучению структурирования ассоциированных чистых жидкостей и растворов электролитов в них методом спектроскопии ЯМР. Рассмотрено влияние такой самоорганизации на скорость и механизм эстафетной подвижности протона, химическую кинетику и термодинамику.

Ключевые слова: ассоциированные жидкости, гидразины, минеральные кислоты, растворы электролитов, состав и структура лабильных супрамолекулярных образований, кинетика и механизм протонных обменов, подвижность протона в жидкости, диспропорционирование хлорной кислоты, спектроскопия ЯМР.

1. Введение

Общеизвестно, что эффекты среды играют существенную, во многих случаях определяющую, роль в химических процессах. Поэтому изучению сольватации и комплексообразования в жидкости посвящено огромное число работ. В результате достигнуты значительные успехи в понимании этих явлений и исследовании структурной самоорганизации. Вместе с тем нельзя не отметить, что нередко разные экспериментальные методы дают противоречивые результаты, а теории, как правило, относятся к идеализированным простым жидкостям и бесконечно разбавленным растворам. Для реальных систем (сложных молекул, специфических взаимодействий, высоких концентраций и др.) по-прежнему остается много неясного. Это связано в первую очередь с важностью многочастичных корреляций в жидкости и (из-за трудностей их учета) отсутствием адекватных теорий жидкого состояния. Многообещающими являются развиваемые в последнее время быстрыми темпами методы компьютерного моделирования жидкости. Од-

нако и они все еще далеки от совершенства, так как исследования проводят для сравнительно небольшого числа частиц и при этом принимают ряд спорных допущений. Комплексный подход к проблеме, включающий различные экспериментальные методы и компьютерное моделирование на базе современных теоретических представлений, весьма перспективен для дальнейшего изучения специфики жидкости, эффектов самоорганизации ее частиц в лабильные супрамолекулярные структуры, а также их влияния на химические процессы.

Химические сдвиги, времена релаксации, формы линий в спектроскопии ЯМР чувствительны к межмолекулярным взаимодействиям, хотя, как и данные большинства других методов, дают усредненную по разным состояниям информацию. Бурное развитие за последние десятилетия спектроскопии ЯМР, с одной стороны, и успехи компьютерного моделирования жидкости, с другой, открыли новые возможности ЯМР в исследовании жидкого состояния. Так, в ряде случаев из прецизионных измерений концентрационных и температурных зависимостей параметров

ЯМР можно извлечь информацию о составе и структуре лабильных супрамолекулярных образований, а из кинетики протонных обменов — получить прямые данные о временах жизни сольватированных протонов в жидкости.

В настоящем обзоре обобщены результаты выполненных авторами в разные годы исследований эффектов структурирования в ассоциированных чистых жидкостях — воде, гидразинах, минеральных кислотах — и растворах электролитов в них методами спектроскопии ЯМР. Приведены примеры определяющего влияния такой самоорганизации на скорость и механизм протонных обменов, химическую кинетику и термодинамику.

2. Катализируемые H^+ симметричные протонные обмены в чистых жидкостях и надмолекулярный механизм эстафетной подвижности протона

В последние годы наблюдается всплеск интереса к механизму миграции протона в жидкости, в первую очередь в воде^{1–9}. Это связано как с аномально высокой подвижностью протона, так и с важностью протонной проводимости в различных областях науки, таких как материаловедение, физика, химия и биология¹⁰. Путем прямого сравнения времен протонных перескоков из протонной проводимости и времен вращения молекул из спин-решеточной релаксации в D_2O установлено³, что стоковский гидродинамический вклад незначителен и основную роль играет эстафетный — гроттгусовский — механизм, который был основательно пересмотрен и детализирован², а также промоделирован в разных приближениях^{1,4–6,8}. Как оказалось^{8,9}, сольватный комплекс протона в воде с учетом квантовых эффектов является скорее многоликим флуктуирующим структурным дефектом, а привычные $H_9O_4^+$ и $H_5O_2^+$ — лишь предельными, «идеальными» формами, присутствующими наряду с другими, хотя, по-видимому, и менее выгодными. За счет небольших, на доли ангстрема, перемещений «активных» протонов вдоль сильных водородных связей (Н-связей) в центре сольватного комплекса, разрыва одних и образования других Н-связей на его периферии структура флуктуирующего сольватного комплекса, превращаясь из одной формы в другую, хаотично смещается, передавая путем такой «структурной диффузии» избыточный заряд H^+ в соседние по сольватной решетке положения.

Из анализа экспериментальных данных по скоростям и энергиям активации (E_a) протонной подвижности и вращательного движения молекул воды сделан вывод², что лимитирующей стадией гроттгусовской подвижности является не вращение молекул воды в окрестности сольватного комплекса, как считалось ранее, а динамика Н-связей во второй координационной сфере H_3O^+ . Это подтверждается и результатами моделирования⁸.

Следует отметить, что энергетические барьеры исследуемых процессов малы, экспериментальные данные имеют ограниченную точность, а расчеты прово-

дились на небольшом числе молекул и включали ряд допущений. Поэтому успехи, достигнутые в понимании молекулярного механизма фундаментального процесса протонной подвижности в воде, нуждаются в дополнительной проверке и анализе. С этой точки зрения представляется целесообразным сравнить подвижности протона в воде с данными для других Н-связанных жидкостей, выявить общие закономерности и индивидуальные особенности. В частности, интересен вопрос о роли структуры жидкости и сольватного комплекса H^+ в картине миграции Н-связанной структуры сольватного комплекса протона в системе Н-связей жидкости. Наиболее прямые экспериментальные данные о гроттгусовском вкладе в подвижность протона в жидкости получают путем измерения скоростей протонных обменов методами ЯМР. Именно с ними следует сравнивать результаты моделирования.

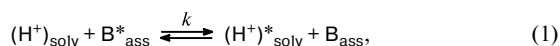
Малые времена оседлой жизни протона в сольватном комплексе H^+ (в воде $\sim 10^{-12}$ с) трудны для ЯМР-измерений. В обычных условиях из-за катализируемых H^+ быстрых протонных обменов наблюдаемый от подвижных протонов групп ОН или NH жидкости усредненный сигнал нечувствителен к скорости процесса. Однако работа с низкими концентрациями H^+ позволяет увеличить времена оседлой жизни протона в молекуле жидкости до такой степени, что протонные обмены попадают в область так называемых промежуточных скоростей, пригодных для регистрации и анализа спектра ЯМР. Это требует весьма трудоемких специальных методов очистки от примесей, но дополнительно позволяет из спектров с медленным (в шкале времени ЯМР) обменом извлекать из времен квадрупольной релаксации соседних ядер ценную информацию о временах реориентации молекул. Кроме того, для жидкостей с несколькими химически неэквивалентными группами ОН или NH при медленных обменах становится возможным получать информацию по каждой из групп независимо.

Выполненное нами^{11–17} подробное изучение методом спектроскопии ЯМР кинетики и механизма катализируемых H^+ симметричных протонных обменов в жидких гидразинах, самоассоциации и сольватации H^+ в них показало^{14,15}, что лимитирующей стадией обменов является структурная диффузия. Она представляет собой хаотическое перемещение Н-связанной структуры сольватного комплекса протона в структуре жидкости за счет перестройки Н-связей, т.е. гроттгусовскую часть подвижности протона. В работе¹⁸ проведен сравнительный анализ наших и литературных данных, полученных преимущественно методом ЯМР при изучении катализируемых H^+ симметричных протонных обменов в системах с Н-связями $N-H...N$ и $O-H...O$, реориентационного движения молекул, самоассоциации и сольватации протона для ряда Н-связанных чистых жидкостей: гидразина и его метилзамещенных (результаты авторов), аммиака, метанола и воды (литературные данные). Это позволило получить новые данные о молекулярных механизмах гроттгусовской миграции протона в

системах с Н-связями и об особенностях сольватационной динамики в них, предложить объяснение наблюдаемых различий в скоростях и аномалий в аррениусовских зависимостях.

Использованные для гидразинов экспериментальные методы в ряде случаев специально разработаны авторами и подробно описаны в работах^{11–15}. Быстрые протонные обмены, обычно наблюдаемые в этих жидкостях из-за кислотоподобных примесей из атмосферы (CO₂) и со стенок посуды, были замедлены путем тщательной очистки¹¹, так что в масштабе времени ЯМР они практически отсутствовали. Для исследования в образцы вводили малые контролируемые добавки Н⁺ (от 10⁻⁵ до 10⁻⁸ моль · л⁻¹). Скорости обмена и времена квадрупольной релаксации ядер ¹⁴N получены из анализа формы линии ЯМР на ядрах ¹H, времена корреляции вращательного движения рассчитаны из времен квадрупольной релаксации^{12,15}. Изучены также самоассоциация гидразинов¹⁶ и сольватация протона в них^{14,15}.

2.1. Кинетика протонных обменов и молекулярной реориентации. Согласно законам химической кинетики для катализируемых Н⁺ симметричных протонных обменов в чистых жидкостях реализуется следующее равновесие:



где (H⁺)_{solv} — катализирующие обмен сольватированные протоны; B_{ass} — молекулы Н-связанной жидкости; *k* — константа скорости, усредненная по всем разновидностям сольватных комплексов протона и самоассоциатов жидкости, включая мономеры; звездочкой отмечен факт протонного обмена. При этом для скорости $d[B]/dt$ химической реакции (1), ско-

рости обмена в расчете на молекулу В $1/\tau_B$ и скорости обмена в расчете на сольватный комплекс протона $1/\tau_{H^+}$ справедливы соотношения (2)–(4), с помощью которых из непосредственно определяемых в эксперименте значений $1/\tau_B$ можно вычислить *k* и $1/\tau_{H^+}$.

$$d[B]/dt = k[B][H^+] \quad (2)$$

$$1/\tau_B = (d[B]/dt)/[B] = k[H^+] \quad (3)$$

$$1/\tau_{H^+} = (d[B]/dt)/[H^+] = k[B] \quad (4)$$

Величина $1/\tau_{H^+}$ является гроттгусовской частью подвижности протона, и для реакций, лимитируемых структурной диффузией, она равна скорости структурной диффузии¹⁴. В настоящее время ведущая роль структурной диффузии в реакциях типа (1) не вызывает сомнений, так как установлено, что протонные переходы в сильных связях N—H...N и O—H...O происходят^{19–21} с частотой $\sim 10^{13}$ с⁻¹, что на два–четыре порядка больше экспериментальных значений $1/\tau_{H^+}$. Таким образом, вопрос сводится к определению детального молекулярного механизма самой структурной диффузии.

На рисунке 1 и в таблице 1 представлены кинетические данные¹⁸ для протонных обменов и реориентационного движения молекул, а также энергии Н-связей в самоассоциатах для ряда чистых жидкостей: гидразина, монометилгидразина (МГ), симметричного и несимметричного диметилгидразинов (сДМГ и нДМГ), аммиака, метанола и воды. Видно, что при температурах выше комнатной в воде, метаноле и сДМГ (а также в МГ при экстраполяции в эту область температур) обратные времена жизни избыточного протона на определенном атоме кислорода или азота

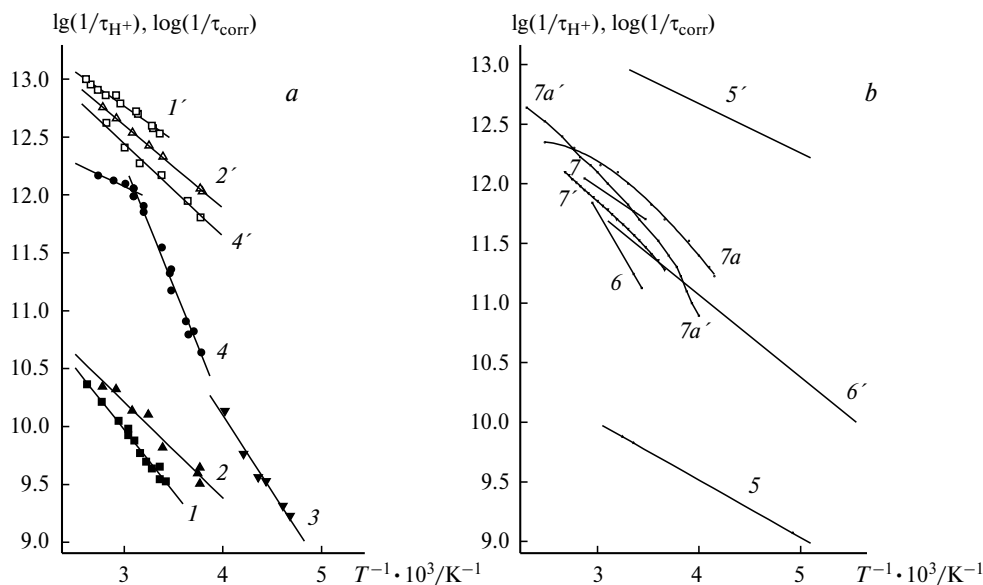


Рис. 1. Обратные времена жизни ($1/\tau_{H^+}$, 1–7) избыточного протона (скорости миграции протона) и обратные времена корреляции вращательного движения ($1/\tau_{\text{corr}}$, 1', 2', 4'–7') молекул в аррениусовских координатах для чистых жидкостей N₂H₄ (1, 1'), Me₂NNH₂ (2, 2'), MeHNNH₂ (3), MeHNNHMe (4, 4'), полученные авторами (а), и литературные данные (b) для жидкого аммиака (5, 5'), метанола (6, 6'), воды (7, 7a, 7', 7a'). Данные для воды (7a, 7a') взяты из работы³. Остальные ссылки и детали приведены в таблице 1 и в тексте.

Таблица 1. Параметры^a симметричных протонных обменов, квадрупольной релаксации и молекулярной реориентации в жидкости В для реакции (1)

Жидкость В	k	A_0	E_a	E_{rot}	ΔE_{H_b}	$1/\tau_B$	$1/\tau_q$	τ_{H^+}	$\tau_{\text{сог}}$
	л · моль ⁻¹ · с ⁻¹		кДж · моль ⁻¹			с ⁻¹		пс	
N ₂ H ₄	1.4 · 10 ⁸ (см. лит. ^{12,17,18})	4.4 · 10 ¹¹ (см. лит. ^{12,17,18})	20.1 ^{12,17,18}	11.3 ^{12,18}	—	14 ^{12,18}	120 ^{12,18}	220 ^{15,17,18}	0.5 ^{15,17,18}
Me ₂ NNH ₂	6.4 · 10 ⁸ (см. лит. ^{12,17,18})	5.2 · 10 ¹¹ (см. лит. ^{12,17,18})	16.7 ^{12,17,18}	13.4 ^{12,18}	10.0 ¹⁶	64 ^{12,18}	200 ^{12,18}	120 ^{15,17,18}	0.7 ^{15,17,18}
MeHNNH ₂	6.1 · 10 ⁹ (см. лит. ^{12,17,18})	1.8 · 10 ¹⁴ (см. лит. ^{12,17,18})	25.5 ^{12,17,18}	—	—	610 ^{12,18}	—	8.7 ^{15,17,18}	—
MeHNNHMe	2.4 · 10 ¹⁰ (см. лит. ^{12,17,18})	1.7 · 10 ¹⁷ ^b (см. лит. ^{12,17,18})	39.3 ^{b,12,17,18}	15.5 ¹⁸	8.4 ¹⁶	2400 ^{12,18}	343 ¹⁸	3.0 ^{15,17,18}	0.9 ^{15,17,18}
		9.6 · 10 ¹¹ ^c (см. лит. ^{17,18})	6.7 ^{c,17,18}						
NH ₃	1.2 · 10 ⁸ (см. лит. ²²)	4.8 · 10 ⁹ (см. лит. ²²)	9.2 ²²	7.5 ^{23,24}	12.1 ²⁵	12 ²²	31 ²³	150 ²²	0.1 ²³
MeOH	2.7 · 10 ⁹ (см. лит. ²⁶)	2.8 · 10 ¹⁴ (см. лит. ²⁶)	28.0 ²⁶	13.2 ²⁷	20.1 ²⁸	120 ²⁶	—	5.7 ²⁶	1.1 ²⁹
H ₂ O	1.1 · 10 ¹⁰ (см. лит. ³⁰)	9.4 · 10 ¹¹ (см. лит. ³⁰)	10.9 ³⁰	20.9 ^d	19.6 ²⁸	1100 ³⁰	—	1.7 ³⁰	2.7 ²⁹
				14.6 ^e					

^a Константы скорости k , скорости протонного обмена $1/\tau_B$, средние времена жизни избыточного протона между двумя перескоками в процессе структурной диффузии τ_{H^+} , времена корреляции молекулярной реориентации $\tau_{\text{сог}}$ и средние скорости квадрупольной релаксации $1/\tau_q$ даны для $T = 25$ °С. Скорости протонного обмена $1/\tau_B = k[\text{H}^+]$ приведены для $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль · л⁻¹. ^b $T < 50$ °С. ^c $T > 50$ °С. ^d При $T = 0$ °С.²⁹ ^e При $T = 40$ – 100 °С.²⁹

$1/\tau_{\text{H}^+}$ близки к обратным временам корреляции реориентационного движения молекул жидкости $1/\tau_{\text{сог}}$ ($\tau_{\text{сог}}$ эквивалентно τ_{rot} ³). При этом для воды значения $1/\tau_{\text{H}^+}$ (см. рис. 1, кривая 7) даже превышают величины $1/\tau_{\text{сог}}$ (кривая 7'). В метаноле при высоких температурах $1/\tau_{\text{H}^+}$ также больше $1/\tau_{\text{сог}}$. Отметим, что $1/\tau_{\text{H}^+}$ для воды, полученные из протонных обменов³⁰, вполне согласуются с данными для обратных времен перескока протона $1/\tau_p$ (кривая 7а), рассчитанными из протонной проводимости³, если учесть, что в ЯМР проявляются только перескоки с изменением спина протона, т.е. 1/2 от полного их числа.

Особый интерес вызывает существование двух режимов обмена в сДМГ — выше и ниже 50 °С. Выше 50 °С величины $1/\tau_{\text{H}^+}$ близки к $1/\tau_{\text{сог}}$ и параметры активации типичны для диффузионно-контролируемых процессов. При 50 °С на аррениусовской зависимости наблюдается излом, и обмен замедляется при понижении температуры гораздо сильнее. При этом E_a увеличивается от 6.7 до 39.3 кДж · моль⁻¹, тогда как A_0 возрастает от 10¹² до 10¹⁷, что свидетельствует об усложнении характера сольватационной динамики. Аналогичные аномальные параметры активации имеют место в случае МГ и метанола (см. табл. 1), а также для переохлажденной воды³ (см. рис. 1, кривая 7а).

Для остальных жидкостей (гидразина, нДМГ и аммиака) скорости $1/\tau_{\text{H}^+}$ на два–три порядка ниже соответствующих величин $1/\tau_{\text{сог}}$, причем для аммиака за счет низкого значения A_0 — при $E_a = 9.2$ кДж · моль⁻¹, близкой к $E_{\text{rot}} = 7.5$ кДж · моль⁻¹, а для гидразинов — за счет энергий активации, заметно превышающих энергии активации вращения молекул (20.1 и 16.7 кДж · моль⁻¹, ср. с 11.3 и 13.4 кДж · моль⁻¹ соответственно для гидразина и нДМГ).

Чтобы понять, чем определяются скорости гrott-гусовской подвижности протона в разных жидкостях, рассмотрим данные о Н-связанной структуре этих жидкостей и сольватных комплексов протона в них.

2.2. Самоассоциация в чистых жидкостях. Самоассоциацию обычно изучают в разбавленных растворах в инертном растворителе. К сожалению, экспериментальные данные разных методов о топологии и энергетике Н-связей в чистых жидкостях противоречивы. Согласно современным представлениям в жидкой воде доля несвязанных состояний при комнатной температуре составляет ~10%, увеличиваясь до ~20% при 100 °С. При этом ажурная структура льда, хотя становится фрагментарной и дефектной, в значительной мере сохраняется^{28,31}. Энергия Н-связей ΔE_{H_b} в воде по данным разных методов варьирует в широких пределах (от 10.9 до 21.8 кДж · моль⁻¹)³, но обычно ее принимают³¹ близкой к 20.9 кДж · моль⁻¹. Метанол — также сильно ассоциированная жидкость с длинными зигзагообразными цепями Н-связей с редкими разветвлениями Y (доля несвязанных ОН-групп составляет всего несколько процентов)^{28,32}. Считается, что ΔE_{H_b} метанола несколько выше, чем для воды²⁸. Жидкий аммиак ассоциирован слабее, среди многих моделей его самоассоциатов нет общепризнанной. По последним данным³³ он состоит из centrosymmetricных гептамеров, подобных фрагментам кристаллической структуры. Величина ΔE_{H_b} , определенная как энергия фотодиссоциации кластеров с числом частиц от четырех до восьми, равна 12.1 кДж · моль⁻¹.²⁵ Что касается жидкого гидразина, то исходя из кристаллической структуры полагают, что он содержит цепные ассоциаты^{34,35} с энергией Н-связи меньше, чем в воде³⁶. Для нДМГ и сДМГ нами показано¹⁶, что

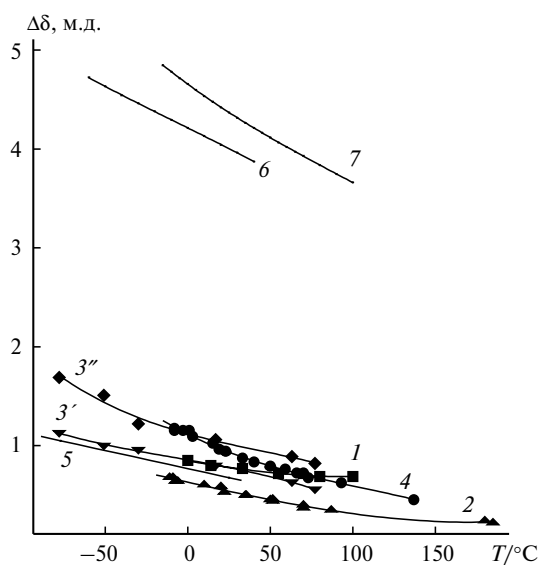


Рис. 2. Разница между химическими сдвигами ($\Delta\delta$) протонов групп N—H или O—H в чистой жидкости и соответствующем мономере как функция температуры для N_2H_4 (1), Me_2NNH_2 (2), $MeHNNH_2$ (NH, 3'; NH_2 , 3''), $MeHNNHMe$ (4), NH_3 (5), $MeOH$ (6) и H_2O (7).

в растворах в инертном растворителе самоассоциаты представляют собой циклические тримеры с энергией H-связи 10.0 и 8.4 кДж·моль⁻¹ соответственно. Можно полагать, что в этих чистых жидкостях также преобладают цепные ассоциаты.

Некоторые качественные характеристики структуры интересующих нас жидкостей можно получить из анализа их химических сдвигов (ХС) ЯМР. Температурные зависимости изменений ХС при переходе от чистой жидкости к мономеру, которые приближенно можно считать ХС от H-связей, приведены на рисунке 2. Данные для гидразинов — результаты авторов¹⁸, данные для аммиака³⁷, метанола*³⁸ и воды³⁹ взяты из литературы. В качестве ХС мономеров (м.д. относительно Me_4Si) использованы следующие величины: гидразин, 2.75 (непосредственно измерено авторами в газовой фазе); нДМГ, 2.74 и сДМГ, 2.48 (получены при предельном разведении в CCl_4)¹⁶; для метилгидразина приняты значения 2.48 для групп NH и 2.74 для NH_2 ¹⁶; аммиак, 0.23³⁷; метанол, 0.898^{37,38}; вода, 0.839³⁹. Видно, что рассматриваемые жидкости образуют две группы: вода и метанол с довольно сильными связями O—H...O с $\Delta\delta_{Hb} \approx 4$ –5 м.д. и все остальные, т.е. все гидразины и аммиак, тесная группа с $\Delta\delta_{Hb} \approx 0.5$ –1.5 м.д. со сравнительно слабыми связями N—H...N. Такое представление является обычным при обсуждении H-связей в жидкости. Однако при этом упускается из виду, что ХС протона от H-связи являются величинами, усреднен-

* Внутренний ХС для OH-групп молекулы метанола относительно его Me-группы как функция температуры взят из калибровочного графика образца метанола, используемого в качестве температурного стандарта в спектрометрах ЯМР фирмы «Varian». Для ХС Me-группы относительно Me_4Si принято значение δ 3.34 м.д. Поправки на магнитную восприимчивость введены по методу, описанному в работе³⁷.

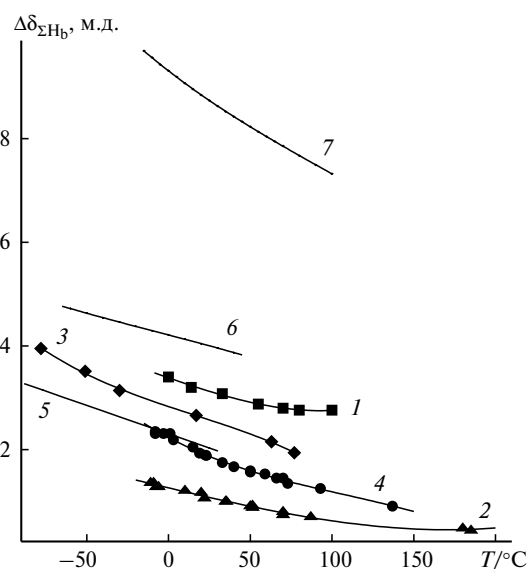


Рис. 3. Суммарный (полный) химический сдвиг от H-связей молекулы $\Delta\delta_{\Sigma Hb} = n\Delta\delta_{Hb}$ для протонов групп N—H и O—H как функция температуры T (n — число протонов групп N—H или O—H в молекуле жидкости). Нумерация кривых та же, что на рисунке 2 (кривая 3 — сумма данных для групп NH и NH_2 в $MeHNNH_2$).

ными по всем протонам и всем состояниям молекулы, и не прямо характеризуют энергию и степень участия молекулы в системе H-связей жидкости. Поэтому для наглядности на рисунке 3 приведена температурная зависимость суммарного ХС от H-связей в расчете на молекулу ($\Delta\delta_{\Sigma Hb}$), который получается умножением величин $\Delta\delta_{Hb}$ предыдущего графика на соответствующие значения n (число обменивающихся NH- или OH-протонов в молекуле):

$$\Delta\delta_{\Sigma Hb} = n\Delta\delta_{Hb} \quad (5)$$

Как видно из рисунка 3, молекула воды с двумя группами OH связана H-связями со средой вдвое сильнее, чем молекула метанола с одной группой OH. К метанолу приближается гидразин с относительно слабыми H-связями четырех групп NH, дальше идут МГ и NH_3 . В рамках этих представлений слабее всего вклад от H-связей у молекулы нДМГ.

Эмпирическое соотношение между ХС от H-связи $\Delta\delta_{Hb}$ (в м.д.) и соответствующей энтальпией H-связи $-\Delta H_{Hb}$ (в кДж·моль⁻¹) имеет⁴⁰ следующий вид:

$$-\Delta H_{Hb} = 4.64\Delta\delta_{Hb}^0 + 2.05, \quad (6)$$

где величины $-\Delta H_{Hb}$ равны ΔE_{Hb} (см. табл. 1)*, $\Delta\delta_{Hb}^0 = \Delta\delta_{\Sigma Hb}/m_{av}$ (m_{av} — среднее число H-связей одной молекулы со средой, характеризующее H-связанную структуру жидкостей). С учетом этого получим

$$m_{av} = 4.64\Delta\delta_{\Sigma Hb}/(\Delta E_{Hb} - 2.05). \quad (7)$$

Данные величины в зависимости от температуры приведены на рисунке 4. Несмотря на приближен-

* Для гидразинов и МГ ΔE_{Hb} приняты равными соответствующим значениям для нДМГ и сДМГ.

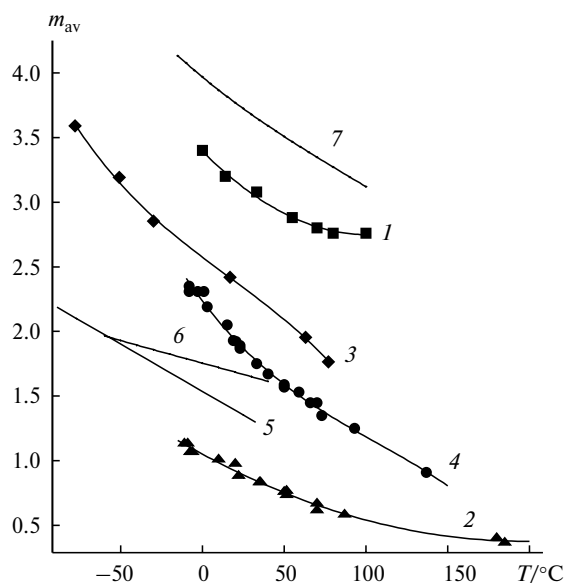


Рис. 4. Среднее число Н-связей молекулы (m_{av}) в чистых жидкостях как функция температуры. Нумерация кривых та же, что на рисунке 2 (кривая 3 соответствует суммарной величине для групп NH и NH_2 в $MeHNNH_2$).

ный характер (в силу сделанных допущений), указанный график в целом соответствует известным данным других методов и позволяет наглядно представить систему Н-связей и ее изменение при изменении температуры для всех рассматриваемых жидкостей, включая гидразины, для которых прямые экспериментальные данные отсутствуют. Так, если среднее число Н-связей на одну молекулу $m_{av} \leq 2$, как у метанола и нДМГ, а также у сДМГ при температуре выше 50 °С, самоассоциаты будут преимущественно линейными либо циклическими с возможными редкими разветвлениями; при $m_{av} > 2$ появляются пространственные сетки (вода, $m_{av} \approx 3-4$; гидразин, $m_{av} \approx 2.7-3.3$; МГ, $m_{av} \approx 1.7-3.5$; сДМГ при низких температурах, $m_{av} \approx 2.2$). В силу неопределенности модели самоассоциата выводы относительно аммиака сделать трудно.

Однако отметим, что сетки в воде и гидразинах существенно различаются. В воде четыре вакансии одной молекулы для образования Н-связей (две донорных и две акцепторных) исходят из одного центра, что приводит к известной ажурной структуре. В гидразинах вакансии распределены между двумя центрами, каждый из которых может участвовать в разных цепных ассоциатах, что усложняет стерические требования для образования Н-связей.

2.3. Сольватация протона. Рассмотрим данные о составе и структуре сольватных комплексов протона в жидкости. Как упоминалось во введении, наиболее подробно изучен водный сольватный комплекс. Недавно⁴¹ при исследовании протонированных метанольных кластеров обнаружены линейные и циклические структурные изомеры двух типов, в которых, как и в воде, протон либо локализован на одной молекуле жидкости (циклический комплекс $VH^+ \cdot 3V$ и линейный $VH^+ \cdot 4V$), либо делокализован между двумя

молекулами жидкости (линейный комплекс $H^+ \cdot 4V$ и циклический $H^+ \cdot 5V$). Естественно предположить, что и в жидком метаноле сольватные комплексы протона имеют такое строение, причем в жидкости можно ожидать преимущества линейных структур, которые будут легче встраиваться в структуру жидкости. Для аммиака в газовой фазе, судя по «магическим числам», преобладают кластерные ионы с катионом NH_4^+ в центре⁴², для жидкого аммиака информация о преимущественной модели сольватного комплекса протона отсутствует.

Данные о сольватации протона в гидразинах были получены нами с помощью метода, основанного на детальном анализе прецизионных измерений концентрационных зависимостей ХС^{14,15} (о методе см. раздел 3). Для проверки корректности он был применен также к водным растворам^{14,43}.

Суть этого метода заключается в следующем. В зависимостях усредненного ХС от состава для систем В—НА (В — основание, НА — кислота) в случае, когда анион A^- слабо сольватирован Н-связями по сравнению с протоном, графики зависимости δ от q (q — обобщенная координата Гутовского¹⁴ — доля протонов кислоты среди всех обменивающихся протонов) имеют неплавный, линейно-ломаный характер. Сингулярные точки «изломов» — небольших, но довольно резких изменений наклонов в узких диапазонах концентраций — соответствуют термодинамически устойчивым диффузионно усредненным, «идеальным», структурам сольватных комплексов H^+ . Линейные участки между двумя изломами соответствуют динамическому равновесию этих двух сольватных форм. «Магические числа» соотношений мольных концентраций $[V] : [НА]$ в точках изломов определяются моделью сольватного комплекса и соответствуют завершенным сольватным структурам с заполненными вакансиями для образования Н-связей в двух координационных сферах в H^+ - и/или VH^+ -центрированных сольватных комплексах. В области концентраций, где молекул В не хватает на две сольватные сферы, появляются модели сольватных комплексов, менее требовательные к количеству сольватирующих молекул (с включением в координационные сферы анионов, с заполнением только первой координационной сферы и др.).

Так, для системы $H_2O-HClO_4$ при комнатной температуре первый излом соответствует высшему сольватному комплексу $H_27O_{13}^+$ с целиком заполненными первой и второй координационными сферами вокруг иона H_3O^+ .^{14,43} Это свидетельствует о преимуществе в указанных условиях H_3O^+ -центрированных структур, хотя при более высоких температурах и концентрациях картина усложняется и имеются данные о преобладании структур с $H_5O_2^+$ в центре⁴³. Эти результаты вполне согласуются с современными представлениями, изложенными в начале раздела.

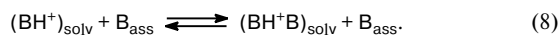
Для гидразиновых систем с H_2SO_4 и HCl в роли НА изломы отвечают высшим сольватным комплексам $H^+ \cdot 6V$ как для гидразина, так и для нДМГ. Для сДМГ высший сольватный комплекс имеет со-

став $H^+ \cdot 4B$ — в соответствии с числом вакансий для образования H -связей в двух координационных сферах в H^+ -центрированных моделях. В условиях проведения эксперимента (20–100 °С для гидразина, 64 °С для нДМГ и 74 °С для сДМГ) изломов, соответствующих VH^+ -центрированным моделям сольватных комплексов, не обнаружено^{14,15}.

2.4. Гроттгусовская (эстафетная) миграция протона.

Учитывая приведенные выше данные о структуре H -связанных жидкостей и сольватных комплексов протона и основываясь на недавних представлениях, развитых для воды, рассмотрим возможный молекулярный механизм гроттгусовской миграции протона в жидкости.

Исходя из представлений, развитых для воды, можно полагать, что гроттгусовская миграция протона во всех сравниваемых жидкостях (см. рис. 1, табл. 1) происходит путем взаимопревращения сольватных структур с протоном, локализованным на одной и де-локализованным между двумя молекулами B :



Процесс может быть быстрым, т.е. $1/\tau_{H^+} \approx 1/\tau_{\text{corr}}$, только при небольшой разнице энергий таких сольватных комплексов. Для воды по оценке⁷ она составляет величину порядка $2.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ с преимуществом при комнатной температуре сольватного комплекса с H_3O^+ в центре, что находится в согласии с нашими данными^{14,43}. Можно ожидать, что при большей энергетической разнице менее выгодный сольватный комплекс будет играть роль переходного состояния, а преимущественный — ловушки протона^{7,8}. Несмотря на сложность структурных мотивов воды и сольватных комплексов протона в ней, сетка H -связей, как показывает моделирование⁸, легко перестраивается. По-видимому, этому способствует малая величина молекулы, отсутствие на ее поверхности неактивных зон и равное число донорных и акцепторных центров.

Кроме воды, в ряду сравниваемых жидкостей высокая гроттгусовская подвижность протона наблюдается в метаноле и сДМГ при температурах выше комнатной (см. рис. 1). Можно заключить, что и в этих жидкостях разность энергий сольватных комплексов типа $(BH^+)_{\text{solv}}$ и $(BH^+B)_{\text{solv}}$ невелика. Обе жидкости имеют сходную одномерную цепную структуру узора H -связей как самоассоциата, так и протонного сольватного комплекса, что должно облегчать изомеризацию типа (8), так как для этого достаточно присоединения — отрыва всего одной молекулы B .^{15,17,18}

Однако следует учитывать, что метанол сильно ассоциирован, тогда как сДМГ слабо (см. рис. 3, 4 и текст выше). Параметры активации протонного обмена (как E_a , так и A_0 , см. табл. 1) и, следовательно, гроттгусовской подвижности протона в них при температуре ниже 50 °С близки и имеют anomalно высокие значения, т.е. подвижность протона замедляется при понижении температуры гораздо резче, чем в воде. В слабоассоциированном сДМГ при температурах выше 50 °С, когда m_{av} становится меньше 1.5 (т.е. когда доля H -связанных состояний становится

менее 30%, если учесть, что максимальная величина m_{av} равна 4), обмен выходит на режим с параметрами активации, аналогичными характерным для воды. При этом значения $1/\tau_{H^+}$ даже больше, чем в воде и метаноле, хотя, в отличие от них, $1/\tau_{H^+}$ остается меньше, чем $1/\tau_{\text{corr}}$.^{*} В сильноассоциированном метаноле параметры активации остаются аномальными во всем изученном диапазоне температур вплоть до температуры кипения, даже когда $1/\tau_{H^+}$ становится больше $1/\tau_{\text{corr}}$, как в воде.

С нашей точки зрения anomalно резкое торможение структурной диффузии в метаноле и сДМГ при понижении температуры связано с затруднением доступа к активным участкам молекул B при увеличении степени ассоциации жидкости. Когда в жидкости мало мономеров, реакция (7) происходит преимущественно с самоассоциатами B_{ass} , в которых упорядочение за счет H -связей и гидрофобных взаимодействий приводит к образованию гидрофильных и гидрофобных нанообластей. Кроме того, сольватный комплекс протона может встраиваться в такой самоассоциат. В результате возникают диффузионные ограничения, что ведет к anomalным параметрам активации. В сДМГ при температуре выше 50 °С из-за уменьшения степени ассоциации эти ограничения, по-видимому, снимаются.

Рассмотрим теперь другую пару жидкостей с похожим поведением — гидразин и нДМГ, с константами скорости обмена на два порядка ниже, чем в воде. Эти жидкости, судя по рисункам 3 и 4, сильно отличаются по степени ассоциации. Из всех изученных гидразинов нДМГ является наименее ассоциированной жидкостью с редкими цепными ассоциатами, тогда как гидразин, наоборот, наиболее сильно ассоциирован. Два атома азота гидразина с большой вероятностью включены в разные цепные ассоциаты, так что в результате образуется пространственная сетка H -связей. В то же время состав и структура преимущественных сольватных комплексов протона по нашим данным¹⁵ в них одинаковы: $\{2B(BH^+B)2B\}$. При этом предэкспоненциальный множитель близок к числу соударений в жидкости (10^{11})⁴⁴, а энергия активации заметно превышает E_a в воде, относимую к динамике разрушения H -связей во второй координационной сфере сольватного комплекса протона. Такие значения активационных параметров могут соответствовать изомеризации (7), лимитируемой переходом через барьер. Роль активированного состояния в соответствии с развитыми для воды представлениями^{7,8} в данном случае может играть энергетически невыгодная форма сольватного комплекса. По нашим данным о структуре сольватных комплексов протона преимущественными для всех изученных гидразинов являются сольватные комплексы типа $(BH^+B)_{\text{solv}}$. По-видимому, в гидразине и нДМГ при обмене между NH_2 разность энергий между сольватными комплексами двух типов — $(BH^+B)_{\text{solv}}$ и $(BH^+)_{\text{solv}}$ — суще-

^{*} Это может быть связано с большей величиной и сложностью молекулы сДМГ (наличием двух реакционных центров).

ственно больше, чем в сДМГ при обмене между NH, так что энергия активации протонных обменов становится мерой этой разницы.

Скорости протонного обмена в аммиаке $1/\tau_{H^+}$ примерно в сто раз меньше, чем в воде, и близки к скоростям в гидразине и нДМГ, хотя температурная зависимость резко отличается. Энергия активации ($9.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) близка к E_a для воды (и для высокотемпературной области сДМГ), замедление же полностью вызвано уменьшением на два порядка величины A_0 (см. табл. 1). Низкая величина E_a свидетельствует о том, что энергии сольватных комплексов типа $(\text{BH}^+)_{\text{solv}}$ и $(\text{BH}^+\text{B})_{\text{solv}}$ близки. Причиной уменьшения предэкспоненциального множителя, по всей вероятности, являются топологические трудности перестройки узора Н-связей в сольватных комплексах протона и самоассоциатах со сложной структурой^{25,33,42}. Отчасти причиной таких затруднений может быть несоответствие числа донорных и акцепторных возможностей для образования Н-связей, так как в молекуле аммиака на три протона приходится лишь одна неподеленная электронная пара. При изомеризации (7) для перестройки одной формы сольватного комплекса протона в другую необходимы именно дефицитные неподеленные электронные пары.

Несколько особняком в ряду сравниваемых жидкостей стоит МГ, чья температурная зависимость $1/\tau_{H^+}$ (см. рис. 1) выглядит как экстраполяция данных для сДМГ в низкотемпературную область. Впечатление такое, что в МГ из трех возможных реакций обмена (NH с NH, NH₂ с NH₂ и NH с NH₂) доминирует одна. Это не удивительно, так как обмен между NH примерно в сто раз быстрее, чем между NH₂, обмен же между NH и NH₂, по-видимому, не вносит заметного вклада из-за энергетической асимметрии. Указанный факт согласуется с тем, что, хотя МГ ассоциирован сильнее, чем сДМГ (см. рис. 2–4), это происходит за счет вклада от NH₂, вклад от NH в обеих жидкостях примерно одинаков. По-видимому,

симметричные Н-связи между NH, как и между NH₂, выгоднее, чем несимметричные связи между NH и NH₂, в результате чего в ближайшем окружении каждой из групп преобладают ей подобные, особенно при понижении температуры. Поэтому локальная структура вблизи NH в МГ и сДМГ будет примерно одинаковой и, следовательно, одинаковыми будут и температурные зависимости $1/\tau_{H^+}$ из-за одинаковых диффузионных затруднений.

Таким образом, сравнительный анализ собственных и литературных экспериментальных данных по кинетике катализируемых H^+ симметричных протонных обменов, реориентационному движению молекул, самоассоциации и сольватации протона для ряда Н-связанных чистых жидкостей с Н-связями N—H...N и O—H...O с учетом новейших результатов моделирования гроттгусовской подвижности протона в воде привел к пересмотру, уточнению и обобщению представлений о молекулярном механизме этих фундаментальных процессов (табл. 2). Можно сделать вывод, что хотя во всех системах со связями N—H...N и O—H...O обмены (и гроттгусовская подвижность) происходят путем превращения между сольватными комплексами двух типов, а именно $(\text{BH}^+)_{\text{solv}}$ и $(\text{BH}^+\text{H})_{\text{solv}}$, т.е. путем диффузии структурного дефекта, вызванного избыточным протоном, в структуре Н-связанной жидкости, такая структурная диффузия является лимитирующей стадией лишь в тех системах, где энергетическая разница этих сольватных комплексов мала (вода, сДМГ, метанол). В противном случае преимущественный сольватный комплекс играет роль ловушки протона, а невыгодный — переходного состояния, при этом процесс замедляется (гидразин, нДМГ). Возможно замедление и самой структурной диффузии, вызванное двумя разными причинами: топологическими трудностями из-за сложной структуры сольватных комплексов, как в аммиаке, либо (при простой структуре сольватных комплексов H^+ , как в метаноле и сДМГ) диффузион-

Таблица 2. Супрамолекулярный механизм протонных обменов и гроттгусовской миграции протона $(\text{BH}^+)_{\text{solv}} \rightleftharpoons (\text{BH}^+\text{B})_{\text{solv}}$ в жидкостях В

Жидкость В	k	A_0	E_a	ΔH_{solv}^*	Механизм подвижности H^+
	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹		кДж·моль ⁻¹		
N ₂ H ₄	$1.4 \cdot 10^8$	$4.4 \cdot 10^{11}$	$20.1 \approx \Delta H_{\text{solv}}$	$>RT$	$(\text{BH}^+\text{B})_{\text{solv}}$ — ловушка протона, $(\text{BH}^+)_{\text{solv}}$ — переходное состояние
Me ₂ NNH ₂	$6.4 \cdot 10^8$	$5.2 \cdot 10^{11}$	$16.7 \approx \Delta H_{\text{solv}}$	$>RT$	
MeHNNH ₂	$6.1 \cdot 10^9$	$1.8 \cdot 10^{14}$	25.5	$<RT$	Диффузия структуры $(\text{H}^+)_{\text{solv}}$,
MeHNNHMe ($T < 50^\circ\text{C}$)	$2.4 \cdot 10^{10}$	$1.7 \cdot 10^{17}$	39.3	$<RT$	затрудненная наногетерогенностью жидкости
MeHNNHMe ($T > 50^\circ\text{C}$)	$1.0 \cdot 10^{11}$	$9.6 \cdot 10^{11}$	6.7	$<RT$	Диффузия структуры $(\text{H}^+)_{\text{solv}}$
NH ₃	$1.2 \cdot 10^8$	$4.8 \cdot 10^9$	9.2	$<RT$	Диффузия структуры $(\text{H}^+)_{\text{solv}}$, замедленная сложной топологией структуры сольватных комплексов $(\text{H}^+)_{\text{solv}}$ и самоассоциатов
MeOH	$2.7 \cdot 10^9$	$2.8 \cdot 10^{14}$	28.0	$<RT$	Диффузия структуры $(\text{H}^+)_{\text{solv}}$, затрудненная наногетерогенностью жидкости
H ₂ O	$1.1 \cdot 10^{10}$	$9.4 \cdot 10^{11}$	10.9	$<RT$	Диффузия структуры $(\text{H}^+)_{\text{solv}}$

* ΔH_{solv} — разница энергий сольватации $(\text{BH}^+)_{\text{solv}}$ и $(\text{BH}^+\text{H})_{\text{solv}}$.

ными затруднениями из-за «наногетерогенности» сильно ассоциированных жидкостей — образования в них наноразмерных гидрофильных и гидрофобных областей. Данные о влиянии метильных заместителей указывают на возможность управления гrottгусовским вкладом в подвижность протона в жидкости в широких пределах.

3. Супрамолекулярные образования в растворах электролитов в жидкостях с Н-связями

При детальном изучении методом ЯМР растворов электролитов в ассоциированных растворителях разными авторами было обнаружено, что концентрационные и температурные зависимости* ХС и скоростей релаксации $1/T_1$ и $1/T_2$ в ряде случаев имеют неплавный, линейно-ломаный характер^{14,15,17,43,45–49}. В отдельных случаях наблюдались⁴⁸ зависимости с резким изменением в особых точках не только производных параметров ЯМР, но и величины $1/T_2$. Имеются данные о неплавном характере концентрационных зависимостей и других физико-химических свойств, таких, например, как электропроводность⁵⁰, плотность⁴³ и теплота смешения⁴⁸. Составы в особых точках имеют, как правило, «магические» целочисленные отношения мольных концентраций.

Интерес к этим эффектам обусловлен их несомненной связью со структурой растворов электролитов в области высоких концентраций, теория которых до сих пор не разработана. Однако из-за недостаточной ясности физических основ таких явлений они пока не получили общего признания.

Ряд факторов, а именно: 1) большое число экспериментов разных авторов, проведенных на различных системах; 2) наши собственные данные, полученные с использованием методики разностных производных; 3) совпадение результатов в контрольных опытах на независимых сериях образцов; 4) корреляция особенностей концентрационных зависимостей параметров ЯМР с данными по плотностям⁴³ и теплотам смешения⁴⁸, не оставляют сомнений в реальности указанных эффектов и возможности их изучения методом ЯМР.

По нашим представлениям сингулярным точкам концентрационных зависимостей различных физико-химических свойств (точкам изломов, перегибов, экстремумов) соответствуют некоторые термодинамически устойчивые диффузионно усредненные сольватные структуры, «элементарные ячейки жидкости» по аналогии с элементарной ячейкой кристалла. Похоже, что в простых случаях это — завершённые структуры с заполненными вакансиями для образования Н-связей в двух либо только в первой сольватных оболочках вокруг ионов (в водных растворах хлорной кислоты⁴³, гидразиновых растворах гидразониевых солей^{14,15}).

* Для корректности в качестве концентрации следует использовать координату спрямления q — обобщённую для неводных сред координату Гутковского (см. лит.¹⁴).

При промежуточных составах, на линейных участках между двумя изломами, система представляет собой квазиидеальную смесь двух таких структур, находящихся в динамическом равновесии^{14,15,17,43,48}. В точках изломов происходит исчезновение одной из структур и появление новой, переход от равновесия между одной парой структур к равновесию другой пары. В некоторых случаях в окрестности особых точек наблюдаются резкие изменения не только производных, но и самих физико-химических величин. Наиболее яркие проявления исследуемых эффектов зарегистрированы для системы $N_2O_5-HNO_3$, где роль растворителя играет 100%-ная HNO_3 , а N_2O_5 является сильным электролитом. При этом особым точкам концентрационных зависимостей ХС и $1/T_2$ в спектрах ЯМР ^{17}O соответствовали отчетливые узкие экстремумы на кривой теплот смешения⁴⁸.

Существующие в настоящее время теории и компьютерные модели для растворов электролитов удовлетворительно описывают лишь разбавленные растворы, причем растворитель рассматривается обычно как непрерывная бесструктурная среда. Экспериментальные данные, полученные различными методами^{51,52} главным образом для водных систем, не исключают существование диффузионно усредненных преимущественных структур и их попарного динамического равновесия, однако они недостаточно подробны и точны для их обнаружения.

Структура концентрированных растворов электролитов в системах с Н-связями в неводных средах изучена слабо⁵¹. В то же время именно в таких системах мы наблюдали максимальные проявления исследуемых эффектов^{15,48}, что обусловлено, по всей вероятности, большей ролью молекулярных аспектов сольватации для растворителей с более крупными, чем H_2O , несферическими молекулами. Именно недооценка молекулярных аспектов сольватации является, по-видимому, причиной непригодности современных теорий электролитов для концентрированных растворов. Поэтому изучение тонких особенностей концентрационных и температурных зависимостей различных физико-химических свойств, в том числе параметров ЯМР, должно способствовать созданию адекватных моделей.

Экспериментальное изучение обнаруженных эффектов чрезвычайно трудоемко и без соответствующей теоретической базы вызывает сомнения. В то же время развитые модельные представления были нами с успехом использованы при изучении подвижности протона в жидкости¹⁸, диспропорционирования 100%-ной $HClO_4$ ⁵³ и наверняка будут полезны в других случаях. Для дальнейшего продвижения в этом направлении могли бы помочь сравнительные расчеты жидких структур в окрестности особых точек и при промежуточных составах методом молекулярной динамики (МД).

Самой простой и хорошо изученной нами системой с четко определенной особой точкой при составе 1 : 13 является система $HClO_4-H_2O$ с преимущественной структурой $[(H_3O^+) \cdot 3H_2O] \cdot 9H_2O$. По нашей тер-

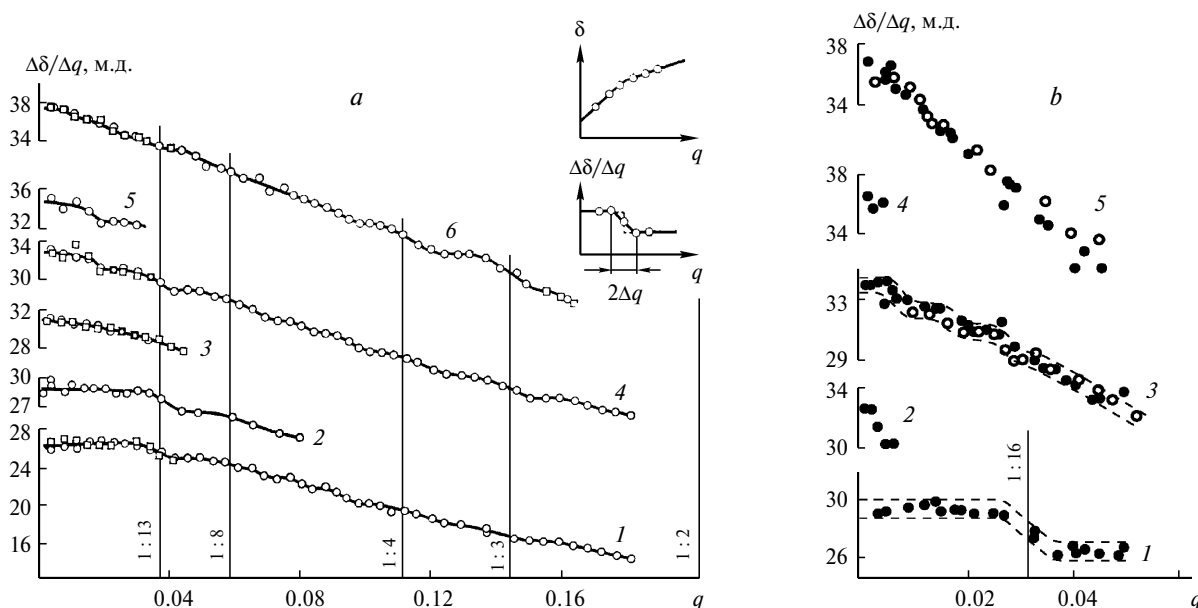


Рис. 5. Зависимость разностной производной ХС протонов водно-кислотных систем по координате спрямления q от состава и температуры (здесь и далее $q = x/(2-x)$, где x — мольная доля кислоты): a — система $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 10 (1), 24 (2), 45 (3), 70 (4), 100 (5) и 140 °С (6); вставка схематически иллюстрирует эффект размазывания области перегиба за счет процедуры взятия разностной производной; b — система $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 1 (1), 10 (2), 25 (3), 47.5 (4) и 70 °С (5).

минологии это — высший сольватный комплекс протона. Анион ClO_4^- из-за относительно слабых Н-связей с водой, по-видимому, встраивается в полости между этими структурами, так что его влияние на протонный ХС не проявляется, в отличие, например, от системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, где Н-связи аниона усложняют картину.

Методика прецизионных измерений и анализа результатов описана в работах^{43,48,49}, использованы также данные работ^{39,54–59}.

3.1. Водно-кислотные системы $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{HCl—H}_2\text{O}$. Зависимость разностной производной $\Delta\delta/\Delta q$ в системе $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ от состава и температуры⁴³ представлена на рисунке 5, a . Соответствующие зависимости $\delta(q)$ (рис. 6) согласуются с данными, полученными ранее^{14,54}. Кривые $\Delta\delta/\Delta q$ (см. рис. 5, a) имеют волнообразный характер. Хотя осо-

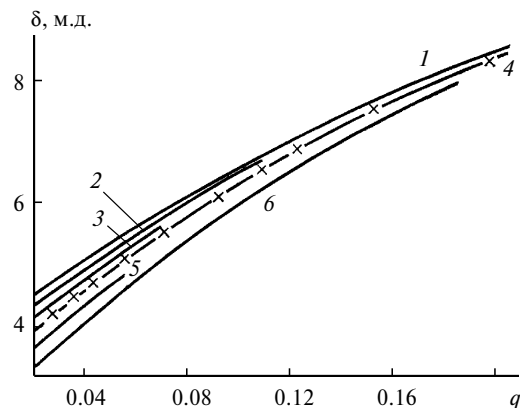


Рис. 6. Зависимость ХС протонов в системе $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ от состава при 10 (1), 24 (2), 45 (3), 70 (4), 100 (5) и 140 °С (6); крестик — данные работы⁵⁴ при 65 °С; ХС пересчитаны относительно газообразной H_2O с помощью данных⁵⁴.

бенности, проявляющиеся в виде сглаженных ступенек (см. вставку на рис. 5, a), малы, однако есть области концентрации и температур, где они в несколько раз превышают ошибку измерения и повторяются в разных сериях. Наиболее отчетливые ступеньки видны при 140 °С в области составов 1 : 4 и 1 : 3, которые соответствуют кристаллогидратам, обнаруживаемым на диаграмме плавкости⁶⁰. При этом области перегибов растянуты на $\Delta q \approx 0.02$, что превышает сглаживание ступенек за счет процедуры взятия разностной производной (см. вставку к рис. 5), т.е. истинные области перегибов здесь $\Delta q \approx 0.01$. При понижении температуры эти ступеньки размазываются, в то же время при 10, 24 и 70 °С довольно отчетливо проявляется особенность в низкоконтрационной области при составе 1 : 13, что мы наблюдали и раньше¹⁴. Согласно принципу построения сольватных комплексов протона путем заполнения вакансий Н-связей^{14,15} этот состав соответствует гидрату $\text{H}_{27}\text{O}_{13}^+$ с полностью занятыми первой и второй координационными сферами вокруг иона H_3O^+ .

Кажущаяся область перегиба $\Delta q \approx 0.01$ здесь близка к интервалу размазывания за счет процедуры взятия разностной производной. Следовательно, истинная область перегиба мала.

Отметим, что при 70 и 100 °С появляется ступенька и при составе, близком 1 : 30, соответствующем более богатому водой гидрату. Это обусловлено, вероятно, изменением Н-связанной структуры самой воды и согласуется с представлениями об увеличении гидратации при повышении температуры⁶¹. По-видимому, при 10, 24 и 70 °С имеется ступенька с растянутой областью перегиба и при составе 1 : 8, соответствующем гидрату протона $\text{H}_{17}\text{O}_8^+$ с H_5O_2^+ в центре с заполненной следующей сольватной оболочкой

(H_5O_2^+) $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Возможно, имеются особенности и в области составов от 1 : 8 до 1 : 4, но их обнаружение известными в настоящее время методами невозможно.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о сложном характере зависимости ХС от состава и температуры, обусловленном сложностью структурных перестроек в системе. Из линейно-ломаного характера $\delta(q)$ следует^{14,15,43,54}, что в пределах каждого из линейных участков система $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ представляет собой находящуюся в динамическом равновесии смесь двух термодинамически устойчивых структурных форм, ХС которых не зависят от состава. В разбавленных растворах это — вода и высший гидрат, затем — высший гидрат и гидрат с меньшим содержанием воды и т.д. При этом не все возможные сольватные составы и структуры реализуются в растворе с равной вероятностью. Как и в случае сольватации протонов в гидразах^{14,15}, преимущественно вплоть до достаточно высоких концентраций обладают сольватные комплексы с заполненными вакансиями для образования Н-связей в координационных сферах. Судя по составу гидратов в системе $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$, в зависимости от условий реализуются гидраты как с H_3O^+ (1 : 13), так и с H_5O_2^+ (1 : 8) в центре, что согласуется с малой разницей энергий этих форм^{8,9}, хотя и расходится с данными⁶² об отсутствии в водных кислотах гидратов с H_3O^+ в центре. Преимущество завершенных структур перед «недостроенными» объясняется, по всей вероятности, геометрическими факторами (требованием плотной упаковки): такие гидраты, будучи подобными элементам структуры воды, лучше в нее встраиваются. В концентрированных растворах количество проявляющихся гидратных структур растет.

Из факта независимости ХС гидратов от состава следует, что они встроены в структуру воды таким образом, что практически не нарушают ее Н-связанности, а межгидратные Н-связи периферийных молекул гидратов эквивалентны Н-связям в чистой воде. Растворы, близкие по составу к точкам изломов (перегибов), состоят преимущественно из одной структуры, размазывание области перегибов $d\delta/dq$ характеризует наличие примесей других структур.

Анализ температурной зависимости ХС в исследуемой системе подтверждает эти представления. Уменьшение температурных коэффициентов ХС с ростом концентрации кислоты (рис. 7) связано с увеличением доли сильных Н-связей в системе. Как известно, уменьшение ХС усредненного сигнала протонов в Н-связанных системах обусловлено в первую очередь разрывом части Н-связей за счет теплового движения. Если же энергия Н-связей велика по сравнению с kT , доля разорванных Н-связей ничтожна, а ХС слабо зависит от температуры. Поэтому можно считать, что для области концентраций $q > 0.04$, где свободная вода в системе практически отсутствует, температурный коэффициент обусловлен сравнительно слабыми Н-связями между гидратами протона. Если принять, что ХС периферийных протонов в гидратах имеют тот же температурный коэффициент, что

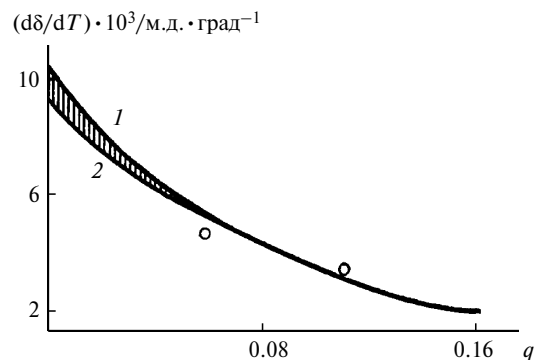


Рис. 7. Зависимость температурного коэффициента ХС водных растворов хлорной кислоты от состава при 10 (1) и 140 °C (2); светлые кружки — расчетные значения.

в чистой воде, а ХС внутренних протонов, участвующих в сильных Н-связях, от температуры не зависят, и оценить $d\delta/dT$ для гидратов, исходя из их структуры (учитывая долю периферийных протонов, т.е. протонов, вносящих вклад в температурный коэффициент, среди всех протонов гидрата и соотношения протонов и неподеленных электронных пар во внешней координационной сфере гидрата, определяющее долю периферийных протонов, способных участвовать в слабых Н-связях), то получаются значения, близкие к наблюдаемым (см. рис. 7). Так, для гидрата H_9O_4^+ ($q = 0.111$), имеющего шесть периферийных протонов и три неподеленных электронных пары во внешней сфере, оценка дает $(6/9) \cdot (3/6) \cdot (-1 \cdot 10^{-2} \text{ м.д.} \cdot \text{град}^{-1}) = -3.3 \cdot 10^{-3} \text{ м.д.} \cdot \text{град}^{-1}$, что практически совпадает с наблюдаемым значением $-3.2 \cdot 10^{-3} \text{ м.д.} \cdot \text{град}^{-1}$. Для гидрата $\text{H}_{17}\text{O}_8^+$ ($q = 0.059$), имеющего семь внутренних и десять периферийных протонов на восемь неподеленных электронных пар во внешней сфере, ожидаемое значение $d\delta/dT$ составляет $(10/17) \cdot (8/10) \cdot (-1 \cdot 10^{-2} \text{ м.д.} \cdot \text{град}^{-1}) = -4.7 \cdot 10^{-3} \text{ м.д.} \cdot \text{град}^{-1}$, в то время как наблюдаемое значение равно $-5.3 \cdot 10^{-3} \text{ м.д.} \cdot \text{град}^{-1}$.* В рамках принятых допущений отсюда следует, что гидраты протона действительно связаны между собой Н-связями, близкими по своим характеристикам к Н-связям в чистой воде. По-видимому, это возможно потому, что, хотя в гидратах и меняются длины Н-связей, сохраняется свойственная воде тетраэдрическая координация (рис. 8).

Рассмотрим теперь температурную зависимость производной $d\delta/dq$ в разбавленных растворах при $q \rightarrow 0$. В пределах первого линейного участка

$$\left. \frac{d\delta}{dq} \right|_{q \rightarrow 0} = \frac{d}{dq} [p_h \delta_h + (1 - p_h) \delta_{\text{H}_2\text{O}}],$$

* Для гидрата 1 : 13 такая оценка дает сильно заниженный результат ($-4.5 \cdot 10^{-3} \text{ м.д.} \cdot \text{град}^{-1}$ вместо экспериментального значения $-6.5 \cdot 10^{-3} \text{ м.д.} \cdot \text{град}^{-1}$), объясняющийся, вероятно, тем, что для Н-связей между первой и второй координационными сферами предположение о независимости ХС от температуры уже неверно. Если использовать для этих связей температурный коэффициент вдвое меньший, чем у воды, получится значение $-6.1 \cdot 10^{-3} \text{ м.д.} \cdot \text{град}^{-1}$, близкое к экспериментальному.

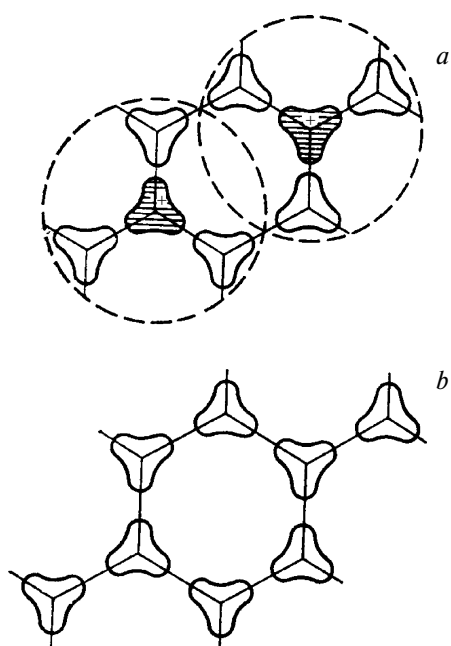


Рис. 8. Схематическое изображение структуры гидратов H_9O_4^+ (а) и воды (б).

где p_h — доля протонов в высшем гидрате, δ_h и $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ — ХС высшего гидрата и воды соответственно. Так как $p_h = (2n + 1)q$, получаем

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\delta}{dq} \right|_{q \rightarrow 0} &= \frac{d}{dq} \{ (2n + 1)q\delta_h + [1 - (2n + 1)q]\delta_{\text{H}_2\text{O}} \}_{q \rightarrow 0} = \\ &= (2n + 1)(\delta_h - \delta_{\text{H}_2\text{O}}) = S_\Sigma, \end{aligned}$$

где n — число молекул воды в высшем гидрате, S_Σ — суммарный ХС высшего гидрата относительно жидкой воды при той же температуре. Рост S_Σ при повышении температуры (рис. 9, кривая 1) отражает увеличение энергии гидратации протона, заключенной в Н-связях гидрата по сравнению с энергией Н-связей такого же количества молекул воды в жидкой воде, и обусловлен относительно большим разрушением Н-связей в воде, чем в гидрате. Учитывая почти линейный характер зависимости $d\delta/dT$ для воды (отклонения от линейности для исследуемой области

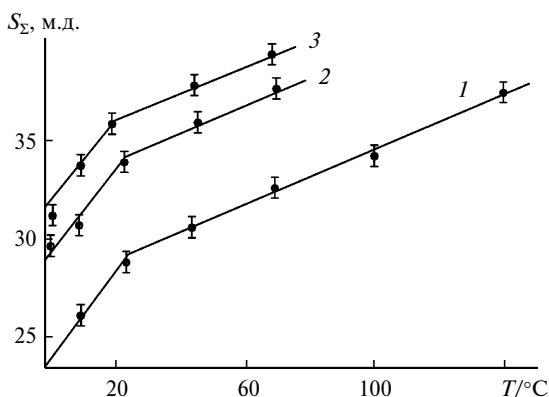


Рис. 9. Зависимость суммарного ХС высшего гидрата (S_Σ) от температуры (см. текст) для HClO_4 (1), HNO_3 (2) и HCl (3).

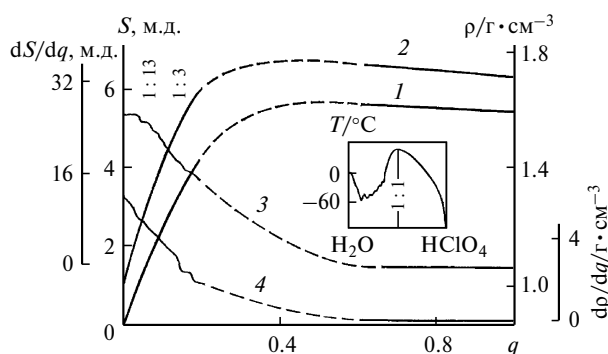


Рис. 10. Зависимость ХС протонов относительно жидкой воды (S) при 10°C (1), плотности (ρ) при 25°C (2) и производных dS/dq (3) и dp/dq (4) от состава системы $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ по данным работ^{43,54,60}. На вставке — диаграмма плавкости⁶⁰.

температур составляют $\sim 5\%$), наблюдаемую зависимость $S_\Sigma(T)$ можно представить в виде двух линейных участков с изломом при температуре $\sim 30^\circ\text{C}$, а изменение наклона dS_Σ/dT — объяснить изменением состава (и структуры) высшего гидрата. Это хорошо согласуется с появлением ступеньки на графике изменения $d\delta/dq$ при составе $\sim 1 : 30$ и температурах 70 и 100°C , отсутствием ее при температурах 10 и 24°C и промежуточным характером зависимости $d\delta/dq$ при 45°C .

Изменения структуры раствора, обнаруженные при изучении ХС, должны проявляться и в других физико-химических свойствах. Однако при этом надо учитывать разную чувствительность различных свойств к изменению структуры раствора и необходимость иметь достаточно точные и подробные экспериментальные данные. Действительно, склонность исследуемой системы к структурным перестройкам находит отражение в диаграмме плавкости⁶⁰ в виде многочисленных максимумов, соответствующих ряду кристаллогидратов с составом $1 : 1$, $1 : 2$, $1 : 2.5$, $1 : 3$, $1 : 3.5$, $1 : 4$ и $1 : 5.5$ (вставка на рис. 10).

Кроме того, исходя из описанных структурных изменений, следует ожидать корреляции между изменением протонного ХС S^* и плотности ρ исследуемой системы. Это проверено с помощью данных по плотностям⁶⁰. Значения $\rho(q)$ и $S(q)$, а также производные dp/dq и dS/dq приведены на рисунке 10. Во всей области концентраций от $q = 0$ до $q = 1$ величины ρ и S меняются в общем симбатно (см. рис. 10). В то же время из графиков производных видно, что обе зависимости имеют сложный характер, причем особые точки не всегда совпадают. Так, ХС протонов не зависят от изменений в графике dp/dq при составах, близких $1 : 3$ и $1 : 2.5$, которые соответствуют двум из многочисленных кристаллогидратов. Такие несоответствия в области высоких концентраций понятны, так как в этом случае кроме Н-связей существенную роль играют электростатические взаимодействия ионов. В области относительно низких концентраций, где влияние Н-связей являет-

* Буквой S обозначены ХС относительно жидкой воды.

ся определяющим, особенности при составе 1 : 13 хорошо заметны на обеих кривых. Аналогичным образом нами изучены также системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (см. рис. 5, *b* и рис. 9, кривая 2) и (менее детально) $\text{HCl—H}_2\text{O}$ (см. рис. 9, кривая 3). Для системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ обнаружено существование явной особенности при составе 1 : 16 и 0 °С и несколько других, менее отчетливых, — при более высоких температурах.

Из сопоставления с данными для системы $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ сделан вывод о том, что при температурах ниже 30 °С водные растворы азотной кислоты вплоть до состава 1 : 16 представляют собой квази-идеальную смесь чистой воды и сольватных структур $\{[(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}(\text{NO}_3^-) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При повышении температуры картина усложняется за счет появления структур с большим количеством молекул воды. Во всех трех изученных водно-кислотных системах в разбавленных растворах при температурах ниже 30 °С протон присутствует в виде сольватированного иона H_3O^+ , тогда как при температурах выше 40 °С — в виде сольватированного иона H_5O_2^+ .

Из изложенного можно сделать ряд выводов.

1. Зависимости химических сдвигов изученных водно-кислотных систем от состава имеют особенности, обнаруживаемые в виде пологих участков и перегибов на графике производной по координате спрямления, которые являются источником информации о структуре раствора.

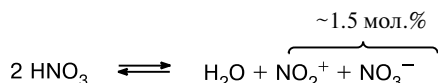
2. При температурах ниже 30 °С высший гидрат протона имеет состав 1 : 13 с H_3O^+ в центре, при температурах выше 40 °С преобладающим является гидрат состава ~1 : 30 с H_5O_2^+ в центре.

3. Гидраты протонов связаны с окружением Н-связями, близкими по своим характеристикам к Н-связям в чистой воде.

4. Изменения ХС протонов в зависимости от состава коррелируют с изменениями плотности.

И, наконец, область температур в окрестности 30 °С является критической не только с точки зрения данных о гидратации протона, полученных нами, но и для многих других свойств жидкой воды, таких, в частности, как вязкость, теплоемкость c_p , ядерная спин-решеточная релаксация и др.⁶³

3.2. Растворы азотнокислых солей в азотной кислоте. Система $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$. Известно⁶⁴, что 100%-ная азотная кислота подвержена частичной самодиссоциации:



Однако в растворах N_2O_5 в HNO_3 равновесие смещается влево и практически вся HNO_3 находится в молекулярной форме. В то же время, как следует из опубликованных данных⁶⁵, количество недиссоциированной N_2O_5 пренебрежимо мало, и можно считать, что исследуемая система состоит из молекул HNO_3 и сольватированных ими ионов NO_2^+ и NO_3^- .

Зависимость интегральной теплоты растворения (ΔH_s°) N_2O_5 (тв.) в HNO_3 (ж.) от концентрации N_2O_5

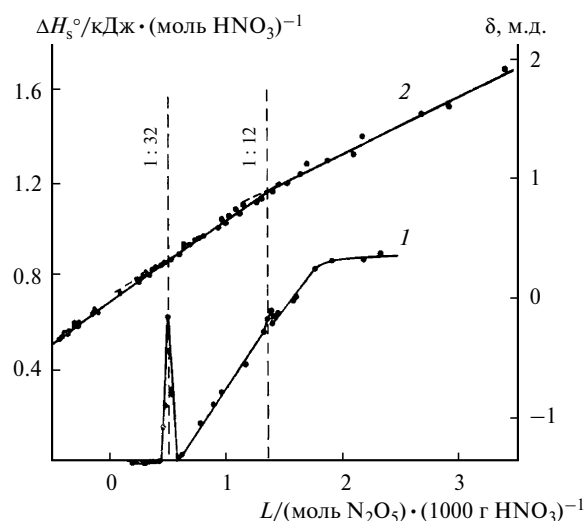
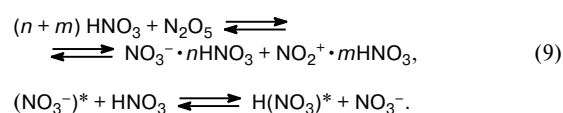


Рис. 11. Концентрационная зависимость интегральной теплоты растворения (ΔH_s°) N_2O_5 (тв.) в HNO_3 (ж.) при 25 °С⁴⁸ (1) и ХС (δ) протонов в системе $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$ при 20 °С (2); ХС пересчитаны к H_2O как внутреннему стандарту. Коэффициенты корреляции для прямых, аппроксимирующих ХС, равны 0.999, 0.985 и 0.994 для трех областей в порядке возрастания L .

в расчете на 1 моль HNO_3 ⁴⁸ (концентрация N_2O_5 выражена в моляльностях L , $T = 298.15$ К) приведена на рисунке 11 (кривая 1). Теплота растворения увеличивается с ростом концентрации N_2O_5 . Обращает на себя внимание узкий пик при $L \approx 0.5$ ($\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$, 1 : 32); $\Delta H_s^\circ = 20.9$ кДж · моль⁻¹ в расчете на 1 моль N_2O_5 (или 0.63 кДж · моль⁻¹ в расчете на 1 моль HNO_3). Небольшой пик наблюдается и при соотношении $\text{N}_2\text{O}_5 : \text{HNO}_3 = 1 : 12$. Максимум на концентрационной зависимости теплот смешения обычно свидетельствует об образовании за счет межмолекулярных связей продукта взаимодействия исходных веществ. Однако в данном случае наличие в составе такого «продукта» большого количества сольватных молекул и необычайно узкая область проявления максимума (всего 1.5 мол.%) вызывают предположение, что мы имеем дело с эффектами структуры раствора.

Для проверки этого предположения были подробно изучены концентрационные зависимости параметров спектров ЯМР на ядрах ^1H , ^{14}N и ^{17}O .⁴⁸ Результаты приведены на рисунке 11 (кривая 2) и рисунке 12.

Спектры ЯМР на всех ядрах представляют собой один сигнал, усредненный быстрыми процессами химического обмена:



По оси абсцисс во всех случаях отложена концентрация N_2O_5 в растворе в таких единицах, чтобы абсцисса являлась координатой спрямления, относительно которой соответствующие параметры линейны в областях между точками изломов. Нетрудно показать^{14,15,43}, что в исследуемой системе таким свой-

ством для ХС протонов обладает моляльность L , а для усредненного сигнала от ядер ^{14}N и ^{17}O — соответственно $q_{^{14}\text{N}} = 2x/(1+x)$ и $q_{^{17}\text{O}} = 5x/(2x+3)$ (x — молярная доля N_2O_5).

Естественно ожидать, что чувствительность параметров ЯМР на разных ядрах к изменению структуры раствора различна, и рисунки 11, 12 подтверждают это. Как показали исследования ХС протонов для ряда систем^{14,15,43}, изменения наклона в точках излома обычно невелики, что обуславливает высокие требования к точности измерений. В данном случае результаты экспериментов на ядрах ^1H и ^{14}N оказались недостаточно точными для уверенного обнаружения тонких особенностей концентрационных зависимостей, хотя аппроксимация линейно-ломаной кривой с изломами при составах 1 : 32 и 1 : 12 для ХС протонов и изломом при составе 1 : 32 для параметров ЯМР на ядрах азота (см. рис. 11, кривая 2 и рис. 12, кривые 1 и 2) возможна. Разброс экспериментальных точек намного превышает погрешность измерений и обусловлен влиянием парамагнитных продуктов разложения* (O_2 и NO_2). Как видно из рисунка 12 (кривые 3 и 4), резонанс на ядрах ^{17}O в данном случае оказался чувствительнее к структурным изменениям в растворе: зависимость ХС имеет явно выраженный линейно-ломаный характер с изломами при составах 1 : 32 и 1 : 12, соответствующими большому и малому пикам на кривой теплот смешения (см. рис. 11).

Как и следует ожидать, для квадрупольных ядер в растворе электролита⁴⁵ ширина (Δ) усредненного сигнала от ядер ^{17}O , определяемая скоростями квадрупольной релаксации, существенно увеличивается с ростом концентрации N_2O_5 . Однако характер зависимости вместо обычно наблюдаемого линейно-ломаного оказывается волнообразным, так что резкие изменения чередуются с более плавными, причем области концентраций с резким изменением ширины линии вблизи составов 1 : 32 и 1 : 12 совпадают с областями концентраций, где наблюдаются пики на кривой теплот смешения. Согласно нашим представлениям, составам 1 : 32 и 1 : 12 отвечает некоторая (в каждом случае своя) преимущественная диффузионно-усредненная сольватная структура, в то время как при больших и меньших относительно этих составов концентрациях имеет место динамическое равновесие двух структур.

Некоторая информация об этих структурах может быть получена исходя из данных⁶⁴ об электронном строении ионов NO_2^+ и NO_3^- и их свойствах как центров сольватации в среде HNO_3 ⁶⁶, а также принципа построения сольватных комплексов в Н-связанных растворителях, установленного для такого рода систем^{14,15,43}. Ионы NO_3^- представляют собой симметричную плоскую структуру с частично двойными связями $\text{N}=\text{O}$ и двумя неподеленными электронными парами с sp^2 -гибридизацией на каждом атоме кисло-

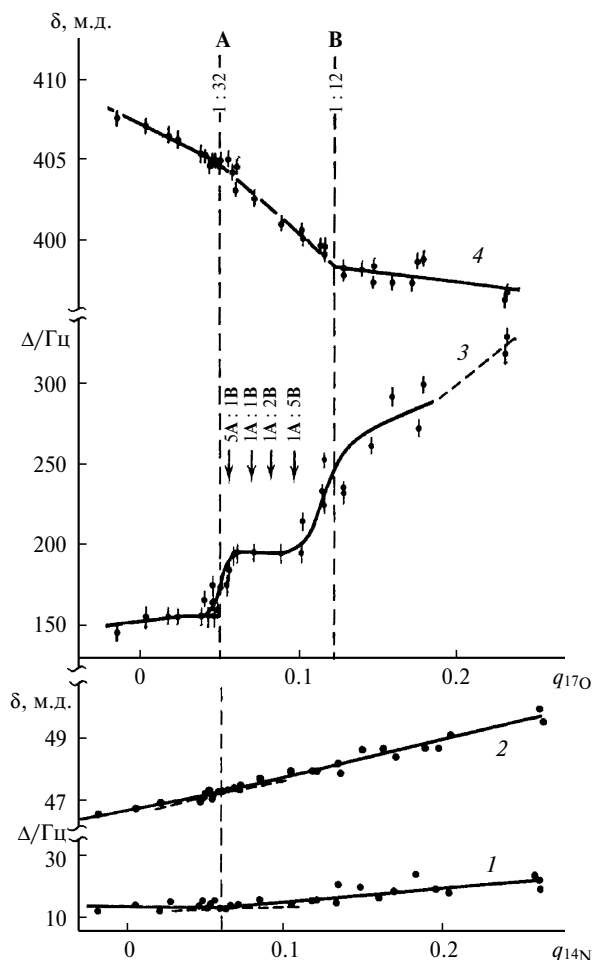


Рис. 12. Зависимость ХС (δ) и ширины линии (Δ) усредненного сигнала ЯМР на ядрах ^{14}N (1, 2) при 25 °С и на ядрах ^{17}O (3, 4) при 20 °С от состава системы $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$ (ХС ядер ^{14}N даны относительно внешнего стандарта MeNO_2 , ХС ядер ^{17}O — относительно внешнего стандарта H_2O). Коэффициенты корреляции для аппроксимирующих прямых равны 0.963, 0.974 для δ и 0.465, 0.825 для Δ соответственно для областей $q_{\text{N}} < 0.06$ и $q_{\text{N}} > 0.06$.

рода. Эти неподеленные электронные пары являются эффективными акцепторами протонов. Можно ожидать, что NO_3^- дает сильные Н-связи в протонодonorной среде, в том числе в HNO_3 , что находит подтверждение в существовании кристаллосольватов типа $\text{MNO}_3 \cdot n\text{HNO}_3$ с $n = 1, 2, 3$ ⁶⁶ (М — атом металла). Если при построении сольватных комплексов исходить из числа вакансий для образования Н-связей^{14,15,43}, то для NO_3^- получим максимальное сольватное число 18 (6 в первой и 12 во второй координационных сферах) (рис. 13). Противоион NO_2^+ представляет собой линейную структуру с двойными связями $\text{N}=\text{O}$.⁶⁴ Распределение электронной плотности в нем таково, что атом азота имеет положительный заряд +0.6 e, а атомы кислорода — по +0.2 e.⁶⁷ В сольватных комплексах NO_3^- при сольватации за счет Н-связей направление дипольных моментов молекул HNO_3 (они имеют дипольный момент 2.16 Д) соответствует максимальному электростатическому взаимодействию диполей с ионом, что

* Для концентраций $L > 1$ значения ХС протонов увеличиваются на несколько Гц за время измерения; наблюдаемые ХС экстраполировали к моменту смешивания.

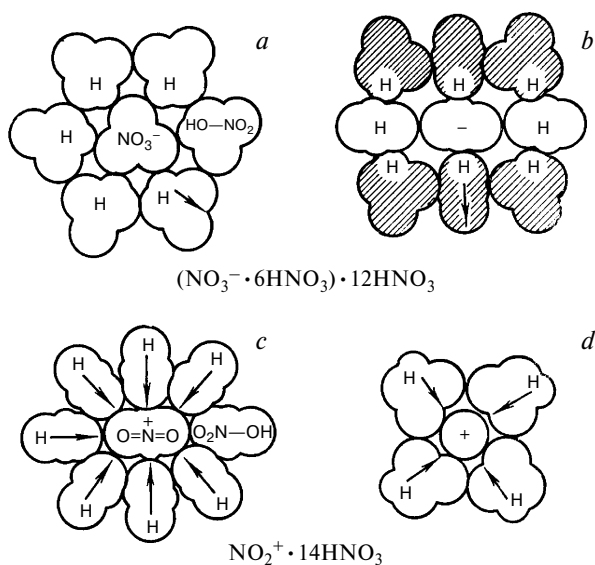


Рис. 13. Схематическое изображение фрагментов сольватной структуры $N_2O_5 \cdot 32HNO_3$: *a*. Сечение сольвата $NO_3^- \cdot 18HNO_3$ плоскостью, проходящей через плоскость иона. Показана только первая сольватная оболочка, вторая находится выше и ниже плоскости рисунка; *b*. Сечение того же сольвата плоскостью, перпендикулярной плоскости иона и проходящей через одну из связей $N=O$. Показаны частично первая сольватная оболочка (незаштрихованные молекулы HNO_3) и половина второй оболочки (заштрихованные молекулы HNO_3); *c*. Сечение сольвата $NO_2^+ \cdot 14HNO_3$ плоскостью, которая проходит через прямую, соединяющую атомы O, N и O; *d*. Сечение того же сольвата плоскостью, которая перпендикулярна прямой, соединяющей атомы O, N и O и проходящей через центр сольвата. Стрелками показано направление дипольных моментов молекул HNO_3 . При изображении сечений ионов и молекул HNO_3 учтены соотношения ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H, N и O.

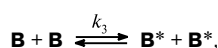
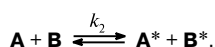
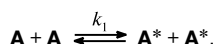
вызывает усиление сольватации. В случае иона NO_2^+ дипольный вклад и вклад за счет H-связей действуют в противоположном направлении (см. рис. 13), что должно ослаблять сольватацию. Так как атомы O в ионе NO_2^+ несут мешающий образованию H-связей положительный заряд, сольватация NO_2^+ осуществляется, по всей вероятности, по дипольному механизму. Поскольку высший сольватный комплекс двух противоионов, образовавшихся из молекулы N_2O_5 , содержит 32 молекулы HNO_3 , то на сольватную оболочку NO_2^+ приходится $32 - 18 = 14$ молекул HNO_3 , что вполне согласуется с координационным числом для плотной упаковки (см. рис. 13). В сольватной структуре, отвечающей составу 1 : 12, по-видимому, остается лишь первая координационная сфера вокруг иона NO_3^- и частично дипольная оболочка NO_2^+ , так что в результирующей структуре противоионы все еще являются сольватно разделенными.

Имеющиеся в литературе данные о концентрационных зависимостях других физико-химических свойств исследуемой системы (плотности⁶⁸, вязкости и поверхностного натяжения⁶⁹, электропроводности⁶⁸, температуры плавления^{68,70}, теплоемкости⁶⁹, скорости термического разложения⁷¹ и др.), к со-

жалению, недостаточны для установления корреляции с тонкими эффектами структурирования жидкости, так как интервалы между экспериментальными точками велики, а вблизи составов 1 : 32 и 1 : 12 результаты измерений отсутствуют. Отметим лишь, что по опубликованным данным⁶⁸ вблизи составов 1 : 12 резко меняется наклон концентрационных зависимостей электропроводности и теплоемкости.

Рассмотрим подробнее связь между структурой раствора N_2O_5 в HNO_3 и характером особенностей концентрационных зависимостей теплот смешения и ширины линии ЯМР ^{17}O . Теплота смешения (см. рис. 11) отражает суммарное изменение энтальпии межмолекулярных взаимодействий при переходе от индивидуальных веществ к раствору. При небольших изменениях состава в области, где наблюдается пик ΔH_s° , теплоту растворения ΔH_s° можно представить в следующем виде: $\Delta H_s^\circ = \Delta E_{inter} \approx \Delta E_{H_b} + \Delta E_{coul} + \Delta E_{vdw}$, где ΔE_{inter} — полное изменение энергии межмолекулярных взаимодействий, ΔE_{H_b} — изменение энергии H-связей, ΔE_{coul} — изменение энергии электростатических взаимодействий (ион—ион, ион—диполь, диполь—диполь), ΔE_{vdw} — изменение энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий (ориентационных, поляризационных, дисперсионных). Значения ХС протонов (см. рис. 11) отражают величину энергии, заключенной в H-связях и являющейся одним из вкладов в полную энергию межмолекулярных взаимодействий. Предполагая, что все избыточное тепло, выделившееся в области пика, обусловлено изменениями в системе H-связей, и пользуясь для коэффициента пропорциональности между ХС протонов и энергией H-связей значением 0.26 м.д. · моль · кДж⁻¹ (см. лит.^{40,72}), получаем, что максимальное ожидаемое изменение ХС протонов составляет 0.13 м.д. Из рисунка 11 ясно, что максимум теплот смешения при составе 1 : 32 не может быть приписан усилению H-связей в системе, так как пик зависимости ХС в этой области концентраций отсутствует. Следовательно, уменьшение внутренней энергии системы обусловлено усилением межмолекулярных взаимодействий другого рода — электростатических либо ван-дер-ваальсовых. При этом сольватная структура 1 : 32 оказывается выгодной с точки зрения этих межмолекулярных (вероятно, даже межсольватных) взаимодействий, в то время как примесь других сольватных форм снижает энергию взаимодействия. Отметим, что пики теплот смешения и области резкого изменения ширины линии ^{17}O находятся на границах линейных участков зависимостей ХС от состава, в окрестности точек излома, и соответствуют резкому изменению относительного содержания сольватных форм. Если обозначить сольватную форму с соотношением компонентов 1 : 32 как **A**, а 1 : 12 — как **B**, то отношение **B** : **A** меняется от 1 : ∞ в центре пика до 1 : 5 на границе (см. рис. 12). В середине линейных участков, где относительное содержание сольватных форм изменяется примерно от 1 : 5 до 5 : 1, концентрационная зависимость свойств более плавная.

Учитывая такой характер изменения структуры раствора, скачки ширины линии $\Delta = 1/\pi T_2$ (T_2 — время спин-спиновой релаксации ядер ^{17}O) можно объяснить существенным вкладом скалярной релаксации первого рода $\Delta_{\text{sc}} = (1/\pi T_2)_{\text{sc}}$ от быстрых обменных процессов⁷³. Примем, что и в этом случае скорость обменных процессов определяется скоростью так называемой структурной диффузии¹⁸, т.е. перестройки структуры жидкости в структуру сольватного комплекса соответствующего иона. В данном случае, когда система состоит из смеси сольватных комплексов **A** и **B**, процесс структурной диффузии, сводящийся к межсольватной перестройке, можно представить в виде совокупности реакций



где k_1, k_2, k_3 — константы скоростей соответствующих обменных процессов; звездочка означает, что сольватный комплекс подвергся быстрому химическому обмену в соответствии с уравнениями (9). Величину вклада в ширину линии от таких обменов можно оценить по формуле⁷³ $\Delta_{\text{sc}} = (1/\pi T_2)_{\text{sc}} \approx 1/\tau_{\text{ex}}$, где $1/\tau_{\text{ex}}$ — скорость обменного процесса, которая может быть представлена в виде

$$1/\tau_{\text{ex}} = k_1[\mathbf{A}]^2 + k_2[\mathbf{A}][\mathbf{B}] + k_3[\mathbf{B}]^2$$

($[\mathbf{A}]$ и $[\mathbf{B}]$ — концентрации соответствующих сольватных форм). Тогда полная ширина линии

$$\Delta = 1/(\pi T_1) + [1/(\pi T_2)_{\text{sc}}]$$

(T_1 — время спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер ^{17}O) может иметь не линейно-ломаную, как в случае $T_1 = T_2$, а значительно более сложную концентрационную зависимость.

Таким образом, детальное изучение ряда физико-химических свойств системы $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$ показало высокую чувствительность параметров ЯМР ^{17}O и теплоты смешения к тонким особенностям структуры раствора. Из сравнения результатов для системы $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$ с полученными ранее данными^{14,15,43} для других растворов сильных электролитов следует, что попарное динамическое равновесие термодинамически устойчивых диффузионно усредненных сольватных структур, приводящее к линейным участкам и изломам на графиках концентрационных зависимостей ряда свойств, имеет достаточно общий характер. Новым является обнаружение аномалий в виде резких изменений не только производных, но и самих свойств при переходе от одной пары структур к другой, т.е. вблизи составов, где реализуется преимущественно одна сольватная форма. Природа этих аномалий до конца не ясна. Возможно, они связаны с упорядочением сольватных комплексов за счет ассоциации и близки к структурным фазовым переходам в жидкости⁷⁴.

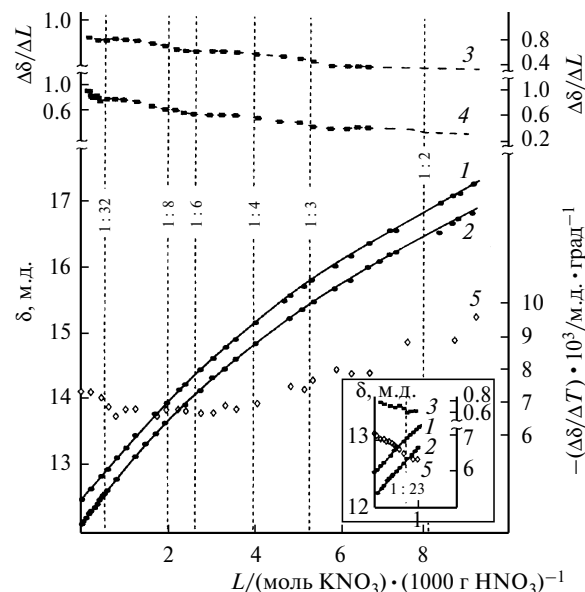
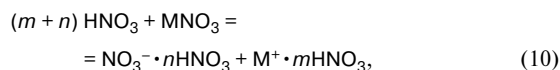


Рис. 14. Концентрационная зависимость параметров ЯМР ^{17}O для системы $\text{KNO}_3\text{—HNO}_3$: δ относительно Me_4Si как внутреннего стандарта (1, 2), $\Delta\delta/\Delta L$ (3, 4) при -25 (1, 3), 22 °C (2, 4) и $\Delta\delta/\Delta T$ (5). На вставке приведены данные для системы $\text{NaNO}_3\text{—HNO}_3$: δ (1, 2), $\Delta\delta/\Delta L$ (3) при -26.5 (1, 3), 22 °C (2) и $\Delta\delta/\Delta T$ (5).

В заключение отметим, что изученные эффекты структурирования жидких растворов электролитов, вероятно, широко распространены; в частности, их следует учитывать при рассмотрении чувствительных к сольватации химических превращений. Пример такого превращения будет приведен ниже.

Система $\text{MNO}_3\text{—HNO}_3$. В растворах MNO_3 в HNO_3 , как и в системе $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$, азотная кислота находится в молекулярной форме^{48,64,66}. И в этом случае молекулы кислоты, обладая протонодонорными и протоноакцепторными свойствами и имея дипольные моменты величиной 2.16 Д, сольватируют анионы NO_3^- за счет Н-связей и ион-дипольных взаимодействий⁴⁸. Спектры ЯМР на всех ядрах также представляют собой одиночные сигналы, усредненные быстрыми обменными процессами



В отличие от системы $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$, растворы нитратов щелочных металлов в HNO_3 достаточно стабильны. Это позволило улучшить точность измерений⁴⁹, что особенно существенно для резонанса протонов. Концентрационные* зависимости δ_{H} для Na-, K- и Cs-систем в областях их растворимости для двух температур приведены на рисунках 14 и 15. Для поиска особенностей был применен метод разностных

* Во всех случаях в качестве концентрации использовали координату спрямления q , относительно которой соответствующие параметры линейны в областях между точками излома.

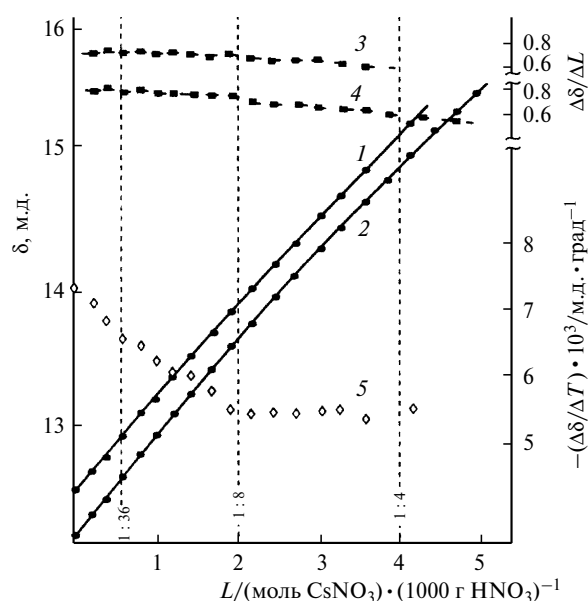


Рис. 15. Концентрационная зависимость параметров ЯМР ^1H для системы $\text{CsNO}_3\text{—HNO}_3$: δ относительно Me_4Si как внутреннего стандарта (1, 2), $\Delta\delta/\Delta L$ (3, 4) при -26.5 (1, 3), 22°C (2, 4) и $\Delta\delta/\Delta T$ (5).

производных, дающий наиболее надежные результаты⁴³. Как и в других системах^{15,43,48}, графики производной по координате спрямления, в данном случае $\Delta\delta/\Delta L$ (L — моляльность), имеют типичный характер сглаженных ступенек, что соответствует линейно-ломаному характеру $\delta(L)$. Сглаживание отчасти обусловлено процедурой взятия разностной производной⁴³. Точки перегиба $\Delta\delta/\Delta L$ соответствуют точкам излома $\delta(L)$. Хотя наблюдаемые эффекты слабо выражены, перегибы при составах 1 : 8 определяются довольно уверенно как для К-, так и для Cs-системы. Для К-системы, по-видимому, имеются перегибы и при составах 1 : 4 и 1 : 3, а возможно, также 1 : 6 и 1 : 2. На этих рисунках приведены, кроме того, температурные коэффициенты $\Delta\delta/\Delta T$, определенные по результатам измерений при двух температурах. При этом составы 1 : 4 (для К-системы) и 1 : 8 (для Cs-системы) являются особыми и для этого параметра: в указанных точках происходит изменение наклона концентрационной зависимости $\Delta\delta/\Delta T$. Судя по концентрационным зависимостям $\Delta\delta/\Delta L$ и $\Delta\delta/\Delta T$ * трех изученных систем, признаки существования особенностей имеются и в области концентраций, где на 1 моль соли приходится 20—40 молей кислоты, т.е. в области концентраций, которую называют границей полной сольватации⁷⁵, и где для системы $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$ (при составе 1 : 32) наблюдается явно выраженная особенность в спектре ЯМР ^{17}O и в теплотах смешения. Однако эти эффекты слабые и добиться убедительных результатов в данном случае не удалось. Концентрационные зависимости ХС

* В условиях внешнего эталонирования $\Delta\delta/\Delta T$ определяется с большей точностью, чем $\Delta\delta/\Delta L$, так как исключает погрешности, возникающие из-за неидентичности резонирующих ячеек в серии образцов.

протонов для всех изученных систем, включая $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$, близки, что подтверждает вывод⁴⁸ об определяющей роли вклада от Н-связей в сольватных комплексах NO_3^- .

В соответствии с общими положениями спектроскопии ЯМР усредненный ХС протонов в этих системах равен

$$\delta_{\text{H}} = \sum p_i \delta_i, \quad \sum p_i = 1, \quad (12)$$

где δ_i и p_i — соответственно ХС и вероятности пребывания молекул кислоты в разных состояниях. Из уравнения (12), учитывая формулы (10) и (11), для начального участка концентрационной зависимости (до первого излома) получим

$$\delta_{\text{H}} = \{mL\delta_+ + nL\delta_- + [N - L(m+n)]\delta_0\}/N, \quad (13)$$

где $N = 1000/63$, а индексы «+», «-» и 0 относятся к сольватным комплексам катиона, аниона и массе растворителя соответственно.

Воспользуемся для характеристики структуры раствора понятием суммарного ХС протонов сольватных комплексов (S_{Σ})⁴³, характеризующим избыточную относительно массы растворителя энергию Н-связей. В общем случае без разделения растворителя между катионом и анионом для сольватных структур в сингулярных точках

$$S_{\Sigma,j} = Z_j(\delta_j - \delta_0), \quad (14)$$

где Z_j — число молей растворителя, приходящихся на 1 моль растворенного вещества в j -й сольватной структуре, δ_j — средний ХС протонов в этой структуре. Для высшего сольватного комплекса, принимая $j = 1$, из выражений (13) и (14) получаем

$$\begin{aligned} S_{\Sigma,1} &= Z_1(\delta_1 - \delta_0) = N(d\delta_{\text{H}}/dL)_{L \rightarrow 0} = \\ &= m\delta_{1+} + n\delta_{1-} - (m+n)\delta_0. \end{aligned} \quad (15)$$

Вычисленные по уравнению (15) величины S_{Σ} для ряда исследованных^{15,43,48,49} систем приведены в таблице 3. Видно, что в растворах нитратов в азотной кислоте суммарный ХС протонов в высшем сольватном комплексе относительно ХС в массе растворителя, в данном случае определяемый преимущественно

Таблица 3. Суммарные ХС (S_{Σ}) протонов в сольватах относительно соответствующего растворителя^{15,43,48,49}

Система	Высший сольватный комплекс	S_{Σ} , м.д. ($T/^\circ\text{C}$)
$\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$	1 : 13	28.5 (35)
$\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$	1 : 16	33.5 (22)
$\text{HCl—H}_2\text{O}$	—	36 (22)
$\text{HCl—N}_2\text{H}_4$	1 : 6	26.8 (100)
$\text{HCl—Me}_2\text{NNH}_2$	1 : 6	21.3 (64)
HCl—MeHNNHMe	1 : 4	22.3 (74)
$\text{NaNO}_3\text{—HNO}_3$	~1 : 30	12.5 (22)
$\text{KNO}_3\text{—HNO}_3$	~1 : 30	14.4 (22)
$\text{CsNO}_3\text{—HNO}_3$	~1 : 30	12.3 (22)
$\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$	1 : 32	11.2 (20)

сольватацией аниона, значительно ниже S_{Σ} в водных и гидразиновых растворах кислот, где он относился в основном к сольватному комплексу протона, а сольватный комплекс аниона обуславливает лишь разницу S_{Σ} в растворах разных кислот. Отсюда следует, что хотя энергии Н-связей в растворах нитратов в азотной кислоте велики, концентрация избыточной энергии Н-связей в сольватных комплексах NO_3^- по сравнению с массой растворителя в данном случае значительно ниже, чем для сольватного комплекса протона в воде, но гораздо выше, чем для NO_3^- в воде.

В общем это соответствует существующим представлениям. Если воспользоваться соотношением между ХС и энергией Н-связей⁴⁰, для избыточных энергий Н-связей в сольватных комплексах $\text{H}^+ \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{NO}_3^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NO}_3^- \cdot 18\text{HNO}_3$ получим следующие значения $\Delta E_{\text{Нб}}$: ~ 130 , ~ 21 и 56.5 ± 6 кДж \cdot моль⁻¹ соответственно.

Данные спектроскопии ЯМР ^{14}N для К-системы (рис. 16) согласуются с данными спектроскопии ЯМР ^1H . С ростом концентрации соли сигнал смещается в слабое поле на ~ 20 м.д. с небольшим отклонением от линейности, что соответствует росту вклада от NO_3^- . Величина ХС этого сигнала в азотной кислоте составляет 52 м.д. относительно HNO_3 ,⁷⁶ что близко к значению в воде⁶⁶. Противоположное направление смещения усредненного сигнала ^{14}N в системе $\text{HNO}_3\text{—N}_2\text{O}_5$ обусловлено присутствием в ней еще одной частицы, участвующей в обмене, — катиона NO_2^+ . Оценка его ХС на ядрах ^{14}N , полученная в предположении, что ХС аниона NO_3^- в системах $\text{KNO}_3\text{—HNO}_3$ и $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$ одинаковы, дает значе-

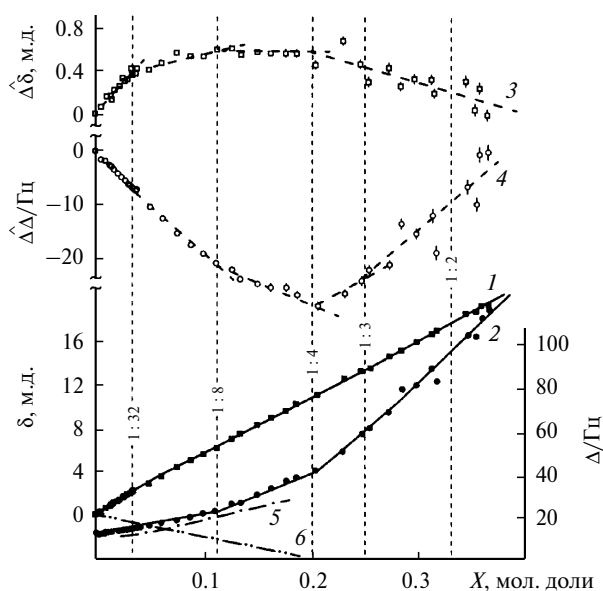


Рис. 16. Концентрационная зависимость параметров ЯМР ^{14}N для системы $\text{KNO}_3\text{—HNO}_3$ при 25 °С: δ относительно HNO_3 как внутреннего стандарта (1), Δ (2), $\Delta\delta$ (3) и $\Delta\Delta$ (4) — отклонения наблюдаемых значений δ и Δ от прямых, проведенных через крайние экспериментальные точки (см. текст), а также для системы $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$ при 20 °С⁴⁸: δ относительно HNO_3 как внутреннего стандарта (5) и Δ (6).

ние -88 м.д. относительно HNO_3 , что хорошо согласуется с величиной -83 м.д. (см. лит.⁶⁶).

Ширина линии усредненного сигнала ядер ^{14}N в системе $\text{KNO}_3\text{—HNO}_3$ при увеличении концентрации изменяется от 10 до 120 Гц, что может быть вызвано как увеличением асимметрии окружения ядра ^{14}N и ростом констант квадрупольной связи, так и замедлением движений окружающих частиц.

Поскольку метод разностных производных для обнаружения особенностей концентрационных зависимостей ХС и Δ в данном случае неприменим из-за недостаточной точности измерений, была предпринята попытка использовать метод отклонений наблюдаемых значений от прямых, проведенных через крайние экспериментальные точки, что позволяет представить линейно-ломаную аппроксимацию в более наглядном виде. Как видно из рисунка 16, обе концентрационные зависимости могут быть аппроксимированы линейно-ломаными кривыми с теми же точками излома, что и в протонном резонансе, — 1 : 4, 1 : 8 и ~ 1 : 30.

Рассмотрим теперь концентрационные зависимости ХС и значений ширины линии ЯМР ^{17}O для всех изученных систем (рис. 17). В отличие от системы $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$, для которой наблюдаются явные особенности в виде линейно-ломаной зависимости δ и скачкообразных изменений Δ при составах 1 : 32 и 1 : 12, в данном случае метод спектроскопии ЯМР ^{17}O оказался малоинформативным. Видно, что ХС слабо зависят от концентрации нитрата и близки для всех систем. Оценка ХС катиона NO_2^+ на ядрах ^{17}O при тех же предположениях, что на ядрах ^{14}N , дает величину $\delta -200$ м.д. относительно 100%-ной HNO_3 . Концентрационная зависимость ширины линии также имеет практически одинаковый ход для всех нитра-

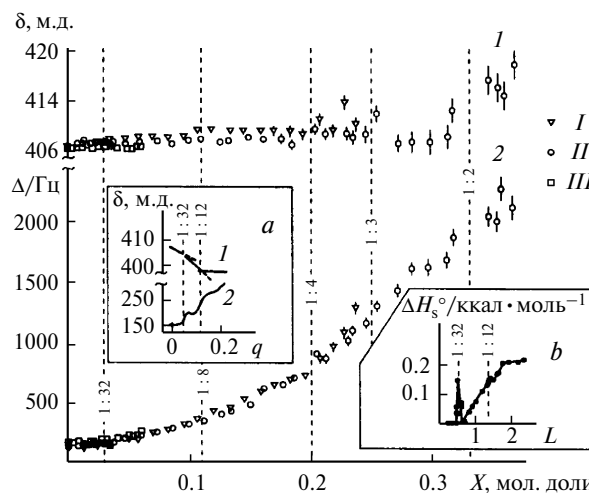


Рис. 17. Концентрационная зависимость параметров ЯМР ^{17}O для систем $\text{MNO}_3\text{—HNO}_3$ при $M = \text{Cs}$ (I), K (II), Na (III) при 20 °С: δ относительно H_2O как внешнего стандарта (1) и Δ (2). На вставке *a* приведены данные для системы $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$ при 25 °С: δ (1) и Δ (2) относительно соответствующей координаты спрямления q , на вставке *b* — концентрационная зависимость интегральной теплоты растворения N_2O_5 (тв.) в HNO_3 при 25 °С.⁴⁸

тов, однако наблюдается очень сильное уширение — от 150 до 2000 Гц. Отметим, что зависимость $\Delta(X)$ для системы $N_2O_5-HNO_3$ проходит несколько ниже, т.е. дополнительный вклад от атомов кислорода группы NO_2^+ приводит к уменьшению скорости релаксации $1/T_2 = \rho\Delta$. Наблюдаемые значения ширины линий намного превосходят обычные для низкомолекулярных соединений (≤ 500 Гц)⁷³ и, по-видимому, не могут быть объяснены лишь увеличением констант квадрупольной связи за счет увеличения градиентов электрических полей, а свидетельствуют об увеличении времени корреляции движений частиц. Можно предположить, что такое увеличение связано с замедлением флуктуаций протона⁷⁶ в Н-связях NO_3^- с сольватирующими его молекулами HNO_3 , хотя обмен и остается быстрым в масштабе времени ЯМР.

Для полноты картины были изучены также спектры ЯМР ^{23}Na и ^{133}Cs в соответствующих системах. С ростом концентрации нитрата сигнал ^{23}Na смещается в сильное поле на ~ 1 м.д., при этом линия уширяется от 10 до 20 Гц, что свидетельствует о довольно симметричном окружении катиона и незначительном его изменении в изученной области концентраций. Значения ХС ^{133}Cs с ростом концентрации нитрата изменяются на ~ 20 м.д. в сторону слабого поля при $\Delta \ll 1$ Гц во всей области концентраций. С учетом наличия у ядра квадрупольного момента данный факт подтверждает высокую симметрию окружения (вероятно, за счет быстрого вращения иона Cs^+). Координата спрямления для обоих ядер равна $(1 - X)/X$. Однако, хотя экспериментальные точки и могут быть аппроксимированы линейно-ломаной зависимостью с точками излома 1 : 4, 1 : 8 для Cs и 1 : 23, 1 : 35 для Na, проявления исследуемых эффектов не представляются достаточно убедительными.

Таким образом, проведенное исследование этих систем в целом подтверждает, что линейно-ломаный характер концентрационных зависимостей параметров ЯМР, отражающий^{14,15,43,48} попарное динамическое равновесие преимущественных диффузионно усредненных сольватных структур, является общим свойством растворов электролитов в системах с Н-связями. Степень проявления такого рода особенностей в разных системах на разных ядрах и для разных параметров различна. В ряде случаев удалось добиться достаточно убедительных результатов, хотя, как правило, указанные эффекты являются слабыми. Наиболее надежными следует признать данные спектроскопии ЯМР 1H в виде концентрационных зависимостей разностной производной и температурного коэффициента ХС. Последний, определяемый с большей точностью и исключая характерное для разностной производной ХС методическое «размазывание» области излома⁴³, особенно полезен для точного установления состава преимущественных структур.

К сожалению, точный состав высших сольватных структур, аналогичных структуре 1 : 32 в системе $N_2O_5-HNO_3$, в этих системах установить не удалось. Сольватные структуры состава 1 : 8 и 1 : 4 в К- и Cs-системах, определенные достаточно уверенно, в

данном случае не следуют простому правилу заполнения всех вакансий для образования Н-связей в координационных сферах вокруг ионов, как это имело место в водных и гидразиновых растворах кислот^{14,15,43,48}. По-видимому, это различие объясняется изменением относительной роли вкладов в энергию межмолекулярных взаимодействий

$$\Delta E_{\text{inter}} = \Delta E_{\text{Hb}} + \Delta E_{\text{coul}} + \Delta E_{\text{vdw}},$$

а именно тем, что составляющая от Н-связей ΔE_{Hb} в данном случае утрачивает доминирующую роль, которую она играла в водных и гидразиновых растворах кислот, тогда как роль кулоновских (ΔE_{coul}) и вандер-ваальсовых (ΔE_{vdw}) взаимодействий увеличивается. Это вполне согласуется с меньшими, чем в растворах кислот, значениями избыточных энергий Н-связей в сольватных структурах (см. табл. 3).

Температурный коэффициент ХС протонов в Н-связанных системах сложным образом связан со структурой и отражает в усредненном виде изменение числа и энергии Н-связей. Из сравнения хода концентрационных зависимостей температурного коэффициента ХС для изученных в работе⁴⁹ систем и исследованных ранее⁴³ растворов $HClO_4$ в H_2O , где значение $\Delta\delta/\Delta T$ монотонно убывало с ростом концентрации кислоты, с использованием простых представлений⁴³, связывающих изменения $\Delta\delta/\Delta T$ с изменением доли условно «сильных» и «слабых» Н-связей в системе, можно заключить, что в растворах нитратов в HNO_3 с ростом концентрации электролита доля «сильных» Н-связей после некоторого увеличения сохраняется постоянной, а затем падает. Оценка в рамках принятых допущений показывает, что такое поведение $\Delta\delta/\Delta T$ свидетельствует о переходе от структуры, где шесть Н-связей группы NO_3^- с ближайшими молекулами HNO_3 равноценны и являются «сильными», к структурам, где только три или одну из них можно считать «сильной», тогда как остальные становятся «слабыми», что и ведет к росту $\Delta\delta/\Delta T$.

Из совокупности полученных данных следует, что все системы, включая $N_2O_5-HNO_3$, имеют близкое строение во всей изученной области концентраций. В области концентраций до состава $\sim 1 : 30$ сольватные комплексы аниона и катиона существуют раздельно в виде $NO_3^- \cdot 18HNO_3$ ⁴⁸ и $M^+ \cdot mHNO_3$ (m — координационное число). Катион сольватирован за счет ион-дипольных взаимодействий в соответствии с принципом плотной упаковки⁴⁸, реализации которой в данном случае, в отличие от растворов в H_2O , не мешает структура растворителя. Координационные числа, полученные с помощью молекулярных моделей, а также экспериментальные величины для водных растворов⁵² приведены в таблице 4. В сольватном комплексе NO_3^- расположение и ориентация молекул HNO_3 таковы, что при сольватации за счет Н-связей направление дипольных моментов молекул кислоты соответствует максимуму ион-дипольного вклада⁴⁸, что приводит к усилению сольватации аниона по сравнению с катионом. Преимущественная

Таблица 4. Диаметры (d) и координационные числа (m) катионов в HNO_3 и H_2O

Катион	$d/\text{Å}$	m	
		HNO_3	H_2O (см. лит. ⁵²)
Li^+	1.20	—	4–7
Na^+	1.90	5	5–7
K^+	2.66	7	7–8
Cs^+	2.96	10	5–8
NO_2^+	$3.16 \times 5.40^*$	14	—

* Поперечный и продольный размеры иона.

сольватация аниона находит подтверждение в лучшей растворимости нитратов в HNO_3 (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 50$), чем в H_2O ($\epsilon = 80$) и обратной ее зависимости от размера катиона: в воде растворимость нитратов щелочных металлов с увеличением радиуса катиона падает (проявление преимущественной сольватации катиона), тогда как

в азотной кислоте в общем растет, хотя нитрат калия и выпадает из ряда в сторону большей растворимости.

Схематическое изображение предполагаемых структур представлено на рисунке 18. При благоприятных геометрических соотношениях, которые, по-видимому, имеют место в системе $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$, возможна плотная упаковка высших сольватных комплексов катиона и аниона в термодинамически устойчивую диффузионно усредненную структуру. Это приводит к появлению в области соотношений концентраций соли и кислоты, равных $1 : (m + n)$, сингулярных точек в концентрационных зависимостях параметров ЯМР и других физико-химических свойств. Если геометрические соотношения неблагоприятны, т.е. высшие сольватные комплексы «не упаковываются», то в этой области концентраций происходят частые перестройки структур и картина смазывается, что, по всей вероятности, имеет место при $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. При этом следует иметь в виду, что форма

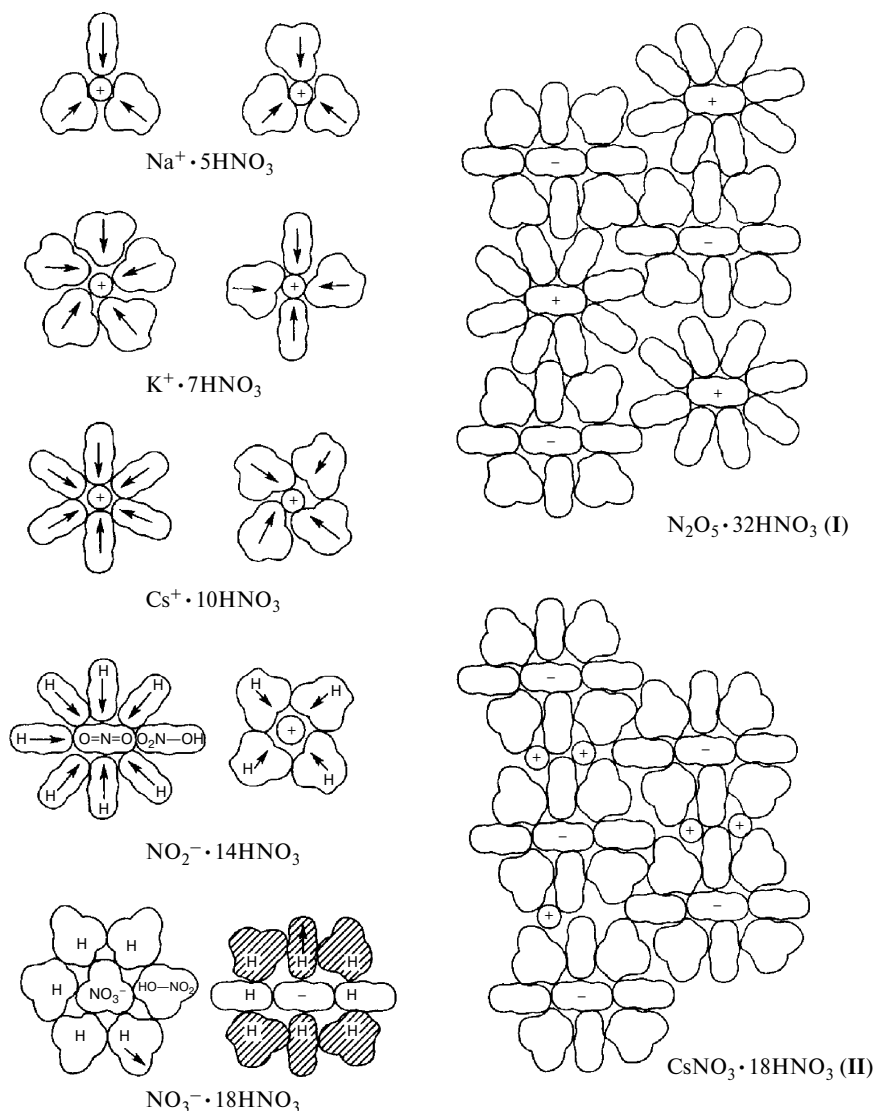


Рис. 18. Схематическое изображение сольватов катионов M^+ и аниона NO_3^- в разбавленных растворах $M\text{NO}_3\text{—HNO}_3$ (вид с двух сторон) и сольватных структур в концентрированных растворах: упаковка соразмерных сольватов катиона и аниона в структуре $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{HNO}_3$ (I), встраивание катиона M^+ в пустоты между сольватами NO_3^- (II).

и размеры катионов — ионов щелочных металлов (в отличие от NO_2^+) — позволяют им встраиваться в полости, образуемые сольватными комплексами аниона (см. рис. 18, II). При этом число полостей превосходит число катионов, что также ведет к нечеткости проявления состава преимущественных структур. Сольватная структура 1 : 8 для К- и Cs-систем, вероятно, является аналогом структуры 1 : 12 для $\text{N}_2\text{O}_5\text{—HNO}_3$,⁴⁸ уменьшение числа молекул HNO_3 связано с уменьшением размеров катиона; структура 1 : 4 приближается по составу к известным⁶⁴ для этих систем кристаллосольватам 1 : 1 и 1 : 2.

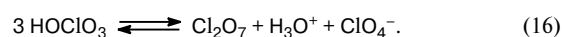
Преимущественные структуры, соответствующие особым точкам концентрационных зависимостей параметров ЯМР, в области концентраций, где сольватные оболочки ионов перекрываются, представляют собой диффузионно усредненные идеальные конфигурации, включающие определенным образом расположенные противоионы и молекулы растворителя. Будучи жидкофазными аналогами элементарных ячеек в кристалле, они по существу являются «элементарными ячейками» раствора. Структура этих образований существенно зависит от геометрических факторов (форма и размеры участвующих частиц), относительных направлений дипольных моментов и Н-связей и др. При этом, по-видимому, несферичность частиц, усиливая коллективный характер их движений, способствует усилению исследуемых эффектов, что наблюдалось при изучении гидразиновых систем^{14,15,43} и растворов N_2O_5 в HNO_3 (см. лит.⁴⁸). Существование таких термодинамически устойчивых диффузионно усредненных сольватных структур — элементарных ячеек раствора, по-видимому, следует учитывать при теоретическом рассмотрении и компьютерных расчетах концентрированных растворов электролитов. В частности, полезными могут оказаться расчеты для составов, соответствующих особым точкам, где реализуется преимущественно одна сольватная структура.

Интересно отметить, что родственные явления наблюдались в газообразных ионных кластерах с Н-связями: при изучении распределения кластеров по размерам было обнаружено существование «магических» чисел, т.е. относительно более стабильных составов, и установлено, что они соответствуют структурам с заполненными сольватными оболочками⁴². В жидкости возможно усиление этих эффектов за счет межсольватных взаимодействий.

Наблюдаемые эффекты, по-видимому, свидетельствуют в пользу теории жидкости, основанной на гипотезе о существовании в простой однокомпонентной жидкой системе областей локальной кристаллической упорядоченности размером $\sim 10^2$ частиц⁷⁷. Двухкомпонентный состав, несферичность частиц и наличие направленных взаимодействий делают невозможным непосредственное применение этой теории к исследуемым системам. Однако можно предположить, что именно в таких сложных системах удастся наблюдать предсказанные ею фазовые переходы первого рода жидкость—жидкость.

4. Влияние супрамолекулярных структур на превращение неравновесной безводной хлорной кислоты в равновесную

Жидкая безводная хлорная кислота представляет собой равновесную систему, состоящую из молекул перхлората водорода HClO_3 , молекул хлорного ангидрида Cl_2O_7 и ионов H_3O^+ и ClO_4^- :



Присутствие в 100%-ной хлорной кислоте небольших количеств Cl_2O_7 и H_3OClO_4 впервые отмечено в работе⁷⁸ и в дальнейшем получило многочисленные прямые и косвенные подтверждения⁶⁰. Небольшие равновесные концентрации Cl_2O_7 и H_3OClO_4 сильно влияют на термическую стабильность⁷⁹, гидратирующую активность⁸⁰ и другие химические и физические свойства хлорной кислоты. Равновесие (16) устанавливается не мгновенно⁸¹: если сконденсировать при низкой температуре пары HClO_4 , полученные нагреванием кристаллического образца H_3OClO_4 и не содержащего ангидрида и моногидрата, то такая неравновесная хлорная кислота может довольно долго храниться при температуре ниже -30 °С. При -20 °С полосы Cl_2O_7 в ИК-спектре приготовленной таким способом кислоты появляются через 3.5 ч, а при 0 °С — через 15 мин.

Широкое использование неравновесной хлорной кислоты в качестве реагента и среды для синтеза безводных перхлоратов⁸⁰ потребовало точных данных о скорости появления в ней продуктов диспропорционирования при различных температурах. Кинетика процесса диспропорционирования (16), т.е. перехода от неравновесной хлорной кислоты к равновесной, в температурном интервале $10\text{—}25$ °С была изучена⁵³ методом спектроскопии ЯМР ^1H . Трудность заключалась в том, что при переходе от неравновесной к равновесной кислоте ХС изменяются в очень узком интервале. Лишь использование спектрометра ЯМР с сильным магнитным полем и эффекта дейтерирования позволило провести прямые кинетические измерения. Процедура приготовления образцов неравновесной HClO_4 описана в работе⁵³.

4.1. Кинетика и механизм диспропорционирования HClO_4 . Из результатов изучения⁵⁴ зависимости ХС от состава водных растворов хлорной кислоты (вплоть до 100%-ного) следует, что, поскольку ХС моногидрата и кислоты близки (при 25 °С они составляют относительно жидкой воды 5.800 и 5.520 м.д. соответственно⁵⁴), чувствительность метода спектроскопии ЯМР ^1H к исследуемому процессу низкая: примесь 5% моногидрата к 100%-ной HClO_4 приведет к изменению ХС на 0.014 м.д., т.е. всего на 4 Гц даже при рабочей частоте использованного⁵³ спектрометра 294 МГц. Эксперименты, проведенные на двух образцах HClO_4 , показали, что максимальное отличие измеренных в одинаковых условиях ХС неравновесной и равновесной кислоты составляет 3—4 Гц (рис. 19). Малая величина эффекта не позволяла про-

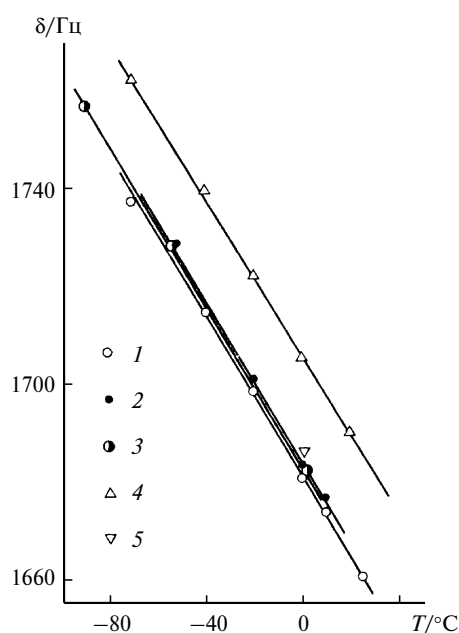


Рис. 19. Химические сдвиги протонов равновесных и неравновесных образцов хлорной кислоты в зависимости от температуры: 1, 2 — неравновесные образцы DClO_4 ; 3 — неравновесный образец HClO_4 ; 4 — равновесный образец DClO_4 ; 5 — равновесный образец HClO_4 .

водить количественные кинетические измерения на HClO_4 , поэтому в дальнейшей работе были использованы дейтерированные образцы. Для них, как следует из работы⁵⁴, чувствительность к изучаемому процессу выше (при 25 °C для дейтерированных на 99% образцов ХС моногидрата и кислоты относительно жидкой воды составляют 7.074 и 5.591 м.д. соответственно), так что для 5%-ной примеси моногидрата в кислоте изменение ХС должно составить 22 Гц.

Проверка показала, что ожидаемое усиление эффекта действительно имеет место (см. рис. 19): максимальные отличия ХС остаточных протонов в неравновесных и равновесных образцах составляют 20–25 Гц (наблюдаемый ХС, измеренный относительно внешнего эталона, имеет разброс в несколько Гц, обусловленный неидентичностью резонирующих ячеек). Существенное влияние на ХС протонов изотопного Н/D-состава системы вызвано отличием распределения изотопов по различным состояниям от среднестатистического, причем знак этого эффекта и прямые эксперименты⁸² показывают, что вероятность пребывания протона в ионных формах в состояниях с наиболее сильными Н-связями выше, чем дейтерона*.

Наблюдаемая для дейтерированных образцов разница в 20–25 Гц между ХС неравновесной и равно-

* Исходя из этих представлений и того факта, что ХС равновесных образцов дейтерированной и с естественным содержанием изотопов хлорной кислоты практически совпадают, в то время как у равновесных образцов они отличаются на 20–25 Гц, можно заключить, что примесь ионных состояний, способных образовывать наиболее сильные Н-связи, в неравновесной кислоте существенно меньше, чем в равновесной.

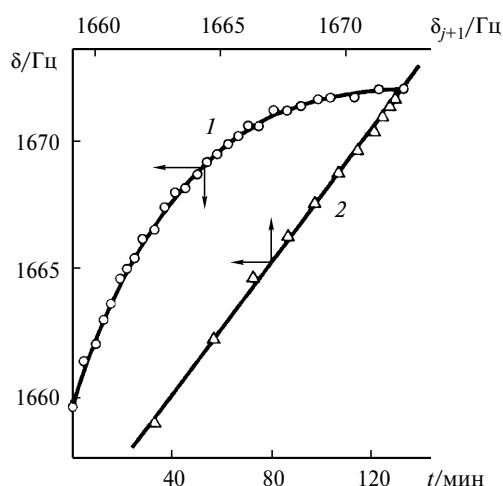
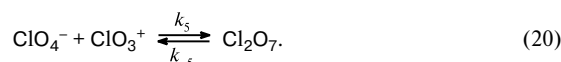
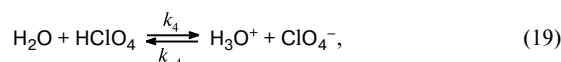
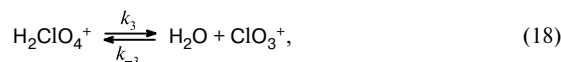
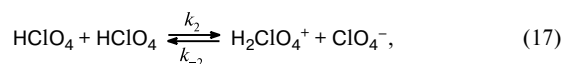


Рис. 20. Кинетическая кривая превращения неравновесной хлорной кислоты в равновесную при 25 °C (1) и ее линейная анаморфоза⁸³ (2).

весной хлорной кислоты позволила в прецизионных экспериментах (их методика подробно описана в работе⁴³) получить кинетические кривые для четырех температур. Одна из них (при 25 °C) вместе с ее линейной анаморфозой⁸³ приведена на рисунке 20. Во всех случаях наблюдалось достаточно хорошее спрямление, свидетельствующее о том, что превращение протекает по первому порядку в широком интервале степеней превращений (до 70% от полного интервала). Зависимость константы скорости превращения от температуры в аррениусовых координатах представлена на рисунке 21, откуда для энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A_0 получены следующие значения: $E_a = 77 \pm 4$ кДж · моль⁻¹, $\lg A_0 = 10.1 \pm 1.2$ с вероятностью 0.9. Отметим, что кинетический изотопный эффект в данном случае невелик, что следует из сравнения с результатами экспериментов на образцах с естественным содержанием изотопов.

Исходя из представлений о механизме термического разложения хлорной кислоты и ее водных растворов⁷⁹, можно ожидать, что в системе имеют место следующие процессы:



Среди них реакция (18) является самой медленной. В этом случае

$$d[\text{H}_3\text{O}^+]/dt = k_3[\text{H}_2\text{ClO}_4^+] - k_{-3}[\text{H}_2\text{O}][\text{ClO}_3^+].$$

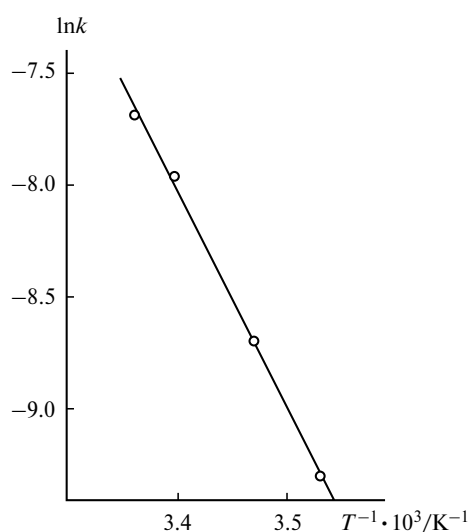


Рис. 21. Зависимость Аррениуса для процесса диспропорционирования 100%-ной хлорной кислоты.

Так как

$$K_2 = \frac{[\text{ClO}_4^-][\text{H}_2\text{ClO}_4^+]}{[\text{HClO}_4]^2},$$

$$K_4 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HClO}_4]},$$

$$\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = k_3 \frac{K_2 [\text{HClO}_4]^2}{[\text{ClO}_4^-]} - k_{-3} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_4^-]}{K_4 [\text{HClO}_4]},$$

то

$$d\eta/dt = k^{(1)}\eta^{-1} - k^{(2)}\eta^2,$$

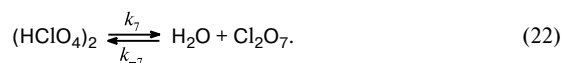
где η — степень превращения, равная $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HClO}_4]_0$, с учетом $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{ClO}_4^-] \approx [\text{Cl}_2\text{O}_7]$ и $[\text{HClO}_4]_0 \approx [\text{HClO}_4]$. Судя по величине изменения ХС, равновесная степень превращения составляет $\eta_0 = 0.05-0.07$, что дает для соотношения констант $k^{(1)}/k^{(2)} = 10^{-4}$. Проверка показывает, что характерная для первого порядка линейная зависимость $d\eta/dt$ от η может в этом случае наблюдаться лишь в сравнительно узких интервалах степеней превращения ($\leq 20\%$ от равновесной η_0) в отличие от того, что имеет место в действительности.

Таким образом, рассмотренная схема не объясняет наблюдаемых закономерностей. Однако экспериментально найденный первый порядок можно объяснить, привлекая изложенные в предыдущих разделах представления об образовании в системах такого рода лабильных супрамолекулярных структур. В исходный момент времени чистая неравновесная хлорная кислота представляет собой мало ионизованную, но, судя по ХС и колебательным спектрам⁸¹, достаточно сильно Н-связанную жидкость. Ее самоассоциаты могут быть представлены, например, в виде циклических димеров, причем равновесие

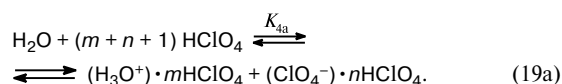


сдвинуто вправо.

Примем, что лимитирующей стадией исследуемого процесса диспропорционирования является реакция



Возникающие молекулы H_2O быстро реагируют с HClO_4 с образованием ионов H_3O^+ и ClO_4^- , отвлекающих часть молекул кислоты в сольватные оболочки:



В результате концентрация димеров резко уменьшается и процесс останавливается.

Анализ системы уравнений, описывающих превращения (19a), (21) и (22), приводит к кинетическому закону

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{k_7}{2} [1 - (m+n+3)\eta] - \frac{k_{-7}\eta^3 (2K_6)^{(m+n+1)/2}}{K_{4a} [1 - (m+n+3)\eta]^{(m+n+1)/2}}.$$

Когда второй член, соответствующий обратной реакции, мал и играет роль только в самом конце процесса, диспропорционирование протекает практически по первому порядку. Учитывая соотношение $\eta_0 \approx 1/(m+n+3)$ и принимая, что равновесная степень превращения $\eta_0 = 0.06 \pm 0.01$, получим для числа молекул в сольватных оболочках значения $m+n = 14 \pm 3$, являющиеся вполне реальными для систем такого рода^{14,43}. Из предложенной схемы следует также, что уменьшение концентрации кислоты до $1 - \eta_0$, т.е. до ~ 95 мол.%, приведет к резкому падению равновесных концентраций хлорного ангидрида, что находится в соответствии с данными по термическому разложению⁷⁹ и упругости пара⁶⁰ для этих систем.

5. Заключение

В обзоре продемонстрированы некоторые возможности экспериментального исследования структурирования ассоциированных чистых жидкостей и растворов электролитов в них методами спектроскопии ЯМР и приведены примеры влияния такой структурной самоорганизации на химическую кинетику и термодинамику. При этом отмечены следующие преимущества ЯМР:

- получение количественных данных о направленных взаимодействиях, в первую очередь в системах с Н-связями;

- возможность обнаружения тонких особенностей концентрационных и температурных зависимостей, несущих информацию о структурной самоорганизации в жидкости;

- высокая точность количественных измерений кинетики быстрых процессов химического обмена, в которых роль самоорганизации проявляется наиболее отчетливо.

Это позволило получить данные не только о составе и структуре лабильных надмолекулярных обра-

зований, но и о динамике их реорганизации в исследованных жидкостях.

В результате удалось глубже понять механизм фундаментального процесса «структурной диффузии» (подвижность протона в жидкости как диффузия вызванного H^+ структурного дефекта в системе H -связей жидкости), оценить влияние на этот процесс сольвофобных заместителей и структурных мотивов участвующих в реорганизации надмолекулярных образований.

Тщательное изучение ряда систем привело нас к выводу о существовании в жидкости особых точек: «магических» соотношений мольных концентраций и «критических» температур, в узкой окрестности которых производные физико-химических свойств, а иногда и сами свойства, меняются значительно резче, чем на соседних участках. По нашим представлениям сингулярным точкам соответствуют термодинамически устойчивые диффузионно усредненные надмолекулярные структуры, лабильные супрамолекулы. При промежуточных между двумя особыми точками составах система представляет собой квази-идеальную смесь преимущественно двух соответствующих соседним особым точкам структур, находящихся в динамическом равновесии. Наш опыт работы с различными неорганическими и органическими системами показывает, что указанные эффекты широко распространены (они известны, например, для водно-спиртовых систем) и могут иметь существенные термодинамические и кинетические проявления.

Построенные на H -связях и других межмолекулярных силах долгоживущие структуры с большим количеством частиц и сложной архитектурой, активно изучаемые в последние десятилетия, уже находят многообещающее применение^{84–86}. Сольваты и ассоциаты в жидкой фазе по существу являются лабильными супрамолекулярными образованиями, однако знания о них, несмотря на значительный прогресс в этой области^{87,88}, все еще совершенно недостаточны. Это объясняется как трудностями их экспериментального изучения из-за усреднения при движении частиц в жидкости, так и отсутствием адекватных теорий жидкого состояния вследствие сложности учета коллективных взаимодействий.

Список литературы

1. M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 5749; M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 150.
2. N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **244**, 456.
3. N. Agmon, *J. Chim. Phys.*, 1996, **93**, 1714.
4. M. Pavese, S. Chawla, D. S. Lu, J. Lobaugh, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 7428.
5. R. Vuilleumier and D. Borgis, *J. Mol. Struct.*, 1997, **437**, 555; R. Vuilleumier and D. Borgis, 1998, *Chem. Phys. Lett.*, **284**, 71.
6. M. Pavese and G. A. Voth, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 527.
7. N. Agmon, *Israel J. Chem.*, 1999, **39**, 493.
8. D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, and M. Parrinello, *Nature*, 1999, **397**, 601.
9. J. T. Hynes, *Nature*, 1999, **397**, 565.
10. K. D. Kreuer, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 610; А. Б. Ярославцев, В. Ю. Котов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2002, 515 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2002, **51**, 555].
11. Н. Г. Юнда, Г. В. Лагодзинская, Г. Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1975, 2443 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1975, **24**, 2330 (Engl. Transl.)].
12. Н. Г. Юнда, Г. В. Лагодзинская, Э. Б. Фельдман, Г. Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977, 1285 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1977, **26**, 1181 (Engl. Transl.)].
13. Г. В. Лагодзинская, Н. Г. Юнда, Г. Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1980, 778 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1980, **29**, 532 (Engl. Transl.)].
14. Г. В. Лагодзинская, Н. Г. Юнда, Г. Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1980, 987 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1980, **29**, 695 (Engl. Transl.)].
15. Г. В. Лагодзинская, Н. Г. Юнда, Г. Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1981, 953 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1981, **30**, 724 (Engl. Transl.)].
16. Н. Г. Юнда, Г. В. Лагодзинская, Г. Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1972, 1284 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1972, **21** (Engl. Transl.)].
17. Н. Г. Юнда, Дис. канд. хим. наук, ИПХФ РАН, Черноголовка, 1992, 143 с.
18. G. V. Lagodzinskaya, N. G. Yunda, and G. B. Manelis, *Chem. Phys.*, 2002, **282**, 51.
19. G. Zundel and J. Fritsch, in *The Chemical Physics of Solvation*, Eds R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, and J. Ulstrup, Elsevier, Amsterdam, 1986, **2**, 21.
20. B. Brzezinski and G. Zundel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1979, **75**, 661.
21. H.-P. Cheng, *Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 6201.
22. D. R. Clutter and T. J. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 601.
23. P. W. Atkins, A. Loewenstein, and Y. Margalit, *Mol. Phys.*, 1969, **17**, 329.
24. J. D. Halliday, P. E. Binder, and S. Padamshi, *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 1258.
25. F. Huisken and T. Pertsch, *Chem. Phys.*, 1988, **126**, 213.
26. D. Gerritzen and H. H. Limbach, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 527.
27. В. А. Дараган, А. У. Степанянц, Т. Н. Хазанович, *Журн. структур. химии*, 1978, **19**, 474 [*J. Struct. Chem. USSR*, 1978, **19** (Engl. Transl.)].
28. W. A. P. Luck, *Acta Chim. Hung.*, 1986, **121**, 119.
29. H. G. Hertz, in *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Eds J. W. Emsley, F. Feeney, and L. H. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford—London, 1967, **3**, 159.
30. A. Loewenstein and A. Szoke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1151.
31. L. Pauling, *The Nature of Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Ithaca—New York, 1960.
32. W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 543.
33. S. Sarkar, A. K. Karmakar, and R. N. Joarder, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 3702.
34. Y. Kamishina, *J. Magn. Res.*, 1975, **20**, 388.
35. R. L. Collin and W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.*, 1951, **4**, 10.
36. B. G. Rao and U. C. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4381.
37. Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, *Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1962, 592 с. [J. Pople, W. Schneider,

- and H. Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959].
38. M. Saunders and J. Hune, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1319.
39. J. C. Hindman, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 4582.
40. С. Е. Одинокоев, А. А. Машковский, А. К. Дзизенко, *Докл. АН СССР*, 1975, **220**, 1130 [*Dokl. Chem.*, 1975 (Engl. Transl.)].
41. H. C. Chang, J. C. Jiang, S. H. Lin, Y. T. Lee, and H. C. Chang, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 2941.
42. M. T. Coolbaugh and J. F. Garvey, *Chem. Soc. Rev.*, 1992, 163.
43. Г. В. Лагодзинская, И. Ю. Козырева, Н. Г. Юнда, Г. Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1984, 2212 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1984, **33**, 2017 (Engl. Transl.)].
44. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, *Курс химической кинетики*, Высшая школа, Москва, 1969, 432 с.
45. В. И. Чижик, Автореферат дис. докт. физ.-мат. наук, ЛГУ, Ленинград, 1981, 46 с.
46. П. А. Загорец, В. И. Ермаков, А. П. Грунау, *Журн. физ. химии*, 1965, **39**, 9 [*J. Phys. Chem. USSR*, 1965, **39** (Engl. Transl.)].
47. Ю. С. Богачев, Н. Н. Шапетько, *Журн. физ. химии*, 1988, **62**, 2617 [*J. Phys. Chem. USSR*, 1988, **62** (Engl. Transl.)].
48. Г. В. Лагодзинская, Н. Г. Юнда, Е. П. Кирпичев, А. И. Казаков, Ю. И. Рубцов, В. О. Завельский, Г. Б. Манелис, *Хим. физика*, 1989, 236.
49. Г. В. Лагодзинская, М. В. Логинова, Н. Г. Юнда, В. О. Завельский, Г. Б. Манелис, *Координац. химия*, 1998, **24**, 152 [*Russ. J. Coord. Chem.*, 1998, **24** (Engl. Transl.)].
50. В. И. Ермаков, В. В. Щербаков, С. Б. Хубецов, *Журн. физ. химии*, 1973, **47**, 728 [*J. Phys. Chem. USSR*, 1973, **47** (Engl. Transl.)].
51. J. Burgess, *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interaction*, Halsted Press, Chichester, 1988.
52. H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1157.
53. Г. В. Лагодзинская, Г. Б. Манелис, З. К. Никитина, В. И. Шестов, В. Я. Росоловский, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1985, 781 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1985, **34**, 708 (Engl. Transl.)].
54. R. W. J. Duerst, *Chem. Phys.*, 1968, **48**, 2275.
55. Ю. В. Карякин, Н. Н. Ангелов, *Чистые химические вещества*, Химия, Москва, 1974, 407 с.
56. F. Daniels and F. Bright, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 53.
57. К. В. Титова, Е. П. Кирпичев, В. Я. Росоловский, *Тез. докл. IX Всесоюз. конф. «Калориметрия и химическая термодинамика»*, Тбилиси, 1982, 20.
58. И. Ю. Козырева, Г. В. Лагодзинская, З. Б. Майофис, Э. Б. Фельдман, *Теорет. эксперим. химия*, 1984, **20**, 452 [*Theor. Exp. Chem.*, 1084, **20** (Engl. Transl.)].
59. G. V. Lagodzinskaya and I. Yu. Klimenko, *J. Magn. Res.*, 1982, **49**, 1.
60. В. Я. Росоловский, *Химия безводной хлорной кислоты*, Наука, Москва, 1966, 140 с.
61. О. Я. Самойлов, *Состояние и роль воды в биологических объектах*, Наука, Москва, 1967, 31 с.
62. Н. Б. Либрович, В. П. Сакун, Н. Д. Соколов, в кн. *Водородная связь*, Наука, Москва, 1981, 174 с.
63. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды*, Гидрометеиздат, Ленинград, 1975, 280 с.
64. С. С. Addison, *Chem. Rev.*, 1980, **80**, 21.
65. С. С. Одокиенко, Н. В. Латыпов, И. Н. Шохор, Ю. А. Федоров, Е. Н. Вишневецкий, *Журн. прикл. химии*, 1978, **51**, 683 [*J. Appl. Chem. USSR*, 1978, **51** (Engl. Transl.)].
66. С. С. Addison and N. Logan, in *Developments in Inorganic Nitrogen Chemie*, Ed. С. В. Colburn, Elsevier, Amsterdam, 1973, **2**, 27.
67. Б. В. Некрасов, *Основы общей химии*, Химия, Москва, 1973, **1**, 428 с.
68. E. Berl and H. N. Saenger, *Monatsh. Chem.*, 1929, **54**, 1036.
69. А. Г. Удовенко, В. А. Гранжан, Д. Н. Бугун, *Вязкость и поверхностное натяжение растворов N_2O_4 и N_2O_5 в азотной кислоте*, Ленинград, 1983, 5 с.; деп. в ВИНТИ 29.03.83, № 1553-83.
70. Г. М. Курбатов, И. И. Скороходов, *Журн. неорган. химии*, 1976, **21**, 2576 [*J. Inorg. Chem. USSR*, 1976, **21** (Engl. Transl.)].
71. Г. М. Шутов, О. Г. Улько, Л. М. Ефремова, Е. Ю. Орлова, *Кинетика и механизм термического разложения растворов N_2O_5 в азотной кислоте и растворов HNO_3 в серной кислоте*, Москва, 1982, 7 с.; деп. в ВИНТИ 07.04.82, № 2350-82.
72. О. П. Яблонский, *Журн. физ. химии*, 1975, **49**, 2538 [*J. Phys. Chem. USSR*, 1975, **49** (Engl. Transl.)].
73. J.-P. Kintzinger, in *Nuclear Magnetic Resonance. Basic Principles and Progress*, Eds P. Diehl, E. Fluck, and R. Kosfield, Springer, Berlin, 1981, **17**, 1.
74. М. А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*, Наука, Москва, 1987.
75. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, *Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов*, Химия, Ленинград, 1968, 352 с.
76. G. Zundel, in *Trends in Physical Chemistry*, Ed. J. Menon, Research Trends, Trivandrum, 1992, **2**, 129.
77. А. С. Mitus and A. Z. Patashinskii, *Phys. Lett.*, 1985, **113A**, 41.
78. H. J. Van Wyk, *Z. anorg. und allg. Chem.*, **B**, 1906, **48**, 1.
79. Ю. И. Рубцов, Г. Б. Манелис, З. И. Григорович, В. Я. Росоловский, *Журн. физ. химии*, 1974, **48**, 1399 [*J. Phys. Chem. USSR*, 1974, **48** (Engl. Transl.)].
80. З. К. Никитина, В. Я. Росоловский, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977, 1466 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1977, **26** (Engl. Transl.)].
81. А. И. Карелин, З. И. Григорович, В. Я. Росоловский, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1975, 665 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1975, **24** (Engl. Transl.)].
82. Н. С. Голубев, *Хим. физика*, 1983, 42.
83. E. S. Swinbourne, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2371.
84. J.-M. Lehn, *Concepts and Perspectives: A Personal Account*, Wiley VCH, Paperback, 1995.
85. J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**, 4763.
86. J.-M. Lehn, *J. Coord. Chem.*, 1992, **27**, 3.
87. V. A. Durov, *J. Mol. Liquids*, 2005, **118**, 101.
88. М. Г. Киселев, Дис. докт. хим. наук, Ин-т химии растворов РАН, Иваново, 2003, 292 с.

Поступила в редакцию 13 декабря 2005;
после доработки — 26 апреля 2006

УДК 544.431.7:542.943:544.353.(2+3):543.429.23:536.6

Влияние надмолекулярной структуры жидкой реакционной среды на кинетику окисления ацетона водными растворами азотной кислоты*

Г. Б. Манелис, Г. В. Лагодзинская,* А. И. Казаков, А. В. Черняк, Н. Г. Юнда, Л. С. Курочкина

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.
Факс: (496) 522 1378. E-mail: gvl@icp.ac.ru

Методами динамической калориметрии и спектроскопии ЯМР получены уточненные кинетические характеристики для начальной стадии окисления ацетона при использовании очищенной азотной кислоты, которые количественно значительно отличаются от данных литературы. Детально исследованы зависимости спектров ЯМР ^{17}O в двойной системе $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и ЯМР ^1H в тройной системе с ацетоном от концентрации реагентов. Обсуждается характер надмолекулярной структуры реакционной среды и его влияние на начальную скорость окисления ацетона.

Ключевые слова: кинетика, механизм, окисление, ацетон, азотная кислота, надмолекулярная структура жидкой реакционной среды, динамическая калориметрия, спектроскопия ЯМР.

Ранее¹ была изучена кинетика окисления ацетона в водных растворах азотной кислоты. Было показано, что окисление протекает по цепному механизму, обнаружены скачкообразные изменения начальной скорости процесса и высказано предположение о возможной связи такого поведения с существованием в жидких растворах электролитов лабильных надмолекулярных образований — термодинамически устойчивых диффузионно усредненных сольватных структур². Представляет интерес проверка этой гипотезы.

Надмолекулярная структура жидкости, в особенности с водородными связями, в том числе растворов электролитов, в последнее время широко изучается экспериментальными³, расчетными⁴ и теоретическими⁵ методами. Для бинарных растворов низкомолекулярных соединений различной природы в системах с водородными связями предлагаются структуры с размерами образований от десятков до сотен нанометров⁵. Опубликованы данные об образовании наноразмерных ассоциатов растворенных веществ в водных растворах при сверхнизких концентрациях^{5–7}. Гипотезы основаны на экспериментальных результатах физико-химических методов, таких как динамическое светорассеяние, ЯМР, осмометрия, двумерная рамановская спектроскопия и др., которые являются косвенными свидетельствами. При расчетах методом молекулярной динамики (МД) воды на больших (до десятков тысяч молекул) системах были обнаружены крупномасштабные (до сотен ангстрем) долгоживущие (сотни и тысячи пикосекунд) корреляции⁴. В отсутствие адекватных теорий иерархической структуры жидкости в силу объективных трудностей учета

коллективных взаимодействий особый интерес вызывают данные о существенном влиянии образований такого рода на механизм химических превращений в простых системах^{2,8}, на выход и стереоселективность в случае более сложных органических реагентов^{9,10}, которые коррелируют с результатами исследований физико-химическими методами. В литературе описаны примеры использования этих представлений для влияния на результат реакции (стереоселективность) путем воздействия на такие образования, например, изменением способа смешения растворов реагентов при пропускании их через узкие капилляры¹¹.

Обнаруженные в работе¹ и изученные нами особенности реакции окисления ацетона водными растворами азотной кислоты вызывают интерес не только в силу их важности для химических технологий, но и в качестве модели для исследования надмолекулярной структуры растворов в ее связи с актом химического превращения.

Опубликованные¹ кинетические данные потребовали уточнения, так как были получены с применением коммерческой кислоты HNO_3 для технических целей и изучены недостаточно подробно. Настоящая работа направлена на получение кинетических данных с использованием очищенной кислоты HNO_3 , их детализацию и исследование надмолекулярной структуры двойных систем $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и тройных систем $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—Me}_2\text{CO}$. Известно², что информация о структуре растворов электролитов в H-связанных жидкостях может быть получена путем анализа тонких особенностей концентрационных и температурных зависимостей параметров ЯМР. Поэтому для изучения надмолекулярной структуры использовали методы ЯМР.

* Посвящается академику Российской академии наук И. П. Белецкой в связи с ее юбилеем.

Наряду с обычно применяемым для этой цели протонным резонансом использован резонанс на ядрах ^{17}O . На современных приборах низкая чувствительность (10^{-5} относительно ^1H) перестала быть серьезной проблемой, что позволяет работать с естественным содержанием (0.038%) активного в ЯМР изотопа ^{17}O . Широкий диапазон химических сдвигов δ (почти на два порядка больший, чем у ^1H) и значительные вариации ширины линии Δ (от 30 до 1000 Гц благодаря наличию спина $5/2$ и квадрупольного момента) обуславливают не только высокую чувствительность спектроскопии ЯМР ^{17}O к межмолекулярным взаимодействиям, но и большую ее информативность. В спектрах ЯМР ^{17}O системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ сигналы кислоты и воды наблюдаются отдельно, так что имеется четыре чувствительных параметра вместо одного в спектре ЯМР ^1H .

Экспериментальная часть

Азотную кислоту («х.ч.», ГОСТ 4461-77, концентрация 56–65%) очищали перегонкой. В разных сериях исследуемых растворов использовали концентрации от 62 до 66 мас.%. В серии для ЯМР ^{17}O более концентрированные растворы готовили из свежеперегнанной кислоты, полученной перегонкой дымящей HNO_3 в смеси с H_2SO_4 . В сериях с реакционными смесями применяли дистиллированную воду и ацетон («ос.ч.»), в серии для ЯМР ^{17}O — бидистиллят H_2O . В каждой серии опытов раствор с каждой концентрацией готовили независимо, определяя массу исходной кислоты, воды и ацетона взвешиванием на аналитических весах с точностью до 0.1 мг. Непосредственно после приготовления стеклянные ампулы или капилляры заполняли, запаивали и до погружения в калориметр или датчик спектрометра хранили в морозильной камере холодильника при -18°C .

Исследование кинетики проводили на автоматическом динамическом микрокалориметре (см. работу¹) в стеклянных запаянных ампулах либо тонкостенных капиллярах, не имеющих холодных частей, что позволяет сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Навеска исследуемого образца в ампулах ~ 1 г, в капиллярах ~ 400 мг. Концентрация ацетона составляла ~ 1 мас.% во всех опытах, кроме серий по изучению зависимостей от его концентрации. Экспериментально измеряемой величиной в кинетических опытах было время достижения максимальной скорости тепловыделения (τ). При использовании очищенной азотной кислоты величины τ существенно увеличились по сравнению с τ , измеренными при применении технической кислоты¹, поэтому для проведения процесса за экспериментально приемлемое время температуру эксперимента повысили до 90°C . При высоких концентрациях азотной кислоты в случаях, когда максимальные скорости тепловыделения превышали предельно измеряемые микрокалориметром ($6 \cdot 10^{-2}$ Вт), их находили экстраполяцией. Часть опытов по определению концентрационной зависимости τ^* выполнена при прогреве образцов в термостате и периодическом наблюдении за ходом процесса по спектрам ЯМР ^1H

* Для области концентраций $>10\%$ время τ значительно превышает длительность активной стадии реакции и фактически является периодом индукции, когда изменения в спектрах ЯМР ^1H и кривых тепловыделения практически отсутствуют.

либо (при высоких концентрациях кислоты) по появлению желтизны в результате выделения NO_2 .

Адсорбированная на стенках экспериментальной ампулы или капилляра азотная кислота при разогреве в месте запайки приводит к загрязнению исследуемой системы следами диоксида азота, катализирующего процесс. Это обуславливает проблемы с воспроизводимостью результатов, поэтому процедуре приготовления образцов уделяли особое внимание. В разных сериях образцы помещали в запаянные стеклянные ампулы или капилляры диаметром 8 и 3 мм соответственно с примерно одинаковым соотношением $m/V \approx 2$. Были испробованы разные способы: заполнение ячейки с гарантированным исключением попадания жидкости на стенки в месте отпаивания, замораживание раствора и его вакуумирование перед запаиванием, уменьшение продолжительности контакта паров раствора со стенками ампулы, трех—пятикратная протирка внутренней поверхности ячейки ватными тампонами. Полностью исключить загрязнение NO_2 не удастся, наилучшие по воспроизводимости результаты, с минимальным загрязнением, были получены при работе с 3-мм тонкостенными капиллярами, с трехкратным дублированием (по три капилляра в одной ячейке калориметра), с использованием самого большого τ как наиболее близкого к истинному (рис. 1). Контрольные серии опытов, выполненные без отпаивания в 5-мм ампулах с герметичным затвором¹², при нагреве образцов в жидкостном термостате и наблюдении за периодом индукции по появлению желтой окраски от NO_2 , подтвердили адекватность принятой методики.

Спектры ЯМР ^{17}O для двойной системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ регистрировали на спектрометре «Bruker-AM-300» с рабочей частотой 40.69 МГц с 10-мм датчиком в режиме термостатирования образца. Использовали защитную тефлоновую ампулу диаметром 10 мм с образцом в запаянном стеклянном вкладыше диаметром 8 мм. В качестве «внешнего растворителя» служил дейтерированный ацетон в кольцевом пространстве. Стабилизация резонансных условий происходила по дейтерию, химические сдвиги (ХС) измерены относительно сигнала ацетона- d_6 . Химические сдвиги и ширину линий определяли путем аппроксимации экспериментальной линии с шумами идеальной лоренцевой формой по достаточному количеству точек по программам Topspin. При анализе ширины линий использовали различные величины, которые исключают вклад приборного уширения, существенного для 10-мм датчика (1–10 Гц),

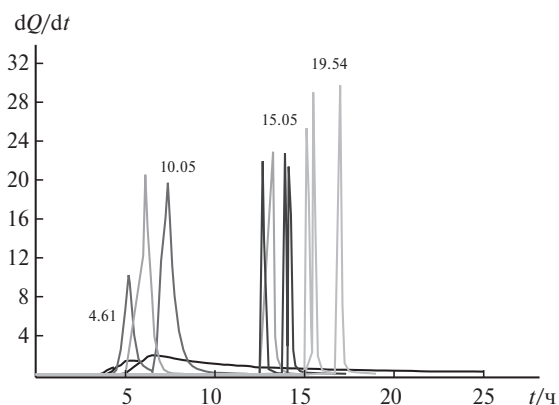


Рис. 1. Типичные зависимости скоростей тепловыделения dQ/dt (в условных единицах) от продолжительности реакции при 90°C в экспериментах с тремя капиллярами. Цифры у кривых — концентрации азотной кислоты (мас.%).

особенно при сравнении данных разных серий. Для составов от 0 до 100% при 35 и 47 °С выполнены прецизионные измерения концентрационных зависимостей параметров ЯМР ^{17}O , особо чувствительных к межмолекулярным взаимодействиям. Получены данные для четырех независимых параметров — ХС и времен спин-спиновой релаксации $T_2 = 1/(\pi\Delta)$ для усредненных сигналов от ионных и молекулярных форм отдельно для сигналов кислоты и воды. В области критических кинетических эффектов¹ измерения проведены с шагом по $z \approx 0.25$, где z — отношение числа молей $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$.

Спектры ЯМР ^1H тройной системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—Me}_2\text{CO}$ регистрировали на спектрометре «Bruker Avance-3-500», образцы в запаянных стеклянных капиллярах диаметром 2.7—3.0 мм погружали в стандартные 5-мм ампулы ЯМР, содержащие в кольцевом пространстве $\text{DMCO-d}_6 + \text{Me}_4\text{Si}$. Такой «внешний растворитель» позволил применять штатные процедуры настройки прибора и регистрации спектра, ХС измеряли относительно Me_4Si в растворителе, поправку на объемную магнитную восприимчивость не вводили. Так как при протекании реакции происходит газовыделение, применяли меры безопасности. Согласно оценкам давление в реакционных ячейках не превышало 2—3 атм., капилляры выдерживали давление 10 атм. Контрольные холостые опыты вне датчика ЯМР с увеличенным в 5 раз количеством реагента подтвердили безопасность методики.

Обсуждение полученных результатов

Двойная система $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Надмолекулярная структура по данным ЯМР. Сильные кислоты, в том числе HNO_3 , в относительно разбавленных водных растворах в основном находятся в диссоциированном состоянии за счет гидратации протона и аниона. В этом процессе существенную роль играют водородные связи, являющиеся направленными взаимодействиями с насыщаемыми вакансиями. В результате возможно появление лабильных надмолекулярных образований — термодинамически устойчивых диффузионно усредненных структур. Существование таких структур находит отражение в несплавном характере прецизионно измеренных концентрационных и температурных зависимостей различных физико-химических свойств — наличии особых точек: изломов, перегибов, экстремумов².

Методом ЯМР ^1H для водных растворов ряда сильных кислот был установлен (относительно аналога координаты Гутовского¹³) несплавный, состоящий из линейных участков с изломами, характер концентрационных зависимостей ХС.² Для системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ вблизи 0 °С обнаружена ступенька в разностной производной при соотношении компонентов $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 16$, так что водные растворы азотной кислоты вплоть до состава 1 : 16 представляют собой квазиидеальную смесь чистой воды и сольватных структур $\{[(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}(\text{NO}_3^-) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.^{2,14} При повышении температуры картина усложняется: в разбавленных растворах появляются структуры с большим количеством молекул воды, при увеличении концентрации кислоты линейные участки попарного динамического равновесия сольватных структур сужаются, т.е. наблюдается частая смена

структур. По данным ЯМР ^1H в трех изученных водно-кислотных системах² ($\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{HCl—H}_2\text{O}$) в разбавленных растворах при температурах <30 °С протон присутствует в виде сольватированного катиона Эйгена $(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{solv}}$, тогда как при температурах >40 °С — в виде сольватированного катиона Цунделя $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_{\text{solv}}$. При этом для азотной кислоты активное участие аниона NO_3^- в Н-связях с водой усложняет надмолекулярную структуру раствора по сравнению с хлорной кислотой, сферически симметричный анион которой слабо сольватирован, так что высший сольват протона имеет состав 1 : 13, по нашим представлениям, $\{[(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$. К сожалению, этих данных недостаточно для выводов о структурах в области концентраций HNO_3 , где наблюдались критические кинетические явления.

С целью получения дополнительной информации о надмолекулярной структуре реакционной среды в настоящей работе выполнены детальные прецизионные измерения параметров спектров ЯМР ^{17}O для всей области составов при температурах 35 и 47 °С, для которых в работе¹ наблюдались критические кинетические эффекты.

Результаты для четырех параметров ЯМР ^{17}O представлены на рисунке 2. Для $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ это — ХС, приведенные относительно чистой воды при 35 °С, и ширина линий отдельно наблюдаемых, усредненных быстрым химическим обменом от молекулярных и ионных форм, сигналов кислоты и воды, так как их ядра кислорода, в отличие от их протонов, не подвержены взаимному обмену:



Известно¹⁵, что химический сдвиг ядер ^{17}O содержит ряд вкладов:

$$\delta = \delta_p + \delta_d + \delta_{\text{H-b}}$$

Широкий диапазон ~1000 м.д. определяется преимущественно парамагнитным членом δ_p , диамагнитный вклад δ_d играет меньшую роль, водородные связи O—H...O увеличивают δ на величину $\delta_{\text{H-b}}$, составляющую 12 м.д. для O—H и 6 м.д. для H...O .

Общий характер зависимости ХС от концентрации в целом соответствует известным представлениям о структуре водных растворов азотной кислоты. С ростом концентрации усредненный ХС ядер кислорода ионной и молекулярной форм кислоты (см. рис. 2, а) убывает на величину ~4 м.д., отражая переход от аниона NO_3^- с $\delta \approx 414$ м.д. в разбавленных растворах до молекулы HNO_3 с $\delta \approx 410$ м.д. при концентрации кислоты ~100%,¹⁵ при небольшой разнице для 35 и 47 °С. Таким образом, изменение других вкладов преобладает над вкладом от Н-связей, проявляющимся в температурной зависимости: с повышением температуры ХС уменьшается на ~0.5 м.д. за счет частичного разрушения Н-связей, преимущественно слабых, главным образом в области низких концентраций.

Усредненный ХС от молекулярной и катионной форм воды (см. рис. 2, б) изменяется сильнее: растет

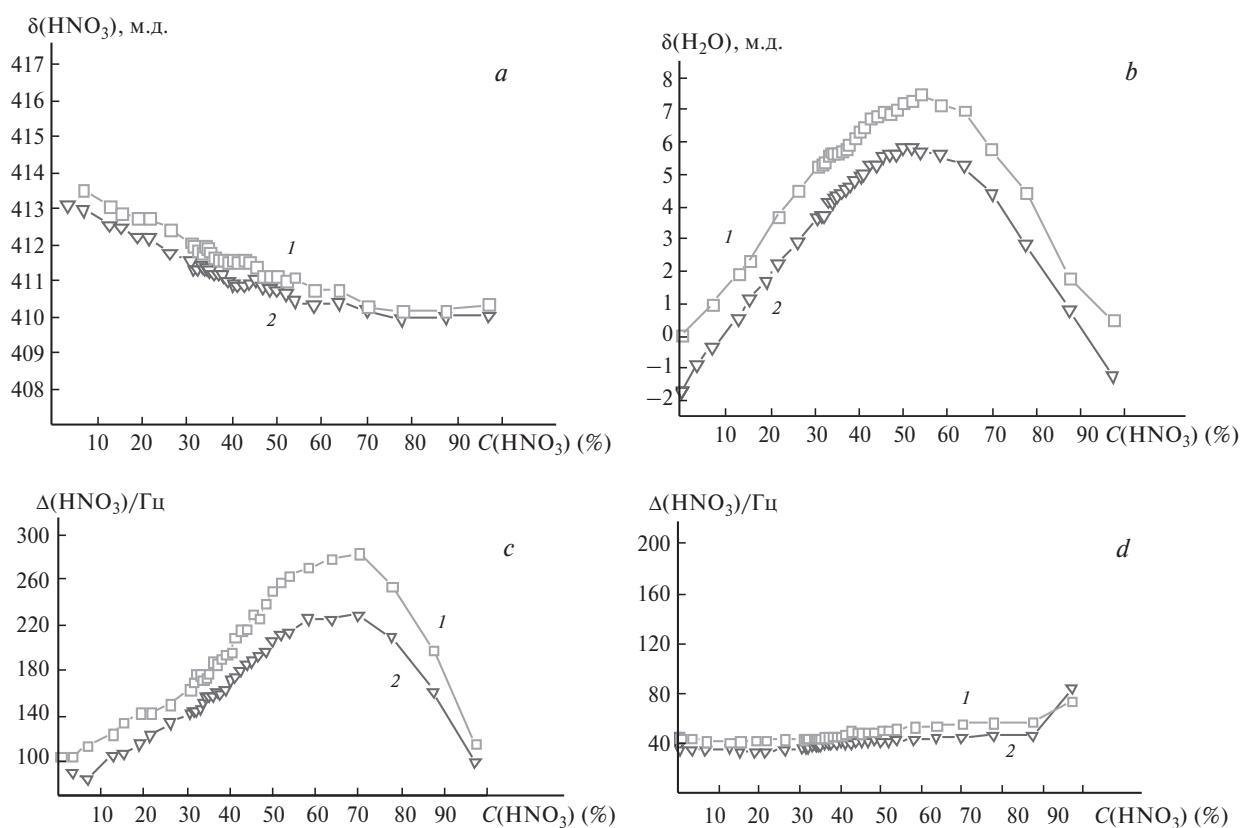


Рис. 2. Зависимость параметров ЯМР ^{17}O от концентрации и температуры: ХС кислоты (а) и воды (b), ширина линии сигнала кислоты (с) и воды (d) при 35 (1) и 47 °С (2); ХС приведены относительно 100%-ной H_2O при 35 °С.

от $\delta = 0$ м.д. для H_2O , проходит через максимум ($\delta \approx 7.5$ м.д. при 35 °С), затем убывает почти до ХС чистой воды при концентрации $\text{HNO}_3 \sim 100\%$, что отражает увеличение, а затем уменьшение доли H_3O^+ ($\delta \approx 40$ м.д. для H_3O^+)¹⁵ и вклада Н-связей. При повышении температуры от 35 до 47 °С ХС уменьшаются на ~ 1.5 м.д. для всех концентраций, т.е. степень разрушения Н-связей — довольно слабых, если учесть небольшое изменение температуры, — сохраняется.

Ширина линии также зависит от ряда параметров: времени корреляции межмолекулярных движений τ_{corr} , среднего времени жизни между актами обмена τ_{ex} , параметра асимметрии градиентов электрического поля η , константы квадрупольной связи ККС (ККС = e^2qQ/h имеет значение в пределах 200–250 кГц). При $\text{pH} < 5$, как в нашем случае, ширина, определяемая для квадрупольного ядра скоростью квадрупольной релаксации $1/T_q$, растет с ростом τ_{corr} , т.е. с замедлением движения¹⁵:

$$\pi\Delta = 1/T_q = (3/125)(1 + \eta^2/3)(e^2qQ/h)^2\tau_{\text{corr}}$$

При наличии обменных процессов ширина линии увеличивается также с их замедлением, что определяется временем скалярной релаксации.

Для кислоты (см. рис. 2, с) она меняется значительно: от $\Delta \sim 100$ Гц, что характерно для NO_3^- в разбавленных растворах¹⁵, проходит через максимум, достигая 280 Гц при 35 °С, и существенно убывает при росте концентрации, так что ширина вблизи 100%-

ной кислоты близка к ширине в разбавленных растворах. Если пренебречь влиянием изменения ККС, это означает увеличение τ_{corr} и замедление обменных процессов в области промежуточных концентраций, в которой в работе¹ наблюдались критические кинетические эффекты.

Ширина линии воды (см. рис. 2, d) практически не зависит от концентрации и является предельно малой для ^{17}O , что указывает на быстрый протонный обмен между молекулярной и катионной формами воды.

Ранее² было показано, что в растворах электролитов в Н-связанных растворителях концентрационные зависимости параметров ЯМР от координаты спрямления в ряде случаев имеют линейно-ломаный характер. Особые точки соответствуют преимущественным лабильным надмолекулярным структурам, линейные участки между ними — квазиидеальной смеси таких структур, их попарному динамическому равновесию. Для ЯМР ^{17}O растворов одноосновных кислот аналогом координаты Гутовского¹³ для кислоты и воды является z и $1/z$ соответственно², где $z = (1-x)/x$ — число молей воды на 1 моль кислоты.

Концентрационные зависимости ХС сигналов кислоты и воды приведены на рисунке 3 в координатах спрямления для промежуточной области составов системы, где в работе¹ наблюдались критические кинетические эффекты. Как видно из рисунка, зависимости ХС в области подробных измерений с шагом

$\Delta z \approx 0.25$ в пределах точности эксперимента имеют линейно-ломаный характер, при этом резкие изменения наклона происходят вблизи каждого из целочисленных соотношений мольных концентраций компонентов от $z = 8$ (30 мас.%) до $z = 2$ (63.5 мас.%). Зависимость ширины линии HNO_3 от состава также не является плавной, но из-за худшей по сравнению с ХС точности ее измерения характер особенностей смазан.

Полученные результаты подтверждают существование особых точек и преимущественных сольватных структур, а также свидетельствуют о сложной перестройке лабильных надмолекулярных образований во всей области составов системы.

Ранее² мы пришли к выводу, что состав таких сольватных структур отвечает правилу максимального заполнения вакансий для образования Н-связей. Это согласуется с принципами построения Н-связанных газовых кластеров, выведенных на основе квантово-химических расчетов *ab initio*.¹⁶ Строгие квантово-химические расчеты надмолекулярной структуры концентрированных растворов жидких электролитов до сих пор невозможны¹⁷. Представление о ней можно получить с помощью современных расчетов методами МД газофазных кластеров гидратированных кислот¹⁸. Для кластеров $\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ показано^{18,19}, что при $n < 4$ диссоциации HNO_3 не происходит. Структуры являются молекулярными комплексами с циклами так называемых гомодромных, т.е. последовательных, направленных в одну сторону, Н-связей между протоном молекулы кислоты и одним из ее атомов кислорода с включением в этот цикл всех молекул воды. При $n > 4$ структуры имеют ионный характер: H_3O^+ и NO_3^- разделены сольватирующими молекулами воды. По нашим данным в водных растворах HNO_3 для полной сольватации H_3O^+ и NO_3^- требуется 16 молекул воды при 0 °С и ~50 при 25 °С.^{2,14} Это согласуется с оценкой ~50 на основе экспериментальных данных по проводимости²⁰. В то же время согласно расчетам газовых кластеров¹⁰ для полной

сольватации H_3O^+ и NO_3^- необходимо в среднем 32 молекулы воды.

В жидкой фазе при недостатке молекул воды для построения сольватных оболочек вакансии для образования Н-связей могут заполняться за счет ассоциации кластеров. Схематически газовые кластеры¹⁰ для $n = 7$ и их возможная ассоциация в жидкости представлены на рисунке 4. По нашему мнению, ассоциаты кластеров могут образовывать Н-связанные наноразмерные клубки. Молекулярная форма HNO_3 со временем жизни ~1 пс,^{7,18,10} возникающая в процессе динамического равновесия внутри такого клубка, окажется включенной в молекулярный сольватный комплекс. В области высоких концентраций кислоты, где в газовой фазе по данным¹⁰ МД преобладают циклические молекулярные комплексы с гомодромными Н-связями, в жидкости возможны и цепные ассоциаты из разомкнутых циклов. Поскольку энергия Н-связей в молекулярных комплексах ниже, чем в ионных, их ассоциация, по-видимому, слабее. Такая картина надмолекулярной структуры HNO_3 в H_2O хорошо согласуется с увеличением вязкости этих растворов²¹ в области промежуточных составов.

Тройная система. Окисление ацетона в водных растворах азотной кислоты. В настоящей работе при использовании очищенной азотной кислоты было установлено, что значения τ по сравнению с данными работы¹ значительно увеличились. Кроме того, обнаружилось проблемы с воспроизводимостью, которые связаны с заносом NO_2 , образующегося при запаивании ампул и капилляров с реакционными смесями (см. Экспериментальную часть). Это затруднило изучение кинетики окисления ацетона в области низких температур, где в работе¹ наблюдались критические кинетические эффекты. Результаты при 56 °С приведены на рисунке 5, а. Видно, что значения τ выросли на 1.5–2 порядка и в области промежуточных концентраций слишком велики (>1.5 мес.) для подробных кинетических измерений. Для 90 °С (рис. 5, б) также наблюдался разброс τ , но огибающая по максимальным значениям дает характер концентрационной зависимости τ во всем диапазоне концентраций.

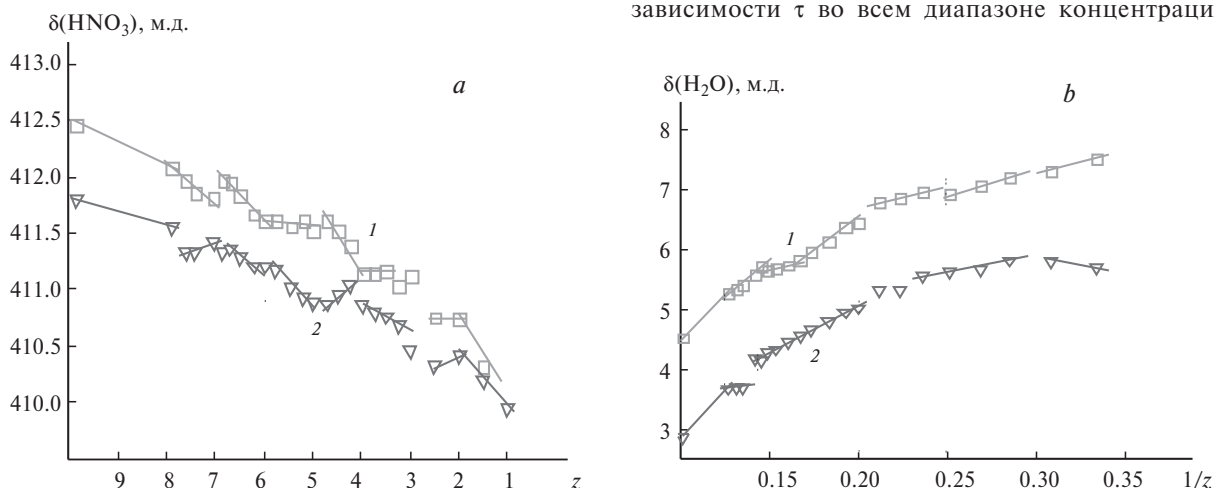


Рис. 3. Параметры ЯМР ^{17}O относительно аналога координаты Гутовского¹³ в области наблюдения критических кинетических эффектов¹: ХС кислоты (а) и воды (б) при 35 (1) и 47 °С (2). Значения ХС приведены относительно 100%-ной H_2O при 35 °С.

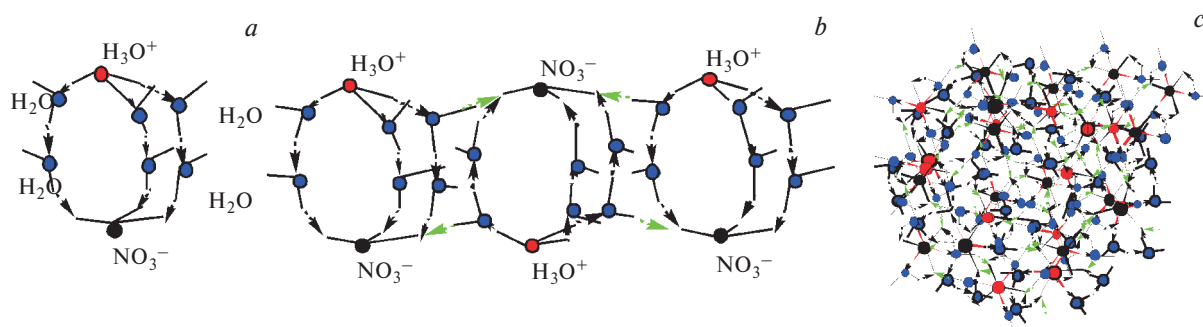


Рис. 4. Схематическое изображение газовых кластеров $\text{HNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{10}$ (a) и их возможной ассоциации в жидкости путем заполнения вакансий для образования Н-связей, показанных зеленым цветом; вид «сбоку» (b), клубок, «вид сверху», масштаб уменьшен (c).

Большой разброс экспериментальных значений τ вызван чрезвычайно высокой чувствительностью к малой примеси NO_2 , катализирующей процесс, и разным ее количеством в разных сериях и образцах (см. Экспериментальную часть). Резкое изменение периода индукции при 56°C вблизи концентрации 37% ($z = 6$) в работе¹ попадает в область максимума огибающей наблюдаемых значений для очищенной кислоты.

Характер зависимости τ от концентрации кислоты не является монотонным, как можно ожидать из общих соображений при отсутствии влияния надмолекулярной структуры. Окисление ацетона описывается эмпирическим уравнением, совпадающим с уравнением автокаталитической реакции с переменными порядками по исходному веществу и продукту реакции для разных концентраций кислоты¹. Поэтому зависимость τ от эффективных констант некаталитической (k_1) и каталитической (k_2) стадий реакции не может быть получена аналитически. Для автокаталитической реакции первого порядка по исходному веществу и продукту реакции зависимость τ от k_1 и k_2 имеет следующий вид²²:

$$\tau = \ln(k_2/k_1)/k_2.$$

При сохранении общего типа зависимости τ от k_1 и k_2 при окислении ацетона зависимость τ от концентрации кислоты будет определяться тем, как изменяются величины k_1 и k_2 с разведением HNO_3 . В настоящей работе (см. рис. 1) и ранее¹ установлено, что максимальная скорость реакции, а следовательно, и определяющая ее k_2 уменьшаются при разбавлении HNO_3 водой во всей исследованной области концентраций, что должно приводить к монотонному росту τ с уменьшением концентрации кислоты. Наблюдаемый немонотонный, экстремальный характер экспериментальной зависимости τ от концентрации HNO_3 может быть вызван более сильным влиянием на τ эффективной константы k_1 и ее нетривиальным изменением с разбавлением раствора. Величина k_1 равна произведению элементарной константы скорости на концентрацию молекулярной азотной кислоты $C(\text{HNO}_3)$, и изменение k_1 при разведении растворов

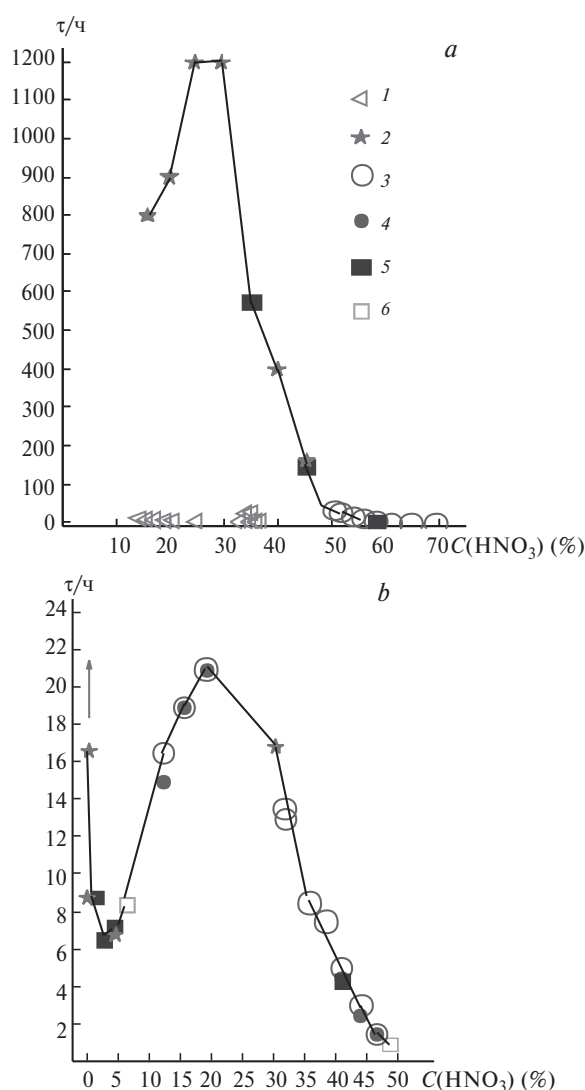


Рис. 5. Полученные в настоящей работе и в работе¹ (1) концентрационные зависимости τ (огибающие по максимальным значениям) при 56°C (a) и 90°C (b): калориметрия в капиллярах (2); опыты без отпаивания (3), в термостате, в ампулах с герметичным затвором (4) с индикацией по появлению желтой окраски с контролем на ЯМР, опыты в калориметре в ампулах без (5) и с замораживанием жидким азотом перед запаиванием (6) (см. Экспериментальную часть).

связано с влиянием изменяющейся структуры реакционной среды на величину $C(\text{HNO}_3)$.

Резкий рост τ с разбавлением в области концентраций от 50% ($z = 3.5$) до 30% ($z = 8$) (см. рис. 5, *b*, правая ветвь) вызван, по-видимому, не только падением концентрации недиссоциированной, молекулярной формы кислоты, но и замедлением процесса из-за влияния меняющейся реакционной среды. Это — область составов со значительным дефицитом молекул воды для сольватации в преимущественно ионных комплексах $\text{HNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что должно приводить к их ассоциации (см. рис. 4). По нашему мнению такие ассоциаты ионных комплексов могут образовывать запутанные Н-связанные наноразмерные клубки. Тогда молекулярная форма HNO_3 со временем жизни ~ 1 пс,^{16,10,18} возникающая в процессе динамического равновесия внутри клубка-ловушки, может оказаться недоступной для встречи с реагентом — ацетоном — вне клубка. Это приведет к торможению реакции и росту τ в этой области составов системы.

При дальнейшем разбавлении HNO_3 в H_2O в интервале концентраций от 20% ($z \approx 13$) до 6% ($z \approx 50$) наблюдается аномальный эффект: уменьшение τ (см. рис. 5, *b*, левая ветвь), несмотря на падение концентрации молекулярной формы кислоты. Такой аномальный ход зависимости может быть объяснен уменьшением степени ассоциации ионных комплексов, частичным разрушением и разрыхлением ассоциатов при обогащении их водой, что приводит к высвобождению молекул HNO_3 и увеличению доступности реагентов друг к другу.

Участок кривой (см. рис. 5, *b*) при концентрации $< 5\%$ ($z > 60$), когда воды больше, чем необходимо для полной сольватации ионов, характеризует резкий рост τ с разбавлением, вызванный практически полной диссоциацией кислоты на отдельные сольваты протона и аниона и ничтожной убывающей равновесной концентрацией молекулярной HNO_3 .

С целью визуализации процессов, происходящих в тройной системе при окислении ацетона, изучены спектры ЯМР ^1H (рис. 6). На начальном этапе реакции в спектре наблюдается интенсивный сигнал протонов воды и кислоты, усредненный быстрым протонным обменом, и слабый узкий синглет от исходного реагента — ацетона. В конце реакции, в полном соответствии с работой¹, вместо него появляется узкий синглет от группы CH_3 продукта окисления — уксусной кислоты*. С увеличением концентрации азотной кислоты ХС протонов среды сильно растет, отражая усиление Н-связанности системы, и незначительно меняется в процессе реакции. Относительно небольшой параллельный рост ХС группы CH_3 ацетона и уксусной кислоты свидетельствует об отсутствии протонирования ацетона и, по-видимому, в основном вызван внешним эталонированием и отсут-

* Для отнесения сигналов реагента и продукта использовали КССВ и форму линии сателлитов ^{13}C : $J_{\text{H}-^{13}\text{C}} = 128$ Гц и кватреть ($J_{\text{H}-^1\text{H}} \approx 1$ Гц) у ацетона и $J_{\text{H}-^{13}\text{C}} = 130$ Гц и синглет у уксусной кислоты.

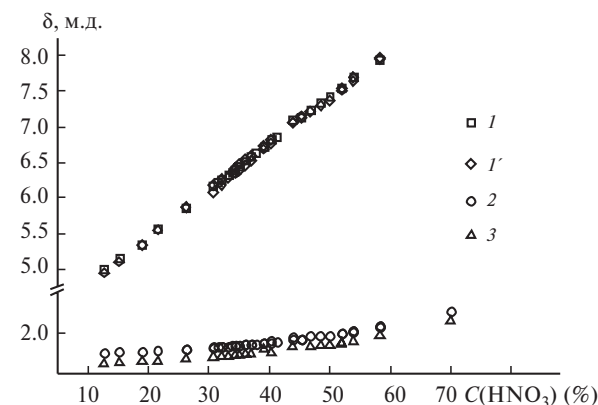


Рис. 6. Концентрационная зависимость протонных ХС системы в начальной стадии реакции и в конце процесса: усредненный сигнал азотной кислоты и воды в начале (1) и в конце реакции (1'), ХС реагента ацетона в начале реакции (2) и ХС группы CH_3 продукта реакции — уксусной кислоты — в конце процесса (3).

ствием поправки на объемную магнитную восприимчивость.

Для оценки возможного влияния на надмолекулярную структуру двойной системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ введения в нее ацетона изучены спектры ЯМР ^1H в зависимости от концентрации ацетона. В области концентраций ацетона $< 1\%$ (рис. 7) обнаружено резкое изменение ХС. Рост ХС усредненного протонным обменом сигнала кислоты и воды с ростом концентрации ацетона свидетельствует о существенном влиянии ацетона на надмолекулярную структуру реакционной среды в сторону усиления структурирования за счет Н-связей. Согласно нашим представлениям это можно объяснить ростом степени ассоциации кластеров, т.е. доли ассоциатов больших размеров. Увеличение размеров лабильных надмолекулярных Н-связанных ионных и/или молекулярных сольватных комплексов уменьшает долю доступных реакционноспособных молекул HNO_3 , находящихся на поверхности ассоциатов, что должно замедлять реакцию и приводить к увеличению τ .

Рост ХС ацетона с увеличением его концентрации, небольшой для обеих кислот, можно объяснить кластеризацией ацетона, исчезающей при концентрациях $< 0.1\%$. Следует отметить, что кластеризация ацетона в водных растворах активно исследуется в последнее время экспериментальными, теоретическими и расчетными методами²³. Становится ясным, что кластеризация по типу флуктуаций плотности небольших молекул является общим свойством для Н-связанных систем^{24,25}. Естественно предположить, что это будет характерно и для жидких растворов электролитов — систем с сильными Н-связями. Поэтому кластеризация ацетона в водных растворах азотной кислоты не вызывает удивления и, безусловно, должна отражаться на кинетике с его участием, уменьшая количество реагирующих частиц и вызывая рост τ .

Проверка показала, что это действительно имеет место (рис. 8): с ростом концентрации ацетона от 0.1 до 2%

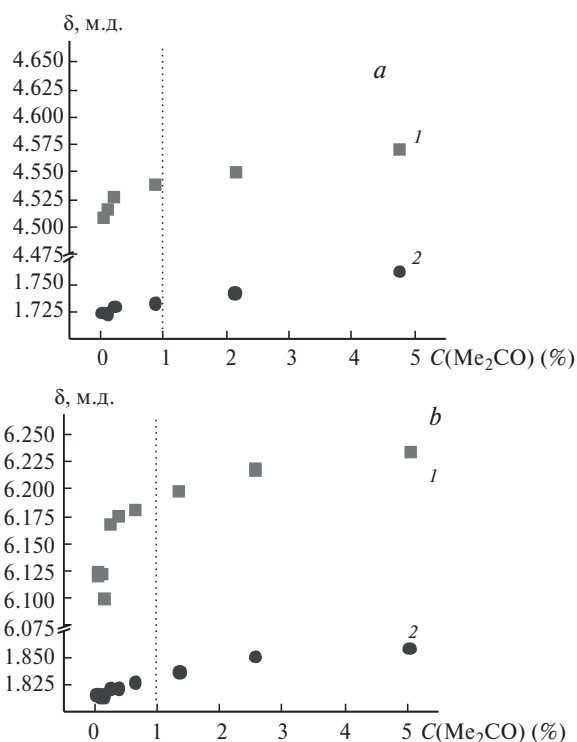


Рис. 7. Зависимость ХС протонов среды $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ и ацетона от концентрации ацетона в 4.5- (а) и 30%-ной (б) азотной кислоте относительно внешнего эталона Me_4Si в DMSO-d_6 в кольцевом пространстве резонирующей ячейки. Пунктиром указана концентрация ацетона в кинетических экспериментах.

значение τ увеличивается в 5 раз в 30%-ной HNO_3 и в 2.5 раза в 4.5%-ной. При дальнейшем увеличении концентрации ацетона значение τ не меняется.

Таким образом, из полученных в настоящей работе данных следует, что аномальные явления в кинетике окисления ацетона водными растворами азотной

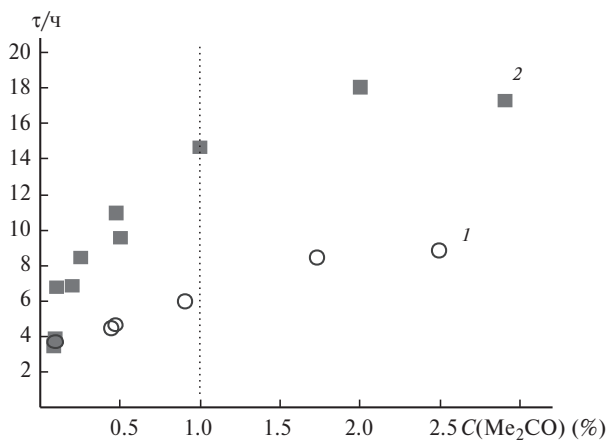


Рис. 8. Влияние концентрации ацетона на величину τ в водных растворах азотной кислоты: 1 — 4.5%-ная HNO_3 ($z = 74$); 2 — 30%-ная HNO_3 ($z = 8$). Пунктиром указана концентрация ацетона во всех остальных кинетических экспериментах.

кислоты связаны с изменяющейся надмолекулярной организацией реакционной среды, включающей ионные и/или молекулярные комплексы азотной кислоты с водой, их ассоциацию, агрегацию ацетона и их взаимное влияние. Мы полагаем, что работа с ацетоном в концентрациях $<0.1\%$ позволит, избежавшись от влияния агрегации ацетона, разделить эффекты, это упростит картину и будет способствовать количественному описанию аномальных кинетических эффектов и их связи с супрамолекулярной структурой реакционной среды.

Авторы выражают благодарность Ю. А. Стреленко за проведение прецизионных измерений параметров ЯМР серии водных растворов азотной кислоты на ядрах ^{17}O , а также П. В. Галкину за предоставление свежеперегнанной азотной кислоты, исходной для приготовления исследуемых растворов.

Список литературы

1. Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков, Т. В. Сорокина, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2008, 2028 [Yu. I. Rubtsov, A. I. Kazakov, T. V. Sorokina, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2008, **57**, 2065].
2. Г. В. Лагодзинская, Н. Г. Юнда, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2006, 577 [G. V. Lagodzinskaya, N. G. Yunda, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2006, **55**, 597].
3. M. Sedlak, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 4329; 4339; 13976.
4. G. Malenkov, Y. Naberukhin, V. Voloshin, *Struct. Chem.*, 2011, **22**, 459; Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин, В. П. Волошин, *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева)*, 2009, **53**, № 6, 25 [Mendeleev Chem. J. (Engl. Transl.), 2009, **53**, No. 6].
5. T. A. Yinnon, C. A. Yinnon, *Modern Phys. Lett. B.*, 2012, **26**, 1150006.
6. И. С. Рыжкина, Л. И. Муртазина, Ю. В. Киселева, А. И. Коновалов, *Докл. АН*, 2009, **428**, 487 [Dokl. Chem. (Engl. Transl.), 2009].
7. S. Samal, R. F. Gackeler, *Chem. Commun.*, 2001, 2224.
8. Р. П. Тигер, Дис. д-ра хим. наук, ИХФ АН СССР, Москва, 1979; Д. Н. Тарасов, Дис. канд. физ.-мат. наук, ИХФ РАН, Москва, 1999.
9. G. Cainelli, P. Galletti, D. Giacomini, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 990.
10. L. O. Kononov, N. N. Malysheva, A. V. Orlova, A. I. Zinin, T. V. Laptinskaya, E. G. Kononova, N. G. Kolotyrykina, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 1926; L. O. Kononov, N. N. Malysheva, A. V. Orlova, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 611; F. Yang, Y. Zhu, B. Yu, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7097.
11. Y. Uchinashi, M. Nagasaki, J. Zhou, K. Tanaka, K. Fukase, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 7243.
12. Г. В. Лагодзинская, Г. Б. Манелис, З. К. Никитина, В. И. Шестов, В. Я. Росоловский, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1985, 781 [G. V. Lagodzinskaya, G. B. Manelis, Z. K. Nikitina, V. I. Shestov, V. Ya. Rosolovskii, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1985, **21**, 781].
13. H. S. Gutowsky, A. Saika, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1688.
14. Г. В. Лагодзинская, М. В. Логинова, Г. Б. Манелис, *Abstr. IX Intern. Conf. «The Problems of Solvation and Complex Formation in Solution»*, Ples, Russia, 2004, p. 207.
15. J.-P. Kintzinger, in *Nuclear Magnetic Resonance, Basic Principles and Progress*, Eds P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld,

- Springer, Berlin, 1981, **17**, 1; T. St. Amour, D. Fiat, *Bull. Magn. Res.*, 1980, **1**, 118.
16. F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1997, **398**—**399**, 181.
17. G. R. Chuev, M. V. Bazilevskii, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 2003, **72**, 735 [Г. Р. Чуев, М. В. Базилевский, *Успехи химии*, 2003, **72**, 827].
18. K. R. Leopold, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2011, **62**, 327.
19. J. R. Scott, J. B. Wright, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 10578.
20. H. Kobara, A. Wakisaka, K. Takeuchi, T. Ibusuki, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 4779.
21. В. А. Гранжан, С. К. Лактионова, *Плотность, вязкость и поверхностное натяжение водных растворов азотной кислоты*, Москва, 1975, 22 с.; деп. в ВИНТИ 12.05.75, № 1677—75.
22. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, *Курс химической кинетики*, Высшая школа, Москва, 1969, 431 с.
23. A. Perera, F. Sokolij, L. Almösy, P. Westh, Y. Koga, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 24503.
24. S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney A. K. Soper, *Nature*, 2002, **416**, 829.
25. C. Mello, T. Mello, E. Sevéri, L. Coelho, D. Ribeiro, A. Marangoni, R. J. Poppi, I. Noda, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 084501.

Поступила в редакцию 21 декабря 2012;
после доработки — 11 марта 2013

Медленное крупномасштабное супрамолекулярное структурирование как причина кинетических аномалий при жидкофазном окислении азотной кислотой

Г. В. Лагодзинская,^{a*} Т. В. Лаптинская,^b А. И. Казаков,^a Л. С. Курочкина,^a Г. Б. Манелис^a

^aИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1. Факс: (496) 522 1378. E-mail: gvl@icp.ac.ru

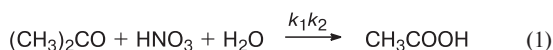
^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

Методами изотермической калориметрии, статического и динамического светорассеяния и спектроскопии ЯМР получены свидетельства медленного образования в водных растворах азотной кислоты крупномасштабных ассоциатов сольватов, что позволяет связать аномальные кинетические явления при окислении ацетона с супрамолекулярным механизмом реакции.

Ключевые слова: кинетика, механизм, окисление, ацетон, азотная кислота, надмолекулярная структура жидкой реакционной среды, изотермическая калориметрия, динамическое рассеяние света, спектроскопия ЯМР.

Ранее^{1,2} при изучении реакции окисления ацетона водными растворами HNO_3 обнаружен ряд кинетических аномалий, которые не могут быть объяснены в рамках классических представлений. На основании результатов исследования методом ЯМР структуры растворов^{2,3} высказана гипотеза о супрамолекулярном механизме реакции.

Окисление ацетона (1) — самоускоряющийся процесс, протекающий в две стадии.



На первой — медленной — стадии молекулы ацетона реагируют с молекулярной формой азотной кислоты с выделением катализирующего процесс диоксида азота NO_2 . При его достаточном накоплении, после периода индукции, определяемого константой k_1 , наступает активная быстрая стадия с константой k_2 . С уменьшением концентрации кислоты содержание молекулярной формы HNO_3 падает, и следовательно, время достижения максимальной скорости τ должно монотонно расти. Кинетические аномалии проявляются не только в экстремальной, вопреки ожидаемой монотонной, зависимости τ от концентрации HNO_3 , но и, вопреки закону действующих масс, в ускорении реакции при уменьшении концентрации ацетона.

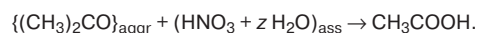
Установлено², что максимальные значения τ (наибольшее замедление реакции) наблюдаются в области концентраций с количеством молей воды на моль кислоты z от 4 до 15 (~18—46%)*. Это — область составов со значительным дефицитом молекул воды для

сольватации в преимущественно ионных^{4,5} комплексах ($\text{HNO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$). Наличие в них вакансий для Н-связей должно приводить к их ассоциации, при этом возможно образование Н-связанных наноразмерных клубков. В результате молекулярная форма HNO_3 со временем жизни^{4,5} ~1 пс, возникающая в процессе динамического равновесия внутри такого клубка-ловушки, оказывается недоступной для встречи с реагентом — ацетоном — вне клубка. Это обусловит торможение реакции и рост τ , более сильный, чем из-за падения концентрации недиссоциированной кислоты.

При дальнейшем разбавлении HNO_3 в H_2O , при z 15—100 (~3.5—18%), несмотря на падение концентрации молекулярной формы кислоты, реакция ускоряется (τ уменьшается) в связи с частичным разрушением и разрыхлением ассоциатов при обогащении их водой. Это ведет к высвобождению молекул HNO_3 и увеличению доступности реагентов для контакта друг с другом.

При $z > 100$ (<3.5%), т.е. большем количестве воды, чем необходимо для полной сольватации ионов, наблюдается резкий рост τ с разбавлением, вызванный практически полной диссоциацией кислоты на отдельные сольваты протона и аниона и ничтожной убывающей равновесной концентрацией молекулярной HNO_3 .

Таким образом, мы полагаем, что исследуемая реакция является супрамолекулярной:



Для наглядности результаты работы² схематически показаны на рисунке 1.

* Здесь и далее использованы мас.%.

Гипотеза о супрамолекулярном механизме процесса как причине аномалий основана на представлении о существовании в растворах электролитов в Н-связанных растворителях термодинамически устойчивых диффузионно усредненных сольватных структур³. Из полученных нами ранее³ данных спектроскопии ЯМР следует, что в растворах азотной кислоты в воде, как и в других водных и неводных растворах электролитов в жидкостях с Н-связями, такие структуры построены по принципу⁶ максимального заполнения вакансий для образования Н-связей. Этим структурам соответствуют особые точки концентрационных зависимостей параметров ЯМР с небольшими, но резкими изменениями производных, а иногда и самих параметров, тогда как между особыми точками зависимости близки к линейным. По нашим представлениям в особых точках раствор состоит из сольватов одного сорта, т.е. имеет один структурный мотив в пределах двух-трех координационных сфер, к которым чувствительны параметры ЯМР. При промежуточных составах между соседними особыми точками на линейных участках концентрационных зависимостей в растворе присутствуют в динамическом равновесии два структурных мотива³. В разбавленных растворах на первом линейном участке роль одного из структурных мотивов играет структура растворителя, второй мотив характеризует структуру высшего сольвата, соответствующего верхней границе этого участка — первой особой точке.

Ранее⁷ на основании данных об особых точках температурных зависимостей химических сдвигов ЯМР ¹³C предложена гипотеза о супрамолекулярном механизме процесса для объяснения кинетических аномалий в химических реакциях ряда органических соединений.

По данным² спектроскопии ЯМР ¹⁷O в области максимальных значений τ термодинамически устойчивые диффузионно усредненные сольватные структуры соответствуют каждому целочисленному z , при промежуточных составах раствор представляет собой квазиидеальную смесь двух соседних структурных мотивов в динамическом равновесии. Поскольку прямые наблюдения и компьютерное моделирование таких образований в жидкости пока невозможны, представления об их возможном строении получены с учетом данных молекулярно-динамических расчетов^{4,5} газовых гидратов HNO_3 для этих составов.

Информация о структуре раствора, получаемая с помощью современных методов ЯМР и светорассеяния, является взаимодополняющей. Тонкие особенности концентрационных и температурных зависимостей параметров ЯМР в растворах электролитов позволяют обнаружить особые точки и извлечь данные о диффузионно усредненных сольватных структурах — структурных мотивах³. Однако параметры ЯМР чувствительны лишь к ближайшим координационным сферам вокруг частицы с резонирующим ядром и не несут информации о дальнейшем структурировании. Методы статического и динамического рассеяния света (СРС и ДРС) при разнице коэффициен-

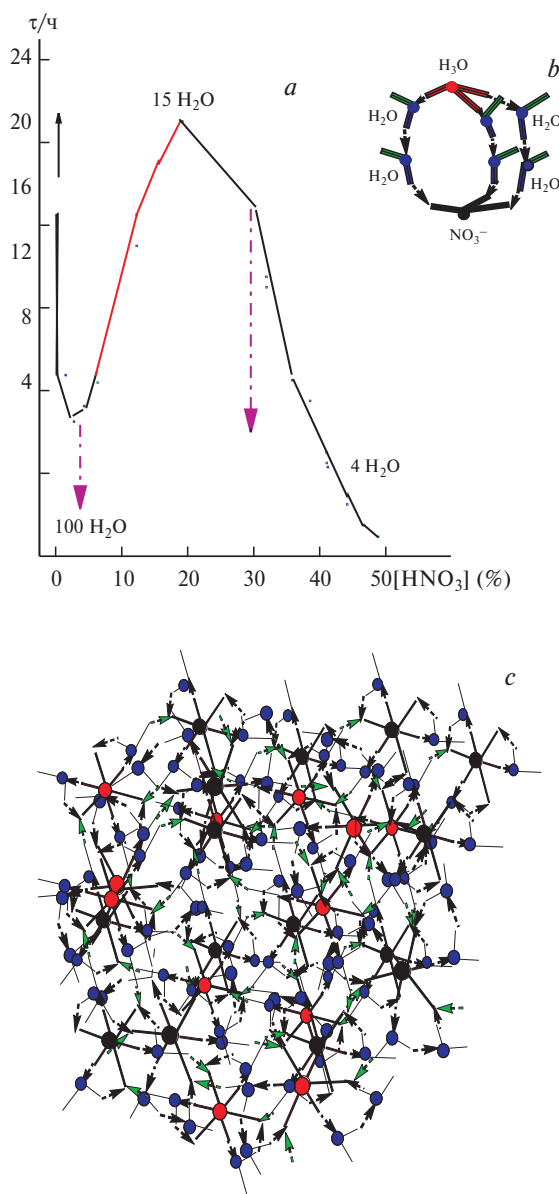


Рис. 1. (а) Зависимость времени достижения максимальной начальной скорости τ от концентрации азотной кислоты при 90 °С в присутствии 1% ацетона; сплошная линия — концентрация ацетона 1%, штрих-пунктирные линии² — уменьшение τ , т.е. рост начальной скорости реакции, при уменьшении концентрации реагента (ацетона) от 1 до 0.1% для концентраций HNO_3 4.5 и 30%. (б) Сольват протона⁵ для $z = 7$ и (с) ассоциат сольватов — супрамолекулярное образование, играющее роль ловушки для молекулярной HNO_3 и затрудняющее доступ реагентов друг к другу. Зеленый цвет — межсольватные Н-связи.

тов преломления рассеивающих объектов и окружающей среды чувствительны к дальнему порядку, в результате появляется возможность обнаружения крупных агрегатов в растворе^{8–14}.

Цель настоящей работы — проверка гипотезы о супрамолекулярном структурировании реакционной смеси как причине кинетических аномалий при окислении ацетона в водных растворах азотной кис-

лоты. Для выделения эффекта от структуры раствора кислоты изучена реакция при концентрациях ацетона ~0.1%, когда по данным работы² его влияние на структуру раствора и кинетику минимально. Для проверки предполагаемого дальнего структурирования реакционной среды нами использованы современные методы светорассеяния, высокочувствительные к неоднородностям, возникающим в растворе при агрегации^{8–14}.

Экспериментальная часть

Азотную кислоту («х.ч.», ГОСТ 4461-77, концентрация 56–65%) очищали перегонкой. В разных сериях исследуемые растворы готовили из растворов кислоты концентрацией 57–70%, использовали дистиллированную воду и ацетон марки «ос.ч.». В каждой серии опытов раствор с фиксированной концентрацией готовили независимо, определяя массу исходной кислоты, воды и ацетона взвешиванием на аналитических весах с точностью до 0.1 мг. Кинетику исследовали на автоматическом дифференциальном микрокалориметре¹ в запаянных тонкостенных стеклянных капиллярах диаметром 2.7–3.0 мм. Непосредственно после приготовления изучаемых растворов капилляры заполняли, запаивали и до измерения хранили в морозильной камере холодильника при –18 °С. Процедуре приготовления образцов уделяли особое внимание, так как адсорбированная на стенках капилляра HNO_3 при разогреве в месте запайки приводит к загрязнению исследуемой системы следами диоксида азота, катализирующего процесс. Методика приготовления образцов подробно описана ранее².

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре «Bruker Avance-III 500». Работали с образцами в запаянных стеклянных капиллярах диаметром 2.7–3.0 мм, погружаемых в стандартные 5-мм ампулы ЯМР с $\text{DMCO-d}_6 + \text{Me}_4\text{Si}$ в кольцевом пространстве. Это позволяло при необходимости контролировать ход реакции по спектрам ЯМР ^1H .

Эксперименты по светорассеянию проведены на гониометре-корреляторе AVL-CGS-6010 (Ланген, Германия). Прибор оснащен He–Ne-лазером с длиной волны 632.8 нм, мощностью 23 мВт. Коррелятор имеет 250 каналов, соответствующие им времена задержки расположены по логарифмической шкале; время выборки — 125 нс, минимальное время задержки — 250 нс, максимальное — 4 с, схема псевдокросскорреляции позволяет уменьшить электронные шумы. Интенсивность сигнала рассеяния измеряется счетчиками фотонов как среднее число фотоимпульсов за 1 с, 1 Гц = 1 фотон·с⁻¹. Угол рассеяния составлял 90°. Рассеивающий объем, образованный пересечением трека лазерного пучка и линиями апертуры приемника, имеет ~150 мкм в поперечнике и находится в центре цилиндрической кюветы диаметром 10 мм с исследуемым раствором. Образцы термостатировали с помощью термостата «Lauda», выдерживали температуру 21.5±0.1 °С. Для корреляционной функции (КФ) $G_2(t)$ использовали нормировку: $G_2(t) = [g_2(t) - g_2(\infty)]/g_2(\infty)$, где $g_2(t)$ — КФ интенсивностей I рассеянного света,

$$g_2(t) = \langle I(t_n)I(t_n + t) \rangle / \langle I(t_n) \rangle \langle I(t_n + t) \rangle,$$

где t_n — момент фотоотсчета, произвольный момент времени, t — время задержки между перемножаемыми сигналами, $g_2(\infty)$ соответствует средней интенсивности (сумме интенсивностей сигналов растворителя и содержащихся в нем частиц). Скобки $\langle \rangle$ означают усреднение.

В случае наличия частиц или агрегатов нескольких размеров КФ представляет собой сумму экспонент с соответствующими временами релаксации t_{0i} .^{15,16} Для решения обратной задачи определения на основе КФ времен t_{0i} использовали пакет программ CONTIN, основанный на методе регуляризации по Тихонову¹⁷. С учетом t_{0i} находили коэффициенты трансляционной диффузии $D_i = (1/t_{0i})q^{-2}$, где $q = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ — волновой вектор рассеяния для данного угла θ , n — коэффициент преломления раствора, λ_0 — длина волны облучающего света лазера. Затем по формуле Стокса–Эйнштейна на основе коэффициентов диффузии D_i вычисляли так называемый гидродинамический радиус R_{hi} — радиус твердой сферы, диффундирующей с такой же скоростью, что и исследуемый рассеивающий объект:

$$D_i = kT/(6\pi\eta_0 R_{hi}),$$

где k — коэффициент Больцмана, η_0 — вязкость растворителя. Метод, в зависимости от контраста — разницы показателей преломления растворителя и рассеивающих объектов, позволяет работать с рассеивающими объектами от 0.5 нм (см. лит.¹⁸) до 5 мкм.

В начале каждой серии опытов с растворами HNO_3 – H_2O готовили «исходные» растворы (по 15–20 г) из навесок воды и 57–70%-ной азотной кислоты путем добавления по каплям кислоты в воду. Изучали «исходные» растворы и растворы, приготовленные из «исходных» путем введения по массе в отобранные пробы (2–3 мл) добавок концентрированной кислоты или воды. Исследуемые растворы во всех случаях однократно фильтровали через фильтры PVDF с номинальным диаметром пор 450 нм непосредственно в 10-мм кювету. СРС и ДРС наблюдали в первые сутки первый раз через ~20–30 мин после приготовления, затем периодически через 1–2 ч, в ряде случаев и в последующие дни. Эксперименты проводили с термостатированием образца при 21.5±0.1 °С. Работали в основном в окрестности особых точек $z = 8$ (30.42%) и $z = 7$ (33.32%), в области максимального замедления реакции, отдельные опыты выполняли с составами от 0 до 35%. Затем проводили ряд экспериментов с введением ацетона в количестве ~1 и 0.1% в исследованные ~30%- и 2.5%-ные водные растворы кислоты.

Обсуждение полученных результатов

Ранее² было обнаружено ускорение реакции при уменьшении концентрации ацетона и высказано предположение о его кластеризации. С целью прояснения природы наблюдаемых кинетических аномалий в настоящей работе изучена зависимость τ от концентрации азотной кислоты при 56 и 75 °С и содержания ацетона в реакционной смеси ~0.1%, когда его влияние по данным работы² минимально. На рисунках 2, а, б представлены результаты.

Подробное изучение реакции при 56 и 75 °С и концентрациях ацетона ~0.1% (см. рис. 2, а, б) показало, что сохраняется тот же аномальный характер зависимости τ от концентрации HNO_3 , что и при концентрации ацетона 1% в работе². Таким образом, можно заключить, что влияние агрегации ацетона сказывается на зависимости скорости начальной стадии от концентрации азотной кислоты лишь количественно, тогда как характер аномалии определяется супра-

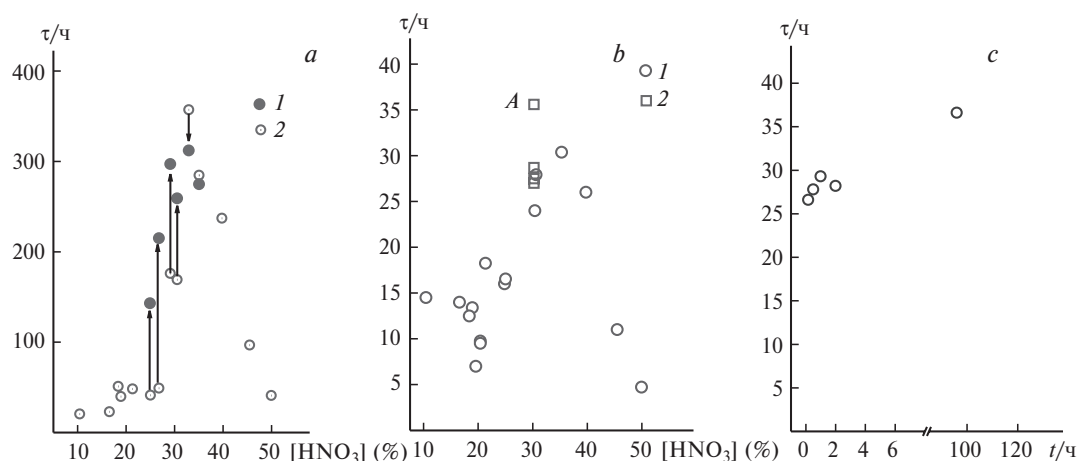


Рис. 2. Зависимость времени достижения максимальной скорости τ от условий проведения реакции: (а) 56 °С, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Me}_2\text{CO}$ (0.1%); 1 — образцы-дубли с длительной (5–23 суток) выдержкой при –18 °С; 2 — образцы без контроля времени приготовления и хранения образца (но ≤ 3 ч при 20 °С и < 3 суток при –18 °С); (б) 75 °С, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Me}_2\text{CO}$ (0.1%); 1 — образцы без контроля времени приготовления и хранения образца (но ≤ 3 ч при 20 °С и < 3 суток при –18 °С); 2 — 30%-ная HNO_3 , приготовление образца: раствор HNO_3 (10 мин), затем + 1 ч 30 мин при 20 °С, выдержка при –18 °С; рост τ с увеличением времени выдержки при –18 °С, А — 5 суток при –18 °С; (с) зависимость τ от времени выдержки при 20 °С (t) раствора кислоты до введения в него ацетона, 75 °С, 30%-ная $\text{HNO}_3 + \text{Me}_2\text{CO}$ (0.1%); образец опускали в калориметр немедленно после приготовления; время приготовления² 1 ч 30 мин при 20 °С.

молекулярной структурой водных растворов азотной кислоты.

В ряде случаев при 56 °С было обнаружено, что образцы-дубли с длительной (5–23 суток) выдержкой при –18 °С реагируют медленнее хранившихся не более 3 суток (см. рис. 2, а). Проверка при 75 °С выявила аналогичный эффект (см. рис. 2, б), что согласуется с гипотезой о доминирующей роли в природе аномалий надмолекулярного структурирования. По-видимому, с этим связан и разброс τ в области ~20% (см. рис. 2, б) при повторных опытах, проведенных без строгого контроля времени приготовления и хранения образца. Чтобы объяснить эти неожиданные явления, мы предположили, что дальнейшее надмолекулярное структурирование реакционной смеси может происходить медленно. Это противоречило общепринятой классической точке зрения и потому на начальном этапе нашей работы не учитывалось*. В дальнейшем процедуры приготовления и хранения исследуемых образцов в сериях экспериментов стандартизировали строже.

Результаты ряда калориметрических измерений зависимости τ от времени выдержки при 20 °С водных растворов азотной кислоты с момента их приготовления из 57–70%-ных кислот до введения в них ацетона приведены на рисунке 2, с. Наблюдаемое удлинение периода индукции при выдержке раствора кислоты также свидетельствует о медленном структурировании реакционной среды и увеличении его тормозящего влияния на кинетику процесса.

* Поэтому проблемы с воспроизводимостью² отчасти могли быть связаны, кроме загрязнения следами NO_2 , с недостаточно строгой стандартизацией процедуры приготовления и хранения исследуемых образцов.

В последнее время в научной литературе появились многочисленные данные (см. обзоры^{7,8}) о том, что растворы низкомолекулярных соединений, до сих пор считавшиеся гомогенными, на масштабах в десятки и сотни нанометров однородными не являются. Это проявляется при изучении их различными физико-химическими методами и ведет к изменению реакционной способности, особенно при протекании реакции в микрофлюидных условиях, при использовании в синтезе микромиксеров^{19,20}. Наиболее убедительно на большом количестве различных жидких систем неоднородность мезоскопических масштабов изучена^{9–13} методами СРС и ДРС. В частности, в ряде водных растворов электролитов обнаружены медленные процессы дальнего, порядка сотен нанометров, структурирования. Например, интенсивность светорассеяния 3 М водного раствора NaCl в первые сутки растет, а затем медленно уменьшается в течение двух недель наблюдения¹⁰, что свидетельствует об изменяющейся неоднородности среды. Для растворов других солей картина аналогична.

Методы светорассеяния используются для обнаружения и изучения негомогенного строения раствора наиболее широко. Методом СРС при появлении в растворе негомогенности наблюдается повышенное по сравнению с гомогенным раствором рассеяние. Методом ДРС измеряется временная автокорреляционная функция, путем анализа которой получают времена корреляции t_{0j} , коэффициенты диффузии D_j и гидродинамические радиусы R_h неоднородностей (подробнее см. Экспериментальную часть).

С помощью теории ДРС в полимерных растворах²¹ показано, что формула Стокса—Эйнштейна применима не только для движения невзаимодействующих частиц в разбавленном растворе, но и для движения

кластеров (областей с повышенной концентрацией звеньев), каждый из которых перемещается за счет удаления и прибавления входящих в него звеньев. Поэтому метод ДРС используется также для исследования концентрированных растворов и гелей^{15,22–28}, в этих случаях набор времен t_{0i} называют временами корреляции движения, а пересчитанные по формуле Стокса радиусы R_{hi} — корреляционными длинами.

Рассеяние света наблюдается и в молекулярно однородных растворах, тогда оно происходит на тепловых флуктуациях давления, или волнах Дебая, на флуктуациях энтропии и концентрации молекул²⁹. Интенсивность рассеяния возрастает, если молекулы объединены в домены (кластеры)^{9–13}. Коэффициенты диффузии для таких доменов на порядки меньше, чем для отдельных молекул. Корреляционные функ-

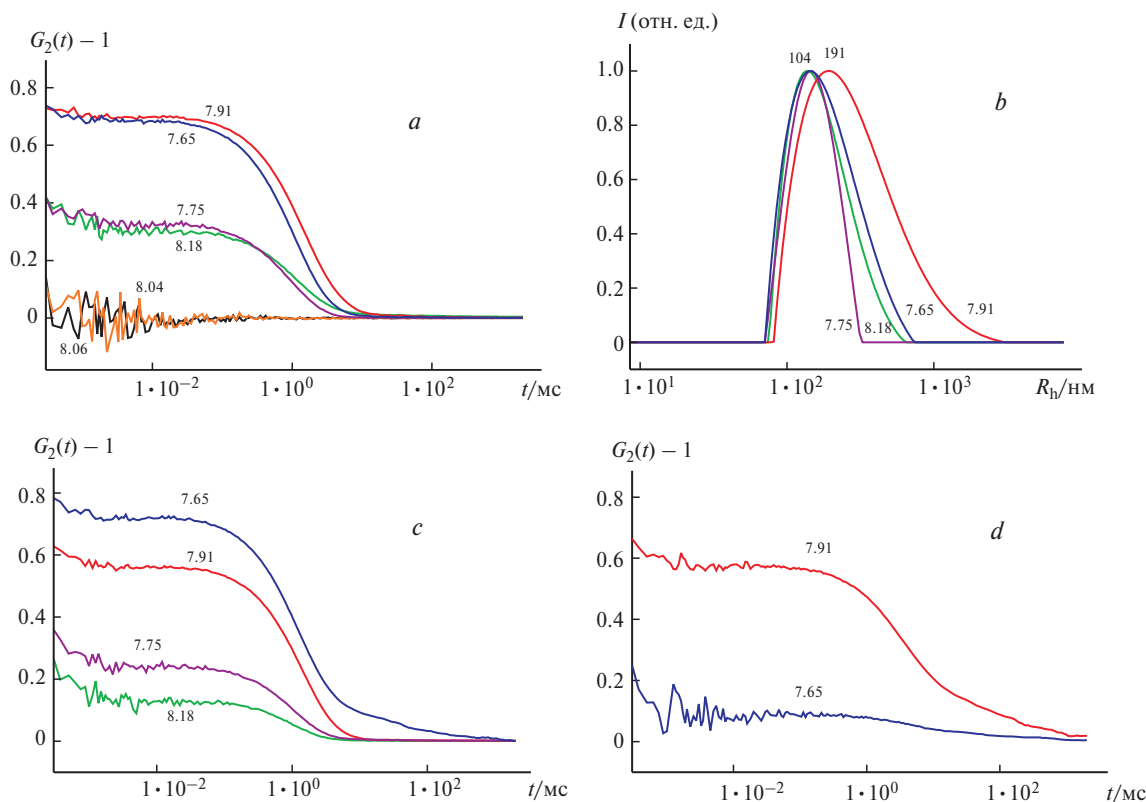


Рис. 3. Результаты исследования методом ДРС растворов в окрестности особой точки с $z = 7$. Образцы с $z = 8.04$ и 8.06 вблизи особой точки $z = 8$, с одним структурным мотивом $\text{HNO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, среда однородна и КФ является знакопеременной функцией. У образцов с $z = 7.91, 7.65, 7.75$ и 8.18 в среде $\text{HNO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ появляется второй структурный мотив и КФ приобретает экспоненциальный вид. Измерения: КФ через 0.5 ч после приготовления (*a*); гидродинамические радиусы R_h из КФ через 0.5 ч после приготовления (*b*); КФ через 1 (*c*) и 14 суток (*d*). Здесь и на рис. 4 числа на кривых соответствуют величинам z ; t — время задержки (lag time).

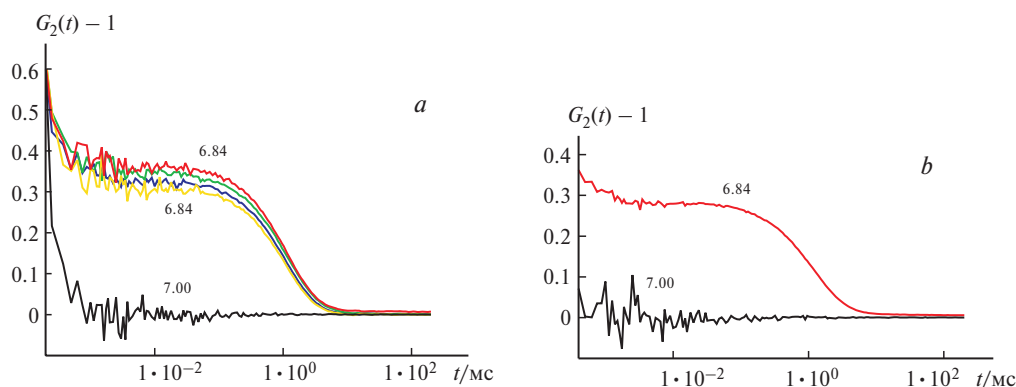


Рис. 4. Результаты исследования методом ДРС растворов в окрестности особой точки с $z = 7$. Образец с $z = 7.00$ содержит один структурный мотив $\text{HNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, среда однородна и КФ — знакопеременная. При $z = 6.84$ в среде $\text{HNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ появляется примесь второго структурного мотива и наблюдается экспоненциальная КФ. Измерения: в день приготовления, для $z = 6.84$ четыре измерения с интервалом ~ 1 ч (*a*); через 1 сутки (*b*).

Таблица 1. Гидродинамические радиусы R_h и средняя интенсивность рассеяния I в окрестности $z = 8$ (30%), измененные со сдвигом по времени 1.5–2 ч (I и 2)

$z = \text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$	t^*_{obs} /сутки	$R_h/\text{нм}$		$I/\text{кГц}$	
		1	2	1	2
8.18	0	135	—	5.3	—
	1	—	—	3.7	—
7.91	0	155	196	20	17
	1	—	181	9.4	—
	14	—	340–530	—	—
7.75	0	111	148	6.6	5.4
	1	—	147	—	4.8
7.65	0	129	141	14.6	14.2
	1	—	140 и 2500	—	10.6

* Время между приготовлением и исследованием.

ции интенсивности рассеянного света от раствора с доменами являются экспоненциальными и затухают за времена 0.2–100 мкс. Если домены в растворе отсутствуют, то в этом интервале времен задержки КФ ($G_2(t) - 1$) знакопеременна (имеет «шумовой» характер).

Если рассеяние происходит на группах молекул (комплексах, ассоциатах, кластерах, доменах), движущихся коррелированно, то их можно характеризовать временем корреляции t_{0i} , и, если такие группы имеют показатель преломления, отличный от показателя преломления окружения, то ДРС позволяет судить о неоднородностях в растворе на масштабах 0.5 нм–5 мкм.

Растворы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ в области максимальных τ являются Н-связанными аналогами полимеров. Полученные нами результаты изучения ДРС растворов в окрестности особых точек $z = 8$ и 7 представлены на рисунках 3 и 4, а также в таблице 1.

Как видно из рисунков, КФ ($G_2(t) - 1$) для растворов вблизи особых точек $z = 8.04$, 8.06 (см. рис. 3) и 7.00 (см. рис. 4) имеет знакопеременный вид, свидетельствующий об однородности среды по показателю преломления. Это полностью согласуется с данными ЯМР об одном сольватном структурном мотиве в этих растворах. Для растворов с составами с $z = 7.65$, 7.75, 7.91, 8.18 (см. рис. 3) и 6.84 (см. рис. 4) при отклонении от особых точек $z = 8$ и 7 КФ приобретают экспоненциальный вид, что свидетельствует, по всей вероятности, о преимущественной ассоциации «примесных» сольватов — второго структурного мотива — в крупномасштабные ассоциаты (~100 нм). Соответствующие времена релаксации КФ ~1 мс являются объективной характеристикой диффузии групп сольватов, движущихся коррелированно.

Средняя интенсивность рассеяния от образцов с $z = 8.04$ и 8.06 ненамного выше, чем от чистой воды, и составляла 2.3–2.6 кГц. В таблице 1 приведены значения средней интенсивности рассеяния и R_h (корреляционные длины), определяемые в ДРС, для остальных образцов из серии изученных растворов в окрестности особой точки $z = 8$ (30%). Интенсивность рассеянного света для всех образцов с экспо-

ненциальной КФ со временем падает. Поскольку молекулярный и сольватный состав растворов со временем не меняется, уменьшение средней интенсивности рассеяния I , по-видимому, связано с изменением состава ассоциатов сольватов до полного выравнивания их состава и коэффициентов преломления во всем объеме кюветы. Наибольшая интенсивность рассеяния — у образца с $z = 7.91$ с наиболее стабильной КФ. Корреляционные длины в день приготовления росли. У образца с $z = 7.91$ через две недели они выросли значительно, распределение по размерам стало намного шире. КФ образца с $z = 7.65$, измеренная через 1 сутки (см. рис. 3, с), на больших временах задержки ($t > 10$ мс) имеет «плечо», которое по формуле Стокса дает корреляционную длину ~2500 нм и, скорее всего, соответствует потокам жидкости, существующим из-за перестройки структуры. Через 14 суток эта КФ понижается, так что вклад неоднородностей в полную интенсивность рассеяния становится малым.

Наиболее стабильные КФ экспоненциально-го вида наблюдались и через две недели на составе с $z = 7.91$ с малой примесью более «плотных» сольватов с $z = 7$ в среде более «рыхлых», с большим количеством сольватирующих молекул воды, $z = 8$. То же справедливо для образцов с $z = 6.84$ с примесью более «плотных» $z = 6$ в среде более «рыхлых» $z = 7$.

Полученные результаты демонстрируют медленный в лабораторном масштабе времени характер изменения неоднородности среды, коррелирующий с кинетическими аномалиями (см. рис. 2).

Представляло интерес провести эксперимент с раствором низкой концентрации HNO_3 , когда по данным³ спектроскопии ЯМР имеет место динамическое равновесие двух структурных мотивов: воды и высших сольватов азотной кислоты или их ассоциатов. Для раствора с 2.5% HNO_3 , как и для более концентрированных растворов, наблюдался медленный процесс структурирования. В день приготовления для свежеприготовленного раствора экспоненциальная КФ не наблюдалась, но через 3 суток КФ появилась, и в ослабленном виде сохранилась в течение двух недель. Оказалось, что в данном случае дальнейшее структурирование — процесс ассоциации сольватов — происходит медленней, чем в более концентрированных растворах с более сильными межсольватными Н-связями. Это согласуется с предположением о том, что структуры ассоциатов сольватов при уменьшении концентрации азотной кислоты разрыхляются, в результате чего доступ реагентов облегчается и реакция ускоряется².

В ряде случаев, как и ранее^{9–11}, наблюдались медленные (от секунд до минут) изменения в несколько раз средней интенсивности рассеяния при сохранении вида КФ. По нашему мнению, это может быть связано с медленными изменениями распределения величин ассоциатов в объеме кюветы, в результате в рассеивающий объем попадают области большей или меньшей концентрации рассеивающих объектов.

Эксперименты по ДРС в нашем случае осложнены низкими интенсивностями рассеянного света — разница показателей преломления³⁰ для растворов HNO_3

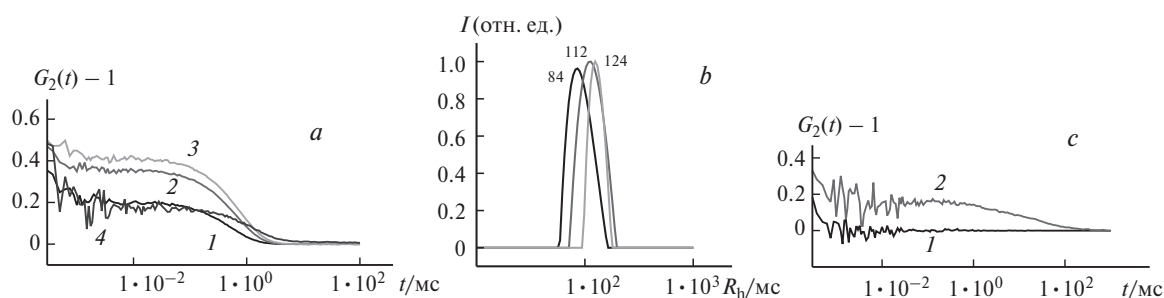


Рис. 5. Результаты исследования методом ДРС реакционных смесей в начале реакции: (а) раствор с $z = 8 + 1\%$ ацетона через 20 мин (1), 1 (2) и 3 ч (3) с момента введения ацетона, а также через 3 суток (4); (б) соответствующие «радиусы» (корреляционные длины) неоднородностей: 1 — 84, 2 — 112, 3 — 124 нм; (с) раствор с $z = 8 + 0.1\%$ ацетона: 1 — в день приготовления и 2 — через 3 суток (см. текст).

с $z = 8$ и 7 равна $\Delta n_{8-7} = 0.005$. Это уменьшает точность измерений, так что в ряде случаев возможны лишь качественные выводы о неоднородности раствора. Однако наличие в водных растворах азотной кислоты крупномасштабных медленно образующихся неоднородностей не вызывает сомнений. Из сопоставления с данными спектроскопии ЯМР следует, что они являются ассоциатами сольватов, существование которых было предложено в работе² для объяснения кинетических аномалий при окислении ацетона в этой реакционной среде.

Далее были выполнены эксперименты по светорассеянию непосредственно реакционных смесей при окислении ацетона в водных растворах азотной кислоты (рис. 5).

Первые 3 ч с момента введения 1% ацетона в однородный раствор HNO_3 с $z = 8$ наблюдается экспоненциальный характер КФ, интенсивность светорассеяния растет во времени (см. рис. 5, а, кривые 1–3), но характер сохраняется и корреляционные длины (R_h) понемногу растут (см. рис. 5, б): через ~15 мин — 84 нм (1), через ~1 ч — 112 нм (2) и через ~3 ч — 124 нм (3). Это время примерно соответствует процедуре приготовления образцов для калориметра. Через 3 суток хранения в холодильнике при 10 °С (4) КФ понизилась (примерно до уровня кривой 1) и характер КФ изменился: она теперь спадает при больших временах задержки ($t > 10$ мс) и имеет меньший наклон, что соответствует увеличению корреляционной длины образований (т.е. степени ассоциации сольватов, величин клубков-ловушек HNO_3). Через 2 недели хранения в холодильнике КФ знакопеременна (данные не приведены), растворы как бы гомогенизировались. Контроль с помощью ЯМР ^1H не обнаруживает следов продуктов реакции, т.е. система, как следует из работы², по-прежнему находится в начале периода индукции. Наблюдаемые неоднородности в данном случае, по всей вероятности, являются кластерами ацетона: разница показателя преломления его со средой с $z = 8$ втрое больше $\Delta n_{8-7} = 0.005$ и равна $\Delta n_{8-\text{Me}_2\text{CO}} = 0.014$.³⁰

При введении уменьшенного до 0.1% количества ацетона в однородную среду с $z = 8$, рассеяние от которой дает знакопеременную КФ, в течение 1 ч она

сохраняет свой вид, но через 3 суток хранения в холодильнике при 10 °С (см. рис. 5, с) становится экспоненциальной*. Такое медленное супрамолекулярное структурирование реакционной среды согласуется с увеличением τ — замедлением реакции — при длительной выдержке образцов при –18 °С (см. рис. 2, а, б).

По представлениям М. Седлака¹¹ при введении в однородную жидкость с сеткой Н-связей второго вещества, способного к участию в Н-связях, сначала образуется молекулярный раствор, затем относительно медленно происходит его супрамолекулярная организация в крупномасштабные, наблюдаемые в СРС и ДРС, образования с широким распределением R_h . В случае сильных кислот при растворении их в воде обычная сольватация протона и аниона происходит практически мгновенно, за времена порядка пикосекунд^{4,6}, и, вероятно, образуется гомогенный раствор одиночных сольватов, затем медленно (в лабораторном масштабе времени) сольваты группируются в крупные ассоциаты. При этом вначале (минуты и часы) неоднородность раствора, судя по интенсивности сигнала СРС, растет; в ДРС наблюдается экспоненциальная КФ, соответствующая корреляционной длине («радиусам» R_h) порядка сотни нанометров. Затем интенсивность сигнала СРС медленно, в течение нескольких суток, падает; при этом ДРС, пока интенсивность рассеянного света превышает интенсивность «фона» и сохраняется экспоненциальный характер КФ, свидетельствует, что корреляционные длины растут. Хотя для большинства изученных образцов через две недели КФ была знакопеременной, т.е. происходила как бы гомогенизация растворов, в некоторых образцах КФ сохраняли экспоненциальный вид и величины R_h сохранялись.

Для прояснения картины супрамолекулярного структурирования раствора интересны опыты с реакционной смесью в области низких концентраций HNO_3 и минимальных значений τ . Через 30 мин пос-

* Отметим, что кривая 1 знакопеременна, а кривая 2 всегда положительна, «колебания» на ней имеют характер «шума», так как интенсивность рассеяния мала: она всего в 3 раза превышает интенсивность рассеяния от чистой воды.

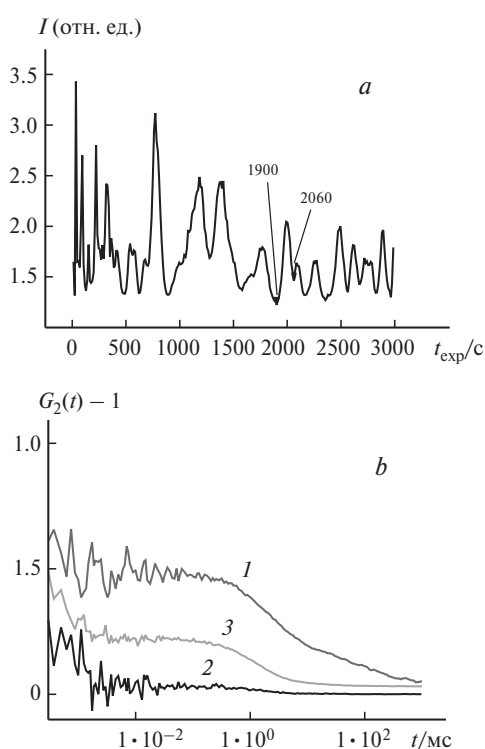


Рис. 6. (а) Средняя интенсивность рассеяния (I_{av}) 2.5%-ного раствора с добавкой 1% ацетона через 16 суток после приготовления. (б) Раствор ведет себя нерегулярно; (1) КФ в интервалах измерения при большей интенсивности рассеянного света имеет экспоненциальный вид, (2) при измерении на минимуме интенсивности рассеянного света КФ знакопеременная; большой «шум» при $t < 0.1$ мс объясняется невозможностью задать большое время накопления сигнала; 3 — КФ, усредненная по интервалу 3000 с, находится между ними.

ле введения 1% ацетона в 2.5%-ный раствор кислоты наблюдалось его нерегулярное поведение с колебаниями интенсивности рассеяния от 6 до 24 кГц, с периодичностью ~ 10 с. После отстаивания в течение 1 ч — то же. Ситуация менялась нерегулярно и в последующие дни. На рисунке 6, а представлена средняя интенсивность рассеянного света, измеренная в течение 3000 с через 16 суток после смешения. Видно, что она изменяется примерно в 2—3 раза на временных масштабах порядка нескольких минут. Оказалось, что КФ имеет экспоненциальный вид, если интервал измерения соответствует большей интенсивности рассеянного света, при измерении на минимуме интенсивности она знакопеременна (рис. 6, б).

Такое поведение можно объяснить следующим образом. В растворе имеются области, размер которых больше, чем рассеивающий объем (соответствующий ~ 150 мкм в поперечнике), и которые содержат разные количества рассеивающих объектов. В зависимости от того, содержит ли такой домен достаточное количество рассеивающих объектов или нет, КФ либо имеет экспоненциальный характер, либо знакопеременна. Интервалы наблюдения с минимальным рассеянием и со знакопеременной КФ могут соответство-

вать нахождению в рассеивающем объеме однородной жидкости — «чистой воды». При больших интенсивностях рассеяния экспоненциальные КФ наблюдаются от кластеров ацетона и, возможно, ассоциатов сольватов, т.е. вода частично выделяется в отдельную динамическую фазу, и мы наблюдаем «расслоение» раствора.

От растворов, содержащих 2.5% кислоты с 0.1% ацетона, экспоненциальные КФ не наблюдались. Это может означать, что раствор в данном случае гомогенный и ацетон присутствует в виде молекул, что согласуется с минимальными τ и данными² спектроскопии ЯМР ^1H .

На существующем уровне знаний об этих явлениях мы видим, что, в то время как средняя интенсивность рассеяния падает, корреляционная длина (радиус) неоднородностей растет. По-видимому, рост обусловлен тем, что сольваты из «окружения» встраиваются в неоднородность и движутся вместе с ней. В результате такой перестройки Н-связанной структуры ассоциатов раствор становится пространственно более однородным по плотности и показателю преломления. По нашему мнению, крупные образования остаются и тогда, когда в ДРС мы видим «однородную» среду, так как при выравнивании показателей преломления рассеивающих объектов и окружающей их среды метод становится нечувствительным к агрегации. Это согласуется 1) с данными ЯМР о том, что между особыми точками, с одним сольватным структурным мотивом, система представляет собой квази-идеальную смесь двух сольватных мотивов в динамическом равновесии и 2) с тем, что кинетические аномалии проявляются как в особых точках, так и между ними.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что причиной ряда кинетических аномалий при жидкофазном окислении в водных растворах азотной кислоты являются сложные процессы структурирования реакционной среды на мезоскопическом уровне, включающие несколько медленных в обычном масштабе времени стадий. Такие, не учитываемые в рамках классических представлений, явления могут приводить к невоспроизводимости в лабораторных исследованиях и технологических проблемам на производстве.

Список литературы

1. Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков, Т. В. Сорокина, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2008, 2028 [Yu. I. Rubtsov, A. I. Kazakov, T. V. Sorokina, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2008, **57**, 2065].
2. Г. Б. Манелис, Г. В. Лагодзинская, А. И. Казаков, А. В. Черняк, Н. Г. Юнда, Л. С. Курочкина, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2013, 994 [G. B. Manelis, G. V. Lagodzinskaya, A. I. Kazakov, A. V. Chernyak, N. G. Yunda, L. S. Kurochkina, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2013, **62**, 994].
3. Г. В. Лагодзинская, Н. Г. Юнда, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2006, 577 [G. V. Lagodzinskaya, N. G. Yunda, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2006, **55**, 597].
4. K. R. Leopold, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2011, **62**, 327.

5. J. R. Scott, J. B. Wright, *J. Phys. Chem. A.*, 2004, **108**, 10578.
6. F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1997, **398–399**, 181–197.
7. G. Cainelli, P. Galletti, D. Giacomini, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 990–1001.
8. L. O. Kononov, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 46718.
9. M. Sedláč, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 4329–4338.
10. M. Sedláč, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 4339–4345.
11. M. Sedláč, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13976–13984.
12. M. Sedláč, D. Rak, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 2495–2504.
13. M. Sedláč, D. Rak, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 2726.
14. D. Subramanian, J. B. Klauda, P. J. Collings, M. A. Anisimov, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 5994.
15. *Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications*, Ed. W. Brown, Clarendon Press, Oxford (England), Oxford University Press, New York, 1993, 752.
16. Е. Джейкман, в кн. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов*, под ред. Г. Камминса, Э. Пайка, Мир, Москва, 1978, с. 71–145 [*Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Eds H. Z. Cummins, E. R. Pike, Plenum Press, New York—London, 1974, Pp. ix+584].
17. S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, 1982, **27**, 229–242.
18. L. O. Kononov, N. N. Malysheva, A. V. Orlova, T. V. Laptinskaya, A. I. Zinin, E. G. Kononova, N. G. Kolotyrykina, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 1926–1934.
19. Y. Uchinashi, M. Nagasaki, J. Zhou, K. Tanaka, K. Fukase, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 7243–7248.
20. S. Marre, K. F. Jensen, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1183.
21. P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca—London, 1979, 324 pp.
22. А. Н. Семенов, *Журн. эксперим. теор. физ.*, 1986, **90**, 1230–1235 [*J. Exp. Theor. Phys. (Engl. Transl.)*, 1986, **90**, No. 4].
23. M. Shibayama, T. Karino, S. Okabe, *Polymer*, 2006, **47**, 6446–6456.
24. M. Shibayama, S. Ozeki, T. Norisuye, *Polymer*, 2005, **46**, 2381–2388.
25. M. Shibayama, M. Okamoto, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 4285–4291.
26. P. N. Pusey, W. van Megen, *Physica A*, 1989, **157**, 705–741.
27. P. Stepanek, W. Brown, *Macromolecules*, 1998, **31**, 1889–1897.
28. О. В. Вышиванная, Т. В. Лаптинская, *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 2012, **54**, 722–733 [*Polym. Sci., Ser. A (Engl. Transl.)*, 2012, **54**].
29. И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света*, Наука, Москва, 1965, 512 с.
30. В. М. Золотарев, В. Н. Морозов, Е. В. Смирнова, *Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник*, Химия, Ленинград, 1984, с. 46; <http://mash-xxl.info/tabs/52895/http://mash-xxl.info/tabs/52895/>.

Поступила в редакцию 9 декабря 2015;
после доработки — 27 января 2016

УДК 544.431.7:542.943:544.353.(2+3):543.429.23:536.6:535.36

Супрамолекулярное структурирование водных растворов сильных кислот: проявления в светорассеянии, ЯМР и кинетике окисления.

«Капельная» природа жидкости?

Сообщение 1. Азотная кислота

Г. В. Лагодзинская,^{a*} Т. В. Лаптинская,^b А. И. Казаков^a

^aИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1. Факс: (496) 522 1378, E-mail: lago@icp.ac.ru

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

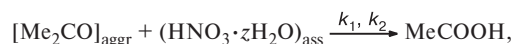
Методами светорассеяния изучены свойства крупных (~100 нм) супрамолекулярных агрегатов в водных растворах азотной кислоты. Определена зависимость структурных характеристик от состава и процедуры приготовления раствора, их стабильность во времени, влияние температуры и механических воздействий. При обсуждении использованы полученные ранее данные о структуре реакционной среды и кинетике окисления ацетона в водных растворах азотной кислоты. Выявлен ряд закономерностей и особенностей, подтверждающих вывод о роли супрамолекулярного структурирования в кинетических аномалиях при окислении ацетона.

Ключевые слова: водные растворы, азотная кислота, надмолекулярная структура жидкой реакционной среды, динамическое и статическое рассеяние света, спектроскопия ЯМР, кинетика, механизм, окисление.

В последние годы разными методами получено множество убедительных свидетельств существования в гомогенных в классическом понимании водных и неводных бинарных растворах неоднородности субмикронных размеров (см. обзоры^{1,2} и ссылки в них). Согласно данным, приведенным в работах^{3–5}, в ряде случаев эти супрамолекулярные объекты — домены — возникают, развиваются и исчезают за времена от нескольких минут до многих суток. Важную роль в таком дальнейшем структурировании и медленном движении системы к *структурному* равновесию играют водородные связи и сильные диполь-дипольные взаимодействия⁵. Движущей силой этих процессов, по-видимому, является тонкая конкуренция энтальпийных и энтропийных факторов в системах с большим количеством участвующих в равновесии частиц с сильными межмолекулярными взаимодействиями^{6–8}. Эти явления вызывают особый интерес в связи с их влиянием на механизм химических превращений в жидких средах^{9–11}. Гипотеза о супрамолекулярном механизме процесса для объяснения кинетических аномалий в химических реакциях ряда органических соединений предложена¹¹ ранее на основании данных об особых точках температурных зависимостей химических сдвигов (ХС) в спектрах ЯМР¹³.

Недавно мы показали^{12,13} роль таких субмикронных агрегатов в аномальных с классической точки зрения кинетических эффектах при окислении ацетона в водных растворах азотной кислоты. Окисление

ацетона — самоускоряющийся процесс, протекающий в две стадии. Кинетические аномалии проявляются на начальной, зависящей от реакционной среды, стадии и состоят в экстремальной, вопреки ожидаемой монотонной, зависимости скорости реакции от концентрации HNO_3 , в ее росте при уменьшении концентрации ацетона и в парадоксальном влиянии длительной выдержки раствора кислоты перед введением в него ацетона. Все это формально противоречит закону действующих масс и не находит объяснения в рамках классических представлений. Мы предположили¹², что исследуемая реакция является супрамолекулярной:



где ключевую роль играет величина z — отношение молярных концентраций воды и кислоты.

При интерпретации мы использовали разработанную ранее на основании данных ЯМР двухструктурную модель растворов электролитов — представление о попарном динамическом равновесии термодинамически устойчивых диффузионно усредненных сольватных структур (ТУДУСС), сольватных структурных мотивах¹⁴. Этим структурам соответствуют особые точки концентрационных зависимостей параметров ЯМР с небольшими, но резкими изменениями производных, тогда как между особыми точками зависимости близки к линейным. В водных и неводных растворах электролитов в жидкостях с водородными

связями такие структуры построены по принципу^{6–8,14} максимального заполнения вакансий для образования Н-связей.

Информация о структуре раствора, получаемая из современных методов ЯМР и светорассеяния, является взаимодополняющей. Подробные прецизионные измерения концентрационных и температурных зависимостей параметров ЯМР в растворах электролитов позволяют обнаружить особые точки и получить данные о диффузионно усредненных сольватных структурах — ближних структурных мотивах¹⁴. Однако параметры ЯМР чувствительны лишь к ближайшим координационным сферам вокруг частицы с резонирующим ядром и не содержат информации о дальнем структурировании. Современные лазерные методы статического (СРС) и динамического рассеяния света (ДРС) благодаря высокой чувствительности к разнице коэффициентов преломления рассеивателей и окружающей среды позволяют обнаруживать и изучать присутствующие в растворе крупные агрегаты.

В работе¹³ гипотеза о супрамолекулярном структурировании реакционной смеси получила подтверждение. Оказалось, что влияние агрегации ацетона сказывается на зависимости скорости начальной стадии от концентрации азотной кислоты лишь количественно, тогда как характер аномалии определяется супрамолекулярной структурой водных растворов азотной кислоты. В результате изучения растворов $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ методами светорассеяния установлено¹³, что в области максимального замедления реакции вблизи составов особых точек ЯМР ^{17}O $z = 8$ и $z = 7$ среда однородна по показателю преломления. Это полностью согласуется с данными ЯМР об одной ТУДУСС (одном сольватном структурном мотиве) в этих растворах. Для ряда промежуточных составов появлялась микрогетерогенность, что было интерпретировано как свидетельство преимущественной ассоциации «примесных» сольватов — появляющегося второго структурного мотива — в крупномасштабные (~100 нм) ассоциаты. Соответствующие времена релаксации экспоненциальной корреляционной функции (ЭКФ) ~1 мс являются объективной характеристикой диффузии ассоциатов, т.е. групп сольватов, движущихся коррелированно. Полученные результаты демонстрировали медленный в лабораторном масштабе времени характер изменения неоднородности среды, коррелирующий с кинетическими аномалиями¹³.

Цель настоящей работы — получение новых знаний о супрамолекулярном структурировании водных растворов сильных кислот и его влияния на химические процессы. Для этого мы использовали методы светорассеяния и их данные соотносили с полученными ранее данными^{12–14} ЯМР и кинетики реакции

* В отсутствие теоретического описания дальнего супрамолекулярного строения жидкости убежденность, что мы исследуем поведение именно супрамолекулярных комплексов, а не имеющих похожие размеры пузырьков воздуха — «набоблов», основана на корреляции концентрационной зависимости наблюдаемых в светорассеянии эффектов с данными ЯМР о структурных мотивах и их роли в кинетических аномалиях.

окисления ацетона в водных растворах HNO_3 . Для прояснения природы наблюдаемых в светорассеянии объектов* и уточнения их связи с механизмом окисления ацетона изучены зависимости структурных и временных характеристик от состава системы, процедуры приготовления исследуемых образцов, стабильности доменов растворов во времени, температуры и механических воздействий.

Важные в практическом отношении водные растворы сильных кислот — жидкие системы с сильной сольватацией за счет водородных связей, их дальнейшее супрамолекулярное строение неизвестно. Сравнение результатов, полученных для них методом светорассеяния, с известными данными для водных растворов электролитов с меньшей ролью Н-связей может помочь в установлении природы наблюдаемых неоднородностей мезоскопических размеров в гомогенных в обычном понимании растворах. Кроме того, может оказаться полезной корреляция данных, получаемых методами светорассеяния (чувствительными к неоднородности среды), с аномалиями кинетики окисления в водных растворах азотной кислоты (связанными с ролью среды) и с известными^{12–14} данными ЯМР о ближнем порядке в водных растворах азотной и хлорной кислот.

Экспериментальная часть

Азотную кислоту («х.ч.», ГОСТ 4461-77, концентрация 56–65%*) очищали перегонкой. Чистоту дополнительно проверяли по спектрам ЯМР ^1H на отсутствие органических примесей. В разных сериях с азотной кислотой исследуемые растворы готовили из исходных кислот концентрации 57 и 70%, использовали дистиллированную воду. В каждой серии опытов раствор с фиксированной концентрацией готовили независимо, определяя массу смешиваемых жидкостей взвешиванием на аналитических весах с точностью до 0.1 мг.

В начале каждой серии опытов с растворами, если не указано иное, готовили стартовые (stock) растворы (по 15–20 г) из навесок воды и исходной кислоты путем введения кислоты в воду по каплям с периодическим взбалтыванием. Исследовали стартовые растворы и растворы, приготовленные из стартовых путем введения по массе в отобранные пробы (2–3 мл) добавок исходной кислоты или воды. Исследуемые растворы однократно фильтровали непосредственно в 10-миллиметровую кювету через фильтры Millex PVDF с диаметром пор 450 нм («Millipore Corporation», США), в отдельных случаях использовали такие же фильтры с диаметром пор 220 нм. Эксперименты СРС и ДРС образцов проводили в первые сутки первый раз через ~15–20 мин после приготовления, затем периодически через 1–2 ч, в ряде случаев и в последующие дни. С растворами азотной кислоты работали в основном в области максимального и минимального замедления начальной скорости реакции окисления ацетона^{12,13}, соответственно в окрестности особых точек $z = 8$ (30.42%) и $z = 7$ (33.32%) и при $z \approx 100$ (2–5.5%).

Эксперименты по светорассеянию проведены на гониометре-корреляторе AVL-CGS-6010 (Германия). Прибор оснащен He—Ne-лазером с длиной волны 632.8 нм, мощностью 23 мВт. Коррелятор имеет 250 каналов, соответствующие

* Здесь и далее используются мас. %.

шие им времена задержки расположены по логарифмической шкале; время выборки 125 нс, минимальное время задержки 250 нс, максимальное — 4 с, схема псевдокроскорреляции позволяет уменьшить электронные шумы. Интенсивность сигнала рассеяния измеряется счетчиками фотонов как среднее число фотоимпульсов за 1 с, $1 \text{ Гц} = 1 \text{ фотон} \cdot \text{с}^{-1}$. Возможно изменение угла наблюдения θ от 12 до 155°. Угол рассеяния в приведенных в работе экспериментах, если не указано иное, был равен 90°. Рассеивающий объем, образованный пересечением трека лазерного пучка и линиями апертуры приемника, равен $\sim (150 \text{ мкм})^3$ и находится в центре цилиндрической кюветы диаметром 10 мм с исследуемым раствором. Образцы термостатировали с помощью термостата «Lauda», поддерживали температуру $21.5 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

В экспериментах измеряется корреляционная функция (КФ) интенсивностей I рассеянного света:

$$g_2(t) = \langle I(t_n)I(t_n + t) \rangle / [\langle I(t_n) \rangle \langle I(t_n + t) \rangle],$$

где t_n — момент фотоотсчета, произвольный момент времени, t — время задержки между перемножаемыми сигналами. Скобки $\langle \rangle$ означают усреднение.

При наличии частиц или агрегатов нескольких размеров КФ представляет собой сумму экспонент с соответствующими временами релаксации t_{0i} .^{15,16} Для решения обратной задачи определения из корреляционной функции времен t_{0i} использовали пакет программ CONTIN, основанный на методе регуляризации по Тихонову¹⁷. Из t_{0i} определяли коэффициенты трансляционной диффузии $D_i = (1/t_{0i})q^{-2}$, где $q = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ — волновой вектор рассеяния для данного угла θ , n — коэффициент преломления раствора, λ_0 — длина волны облучающего света лазера. Затем по формуле Стокса—Эйнштейна из коэффициентов диффузии D_i вычисляли так называемый гидродинамический радиус R_{hi} — радиус твердой сферы, диффундирующей с такой же скоростью, что и исследуемый рассеивающий объект:

$$D_i = kT / (6\pi\eta_0 R_{hi}),$$

где k — коэффициент Больцмана, η_0 — вязкость растворителя. Было показано¹⁸, что для полимерных сеток по этой же формуле может быть вычислена корреляционная длина — расстояние, на котором образующие сетку молекулы движутся согласованно. Аналогичным способом вводили корреляционную длину для растворов исследуемых кислот с недостатком воды. Распределения по радиусам (по корреляционным длинам), представленные на рисунках в этой статье, отражают вклад в рассеяние от частиц данного сорта (невзвешенное распределение). Интенсивность статического светорассеяния I , измеряемая одновременно с КФ, равна (в зависимости от выбранного режима) средней величине за короткий (несколько секунд) I_{sh} или длинный (несколько минут) интервал I_l . Вычисляется также средняя интенсивность за весь период накопления КФ.

В нашей установке при построении КФ используется нормировка:

$$G_2(t) = [g_2(t) - g_2(\infty)] / g_2(\infty) = g_2(t) / g_2(\infty) - 1,$$

где $g_2(\infty)$ равно квадрату средней интенсивности сигнала при больших (порядка нескольких минут) временах задержки, т.е. интенсивности статического рассеяния. В теоретических расчетах, когда рассеяние от растворителя не учитывается, $G_2(t)$ изменяется от единицы до нуля¹⁹. В экспериментах с растворами HNO_3 коэффициент преломления

света внутри неоднородности мало отличался от коэффициента преломления окружения. Поскольку интенсивность статического светорассеяния пропорциональна квадрату разницы показателей преломления, сигналы рассеяния были слабыми. Для описания особенностей КФ, возникающих при таких условиях, введен параметр α , равный измеренному в эксперименте пределу $G_2(t)_{t \rightarrow 0}$, который будем называть контрастом корреляционной функции (ККФ). Интенсивность статического рассеяния делили на две части: вклад от молекулярно однородной жидкости I_{un} (однородной по показателю преломления на масштабах порядка 1 нм, т.е. на масштабах одного сольвата) и вклад от ассоциатов I_{as} (доменов или кластеров больших размеров), отличающихся показателем преломления от окружающей жидкости. Тогда $g_2(\infty) = \langle I(t) \rangle^2 = \langle (I_{un} + I_{as}) \rangle^2$. Нормированную КФ можно представить в виде

$$G_2(t) = \alpha g_2(t) / \langle I_{as} \rangle^2 - 1,$$

где $\alpha = [\langle I_{as} \rangle / \langle I_{un} + I_{as} \rangle]^2 = G_2(t)_{t \rightarrow 0}$. Параметр ККФ будет близок к 1, если вклад в рассеяние на частицах намного больше, чем вклад от растворителя. Если $\alpha = 0$, то КФ экспоненциального вида (ЭКФ) отсутствует, точнее, КФ является знакопеременной, что соответствует структурно однородному раствору. Динамическое светорассеяние очень чувствительно к наличию ассоциатов в растворе. Так, если $\alpha > 0.05$ (при $\langle I_{as} \rangle / \langle I_{un} + I_{as} \rangle > 0.22$), то в КФ появляется участок положительных значений. При $\alpha > 0.1$ можно получить ЭКФ, если выбирать большие времена накопления (1 ч и больше для нашего прибора). Процедура вычисления корреляционных длин мы считали корректной при $\alpha > 0.1$ и больших (1 ч и более) временах накопления КФ. Для оценки присутствия субмикронных частиц КФ копили в течение нескольких минут.

Вклад от ассоциатов пропорционален концентрации этих частиц и третьей степени отношения радиуса к длине волны (если частицы непроницаемы для растворителя). Если отношение размера частицы к длине волны более 0.1 (как в нашем случае), то индикатриса рассеяния на них $I_{as}(\theta)$ вытянута вперед (тем больше, чем больше частица), в то время как I_{un} от угла не зависит. Поэтому при слабом сигнале рассеяния выгодно выбирать углы рассеяния, меньшие 90°. Это увеличивает ККФ и уменьшает ошибку определения коэффициентов диффузии.

В случае динамического светорассеяния КФ отображает все движения неоднородностей показателя преломления, в том числе потоки, поэтому измерение мы начинали не раньше чем через 15 мин после смешивания жидкостей. Однако в ряде случаев мы обнаруживали, что корреляционная функция не может быть разложена по простым экспонентам, несмотря на большой интервал времени, прошедший после приготовления образца. Поскольку теория для движения ассоциатов в рассматриваемых нами системах не разработана, мы ограничиваемся в таких случаях указанием о присутствии недиффузионного движения неоднородностей.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-III 500». Работали с образцами в запаянных стеклянных капиллярах диаметром 2.7–3.0 мм, погружаемых в стандартные 5-миллиметровые ампулы ЯМР с ДМСO-d₆ + TMS в кольцевом пространстве. Это позволяло при необходимости контролировать растворы по спектрам ЯМР ^1H . Проверка по ХС растворов до и после фильтрации показала, что концентрация (величина ζ) практически не изменяется. В пределах одной серии погрешность $\Delta\zeta \leq 0.02$, при сравнении разных серий $\Delta\zeta \leq 0.05$.

Обсуждение полученных результатов

Растворы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$: вид КФ в зависимости от состава, процедуры приготовления и времени наблюдения. В таблице 1 показаны результаты наблюдений методом ДРС за проявлением крупномасштабной негомогенности водных растворов азотной кислоты, полученные в настоящей работе и частично в работе¹³. В семи сериях экспериментов изучены области концентраций 29—35% (интервал z от 8.5 до 6.5 с особыми точками ЯМР $z = 8$ и $z = 7$) и 2.0—5.5% (z от 170 до 60), соответственно с максимальным и минимальным торможением реакции окисления, т.е. максимальными и минимальными значениями периода индукции* τ .

Исследуемые образцы готовили из 57%-ной ($z = 2.63$) либо 70%-ной ($z = 1.50$) кислоты с добавками к стартовым растворам (см. Экспериментальную часть) по каплям 57%-ной или 70%-ной кислоты либо воды, обычно в количестве 1—3% по массе. В скобках указаны концентрации навесок для стартовых растворов, в круглых скобках — в случае их приготовления в первый день данной серии опытов. Квадратные скобки указывают на 2—3-суточную выдержку стартовых растворов при 10 °С до начала наблюдения серии.

Как видно из данных таблицы 1, при подробном изучении зависимости от состава наблюдаемая в ДРС картина оказалось сложнее, чем представлялось в работе¹³. Выяснилось (см. последний столбец), что через 15—20 мин после смешения компонентов раствора, при первом опыте, ЭКФ отсутствовала, т.е. однородность по показателю преломления наблюдалась не только в особых точках ЯМР, растворах с одним сольватным структурным мотивом, но и для ряда промежуточных составов, с двумя структурными мотивами. Анализ полученных результатов с учетом способа приготовления образцов показывает следующее. Вблизи особых точек $z = 8$ и 7 во всех случаях независимо от способа приготовления КФ знакопеременная, т.е. растворы однородны по коэффициенту преломления: $z = 8.10, 8.06, 8.06$ и 8.04 в сериях II и III, а также $z = 6.99, 7.00, 7.01$ в сериях IV и V. Вопреки ожиданию, независимо от способа приготовления знакопеременную КФ наблюдали на промежуточных между особыми точками составах: с $z = 7.36$, приготовленных из (0 + 70) и (0 + 70) + 70 в серии III, и с $z = 7.35$, приготовленного из (0 + 57) в серии IV. Кроме того, как и ранее, в целом ряде случаев (см. табл. 1, 4-й столбец) от образцов с двумя структурными мотивами наблюдали экспоненциаль-

Таблица 1. Условия приготовления растворов и результаты наблюдения КФ в ДРС^a

Серия	Способ приготовления	Дни наблюдения от момента приготовления	z образца	
			с ЭКФ	без ЭКФ ^b
I	[0 + 70]	1—3	60, 7.28	—
	[0 + 70] + 0	1—3	150, 20	—
II	[0 + 57], (0 + 57)	1—14	—	8.10, 8.06
	(0 + 57)	1—14	120	—
III	(0 + 57)	1—14	—	8.06 ^c , 8.04 ^c
	(0 + 57) + 70	1—14	7.91^c, 7.75^c, 7.65^c	—
	(0 + 70)	1—14	—	8.15, 7.36
	(0 + 70) + 70	1—14	—	7.35
	(0 + 57) + 0	1—14	8.18 ^c	—
IV	(0 + 57)	1—2	—	7.35, 7.23, 6.99
	(0 + 57) + 0	1—2	—	10.87
V	(0 + 70)	1—2	—	7.00 ^c
	(0 + 57)	1—2	—	7.01 ^c
	(0 + 70) + 57	1—2	—	6.73
	(0 + 57) + 70	1—2	6.84 ^c	6.76, 6.62
	(0 + 57) + 0	1—2	—	7.16
VI	[0 + 70]	1—14, 75	—	71.8, 7.91, 7.28
	[0 + 70] + 70	1—14, 75	7.53, 7.52, 7.34, 7.19	7.86, 7.82, 7.72
	[0 + 70] + 0	1—14, 75	158	—
VII	(0 + 70)	1—14, 23, 30, 49	—	63
	(0 + 70) + 0	1—14, 23, 30, 49	80, 126	—

^a Угол рассеяния в сериях I—VI 90°, в серии VII 40°. Выделены жирным шрифтом значения z образцов с экспоненциальной КФ, сохраняющейся более 14 сут после приготовления раствора, курсивом — значения z образцов со знакопеременной КФ, с одним сольватным структурным мотивом вблизи особых точек ЯМР $z = 7$ и $z = 8$. Погрешность Δz в пределах одной серии ≤ 0.02 , при сравнении разных серий ≤ 0.05 . ^b Измеряемая ЭКФ в условиях эксперимента в диапазоне времен задержки 10^{-6} —1 с отсутствует. ^c Образцы из работы¹³.

* Точнее, τ является временем достижения максимальной скорости тепловыделения реакции окисления, определяемым начальной скоростью с константой k_1 . Для области концентраций выше 10% время τ значительно превышает длительность активной стадии реакции и фактически является периодом индукции, когда изменения в спектрах ЯМР ^1H и кривых скоростей тепловыделения практически отсутствуют.

ную КФ (ЭКФ), т.е. негомогенность мезоскопического масштаба.

Вместе с тем в ряде случаев для одинаковых или близких составов, приготовленных разными способами, картина отличалась. Так, для образца с $z = 8.15$, приготовленного из $(0 + 70)$ в серии III, КФ знакопеременна, тогда как в той же серии у образца близкого состава с $z = 8.18$ из $(0 + 57) + 0$ КФ экспоненциальна, т.е. раствор неоднороден. Отличается результат и у растворов других составов: ЭКФ наблюдали в образце с $z = 6.84$, приготовленном из раствора $(0 + 57) + 70$, и не наблюдали в образцах с $z = 6.73$ из $(0 + 70) + 57$, а также с $z = 6.76$ и 6.62 из $(0 + 57) + 70$ в серии V.

В разбавленных растворах вид КФ также сильно зависел от способа приготовления и величины z образцов. Так, для двух близких по составу растворов с $z = 150$ в серии I и $z = 158$ в серии VI, приготовленных из выдержанных в холодильнике стартовых растворов путем добавок воды, воспроизводимо наблюдалась ЭКФ. В то время как для образцов с $z = 60$ в серии I и $z = 63$ в серии VII, соответственно выдержанного $[0 + 70]$ и свежеприготовленного $(0 + 70)$ растворов, результат был разным. От раствора с $z = 120$ из серии II в первый день ЭКФ не наблюдалась, но позже слабая ЭКФ появилась. Все это свидетельствует о сильной и сложной зависимости наблюдаемой в ДРС картины от состава раствора, особенностей его приготовления и хранения, «возраста» образца в момент наблюдения.

Для образцов с ЭКФ, как и в работе¹³, в день приготовления R_h (корреляционные длины) в течение нескольких часов наблюдения обычно увеличивались либо сохранялись, через 1 сут интенсивность рассеяния падала, но некоторый рост R_h продолжался.

При наблюдении в последующие дни для большинства образцов тенденция сохранялась вплоть до полной гомогенизации в течение нескольких суток. Однако в некоторых образцах негомогенность при медленном падении интенсивности рассеяния наблюдалась и через 14 сут (см. табл. 1). Проверка одного из таких образцов ($z = 7.19$) через два месяца показала полную гомогенизацию и в этом случае (см. ниже).

Скорость и время полной гомогенизации в разных образцах существенно отличаются и определяются как составом, так и способом приготовления. Самыми «стойкими» в области максимальных τ оказались образцы с $z = 7.91$ и 7.65 , приготовленные из $(0 + 57) + 70$, в серии III, 7.19 из $[0 + 70] + 70$ в серии VI, и в области минимальных τ — с $z = 158$ из $[0 + 70] + 0$ в серии VI и $z = 80$ из $(0 + 70) + 0$ в серии VII.

Рассмотрим проявления дальнего надмолекулярного структурирования растворов в опытах по светорассеянию отдельно для области составов с максимальными и минимальными значениями τ , соответственно с недостатком и избытком воды для сольватации кислоты.

Свойства супрамолекулярных объектов при недостатке воды для сольватации HNO_3 : z от 6.5 до 8.5 (35–29%). Анализ полученных данных приводит

к заключению, что КФ, наблюдаемые в ДРС, отражают меняющееся состояние раствора на пути от начального неравновесного, структурно неоднородного состояния, негомогенного на масштабах ~ 100 нм, к конечному равновесному, гомогенному. Результат зависит от момента наблюдения, концентраций смешиваемых жидкостей, особенностей приготовления и скорости процесса дальнего структурирования раствора. Для удобства описания процедуры приготовления раствора использован сокращенный схематический способ, например, в виде $([w + z1.5]_{z7.28} + z1.5)_{z7.19}$ для раствора с $z = 7.19$, полученного из $[0 + 70] + 70$ (см. табл. 1), в серии VI, т.е. (свежеприготовленного) путем добавки раствора с $z = 1.5$ к [выдержанному] раствору с $z = 7.28$. Здесь w обозначает воду, скобки — смешение компонентов: круглые — непосредственно перед началом измерений, квадратные — с выдержкой 2–3 сут при 10°C .

В то время как у образцов с $z = 8.06$, 8.04 вблизи особой точки $z = 8$ (один сольватный структурный мотив) КФ четко знакопеременная, т.е. раствор гомо-

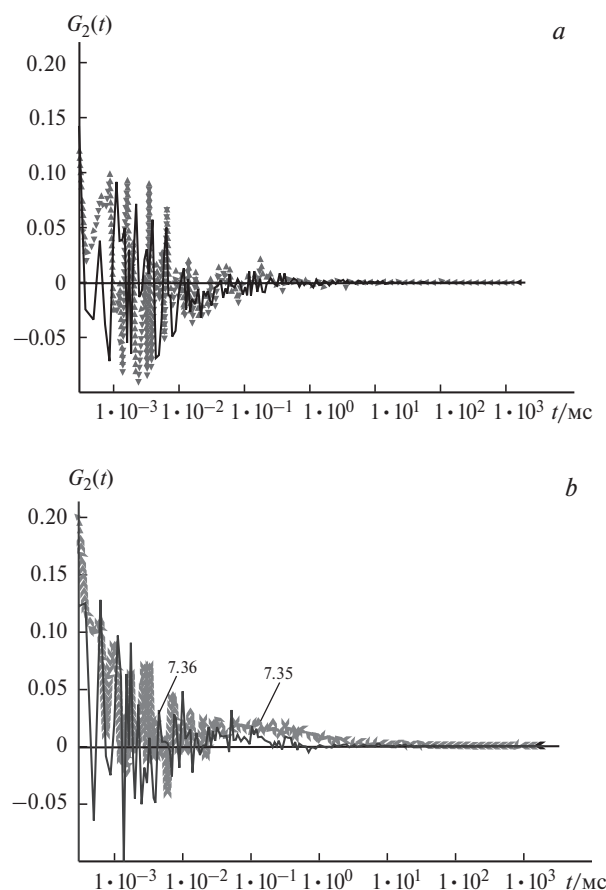


Рис. 1. Примеры относительно быстрой (менее 15–20 мин) гомогенизации раствора. Результаты исследования методом ДРС при первом после приготовления опыте: четко знакопеременная КФ в образцах с $z = 8.04$ и 8.06 , полученных из $(0 + 57)$, вблизи особой точки $z = 8$ с одним структурным мотивом — гомогенный раствор (а); слабые признаки негомогенности ($\alpha \sim 0.05$) в образцах с $z = 7.36$ из $(0 + 70)$ и $z = 7.35$ из $(0 + 70) + 70$ с двумя структурными мотивами при промежуточных между особыми точками составах (б).

генный, образцы с $z = 7.36$ и 7.35 (два структурных мотива) в серии III в первом после смешения опыте имеют признаки неомогенности (рис. 1). В исследуемой нами системе начальное состояние, т.е. непосредственно после смешения компонентов, наблюдению недоступно, так как процедура приготовления образца занимала не менее 15–20 мин (см. Экспериментальную часть). Поэтому отсутствие ЭКФ в первом опыте после смешения для промежуточных между особыми точками составов, по нашему мнению, может быть следствием того, что гомогенизация уже произошла раньше. Это подтверждает сравнение с водными растворами хлорной кислоты с более медленным структурированием (см. следующее Сообщение 2)*.

На рисунке 2 приведены примеры медленной, более 14 сут, гомогенизации. Гидродинамические радиусы R_h получены с углом наблюдения $\theta = 40^\circ$, так как в этом случае контраст КФ выше и ошибка измерения меньше (см. Экспериментальную часть). Радиусы и ширина распределения со временем постепенно увеличивались, ККФ падал. Уменьшение

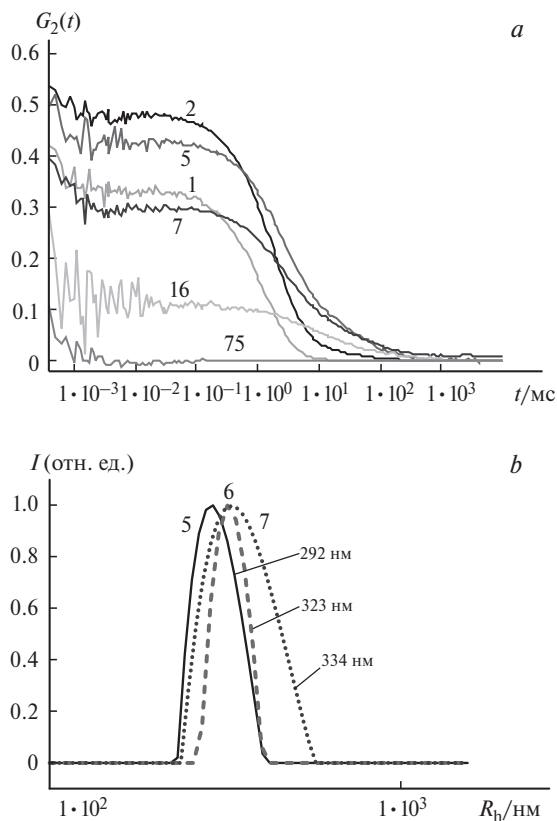


Рис. 2. Пример медленной (более 14 сут), гомогенизации: *a* — зависимость ЭКФ образца с $z = 7.19$, полученного из $([w + z1.5]_{z7.28} + z1.5)_{z7.19}$, от времени в течение двух недель после приготовления, угол рассеяния $\theta = 90^\circ$; *b* — увеличение со временем гидродинамических радиусов R_h , угол рассеяния $\theta = 40^\circ$. Цифры на кривых указывают день наблюдения от момента приготовления раствора.

* Г. В. Лагодзинская, Т. В. Лаптинская, А. И. Казаков, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, № 11.

ККФ при росте радиусов, по нашему мнению, вызвано уменьшением разницы показателей преломления рассеивающих объектов и окружения из-за более равномерного распределения двух структурных мотивов в массе раствора. Точнее, из-за перераспределения сольватов двух сортов (двух близких структурных мотивов) между наблюдаемыми неоднородностями и их окружением, т.е. перехода от ассоциатов из сольватов преимущественно одного сорта в начальный момент к гетероассоциатам из сольватов двух сортов, соответствующих двум структурным мотивам ЯМР. По нашему мнению, естественно предположить, что образованная в конечном счете однородная мозаика из сольватов двух сортов при кажущейся структурной гомогенности по-прежнему состоит из ассоциатов сольватов мезоскопических размеров, что и проявляется в кинетике окисления¹³.

Гидродинамические радиусы частиц (корреляционные длины), вычисленные из КФ при разных углах рассеяния для одного и того же образца, изменяются от 220 до 340 нм. Отклонения объясняются большой шириной распределения по размерам. В зависимости от угла рассеяния максимум измеренного распределения смещается из-за того, что при размерах частиц, сравнимых с длиной волны, угловой форм-фактор рассеяния сильно зависит от размера. Для более точного* определения гидродинамических радиусов мы применили метод экстраполяции коэффициента диффузии к нулевому значению волнового вектора. Времена релаксации корреляционной функции t_0 определяли из эксперимента при нескольких углах рассеяния. Затем строили зависимость $1/t_0$ от $\sin^2(\theta/2)$, представленную на рисунке 3. Так как точки лежат близко к прямой, движение ассоциатов (кластеров, доменов) можно считать диффузионным. Наклон линии S дает коэффициент диффузии: $D = S(4\pi n/\lambda)^{-2}$. Из рисунка 3 найдено $S = 0.599 \text{ мс}^{-1}$, что соответству-

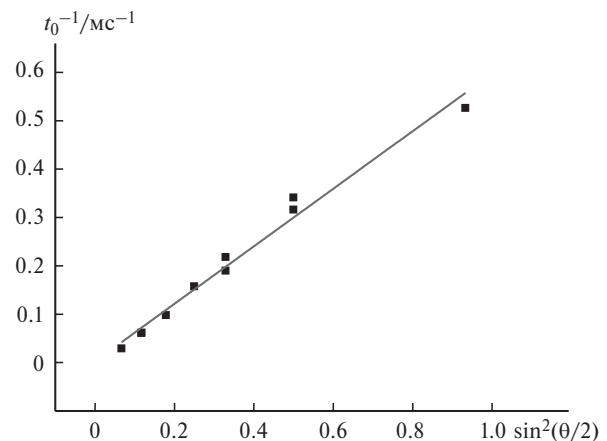


Рис. 3. Зависимость обратных времен релаксации от квадрата синуса половины угла рассеяния для образца с $z = 7.19$ на 5-е сутки от момента приготовления.

* В нашем случае величины R_h следует считать полуколичественной характеристикой.

ет $D = 8.7 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Гидродинамический радиус частицы, вычисленный по формуле Стокса, равен $250 \pm 5 \text{ нм}$.

Изменение состояния раствора отражается также в СРС, так как агрегация молекул приводит к росту средней интенсивности рассеяния I_I (усредненной за период более 20 мин). В нашем случае для образцов без ЭКФ в области $\sim 30\%$ ($z \sim 8$) средняя интенсивность рассеяния (I) $\sim 2.5 \text{ кГц}$, в области $2.5\text{--}5\%$ — около 1.5 кГц , что мало отличается от известной для дистиллированной воды в тех же условиях (1 кГц при $\theta = 90^\circ$ на нашей установке). Для образцов с ЭКФ, структурно неоднородных, средняя интенсивность СРС в первом после смешения опыте существенно выше (рис. 4). Затем в первые сутки, как и в работе¹³, она сохраняется либо увеличивается, через 1 сут и далее уменьшается с разной скоростью, определяемой составом и способом приготовления раствора. Изменение средней интенсивности СРС со временем отражает процесс движения системы к равновесному гомогенному состоянию.

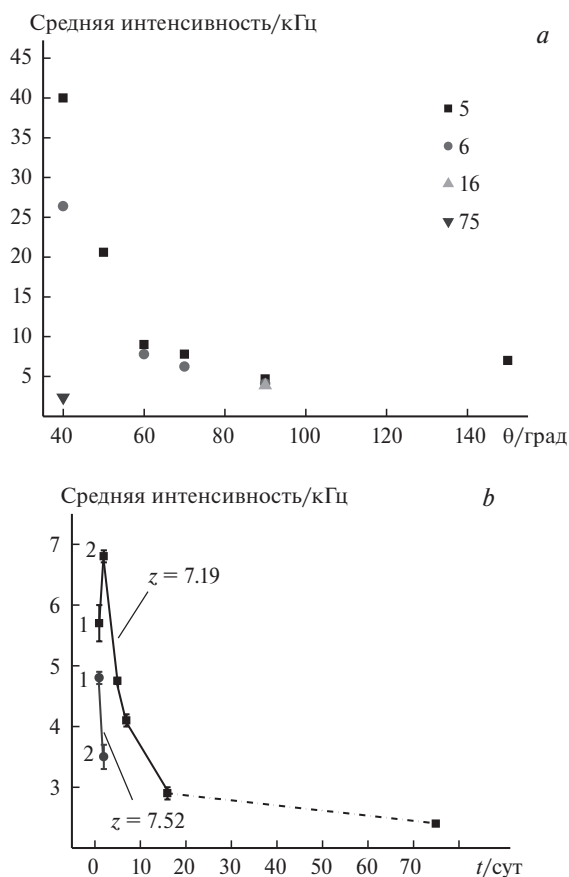


Рис. 4. Зависимость средней интенсивности рассеяния I_I раствора с $z = 7.19$ от условий наблюдения: *a* — от угла и продолжительности наблюдения (цифры — сутки от приготовления), падение I_I для всех углов рассеяния, для $\theta = 40^\circ$ от 40 кГц на 5-е сутки до 2.4 кГц на 75-е сутки (через 2.5 мес); *b* — для угла $\theta = 90^\circ$ от продолжительности наблюдения, две стадии: быстрый рост I_I , затем медленное падение; для сравнения даны величины I_I для образца с $z = 7.52$. Цифры 1 и 2 — первые и вторые сутки наблюдения.

На рисунке 4, *a* показана зависимость средней интенсивности от угла рассеяния для образца с $z = 7.19$, полученная на 5-е, 6-е, 16-е и 75-е сутки наблюдений, аналогичная приведенным для водных растворов ряда соединений в работах^{3–5}. Видно, что интенсивность при $\theta = 40^\circ$ больше, чем при 90° (в 8 и 6 раз соответственно на 5-е и 6-е сутки наблюдения), что характерно для субмикронных объектов рассеяния. Для угла 90° (см. рис. 4, *b*) интенсивность росла от 5.7 кГц в первые сутки до 6.84 кГц во вторые, а на 75-е сут, в конце процесса структурирования, уменьшилась до 2.4 кГц. Как и в ранее опубликованных работах^{3–5}, наблюдались две стадии: относительно быстрый рост интенсивности рассеяния, структурной неоднородности раствора, и значительно более медленное падение интенсивности, движение к однородности.

В целом ряде случаев для образцов с ЭКФ наблюдались медленные колебания средней (усредненной по интервалам в несколько секунд) интенсивности рассеяния I_{sh} во времени (см. Экспериментальную часть). Медленные колебания средней интенсивности рассеяния отмечались и ранее^{3–5}; мы наблюдали их

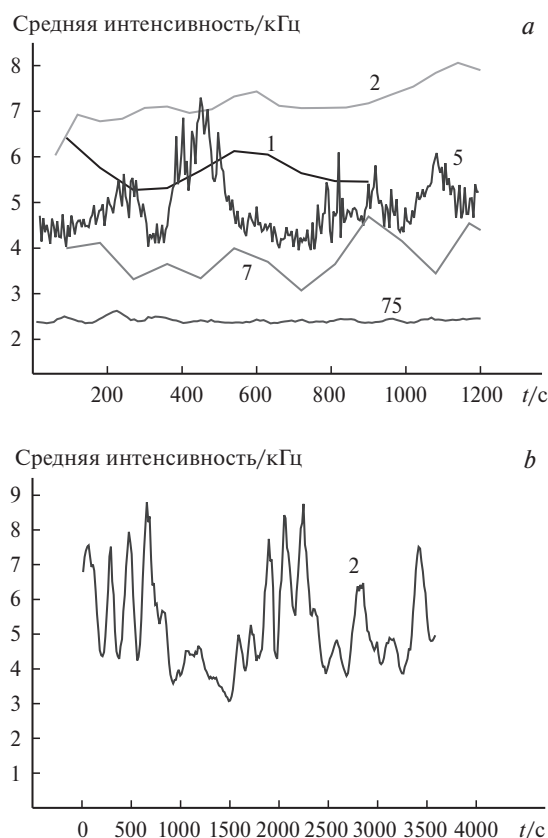


Рис. 5. Медленные колебания интенсивности рассеяния, цифры над кривыми — день наблюдения от момента приготовления раствора. (*a*) В образце с $z = 7.19$ кривая 1 получена после прогрева в первые сутки. Для кривых 5 и 75 время усреднения для каждой точки составляет 5.3 с, для 1 и 7 — 90 с, для 2 — 60 с. (*b*) Образец с $z = 158$ через 1 сутки после приготовления, время усреднения — 14 с, общее время наблюдения — 3600 с. Угол рассеяния 90° .

как при недостатке, так и при избытке воды для сольватации, что показано на рисунке 5. В наших опытах такие колебания сопровождались появлением на кривых ДРС правого плеча в случае, если время накопления КФ включало интервалы больших интенсивностей, на интервалах меньших интенсивностей плечо отсутствовало. Медленные колебания можно объяснить существованием областей размером порядка или больше объема рассеяния $(150 \text{ нм})^3$ с большей или с меньшей концентрацией ассоциатов. Это могут быть, например, слои либо объекты, значительно отличающиеся от сферической формы. В периоды, когда в объеме рассеяния находится область большей концентрации, больше и интенсивность. Если в период накопления КФ наблюдалась граница (размытая) этих областей, то эта функция отражает движение с отклонением от простой диффузии.

Поскольку кинетику окисления изучали^{12,13} в диапазоне 20–90 °С, для оценки зависимости супрамолекулярного структурирования среды от температуры проверили влияние на результаты ДРС прогрева в течение 30 мин при 80 °С образцов с $z = 7.52$ и 7.19 из области максимальных значений τ (рис. 6, 7). После прогрева образцы быстро охлаждали на водяной бане до 21.5 °С.

У раствора с $z = 7.52$ прогрев увеличил, а с $z = 7.19$ уменьшил интенсивность рассеяния, но через 1 сут, наоборот, интенсивность у раствора с $z = 7.52$ уменьшилась, а с $z = 7.19$ увеличилась. Это можно объяснить разным соотношением скоростей ассоциации новых сольватов с $z = 7$ и их встраивания в уже существующие структуры среды у этих составов.

На рисунках 6, а и 7, а видно, что в образце с $z = 7.52$, менее «стабильном», в результате прогрева ширина распределения увеличивается, добавляются неоднородности, которым соответствуют корреляционные длины порядка нескольких миллиметров. Это можно объяснить расслоением раствора на области более крупные, чем рассеивающий объем $(150 \text{ нм})^3$, с отличающимися концентрациями рассеивающих объектов и/или отклонениями движения объектов от диффузионного характера. Им соответствует затянутый фронт и плечо на КФ на рисунке 6, а и рост интенсивности рассеяния от 3.8 до 4.8 кГц (см. рис. 6, с). На следующий день интенсивность рассеяния упала, признаки расслоения уменьшились. При нагревании образца с $z = 7.19$ (см. рис. 6, б и 7, б), более «стойкого», наблюдается другая картина. Через 45–60 мин после приготовления он содержит набор частиц с двумя корреляционными длинами 85 и 440 нм, наблюдаются признаки расслоения. После прогрева интенсивность рассеяния упала (см. рис. 6, с), остаются частицы с радиусом 190 нм, признаки расслоения отсутствуют, но через 1 сут они уже появляются. Другими словами, после прогрева образцов с $z = 7.52$ признаки расслоения увеличились, а после прогрева образцов с $z = 7.19$, наоборот, уменьшились, но на следующий день они уже заметны. По нашему мнению, различия могут быть связаны с тем, что прогрев в этих образцах приходился на разные стадии движения системы

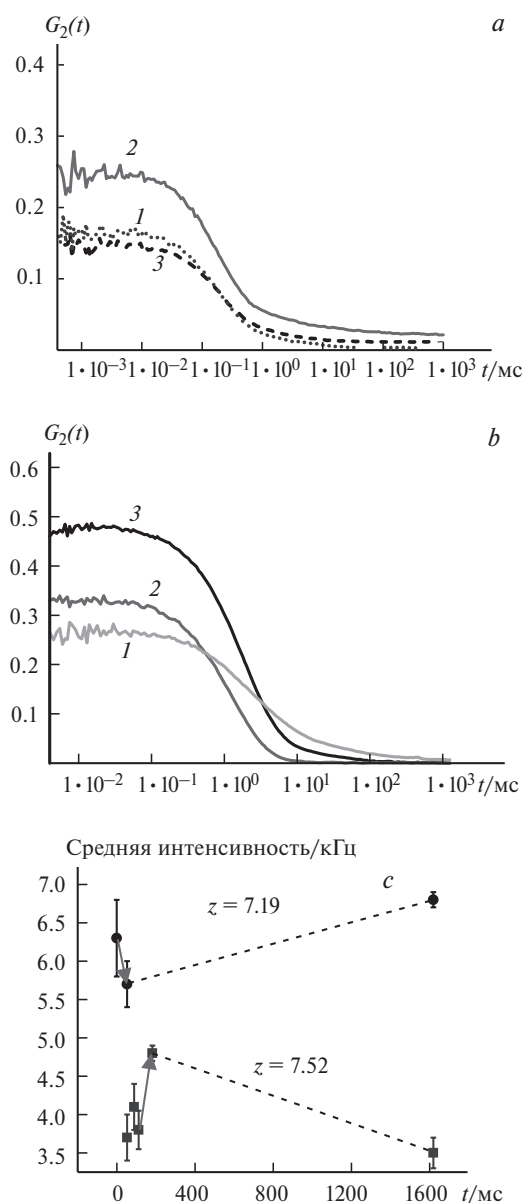


Рис. 6. Иллюстрация влияния на образцы с ЭКФ прогрева в течение 30 мин при 80 °С в день приготовления. (а) Образец с $z = 7.52$, приготовленный из $([w + z1.5]_{z7.91} + z1.5)_{z7.52}$: 1 — данные до прогрева, 2 — после прогрева, 3 — полученные через 1 сут (для сравнения). При длительной экспозиции в опыте после прогрева на кривой появляется плечо из-за того, что интервал времени накопления КФ захватывал периоды с повышенной интенсивностью рассеяния. (б) Образец с $z = 7.19$, приготовленный из $([w + z1.5]_{z7.28} + z1.5)_{z7.19}$: 1 — данные до прогрева, 2 — после прогрева, 3 — полученные через 1 сут (для сравнения). После прогрева ККФ увеличился, ширина распределения R_h уменьшилась (см. рис. 7). (с) Зависимость от времени средней интенсивности рассеяния для обоих образцов, стрелками указан эффект прогрева.

к равновесию (см. рис. 4, б). В медленно гомогенизирующемся образце с $z = 7.19$ — это стадия роста неоднородности, тогда как в образце с $z = 7.52$ прогрев пришелся на следующую, более позднюю, стадию уменьшения неоднородности.

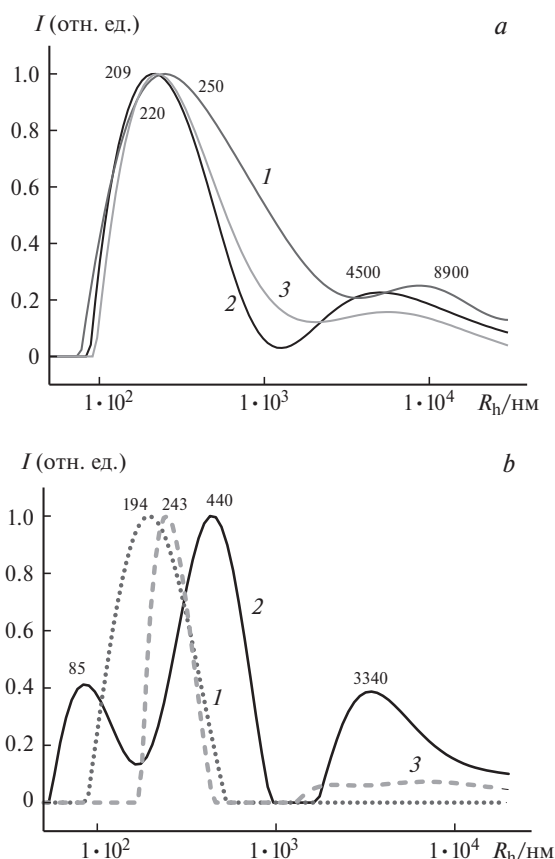


Рис. 7. Гидродинамические радиусы (R_h) частиц для образцов с $z = 7.52$ (a) и $z = 7.19$ (b), полученные из КФ, представленных на рисунках 6, a и b соответственно: 1 — до прогрева, 2 — после прогрева. Для сравнения приведены данные, полученные через 1 сут (3).

Интересно, что в образце с $z = 7.19$, который медленнее гомогенизируется, на четыре сольвата с $z = 7$ приходится около одного сольвата с $z = 8$, тогда как при $z = 7.52$ с соотношением сольватов $z = 7$ и $z = 8$ примерно 1 : 1 гомогенизация идет быстрее. Поскольку образцы готовили по схемам

$$z_{7.52} = ([w + z_{1.5}]_{z_{7.91}} + z_{1.5})_{z_{7.52}}, \text{ т.е. } \Delta z \approx 0.4,$$

$$z_{7.19} = ([w + z_{1.5}]_{z_{7.28}} + z_{1.5})_{z_{7.19}}, \text{ т.е. } \Delta z \approx 0.1,$$

в обоих случаях в раствор без ЭКФ из гетероассоциатов с $z = 7$ и $z = 8$ вводили малые добавки раствора с $z = 1.5$. Это приводило к появлению дополнительных сольватов с $z = 7$, по-видимому, вначале к их преимущественной гомоассоциации. Далее наблюдалась картина перераспределения $z = 7$ по исходным ассоциатам с постепенным образованием равновесных гетероассоциатов нового состава — со структурным мотивом $(1z_7 + 1z_8)$ в первом и $(4z_7 + 1z_8)$ во втором случае. При этом для $z = 7.52$ прогрев приходился на стадию выравнивания в гетероассоциатах соотношения двух структурных мотивов $z_7 : z_8 \approx 1 : 1$, тогда как для $z = 7.19$ — на стадию образования ассоциатов с преимуществом одного структурного мотива,

в данном случае $z = 7$, с конечным равновесным соотношением $z_7 : z_8 \approx 4 : 1$. Эти опыты показали, что прогревание хотя и влияет на наблюдаемые в светорассеянии неоднородности — супрамолекулярные ассоциаты сольватов, не разрушает их, но приближает систему к структурному равновесию.

Эксперименты также показали, что в области z от 6.5 до 8.5 при однократной фильтрации исследуемых растворов через фильтр PVDF 450 нм, как и при энергичном встряхивании образца с ЭКФ в течение 30 с, неоднородности сохраняются.

Таким образом, ассоциаты в области составов с z от 6.5 до 8.5 с максимальным замедлением реакции окисления (максимальными τ) оказываются устойчивыми по отношению к прогреву и механическому воздействию, т.е. достаточно прочными образованиями, что полностью согласуется с их тормозящим, играющим роль ловушки для молекулярной HNO_3 , влиянием на кинетику окисления^{12,13}.

Свойства супрамолекулярных объектов при избытке воды для сольватации HNO_3 : z от 60 до 170 (5.5—2%). В этой области концентраций наблюдаемая в ДРС картина тоже сложным образом зависит от состава раствора, особенностей его приготовления и хранения, «возраста» образца в момент наблюдения, от угла наблюдения и других методических особенностей (см. таблицу 1 и текст к ней). Согласно данным¹⁴ эти составы находятся в пределах первого линейного участка зависимости ХС протонов от концентрации. Их характеризует динамическое равновесие двух структурных мотивов — собственной надмолекулярной структуры воды и высшего гидрата (z_{max}) азотной кислоты*. Анализ результатов (см. табл. 1) показывает, что ЭКФ с высоким ККФ при $\theta = 90^\circ$ наблюдаются при добавках к раствору без ЭКФ отдельно профильтрованной воды, т.е. в образцах без фильтрации раствора после смешения компонентов. В образцах, профильтрованных после смешения компонентов, при $\theta = 90^\circ$ вначале ЭКФ не наблюдалась.

Разрушающее влияние фильтрации на наблюдаемые неоднородности наглядно показано на рисунке 8 в опытах с образцами с $z = 72$ и $z = 158$ в серии VI. При разбавлении структурно однородного раствора с $z = 72$ со знакопеременной КФ до $z = 158$ отдельно профильтрованной водой появляется ЭКФ (см. рис. 8, a), которая на следующий день сохранилась, но после фильтрации через фильтр с диаметром пор 450 нм почти исчезла (см. рис. 8, b). На 5-е сутки ЭКФ при $\theta = 90^\circ$ уже не наблюдается, но раствор остается неоднородным: на 7-е сутки при $\theta = 30^\circ$ и $\theta = 50^\circ$ наблюдались ЭКФ с высоким контрастом (рис. 8, c). Гидродинамические радиусы доменов в разбавленных, как и в 30%-ных, растворах имеют широкое распределение величин и зависят от состава и условий измерения, но во всех случаях лежат в пределах сотен нанометров. Наблюдаемые домены в данном случае могут быть как обогащенными водой ассоциатами сольватов, так и «каплями» воды.

* По данным ЯМР при 25°C $z_{\text{max}} \approx 60$.

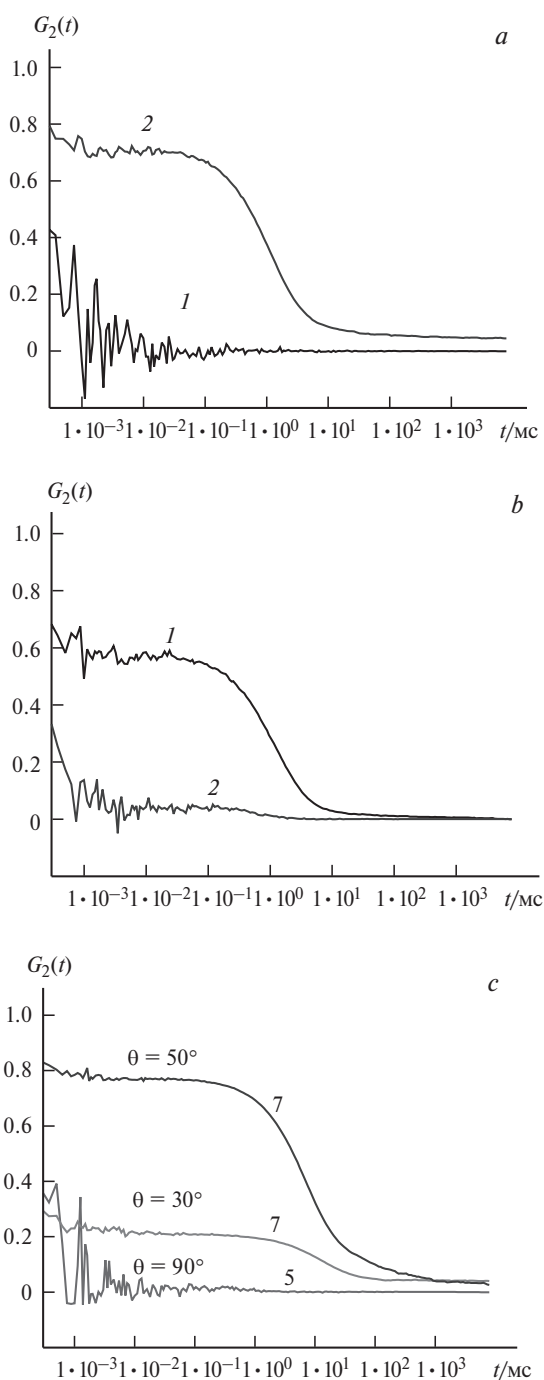


Рис. 8. Зависимость КФ образцов с $z = 72$ и $z = 158$ ($((w + z1.5)_{z72} + w)_{z158}$) от времени и фильтрации: *a* — в первый день наблюдения: $z = 72$ из [0 + 70] после двух дней выдержки при 10 °С (1) и $z = 158$ после добавки воды (2), H_2O фильтровали отдельно через фильтр PVDF с диаметром пор 220 нм; *b* — $z = 158$, на следующие сутки до (1) и после (2) фильтрации через фильтр PVDF с диаметром пор 450 нм; *c* — $z = 158$, на 5-е сутки при $\theta = 90^\circ$ ЭКФ уже не наблюдалась, но на 7-е при $\theta = 30^\circ$ и 50° наблюдалась.

Как стало ясно из опытов серии VII при сравнении данных СРС и ДРС трех свежеприготовленных образцов с фильтрацией смеси через фильтр PVDF 450 нм (рис. 9—11), растворы могут оставаться струк-

турно неоднородными на мезоскопических масштабах, несмотря на фильтрацию и отсутствие ЭКФ, если средняя интенсивность рассеяния значительно превышает равновесное значение. При этом кажущееся разрушение доменов на рисунке 8, *b* может быть следствием ускорения гомогенизации. В любом случае такое действие фильтрации свидетельствует, что супрамолекулярное структурирование при z , равном 60—170, слабее, чем при z , равном 6.5—8.5. Это полностью согласуется с его меньшим тормозящим влиянием на кинетику окисления^{12,13}.

Рассмотрим надмолекулярное структурирование 2—5%-ных растворов серии VII подробней (см. рис. 9—11). Из-за низких интенсивностей рассеяния

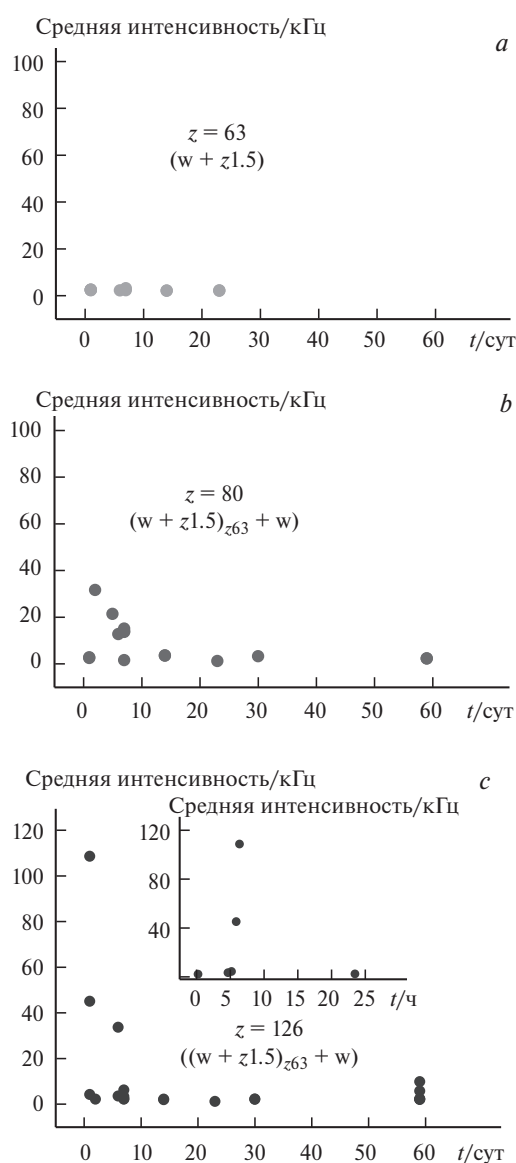


Рис. 9. Сравнение изменения средней интенсивности рассеяния I_1 во времени для трех образцов разбавленных растворов HNO_3-H_2O : $z = 63$ (*a*), $z = 80$ (*b*), $z = 126$ (*c*); на вставке — первые часы после смешения. Состав и схема смешения указаны на рисунках, $\theta = 40^\circ$.

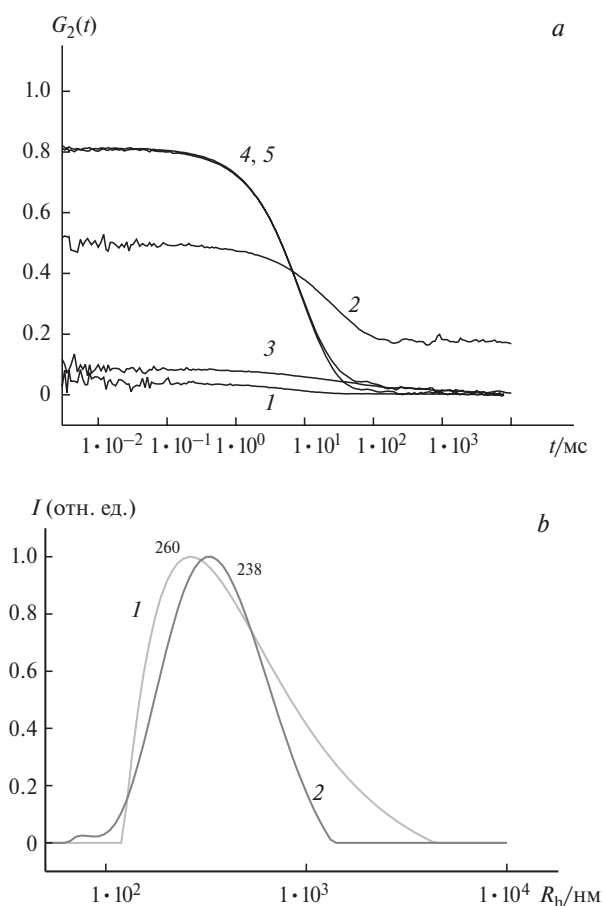


Рис. 10. Опыты с раствором $z = 80$ $((w + z1.5)_{z63} + w)_{z80}$ в день приготовления: *a* — кривые 1–3 получены последовательно, начиная через ~20 мин от приготовления, кривые 4, 5 — после прогрева соответственно через 54 и 68 мин; *b* — гидродинамические радиусы (R_h), соответствующие КФ, приведенные на рисунке 10, *a* (1 — через 54 мин после прогрева, 2 — через 68 мин). Образец из свежего 5%-ного раствора получен разбавлением водой до 4.3%, профильтрован перед измерением через фильтр PVDF 450 нм, $\theta = 40^\circ$.

на профильтрованных образцах опыты проведены под углом рассеяния 40° .

У образца с содержанием HNO_3 5.3%, полученного из $(w + z1.5)_{z63}$, близкого по составу к z_{max} (см. рис. 9, *a*), сразу образуется практически однородный раствор: низкая, близкая к равновесной, интенсивность рассеяния I_l (2.5 кГц при 2.1 кГц на 23-е сутки), в ДРС ЭКФ отсутствует. Следовательно, в результате смешения концентрированной кислоты и воды, при резком изменении строения жидкости, быстро образуется близкий к равновесию раствор с одним сольватным структурным мотивом z_{max} .

У образца с содержанием HNO_3 4.3%, полученного из $((w + z1.5)_{z63} + w)_{z80}$ (см. рис. 9, *b*), при добавке к порции стартового раствора с $z = 63 \approx z_{\text{max}}$ воды до $z = 80$ и фильтрации через фильтр с порами 450 нм вначале интенсивность рассеяния низкая (~2.5 кГц), однако наблюдаются ЭКФ со слабым ККФ (см. рис. 10, *a*). По-видимому, в начальный момент средой является раствор с $z = 63$ — ассоциаты сольватов z_{max} ,

а неоднородности — добавленные микрокапли воды. После 30-минутного прогрева при 80°C и охлаждения до 21.5°C средняя интенсивность выросла на порядок (~32 кГц); ККФ значительно увеличился, через 1 ч $R_h = 240$ нм (см. рис. 10, *b*). В рамках двухструктурной модели¹⁴ раствор состоит из структурных мотивов высшего сольвата z_{max} и воды. С повышением температуры уменьшается сила Н-связей, z_{max} увеличивается. После получасового прогрева и быстрого охлаждения мезоскопическая структура раствора существенно перестраивается, что приводит к значительному росту неоднородности. Это проявляется в скачке I_l (см. рис. 9, *b*) в ДРС и росте ККФ при сохранении R_h в ДРС (см. рис. 10, *a, b*). Таким образом, в разбавленных растворах при избытке воды для сольватации кислоты прогрев и последующее охлаждение способствуют образованию доменов — ассоциатов сольватов и/или микрокапель воды. Медленная релаксация мезоскопической структуры продолжалась в течение двух месяцев наблюдения, изменения вида ЭКФ в начальные две недели показаны на рисунке 11.

У образца с содержанием HNO_3 2.7%, полученного из $((w + z1.5)_{z63} + w)_{z126}$ (см. рис. 9, *c*), воды вдвое

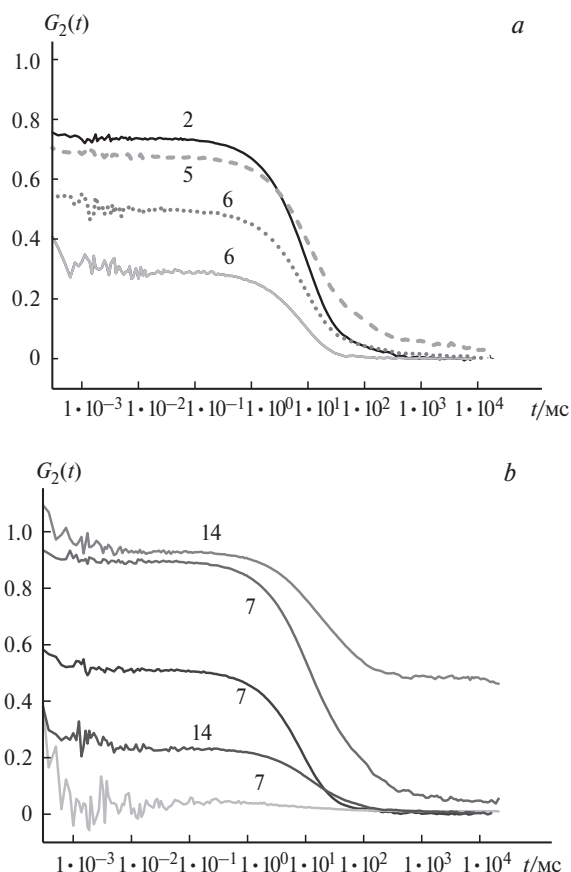


Рис. 11. Наблюдаемые КФ образца с $z = 80$: *a* — 2-е, 5-е и 6-е сутки, *b* — 7-е и 14-е сутки. Начиная с 6-х суток в образце прослеживается расслоение: отмечаются медленные колебания интенсивности, и ЭКФ зависит от того, в какой фазе такого колебания она была накоплена. Цифры на кривых указывают день наблюдения от момента приготовления раствора.

больше, чем у $(w + z1.5)_{z63}$, близкого по составу к z_{\max} . В первый день вначале интенсивность рассеяния низкая, затем без прогрева наблюдается значительный рост неоднородности раствора — первая стадия структурирования. В первый момент жидкость близка к однородной по коэффициенту преломления n (в СРС низкая, близкая к равновесной, интенсивность рассеяния I_j в ДРС ЭКФ отсутствует), но не является равновесной. По нашему мнению, сразу после фильтрации мы видим «молекулярный» раствор высших сольватов z_{\max} в воде, результат распределения сольватов между собственными супрамолекулярными агрегатами воды. Быстрый рост интенсивности рассеяния и затем ее медленное падение отражают конкуренцию относительно быстрой ассоциации сольватов и их сравнительно медленного включения в собственные агрегаты воды. Перестройка неравновесной супрамолекулярной структуры жидкости в равновесную для образца с $z = 126$ идет, по-видимому, через усложнение формы агрегатов и уменьшение разницы показателей преломления. При этом наблюдается знакопеременная КФ или в некоторые промежутки времени ЭКФ с низким контрастом.

Таким образом, наблюдаемая картина мезоскопического структурирования растворов азотной кислоты в области первого линейного участка ХС, по нашему мнению, отражает конкуренцию между процессом включения молекул воды в ассоциаты высших сольватов z_{\max} и процессом организации собственных супрамолекулярных структур воды. Полученные данные свидетельствуют, что в 2—5%-ных растворах, при избытке воды для сольватации HNO_3 , когда сила межсольватных Н-связей близка к таковой Н-связей воды, сольваты «рыхлые», их ассоциаты слабее, чем в концентрированных растворах. Все это вполне согласуется с данными ЯМР и кинетики окисления^{12,13}.

Наблюдаемые закономерности супрамолекулярного структурирования водных растворов азотной кислоты. Предлагаемая модель строения растворов. Проявления дальнего супрамолекулярного структурирования, самоорганизации водных растворов кислоты в светорассеянии зависят:

- от величины z смешиваемых жидкостей;
- от состава результирующего раствора $z_{\text{mix}} = (1 - x_{\text{mix}})/x_{\text{mix}}$, где x_{mix} — мольная доля кислоты;
- от того, состоит ли раствор с z_{mix} из сольватов одного (z_i) или двух ($z_i + z_{i+1}$) сортов (одного или двух ближних структурных мотивов, ТУДУСС);
- от супрамолекулярного статуса смешиваемых жидкостей: их структурных мотивов и «координаты процесса структурирования» в момент смешения;
- возможно, от способа смешения жидкостей (по каплям, струей, с охлаждением, с выдержкой и пр.);
- от диаметра пор фильтра и времени, прошедшего от смешения до фильтрации;
- от времени, прошедшего от момента смешения до момента наблюдения.

Подытожим полученные результаты и сформулируем некоторые выявленные закономерности.

Как показано нами ранее^{12,13}, кинетические аномалии при окислении ацетона водными растворами азотной кислоты, обусловленные медленным супрамолекулярным структурированием сольватов в ассоциаты мезоскопических размеров, проявляются независимо от того, состоят ли ассоциаты из одного или двух структурных мотивов, и не исчезают в равновесных, однородных по показателю преломления системах. Структурирование раствора имеет двухстадийный характер: от *однородного, но неравновесного* состояния в начале процесса к *однородному равновесному* состоянию в конце через промежуточные неоднородные неравновесные состояния.

Установлено существование относительно *быстрой стадии роста неоднородности* в начале процесса (роста средней интенсивности I_j , ККФ и R_n), стадии образования из ассоциатов сольватов другой, отличной от исходной, супрамолекулярной структуры. Длительность стадий зависит от ряда факторов, в работе⁵ варьируется в широких пределах, у нас длится не более 1 сут.

Выявлено наличие гораздо более *медленной стадии выхода на равновесие*. Это стадия перераспределения сольватов двух сортов (двух ближних структурных мотивов) между наблюдаемыми неоднородностями и их окружением. В опытах с добавками к составу с одним структурным мотивом это переход от ассоциатов из сольватов преимущественно одного сорта в начальный момент к гетероассоциатам из сольватов двух сортов, двух структурных мотивов, равномерно распределенных по гетероассоциатам.

На первой стадии нагревание с последующим охлаждением приводит к более быстрому образованию новых ассоциатов. Это хорошо видно на растворе азотной кислоты с $z = 7.19$ и на образце с $z = 80$.

На второй стадии прогрев ускоряет выравнивание сольватного состава кластеров и ускоряет гомогенизацию. Это наблюдалось на образце с $z = 7.52$.

Все это позволяет предложить «капельную» модель строения растворов (рис. 12).

В области составов с максимальным замедлением реакции окисления вся вода распределена между сольватами и их ассоциатами. При введении в раствор с одним сольватным структурным мотивом, в наших опытах $z = 7$ или $z = 8$, малой добавки концентрированной кислоты, по нашему мнению, происходит следующее. В начальный момент возникают сольваты с «соседним» структурным мотивом с меньшим z , которые образуются за счет отбора воды с периферии исходных ассоциатов с большим z и равномерно распределяются в растворе (см. рис. 12, а). В нашем случае это происходит быстро и из-за методических особенностей недоступно наблюдению, но в работе⁵ и у нас в разбавленных растворах (см. рис. 9, b и c) данное явление наблюдалось как «молекулярный» раствор. Затем за счет межсольватных взаимодействий «новые» сольваты могут образовывать «новые» ассоциаты быстрее, чем встраиваются в «старые», в этом случае в ДРС наблюдается ЭКФ с R_n в сотни наноме-

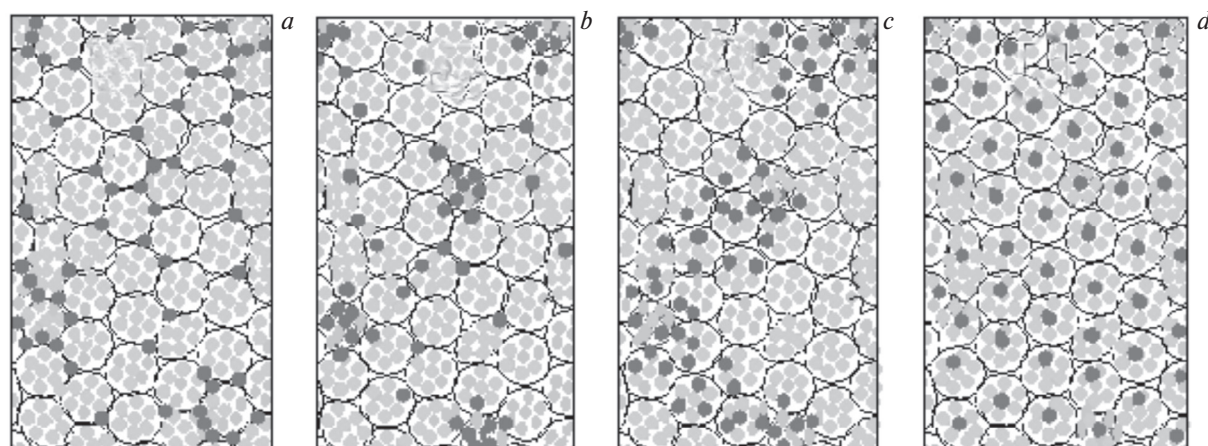


Рис. 12. Схематическая иллюстрация процесса супрамолекулярного структурирования раствора кислоты в воде в области $z_{\text{mix}} < z_{\text{max}}$ при введении в раствор с одним сольватным структурным мотивом малой добавки концентрированной кислоты. Движение по «координате процесса структурирования» от однородного неравновесного состояния в начале процесса (a) через промежуточные неоднородные неравновесные состояния (b) и (c) к однородному равновесному состоянию в конце (d). Мелкие кружки — сольваты, крупные — ассоциаты сольватов. Масштабы не соблюдены.

тров (см. рис. 12, b). В дальнейшем (см. рис. 12, c) неоднородность раствора уменьшается за счет встраивания новых сольватов в прежние ассоциаты, интенсивность рассеяния и ККФ падают, форма ЭКФ искажается, что можно интерпретировать как признаки расслоения и/или отклонения от диффузионного характера движения рассеивателей. И наконец, через промежуточные неоднородные неравновесные состояния (см. рис. 9, b и c) система приходит к однородному равновесному состоянию в конце (см. рис. 12, d).

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № 0089-2015-0223).

Список литературы

1. G. Cainelli, P. Galletti, D. Giacomini, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 990.
2. L. O. Kononov, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 46718.
3. M. Sedlak, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 4329.
4. M. Sedlak, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 4339.
5. M. Sedlak, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13976.
6. K. R. Leopold, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2011, **62**, 327.
7. F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1997, **398–399**, 181.
8. Г. Р. Чуев, М. В. Базилевский, *Успехи химии*, 2003, **72**, 827 [G. R. Chuev, M. V. Basilevsky, *Russ. Chem. Rev.*, 2003, **72**, 735].
9. S. Krickl, T. Buchecker, A. U. Meyer, I. Grillo, D. Touraud, P. Bauduin, B. Konig, A. Pfitzner, W. Kunz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 23773; DOI: 10.1039/C7CP02134H.
10. А. В. Орлова, Т. В. Лаптинская, Н. В. Бовин, Л. О. Кононов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2017, 2173 [A. V. Orlova, T. V. Laptinskaya, N. V. Bovin, L. O. Kononov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2017, **66**, 2173].
11. G. Cainelli, P. Galletti, D. Giacomini, P. Orioli, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 523.
12. Г. Б. Манелис, Г. В. Лагодзинская, А. И. Казаков, А. В. Черняк, Н. Г. Юнда, Л. С. Курочкина, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2013, 994 [G. B. Manelis, G. V. Lagodzinskaya, A. I. Kazakov, A. V. Chernyak, N. G. Yunda, L. S. Kurochkina, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2013, **62**, 994; DOI: 10.1007/s11172-013-0130-1].
13. Г. В. Лагодзинская, Т. В. Лаптинская, А. И. Казаков, Л. С. Курочкина, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2016, 984 [G. V. Lagodzinskaya, T. V. Laptinskaya, A. I. Kazakov, L. S. Kurochkina, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2016, **65**, 984; DOI: 10.1007/s11172-016-1401-4].
14. Г. В. Лагодзинская, Н. Г. Юнда, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2006, 577 [G. V. Lagodzinskaya, N. G. Yunda, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2006, **55**, 597].
15. *Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications*, Ed. W. Brown, Clarendon Press, Oxford, 1993, 752 pp.
16. Е. Джейкман, в кн. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов*, под ред. Г. Камминса, Э. Пайка, Мир, Москва, 1978, с. 71–145 [E. Jakeman, *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Eds H. Z. Cummins, E. R. Pike, Plenum Press, New York—London, 1974, p. 75–149].
17. S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, 1982, **27**, 229.
18. P.-G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, 5th ed., Cornell University Press, Ithaca, 1996.
19. Д. Н. Клышко, *Фотоны и нелинейная оптика*, Наука, Москва, 1980, 259 с. [D. N. Klyshko, *Photons Nonlinear Optics*, CRC Press, 1988, 438 pp.].

Поступила в редакцию 24 июня 2018;
после доработки — 11 июля 2018;
принята к публикации 28 августа 2018

Супрамолекулярное структурирование водных растворов сильных кислот: проявления в светорассеянии, ЯМР и кинетике окисления.

«Капельная» природа жидкости?

Сообщение 2*. Хлорная кислота

Г. В. Лагодзинская,^{а*} Т. В. Лаптинская,^б А. И. Казаков^а

^аИнститут проблем химической физики Российской академии наук, Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.

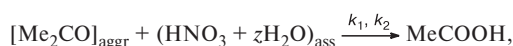
Факс: (496) 522 1378. E-mail: lago@icp.ac.ru

^бМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

Методами светорассеяния изучены свойства крупных (~100 нм) агрегатов — ассоциатов сольватов в водных растворах хлорной кислоты: стабильность во времени, зависимость от состава, процедуры приготовления раствора, а также влияние температуры и механических воздействий. Проведено сравнение медленного супрамолекулярного структурирования в водных растворах хлорной кислоты и изученного ранее структурирования в водных растворах азотной кислоты. Выявлен ряд закономерностей и особенностей, которые могут существенно влиять на химические процессы в этих растворах.

Ключевые слова: водные растворы, хлорная кислота, азотная кислота, надмолекулярная структура жидкой реакционной среды, динамическое и статическое рассеяние света, спектроскопия ЯМР, кинетика, механизм, окисление.

Ранее^{2,3} при изучении реакции окисления ацетона в водных растворах азотной кислоты обнаружен ряд кинетических аномалий, необъяснимых в рамках классических представлений. На основании результатов исследования методом ЯМР структуры растворов⁴ высказана гипотеза о том, что аномалии объясняются супрамолекулярным механизмом процесса. В этой цепной реакции участвуют зависящие от состава системы ассоциаты сольватов кислоты и агрегаты ацетона:



где z — отношение мольных концентраций воды и кислоты.

Аномалии проявляются на стадии с константой скорости k_1 , зависящей от доступа реагентов — ацетона и молекулярной формы кислоты — друг к другу и определяющей время τ достижения максимальной скорости процесса.

Методом ЯМР был определен ближний порядок, т.е. сольватные структурные мотивы — термодинамически устойчивые диффузионно усредненные сольватные структуры (ТУДУСС). Однако к дальнему структурированию метод ЯМР не чувствителен, поэтому для проверки гипотезы были использованы методы динамического (ДРС) и статического рассеяния света (СРС), чувствительные к неоднородностям раствора, возникающим при агрегации. В результате установлено, что в водных растворах азотной кислоты

действительно существуют крупные, порядка сотен нанометров, неоднородности, медленно образующиеся и долго живущие в лабораторном масштабе времени. Сопоставление с данными ЯМР приводит к заключению, что они являются ассоциатами сольватов и агрегатами ацетона. Это позволило объяснить ряд известных ранее кинетических аномалий и обнаружить новые факты, требующие дополнительных исследований⁵.

В настоящее время в научной литературе имеются многочисленные данные (см. обзоры^{6,7}) о том, что растворы низкомолекулярных соединений, до сих пор считавшиеся гомогенными, на масштабах в десятки и сотни нанометров гомогенными не являются. Это проявляется при изучении их различными физико-химическими методами и ведет к изменению реакционной способности. Наиболее убедительно на большом количестве различных жидких систем неоднородность мезоскопических масштабов обнаружена и изучена^{8–10} методами СРС и ДРС, в том числе в растворах электролитов — водных растворах неорганических солей.

Для водных растворов сильных кислот литературные данные отсутствуют.

Скорость образования таких неоднородностей в растворах, особенности их поведения во времени могут зависеть от ряда факторов, обычно не учитываемых, в том числе от концентрации смешиваемых жидкостей, способа их смешивания, температуры и времени хранения растворов до начала реакции. Критическое в ряде случаев влияние исследуемых

* Сообщение 1 см. лит.¹

процессов на их кинетику требует детального исследования их природы.

О природе супрамолекулярного структурирования мезоскопических масштабов в жидкости в настоящее время известно мало. Теоретические представления свидетельствуют о преимущественно энтропийном характере такого рода процессов, а экспериментальные данные — об определяющей роли сильных межмолекулярных взаимодействий, в первую очередь направленных Н-связей¹⁰. Водные растворы сильных кислот являются Н-связанными аналогами растворов полимеров, для изучения пространственной структуры которых широко используются методы светорассеяния на основе разработанных теорий^{11–13}. В случае ассоциированных растворов низкомолекулярных соединений задача состоит в получении достоверной экспериментальной информации как основы для адекватных теорий. Исследуемые нами особенности окисления ацетона водными растворами азотной кислоты вызывают интерес не только из-за их важности для химических технологий, но и потому, что они могут быть использованы в качестве модели для изучения надмолекулярной структуры растворов в ее связи с актом химического превращения.

Для сравнения с растворами азотной кислоты в настоящей работе экспериментально изучены свойства супрамолекулярных структур мезоскопических масштабов в водных растворах хлорной кислоты. Цель работы — установить закономерности и природу нового явления, существенно влияющего на химические процессы в жидкой фазе, — зависящей от времени структурной гетерогенности гомогенных в обычном понимании растворов.

Экспериментальная часть

Хлорную кислоту использовали из двух источников: марки «х.ч.», ГОСТ 6552-80, концентрация 60%,* которую очищали и при необходимости концентрировали перегонкой, и 70%-ную (CAS [7601-90-3]), дважды перегнанную, без дополнительной очистки. Отсутствие органических примесей дополнительно проверяли по спектрам ЯМР ¹H. В разных сериях исследуемые растворы хлорной кислоты готовили из полученных таким образом нескольких порций исходных ~55- и ~70%-ных растворов, использовали дистиллированную воду. Каждую концентрацию готовили независимо, определяя массу смешиваемых жидкостей взвешиванием на аналитических весах с точностью до 0.1 мг.

В двух сериях опытов изучены растворы хлорной кислоты в области от $z \sim 7$ (44%) до $z \sim 100$ (5%) с известными из ЯМР особыми точками $z = 13$ (30.02%) и $z = 8$ (41.1%), т.е. составами с одним преимущественным сольватным структурным мотивом⁴. В первой серии использованы те же условия приготовления и наблюдения, что для растворов азотной кислоты¹. В начале этой серии опытов готовили стартовые (stock) растворы (по 15–20 г) из навесок воды и исходной кислоты путем введения кислоты в воду по каплям с периодическим взбалтыванием. Рассматривали стартовые растворы и растворы, приготовленные из стартовых путем введения по массе в отобранные пробы (2–3 мл)

* Все проценты в работе массовые.

добавок исходной кислоты или воды. Во второй серии все растворы готовили единообразно из воды и исходной кислоты. Все исследуемые растворы однократно фильтровали через фильтры Millex PVDF с диаметром пор 450 нм («Millipore Corporation», США), если не указано иное, непосредственно в 10-миллиметровую кювету. Опыты по СРС и ДРС исследуемых образцов наблюдали в первый день первый раз через ~15–20 мин после приготовления, затем периодически через 1–2 ч, в большинстве случаев и в последующие дни. Эксперименты проводили с термостатированием образца при 21.5 ± 0.1 °С. Методика экспериментов подробно изложена в ранее опубликованной работе⁵ и в Сообщении 1 настоящего исследования¹, поэтому здесь приведем ее сокращенный вариант.

Эксперименты по светорассеянию проведены на гониометре-корреляторе AVL-CGS-6010 (Германия) (подробное описание см. в работе¹). Интенсивность сигнала рассеяния измеряется счетчиками фотонов как среднее число фотоимпульсов за 1 с, 1 Гц = 1 фотон • с⁻¹. Прибор строит нормированную корреляционную функцию (КФ) интенсивностей рассеянного света, измеренных за время 125 нс: $G_2(t) = g_2(t)/g_2(\infty) - 1$.

$$g_2(t) = \frac{\langle I(t_n)I(t_n+t) \rangle}{\langle I(t_n) \rangle \langle I(t_n+t) \rangle},$$

где t_n — момент фотоотсчета, произвольный момент времени, t — время задержки между перемножаемыми сигналами, $g_2(\infty)$ — квадрат средней интенсивности сигнала при больших (порядка нескольких минут) временах задержки, т.е. интенсивности статического рассеяния. Скобки $\langle \rangle$ означают усреднение.

Нормировочная величина $g_2(\infty)$ представляет собой квадрат суммы интенсивностей рассеяния от «растворителя» (однородной по показателю преломления жидкости) и от «растворенных частиц». Если преобладает вклад «частиц», то $G_2(t)$ стремится к единице при нулевом времени задержки, если этот вклад пренебрежимо мал, то $G_2(t)$ становится знакопеременной величиной (знакопеременная КФ). В наших экспериментах, из-за того что показатели преломления «частиц» и окружающего их «растворителя» отличаются мало, сигнал рассеяния невелик, а разделить вклады в статическое рассеяние не удастся. Поэтому контраст корреляционной функции (ККФ), $\alpha = G_2(t)_{t \rightarrow 0}$, служит показателем неоднородности раствора (подробно это изложено в работе¹). Мы полагаем, что контраст $\alpha > 0.05$ служит индикатором наличия «частиц» (ассоциатов, агрегатов, доменов и т.п.) в системе. В этом случае КФ $G_2(t)$ становится экспоненциальной (ЭКФ).

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-III 500». Работали с образцами в запаянных стеклянных капиллярах с диаметром 2.7–3.0 мм, погружаемых в стандартные ампулы ЯМР диаметром 5 мм с ДМСО-d₆ + ТМС в кольцевом пространстве. Это позволяло при необходимости контролировать растворы по спектрам ЯМР ¹H. Проверка величин химических сдвигов растворов до и после фильтрации показала, что концентрация (величина z) практически не изменяется. Общая погрешность Δz в пределах одной серии ≤ 0.02 , при сравнении разных серий ≤ 0.05 .

Обсуждение полученных результатов

Ассоциаты сольватов в водных растворах хлорной кислоты в зависимости от состава, способа пригото-

Таблица 1. Образцы, приготовленные из исходной кислоты с концентрацией 55.5% ($z = 4.47$) и 68.3% ($z = 2.59$)

СнСЮ ₄ (%)	z	СнСЮ ₄ (%)	z
4.88*	109	28.9*	13.75
5.10	103	29.1	13.58
27.1	14.95	29.5	13.36
27.2*	14.90	30.2	12.87
27.9*	14.43	31.5	12.15
28.4*	14.07		

* Составы приготовлены из исходной кислоты с концентрацией 68.3%.

ния и времени после смешения компонентов. Для сравнения с изученными ранее растворами азотной кислоты, где была отмечена¹ сложная зависимость агрегации от состава, времени после смешения, способа приготовления и концентраций исходных растворов HNO₃, в тех же условиях проведены пробные опыты с растворами из двух исходных концентраций HClO₄. Ряд растворов с мольным соотношением воды и кислоты от $z = 109$ до $z = 12.2$, включающий область ~30% с особой точкой $z = 13$, наблюдали в течение двух суток в идентичных с растворами HNO₃ условиях (см. работу¹) при $\theta = 90^\circ$ (табл. 1 и рис. 1).

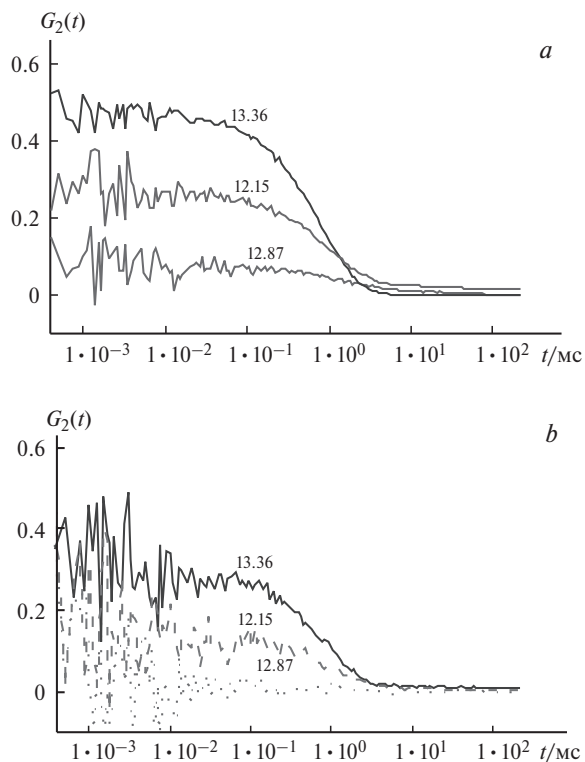


Рис. 1. Данные ДРС водных растворов хлорной кислоты с $z = 13.36, 12.87$ и 12.15 в окрестности особой точки ЯМР $z = 13$, приготовленных из воды и кислоты с $z = 4.47$, в день приготовления (a) и через 1 сут, когда ККФ всех растворов падают (b). У раствора с $z = 12.87$ вблизи $z = 13$ с одним сольватным структурным мотивом ККФ минимальный, у растворов с $z = 13.36$ и 12.15 с увеличением примеси второго структурного мотива ККФ растет. Угол рассеяния 90° .

Для удобства описания процедуры приготовления растворов использован сокращенный схематический способ, например:

$$z_{14.95} = ((w + z_{4.47})_{z_{13.58}} + w),$$

$$z_{14.90} = ((w + z_{2.59})_{z_{14.43}} + w)$$

или

$$((w + z_{4.47})_{z_{13.58}} + z_{4.47})_{z_{13.4}},$$

$$((w + z_{2.59})_{z_{14.43}} + w)_{z_{14.90}}.$$

Здесь w обозначает воду, круглые скобки — смешение компонентов в первый день серии, индексы внутри скобок — концентрации стартовых, вне скобок — результирующих растворов.

При последовательном введении в порции стартового раствора $(w + z_{4.47})_{z_{13.6}}$ добавок кислоты той же концентрации с $z = 4.47$, из которой он приготовлен, $z = 4.47 \Rightarrow z = 13.58 \Rightarrow z = 13.36 \Rightarrow z = 12.87 \Rightarrow z = 12.15$; у раствора с $z = 12.87$ вблизи особой точки $z = 13$ ККФ заметно меньше, чем при удалении от нее (см. рис. 1, 2). Корреляционная функция $G_2(t)$ близка к знакопеременной КФ, раствор близок к однородному по коэффициенту преломления, структурно равновесному состоянию. Другими словами, результаты опытов с растворами хлорной кислоты в окрестности $z = 13$ аналогичны результатам опытов с азотной кислотой в окрестности особых точек $z = 8$ и $z = 7$ с той разницей, что в работе¹ ККФ был выше. Кроме того, в случае азотной кислоты у составов вблизи особых точек ЯМР независимо от способа приготовления через 10–15 мин после смешения, при первом опыте,

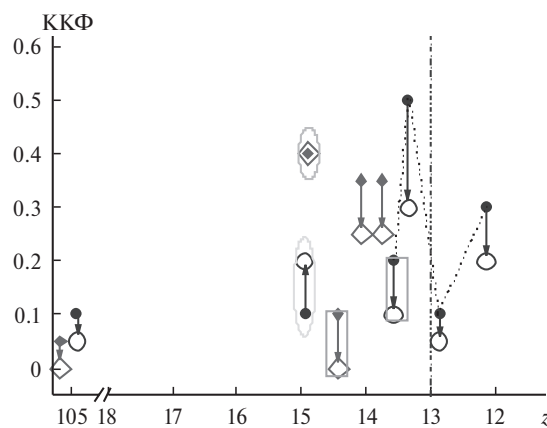


Рис. 2. Изменение ККФ водных растворов хлорной кислоты пробной серии в первые 2 сут после смешения компонентов (по данным ДРС). Стартовые растворы с $z = 14.4$ и 13.6 приготовлены из навесок воды и исходной кислоты с $z = 2.59$ и 4.47 соответственно, остальные путем малых добавок к ним той же исходной кислоты или воды. Разбавленные растворы с $z = 109, 103$ приготовлены из навесок воды и кислоты. Ромбами отмечены образцы из более концентрированной кислоты с $z = 2.59$, кружками — из кислоты с $z = 4.47$, стрелки показывают направление и величину изменения. Угол рассеяния 90° .

ЭКФ не наблюдалась, т.е. растворы уже были однородными по показателю преломления.

На рисунке 2 показано поведение ККФ всех водных растворов хлорной кислоты пробной серии в первые двое суток после смешения компонентов (данные ДРС).

Судя по полученным данным ДРС (см. рис. 2), явной зависимости КФ от концентраций использованных исходных кислот (55.5%, $z = 4.47$ и 68.3%, $z = 2.59$) не наблюдается. Однако исключением являются опыты с добавками воды, когда у раствора с $z = 14.90$, приготовленного по схеме $((w + z2.59)_{z14.43} + w)_{z14.90}$ из более концентрированной исходной кислоты, ККФ вдвое больше, чем у раствора с $z = 14.95$, приготовленного по схеме $((w + z4.47)_{z13.58} + w)_{z14.95}$ из более слабой. При этом в обоих случаях через сутки ККФ не падает в отличие от ККФ всех остальных растворов, т.е. добавки воды вызывают более стабильные, медленнее исчезающие неоднородности.

В опытах при $\theta = 90^\circ$ было установлено, что в целом проявления в светорассеянии супрамолекулярного структурирования водных растворов другой сильной кислоты — хлорной — аналогичны таковым в растворах азотной кислоты. Основное отличие заключается в замедлении скорости дальнего структурирования, благодаря чему ЭКФ наблюдаются во всех 11 исследованных образцах — от $z = 109$ до $z = 12.15$, в том числе вблизи особой точки $z = 13$, хотя и с более слабым ККФ (см. рис. 1 и 2). Это делает растворы хлорной кислоты более удобными объектами для изучения закономерностей неизвестного ранее процесса супрамолекулярного структурирования.

Проверка зависимости наблюдаемой ЭКФ от угла рассеяния показала, что в соответствии с теорией¹¹ с уменьшением угла рассеяния ККФ увеличивается (рис. 3). Поэтому основные опыты выполнены в серии с углом наблюдения $\theta = 40^\circ$ (табл. 2, рис. 4). Это позволило за разумные промежутки времени получать ЭКФ, пригодные для определения гидродинамических радиусов R_h (корреляционных длин), а также провести измерение средних интенсивностей рассеяния в течение длительного (от 6 до 50 сут) наблюдения.

На рисунке 4 видно, что единообразное приготовление всех растворов из навесок воды и кислоты уменьшает разброс ККФ по сравнению с использова-

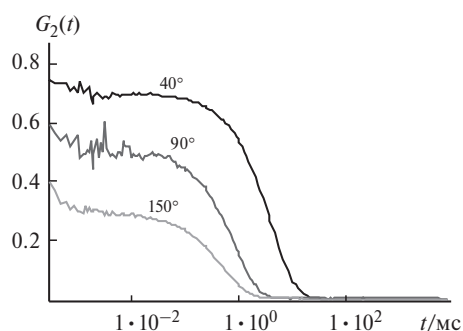


Рис. 3. Зависимость ЭКФ от угла рассеяния для образца с $z = 13.0$, приготовленного по схеме $(w + z3.96)_{z13.0}$.

Таблица 2. Образцы серии растворов $(w + z3.96)$ и $(w + z2.62)$ из навесок воды и исходных кислот (58.5 и 68.1% соответственно)

Образец	C_{HClO_4} (%)	z	Образец	C_{HClO_4} (%)	z
1	5.30	100	5b ^a	30.0 ^c	13.0
2	19.7	22.7	6	31.2	12.3
3	27.7	14.6	7 ^a	33.4	11.1
4a	30.0	13.0	8	36.2	9.8
4b	30.0 ^b	13.0	9	44.1	7.1
5a ^a	30.0	13.0			

^a Приготовлены из более концентрированной кислоты.

^b Образец 4a — фильтр с порами 450 нм, 4b — 220 нм.

^c Образец 5a — фильтр с порами 450 нм через 15 мин после смешения, 5b — через 1 ч после смешения.

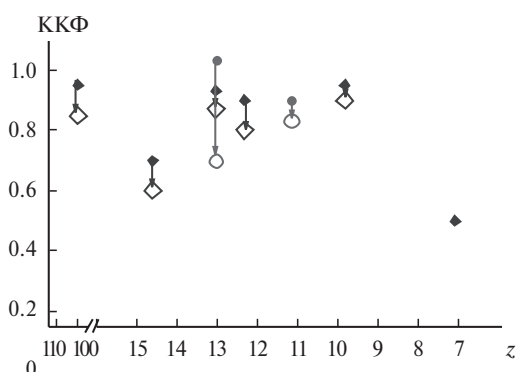


Рис. 4. Контраст КФ водных растворов хлорной кислоты в первые 2 сут наблюдения в серии с углом рассеяния 40° . Все растворы приготовлены из навесок воды и исходной кислоты. Кружками отмечены образцы $(w + z2.62)$, приготовленные из более концентрированной кислоты, ромбами — из $(w + z3.96)$, стрелки показывают направление и величину изменения.

нием малых добавок к стартовым растворам исходных компонентов (см. рис. 2), т.е. результат ДРС зависит от способа приготовления растворов. Для растворов с $z = 13$ с одним структурным мотивом отмечена зависимость ККФ от концентрации исходной кислоты.

Картина эволюции КФ в первую неделю наблюдения для ряда образцов приведена на рисунке 5.

Видно, что ЭКФ меняется со временем по-разному, при этом у всех образцов она ослабевает, но в течение недели сохраняется. На 6-е сутки максимальная величина ККФ наблюдается у образца 4a $((w + z3.96)_{z13.0})$, минимальная — у 5b $((w + z2.62)_{z13.0})$, оба образца одного и того же состава, с одним структурным мотивом $z = 13$, но с разной предысторией (см. примечание к таблице 2). Это указывает на важную в практическом отношении возможность простого препаративного влияния на процессы самоорганизации раствора.

Интересно, что минимальные изменения ЭКФ за первые 6 сут наблюдаются у образца 3 с $z = 14.6$, при этом уже в день приготовления на кривой было заметно «плечо». Как показано ранее¹, это можно объяснить существованием областей размером порядка или больше объема рассеяния $(150 \text{ мкм})^3$ с большей или с меньшей концентрацией ассоциатов. В боль-

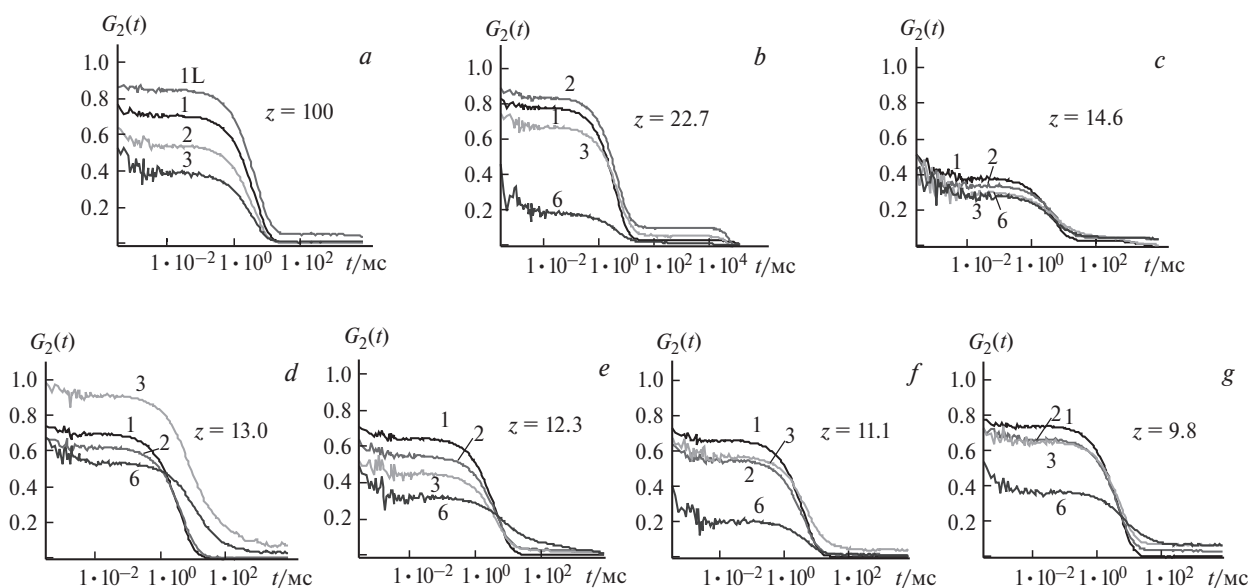


Рис. 5. Типичная картина эволюции КФ образцов (см. табл. 2) в первую неделю наблюдения: образец 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4a (d), 6 (e), 7 (f) и 8 (g); угол рассеяния 40° . Цифры на кривых указывают дни наблюдения, приведены также величины z . Контраст КФ меняется со временем по-разному, но падает у всех образцов. Характерным свойством для всех растворов является «плечо», появившееся на кривой для раствора $z = 100$ при длительной экспозиции уже в день приготовления (см. a, кривая 1L).

шинстве случаев «плечо» появляется на следующий день после приготовления и в дальнейшем увеличивается. При наблюдении под углом 40° величина ККФ у всех образцов достаточно высокая, включая образец 1 с $z = 100$, т.е. с избыточной гидратацией кислоты и поведением, аналогичным поведению остальных растворов (см. рис. 5).

Гомогенизация в растворах хлорной кислоты протекает гораздо медленней, чем в большинстве растворов азотной кислоты. На 6-е сутки наблюдения во всех образцах еще сохраняется ЭКФ, но через две недели КФ $G_2(t)$ уже знакопеременная, т.е. раствор становится практически однородным. Однако при длительных, более 30 мин, экспозициях даже через полтора месяца эпизодически появляются слабые ЭКФ с прежним R_h^* на фоне большого «плеча», т.е. редкие островки неоднородности все еще остаются. Интерпретация этих данных ДРС неоднозначна. В работе¹⁴ показано, что «плечи» на кривых могут быть артефактами из-за непригодности метода расчета КФ при малых концентрациях рассеивателей. Однако не зависящие от расчетной модели данные прецизионных измерений статической интенсивности рассеяния для водных растворов неорганических солей свидетельствуют⁹ о том, что медленное движение систем к структурному супрамолекулярному равновесию не заканчивается даже через год наблюдения.

Рассмотрим данные СРС, отражающие неоднородность жидкости, для наших растворов. На рисунке 6 представлена наглядная картина медленного крупномасштабного супрамолекулярного структурирования водных растворов хлорной кислоты после смешения

компонентов, т.е. движения системы от структурно неравновесного к равновесному состоянию, для составов с мольным соотношением воды и кислоты от $z = 100$ до $z = 7$.

Как следует из рисунка 6, а, во всех образцах средняя интенсивность рассеяния при достаточно длительных экспозициях I_L медленно убывает, тогда как R_h (см. рис. 6, б) несколько увеличивается, оставаясь в пределах 100–200 нм. Судя по интенсивности рассеяния, в особой точке ЯМР $z = 13$ наблюдается самая большая неоднородность, причем для образца 5a из более концентрированной кислоты с $z = 2.62$. Еще два образца, приготовленные из концентрированной кислоты — $z = 11.3$, приготовленный из раствора $z = 2.62$, и $z = 12.3$ из $z = 2.60$ — не выделяются из остальных, приготовленных из раствора с $z = 3.96$. Минимальная интенсивность рассеяния наблюдается у образцов с $z = 14.5$ и $z = 7$, что полностью согласуется с данными ДРС.

Таким образом, разное поведение водных растворов хлорной и азотной кислот на пути к равновесию объясняется разной скоростью надмолекулярного структурирования. В растворах хлорной кислоты по сравнению с азотной значительно замедлена стадия уменьшения неоднородности, выравнивания сольватного состава ассоциатов (см. ниже). Особый интерес представляет медленное структурирование на границе полной сольватации, в особой точке $\text{HClO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, составе с одним сольватным структурным мотивом⁴ $\{[(\text{H}_3\text{O}^+)3\text{H}_2\text{O}]9\text{H}_2\text{O}\}$, в случае раствора из концентрированной кислоты ($w + z 2.62$).

Медленное структурирование в водных растворах хлорной кислоты в составах с одним сольватным структурным мотивом: влияние способа приготовления, прогрева и механического воздействия. В водных растворах

* В нашем случае величины R_h следует считать полуколичественной характеристикой.

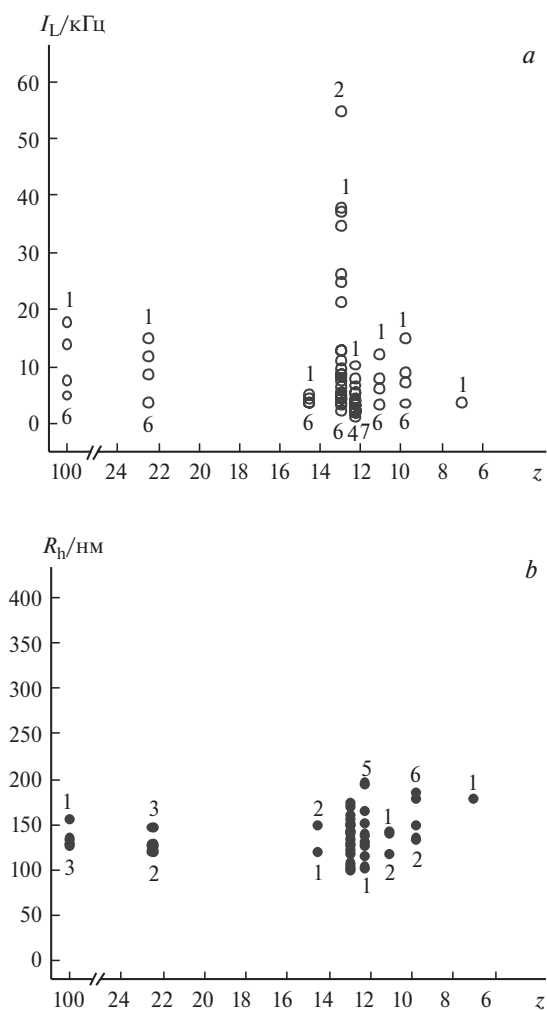


Рис. 6. Зависимость средней интенсивности рассеяния I_L (a) и гидродинамического радиуса R_h (b) агрегатов от состава и времени для изученных водных растворов хлорной кислоты. Цифры — дни наблюдения. Интенсивности плавно уменьшаются, радиусы растут. У образца *5a* с одним сольватным структурным мотивом (из воды и 68.1%-ной кислоты — $(w + z2.62)_{z13}$) в первые дни после приготовления самая большая неоднородность.

хлорной кислоты, в отличие от растворов азотной кислоты, агрегация наблюдается при всех составах, в том числе в составе с одним структурным мотивом, что может пролить свет на природу структурирования. Рассмотрим подробнее результаты, полученные на образцах *4a*, *5a*, *5b* с $z = 13$, с одним сольватным мотивом, приготовленных из воды и исходных кислот с концентрацией 58.5 и 68.1% (см. табл. 2). При исследовании методом ДРС при $\theta = 40^\circ$ в день смешения для всех образцов, приготовленных разными способами, получены правильные, стандартного вида ЭКФ при хорошем ККФ с $R_h \sim 100$ – 200 нм. Однако в дальнейшем их вид различается: ККФ падает с разной скоростью и развиваются искажения формы ЭКФ — признаки расслоения и/или отклонения движения неоднородностей от диффузионного характера, наблюдаемые при приближении жидкости к однород-

ности для светового луча, к равновесному состоянию строения раствора. На 6-е сутки из двух образцов одного и того же раствора $(w + z2.62)_{z13}$ образец *5b*, профильтрованный спустя 1 ч после смешения и прогретый 30 мин при 80°C , ближе к однородности, чем непрогретый и профильтрованный сразу после приготовления (через 15 мин) образец *5a*, как и образец *4a* из $(w + z3.96)_{z13}$.

Прогрев и механическое воздействие влияют на растворы хлорной и азотной кислот аналогичным образом (рис. 7).

Прогрев в течение 30 мин при 80°C образца *5b* с $z = 13$, приготовленного из $z = 2.62$, на ЭКФ влияет мало (см. рис. 7, a), но в дальнейшем ускоряет гомогенизацию по сравнению с непрогретым дублем *5a*. Величина ККФ падала уже в день приготовления, т.е. первая стадия структурирования была относительно быстрой, и воздействие приходилось на вторую стадию, как в опыте с раствором азотной кислоты $z = 7.52$ в работе¹.

Фильтрация образца *4b* с $z = 13$ из $z = 3.96$ через фильтр PVDF с диаметром пор 220 нм в отличие от обычно используемого фильтра с порами 450 нм у образца *4a* значительно снижает ККФ (см. рис. 7, b), делая раствор более однородным. По нашему мнению, это связано со снижением разницы показателей преломления рассеивающих объектов и окружающей среды.

Интересно существенное влияние времени, прошедшего между смешением компонентов раствора и его фильтрацией на образцах *5a* и *5b* (см. рис. 7, c): ранняя, через 15 мин после смешения, фильтрация замедляет, *затрудняет* гомогенизацию, тогда как поздняя, через 1 ч, ее ускоряет, *облегчает*. Это связано с непрерывно меняющимся супрамолекулярным строением раствора в направлении установления равновесия, т.е. не только величина пор, но и время, прошедшее от момента смешения компонентов до фильтрации, может быть использовано для управления процессом супрамолекулярного структурирования.

Известно¹⁵, что в растворах полимеров появление «плеча» на графике ЭКФ в ДРС может быть признаком микрорасслаивания. В рамках наших представлений, судя по полученным результатам, движение к равновесию происходит через усложнение формы рассеивателей за счет сближения состава и расположения гетероассоциатов сольватов из структурного мотива $z = 13$ и «соседних» структурных мотивов: воды (w) и второй особой точки $z = 8$. У составов с $z = 13$ неоднородностями могут быть остаточные фрагменты воды в среде ассоциатов структурных мотивов $z = 13$ с примесью «недоостроенных» сольватов $z = 12$ на периферии ассоциатов $z = 13$.

Появление и исчезновение «плеча» на графиках ДРС можно проследить на рисунке 5: в день приготовления обычно «плечо» отсутствует и наблюдается хорошая воспроизводимость при разных условиях записи. Дальше со 2-го до 6-го дня появляется и растет «плечо» в виде затянутого «хвоста», особенно заметное при длинных экспозициях.

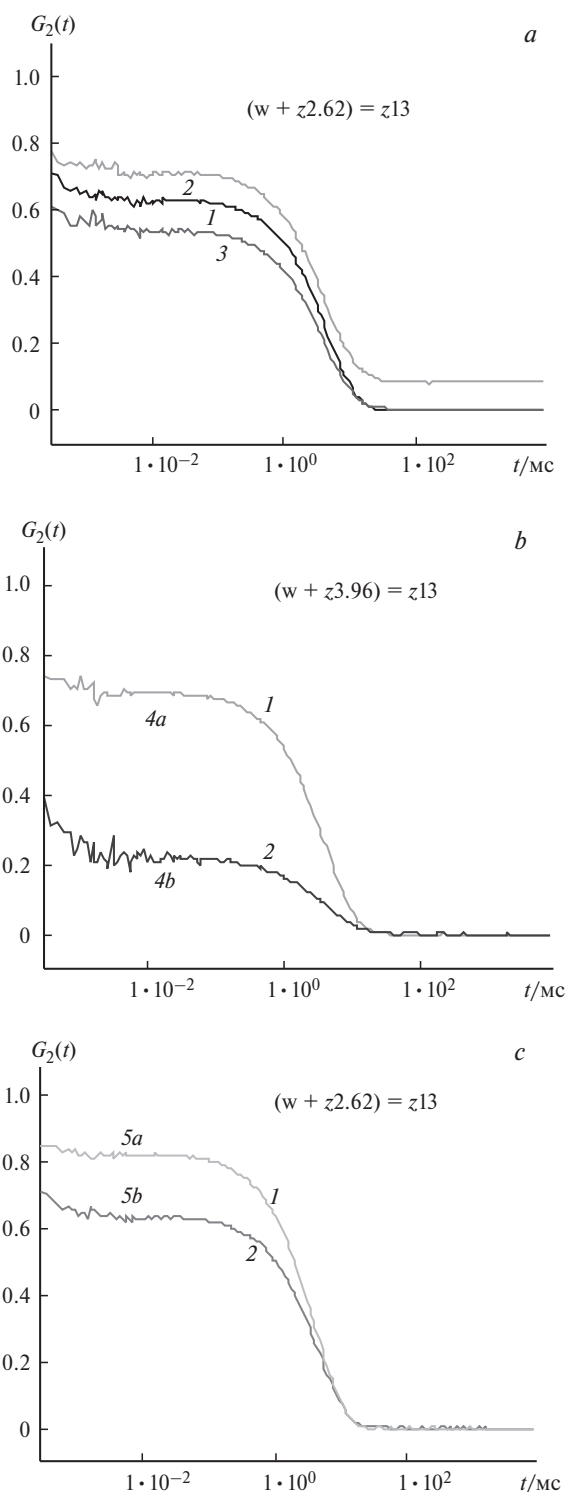


Рис. 7. Влияние на образцы с $z = 13$, полученные из исходных кислот разных концентраций, препаративных различий в день приготовления: прогрева, диаметра пор фильтра и промежутка времени между смешением компонентов и фильтрацией раствора. (а) Прогрев несколько понижает КФ у $5b$, и при длительной экспозиции появляется «плечо» (1 — образец до прогрева, 2 — прогрев с длительной экспозицией, 3 — с короткой экспозицией). (б) Фильтрация через фильтр с порами 220 нм ускоряет гомогенизацию (1 — фильтр с диаметром пор 450 нм, 2 — 220 нм). (с) ЭКФ зависит от промежутка времени между смешением компонентов и фильтрацией раствора (1 — 15 мин, 2 — 60 мин).

Важная информация о состоянии раствора содержится в данных СРС об усредненной за большой период времени интенсивности рассеяния I_L . Она особенно ценна при низкой чувствительности ДРС к ассоциации из-за характерной для водных растворов электролитов малой разницы коэффициентов преломления агрегатов и окружающей среды, что продемонстрировано в ранее опубликованных работах^{8–10}. На рисунке 8 приведены данные СРС изменения средней интенсивности рассеяния I_L для четырех водных растворов хлорной кислоты одного состава с $z = 13$, приготовленных разными способами.

Из рисунка 8 видно, что процесс гомогенизации, структурного уравнивания, занимает не менее двух недель. Это следует из сравнения величины I_L для $4a$, $4b$, $5a$, $5b$ на 6-й день, равной соответственно 4.26, 3.6, 4.7, 2.37 кГц, с $I_L = 1.93$ для $5a$ на 13-й день. Обращает на себя внимание тот факт, что первая стадия мезоскопического структурирования — стадия роста неоднородности — наблюдается только у раствора $5a$ ($(w + z2.62)_{z13}$), т.е. приготовленного из 68%-ной, более концентрированной, кислоты. Три остальных раствора того же состава, но с другой предысторией, в начале наблюдения уже находятся на второй стадии — стадии уменьшения неоднородности. Отметим, что фильтрация раствора $5a$ через 15 мин после смешения, приходится, по всей вероятности, на первую стадию, тормозит гомогенизацию, тогда как более поздняя фильтрация, через 1 ч после смешения, когда раствор $5b$ оказывается уже на второй стадии, ее ускоряет. Этот эффект аналогичен влиянию прогрева в опытах с растворами азотной кислоты в работе¹.

Сходство и различие супрамолекулярного строения водных растворов азотной и хлорной кислот по данным ЯМР и светорассеяния. В обоих случаях основную роль в надмолекулярном структурировании играют

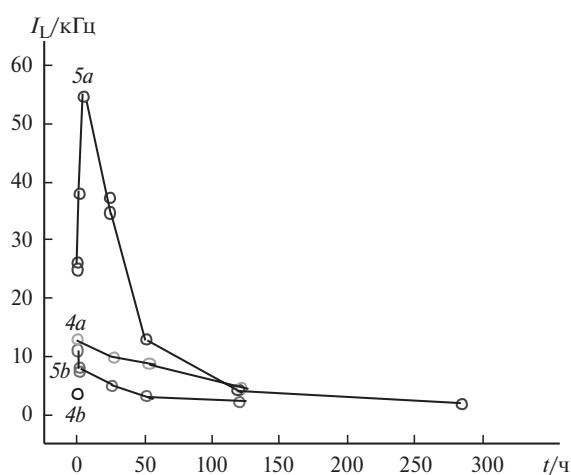


Рис. 8. Зависимость средней интенсивности рассеяния I_L от времени наблюдения после смешения для четырех водных растворов хлорной кислоты одного состава $z = 13$, приготовленных разными способами. Образцы $5a$ и $5b$ ($w + z2.62$): фильтрация через 15 мин ($5a$) и через 60 мин после смешивания ($5b$). Образцы $4a$ и $4b$ ($w + z3.96$): фильтр с порами 450 нм ($4a$) и 220 нм ($4b$).

Н-связи. За счет сольватации протона они сильнее по сравнению с известными данными⁹ для водных растворов неорганических солей. При этом в растворах хлорной кислоты Н-связи несколько слабее, чем в растворах азотной, из-за меньшего вклада аниона^{4,16}. В растворах азотной кислоты гомогенизация для большинства из 50 изученных составов проходит быстро, так что уже через 15–20 мин в экспериментах на $\theta = 90^\circ$ ЭКФ не наблюдается. В случае хлорной кислоты ЭКФ, т.е. кластеры, домены — ассоциаты сольватов — наблюдались на всех изученных составах. Однако на $\theta = 90^\circ$ ККФ был низким, но на $\theta = 40^\circ$ ЭКФ сохранялась не менее 1–2 недели наблюдения. Поведение растворов хлорной кислоты оказалось похоже на поведение растворов с гораздо более слабыми Н-связями, например водных растворов неорганических солей и других систем с водородными связями^{8–10}. По-видимому, разница в поведении растворов этих двух кислот в значительной мере связана также с тем, что мы сравниваем разные по z области составов. В случае азотной кислоты мы в основном изучали область составов z 6.5–8.5 с особыми точками $z = 7$ и $z = 8$, со значительным недостатком воды для сольватации, с максимальными τ реакции окисления^{3,5}, в хлорной — область z 23–10 с большим количеством сольватных молекул воды, с особой точкой ЯМР $z = 13$. Это состав z_{\max} высшего сольвата, верхняя граница первого линейного участка концентрационной зависимости химического сдвига (ХС), пограничная концентрация, когда практически вся вода участвует в сольватации кислоты. Другими словами, мы сравниваем ~30.0%-ные растворы азотной кислоты с сильной ассоциацией сольватов и ~30.0%-ные растворы хлорной кислоты, когда ассоциация сольватов гораздо слабее. Средняя интенсивность рассеяния образца с $z = 7$ с тем же недостатком воды для сольватации, что в азотной кислоте, как видно из рисунка 6, значительно ниже по сравнению с остальными образцами, у которых $z > 7$, и слабая ЭКФ наблюдалась у него только в день приготовления.

Разбавленные растворы обеих кислот при $z \sim 100$, т.е. при избытке воды, когда в системе присутствуют ассоциаты двух структурных мотивов — высших сольватов и самой воды — ведут себя аналогичным образом: отмечается медленная гомогенизация с искажениями формы ЭКФ, проявлениями отклонения движения кластеров от диффузионного.

Таким образом, мы приходим к выводу, что при прочих равных условиях скорость дальнего, за пределами ближних координационных сфер, структурирования определяется силой межсольватных Н-связей: чем они сильнее, тем процесс гомогенизации, как правило, быстрее. Исключения с медленной гомогенизацией в ~30.0%-ных растворах азотной кислоты, по-видимому, связаны с эффектом «мягкой» упаковки в жидкости, аналогичным принципу плотной упаковки в молекулярных кристаллах¹⁷. В растворах хлорной кислоты, возможно, это проявляется на образце 3 с $z = 14.6$ при «магическом» соотношении двух структурных мотивов, сольватов $z = 13$ и собственных коллективных структур воды.

Как было показано ранее^{4,16}, в водных растворах хлорной кислоты водородные связи периферийных молекул высших сольватов, т.е. межсольватные связи, эквивалентны Н-связям в чистой воде. Вода второй координационной сферы сольватов, ее внешние вакансии для Н-связей, с одной стороны, стремятся к ассоциации сольватов, с другой — могут конкурировать со стремлением к образованию энергетически выгодных кооперативных Н-связей воды, ассоциатов ее преимущественных структурных мотивов. Именно такие «капли» воды с размерами ~100 нм могут выступать в качестве неоднородностей в 30.0%-ных растворах, состоящих преимущественно из одного структурного мотива $z_{\max} = 13$, возможно, с примесью сольватов $z = 12$ с «недостроенной» второй координационной сферой. В светорассеянии проявление агрегации в растворе не зависит от знака Δn , разницы коэффициентов преломления рассеивателей и среды, поэтому в растворах разных составов неоднородности могут быть наряду с ассоциатами сольватов и «каплями» воды.

В водных растворах азотной кислоты межсольватные Н-связи сильнее кооперативных связей воды⁴, высший сольват, вероятно, за счет третьей координационной сферы, при температуре ~20 °С имеет состав $z_{\max} \approx 60$, значительно больший, чем $z_{\max} = 13$ в растворах хлорной кислоты.

В таблице 3 приведена оценка времен роста и уменьшения неоднородности водных растворов после смешения (растворения) компонентов в наших опытах и в работах^{8–10}. Ранее⁹ в разбавленных водных растворах гидратов $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ неоднородность при медленном падении средней

Таблица 3. Сравнение двух стадий структурирования в водных растворах электролитов

Раствор	z	Рост неоднородности/сут	Уменьшение неоднородности/сут	Ссылка
NaCl + w	18	4	>50, но <100	9
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + w$	~150	0	>1 года	9
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + w$	~150	0	>1 года	9
$\text{HNO}_3 + w$	60–160	≤1–2	>50	1
$\text{HNO}_3 + w$	6.5–8.5	0–1	От 0 до >14, но <75	1
$\text{HClO}_4 + w$	100–110	≤1–2	>3	Н.р.*
$\text{HClO}_4 (w + z3.96)$	7–22.7	0	>12	Н.р.*
$\text{HClO}_4 (w + z2.62)$	13	~1	>20	Н.р.*

* Н.р. — настоящая работа.

интенсивности наблюдалась в течение 1 года, при сохранении гидродинамических радиусов ~ 100 нм. У нас в 2–5%-ных растворах азотной кислоты крупномасштабные локальные неоднородности наблюдались по крайней мере в течение полутора месяцев.

В работе М. Седлака межсольватные взаимодействия слабее и стадия гомогенизации длиннее, а стадия роста неоднородности заметно отличается: у $(w + \text{NaCl})_{z18}$ — 4 сут, а у растворов гидратов неорганических солей, т.е. с готовым ближним окружением, практически мгновенная. Это похоже на наши растворы при смешении воды и исходных кислот, особенно с $z = 3.96$ с готовой первой координационной сферой типа Эйгена H_9O_4^+ : в обоих случаях в воду вводится «затравка» для дальнейшего супрамолекулярного структурирования раствора. У раствора $(w + \text{NaCl})$ без «затравки» первая стадия длится 4 сут — быстрее, чем в среднем для растворов неэлектролитов, но гораздо медленней, чем при растворении гидратов солей, независимо от анионов. При этом I_L сразу начинает падать (2-я стадия), и медленное падение (в 10–20 раз) длится до 1 года наблюдения.

Сопоставляя всю совокупность результатов, полученных нами, и литературные данные, можно предположить, что медленное структурирование водных растворов есть результат «капельного» строения ассоциированных жидкостей, таких как вода, и кооперативного характера Н-связей в «каплях» собственной структуры воды и ассоциатах сольватов растворенных в ней веществ.

М. Седлак считает, что в финале после полной гомогенизации (*equalization*), т.е. в полностью равновесном состоянии, доменов нет. Мы же полагаем, что капли-ассоциаты, динамические микрофазы, с тонкими слабоструктурированными прослойками между ними, остаются, но, будучи практически одинакового состава и строения, просто становятся ненаблюдаемыми в светорассеянии из-за $\Delta n = 0$, что не противоречит данным М. Седлака.

Другими словами, мы полагаем, что капли — домены с размером ~ 100 нм есть везде, при любом составе, но в растворах азотной кислоты при z 6.5–8.5, где воды меньше, чем на две координационные сферы, они «прочные», почти не разрушаются при фильтрации и прогреве. А в растворах хлорной кислоты при z больше 13, точнее при z больше z_{max} , они слабее, на них сильнее влияет фильтрация и прогрев. Происходит гомогенизация, но капли остаются, хотя становятся одинаковыми по сольватному составу и в ДРС не наблюдаются.

Перечислим основные доводы в пользу гипотезы капельного супрамолекулярного строения ассоциированных жидкостей — воды и растворов в ней сильных кислот:

— установленная ранее⁵ четкая связь аномалий кинетики окисления ацетона водными растворами азотной кислоты и мезоскопического супрамолекулярного структурирования раствора кислоты;

— наличие определенных из ЯМР-измерений структурных мотивов (ТУДУСС) и их способность

к ассоциации в конкуренции с супрамолекулярной структурой воды;

— форма зависимости $I_L(t)$ с двумя стадиями структурирования при сильных межсольватных Н-связях в нашем случае и однородные, «молекулярные», растворы в начальный момент по данным М. Седлака^{8–10} при слабых Н-связях; в наших опытах наиболее близкую ситуацию мы наблюдали в растворе азотной кислоты с $z = 126$ (см. лит.¹);

— существование относительно *быстрой стадии роста* средней интенсивности I_L , ККФ и R_D в начале процесса (т.е. роста *неоднородности*), что прямо указывает на образование ассоциатов сольватов другой, отличной от исходной, супрамолекулярной структуры; длительность стадии зависит от ряда факторов, в водном растворе NaCl она составляет 4 сут⁹, у нас на обеих кислотах не более 1 сут;

— наличие гораздо более *медленной стадии выхода на равновесие* с характерными временами, соответствующими перераспределению сольватов двух сортов (двух ближних структурных мотивов) между наблюдаемыми неоднородностями и их окружением; в опытах с добавками к составу с одним структурным мотивом это соответствует переходу от ассоциатов из сольватов преимущественно одного сорта в начальный момент времени к гетероассоциатам из сольватов двух равномерно распределенных по ассоциатам сортов, соответствующих, в свою очередь, двум «соседним» структурным мотивам ЯМР;

— резкий рост интенсивности рассеяния после 30 мин прогрева при 80 °С с последующим охлаждением («закалка») на первой стадии процесса структурирования, что соответствует более быстрому образованию новых кластеров сольватов; это хорошо видно на растворах азотной кислоты с $z = 7.19$ и $z = 80$ (см. лит.¹);

— **ускорение падения интенсивности светорассеяния**, т.е. гомогенизация раствора, что соответствует выравниванию сольватного состава кластеров, после такого же прогрева на второй стадии; это наблюдали на растворах с $z = 7.52$ азотной и с $z = 13$ хлорной (область 5b) кислот (см. рис. 8).

По нашему мнению, все это подтверждает вывод работы⁵ о том, что равновесный результирующий раствор, при кажущейся однородности и структурной гомогенности, по-прежнему состоит из «капель» мезоскопических размеров — гетероассоциатов из сольватов двух сортов, соответствующих «соседним» структурным мотивам. Именно это является причиной необъяснимых с классической точки зрения аномалий в кинетике^{3,5}.

Картина мезоскопического структурирования водных растворов сильной кислоты в области составов z больше z_{max} схематически представлена на рисунке 9.

При $z \approx 100$ (в разбавленных растворах) среда — водные капли. Вначале (см. рис. 9, а) невидимые в ДРС сольваты и их мелкие ассоциаты находятся в «межкапельном» пространстве — «однородный» раствор со средневзвешенным коэффициентом прелом-

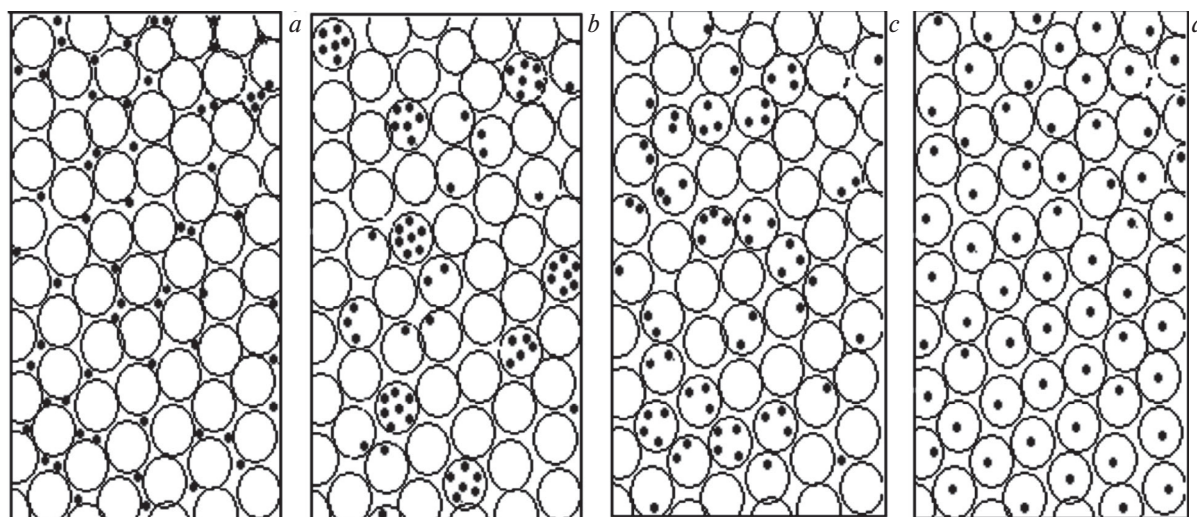


Рис. 9. Схематическая иллюстрация супрамолекулярного структурирования раствора хлорной кислоты в воде с $z_{\text{mix}} > z_{\text{max}}$, в пределах первого линейного участка ЯМР, при динамическом равновесии структурных мотивов двух сортов: воды и высшего сольвата $z = 13$: непосредственно после смешения компонентов — однородный, но неравновесный раствор, в исследуемых системах недоступен наблюдению (a); в первый день наблюдения образуются ассоциаты высших сольватов, в ДРС появляется ЭКФ, в СРС растет I_L (b); через неделю — в ДРС признаки микрорасслоения, I_L падает (c); через две недели — равновесный однородный раствор, в ДРС ЭКФ не наблюдается, I_L минимальна (d).

ления $n_{\text{mix}} = xn_1 + (1 - x)n_2$. Длительность этого этапа в разных системах в работах М. Седлака^{8–10}, судя по СРС, определяется временем растворения. В наших системах в первом опыте после смешения жидкостей, через 10–15 мин, в светорассеянии этот этап наблюдению недоступен, но, судя по данным ЯМР, он занимает не более нескольких секунд. Затем супрамолекулярное строение непрерывно меняется (см. рис. 9, b): ассоциация сольватов конкурирует с их встраиванием в водные капли, в СРС средняя интенсивность рассеяния, т.е. неоднородность, увеличивается, в ДРС появляется ЭКФ и растет ККФ. Это первая стадия супрамолекулярного структурирования. Отметим, что в растворах как хлорной, так и азотной кислот этот этап может не наблюдаться, если он заканчивается до первого измерения, и тогда средняя интенсивность уже падает, при этом все еще значительно превышая равновесную. Это вторая стадия структурирования (см. рис. 9, c), стадия гомогенизации, выравнивания состава капель. Области неоднородности расширяются, в СРС рассеяние уменьшается, в ДРС наблюдаются искаженные ЭКФ, возникает микрорасслаивание на уровне сотен нанометров; наконец, высшие сольваты z_{max} равномерно распределены между каплями воды, встроены в их систему Н-связей, раствор становится однородным и равновесным (см. рис. 9, d). Учтем, что рассеивающий объем в светорассеянии имеет размер ($\sim 150 \text{ мкм}$)³, объем капли ($\sim 100 \text{ нм}$)³, т.е. в рассеивающем объеме $\sim 1 \cdot 10^6$ капель; окошки рисунка 9 имеют линейные размеры $\sim 1\text{--}2 \text{ мкм}$.

Основные закономерности и особенности процесса мезоскопического структурирования в растворах сильных кислот. Пусть z_i — составы с одним сольватным структурным мотивом, особые точки в ЯМР, нумера-

ция особых точек в порядке возрастания концентрации (i) принимает значения 0, 1, 2, ...; $i = 0$ — супрамолекулярная структура воды ($w = z_0$).

Назовем высшим сольватом состав $z_1 = z_{\text{max}}$ конца первого линейного участка на зависимости ХС от координаты спрямления⁴, т.е. состав ТУДУСС, высшего сольватного структурного мотива, при котором вся вода истрачена на сольватацию кислоты. В случае хлорной кислоты при 24 °С $z_1 = 13$, что соответствует структурному мотиву с заполнением молекулами воды всех вакансий Н-связей в двух координационных сферах $\{[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{Zn}_2\text{O}]9\text{H}_2\text{O}\}$ с ионом Эйгена в центре. Следующая особая точка, $z_2 = 8$, по видимому, соответствует сольвату $[(\text{H}_5\text{O}_2^+)6\text{H}_2\text{O}]$ с ионом Цунделя в центре. Анион ClO_4^- встраивается между сольватами протона^{4,16}.

При достижении структурного равновесия в области от z_0 до z_1 раствор состоит из супрамолекулярных объектов мезоскопических размеров: «капель» (размером $\sim 100 \text{ нм}$) собственной структуры воды с равномерным включением ассоциатов высших сольватов. В области от $z_1 = 13$ до $z_2 = 8$ раствор состоит из сольватов z_1 и z_2 и их гетероассоциатов, соотношение определяется составом.

Проявления дальнего супрамолекулярного структурирования, самоорганизации водных растворов обеих изученных кислот зависят:

- от величин z смешиваемых растворов;
- от состава результирующего раствора $z_{\text{mix}} = (1 - x_{\text{mix}})/x_{\text{mix}}$, где x_{mix} — мольная доля кислоты;
- от того, состоит ли раствор с z_{mix} из сольватов одного сорта (z_i), одного ближнего структурного мотива в особых точках ЯМР, или сольватов двух сортов ($z_i + z_{i+1}$) при промежуточных между соседними особыми точками составах;

— от супрамолекулярного статуса смешиваемых жидкостей — одного (z_i) или двух ($z_i + z_{i+1}$) их структурных мотивов, т.е. от того, в каком состоянии находятся смешиваемые жидкости в момент смешения: в состоянии структурного равновесия или в движении по их «координате структурирования»;

— от диаметра пор фильтра и времени, прошедшего от смешения до фильтрации;

— от времени, прошедшего от момента смешения до момента наблюдения;

— возможно, от способа смешения жидкостей (по каплям, струей, с охлаждением, с прогревом, с выдержкой и пр.).

Зависимость от условий определяется тем, насколько значительной должна быть перестройка супрамолекулярной структуры смешиваемых жидкостей в новую супрамолекулярную структуру.

При малых ($\leq 2-3\%$ (об./об.)) добавках в равновесный раствор, когда по крайней мере один из структурных мотивов z_i и z_{i+1} сохраняется, сначала происходит «межкапельное» распределение новых сольватов, образовавшихся из добавки и периферийных зон ассоциатов, затем рост капель — ассоциатов сольватов преимущественно из нового структурного мотива.

При добавках $\geq 10\%$, особенно при смешении воды с концентрированной кислотой, происходит существенная перестройка супрамолекулярного строения жидкости, в результате вместо исходных ассоциатов смешиваемых жидкостей образуются ассоциаты из сольватов двух новых структурных мотивов z_k и z_{k+1} .

Если результирующий состав z_{mix} совпадает с особой точкой z_i , в процессе движения к равновесию возможна примесь сольватов двух соседних структурных мотивов z_{i-1} и z_{i+1} , чем, вероятно, объясняется наблюдение неоднородности раствора хлорной кислоты при $z = z_{\text{max}} = 13$.

Если в результирующем растворе один из структурных мотивов значительно преобладает, в начале процесса смешения его ассоциаты будут средой для другого мотива, и в СРС и ДРС возможно наблюдение неоднородности.

При $z_{\text{mix}} = (w + z_{\text{исх}}) > z_{\text{max}}$, когда $z \approx 100$, в избытке воды, наряду с каплями — ассоциатами обогащенной водой высших сольватов (вероятно, с включением в них структурных мотивов воды) капли — ассоциаты ее собственных структурных мотивов остаются долго.

При $z_{\text{mix}} = (w + z_{\text{исх}}) \approx z_{\text{max}}$, на границе «полной сольватации», в конце первого линейного участка на зависимости ХС от координаты спрямления, когда «свободная вода» исчезает, возможна зависимость возникающей структуры от концентрации исходной кислоты $z_{\text{исх}}$ и типа ее сольватов: Эйгена и/или Цунделя. Это наблюдается в хлорной кислоте при $z = 13$.

При $z_{\text{mix}} = (w + z_{\text{исх}}) < z_{\text{max}}$ будет два преимущественных структурных мотива, z_i и z_{i+1} , и тогда возможны следующие варианты движения системы к равновесию.

1. Быстрое* образование равновесных ассоциатов смешанных сольватов, что часто наблюдается в рас-

творях азотной кислоты. В этом случае в ДРС не видно изменение во времени — структурная кинетика, но в СРС возможно наблюдение медленного падения средней интенсивности рассеяния, и это может отражаться в химической кинетике, как у ряда образцов с z от 6.5 до 8.5 в растворах азотной кислоты⁵.

2. Быстрое образование неравновесных ассоциатов сольватов двух сортов с разным сольватным составом, один тип — среда, другой — от добавки. После смешения компонентов неоднородность будет наблюдаться в ДРС в виде ЭКФ и в СРС в виде изменения средней интенсивности рассеяния. В случае быстрой ассоциации сольватов относительно встраивания их в водные капли интенсивность рассеяния I_L будет вначале расти — первая стадия структурирования. Если встраивание сольватов в капли воды быстрее их ассоциации, I_L будет сразу падать — вторая стадия структурирования. Примеры — $z = 7.19$ и 7.52 в растворах азотной кислоты.

3. Вначале быстрое образование беспорядочной, неравновесной смеси ассоциатов из сольватов двух сортов с постепенным выстраиванием равновесной супрамолекулярной структуры из гетероассоциатов — капель с одинаковым соотношением сольватов двух сортов. Это наблюдается в растворах хлорной кислоты, возможно, из-за сферической симметрии аниона ClO_4^- и менее сильных, чем у NO_3^- , водородных связей с водой, разных стерических требований и числа вакансий для Н-связей у анионов.

В настоящее время растет число публикаций о микрогетерогенной структуре жидких растворов¹⁸⁻²⁴ и влиянии состава, структуры и свойств надмолекулярных образований на ход химических превращений²⁵⁻²⁷. Такое влияние до сих пор маскировалось введением коэффициентов активности, предположениями о димеризации, тримеризации и т.д. компонентов реакции. Представления о крупных (~100 нм) образованиях нарушают устоявшуюся концепцию о гомогенной в обычном понимании жидкости, природа таких объектов вызывает споры, но их реальность несомненна. Супрамолекулярное структурирование в водных растворах сильных кислот оказалось удобной моделью для изучения этих недавно открытых явлений, имеющих общий характер для жидкостей с водородными связями. Подведем общие итоги.

В настоящей работе методами светорассеяния с привлечением полученных ранее^{4,16} данных ЯМР изучена медленная агрегация в водных растворах хлорной кислоты для сравнения с результатами, полученными ранее для растворов азотной кислоты. Изучена зависимость структурирования от процедуры приготовления, выдержки исследуемых образцов, температуры и механических воздействий. Обнаружено, что мезоскопическое структурирование включает две стадии: относительно быстрый (от нескольких секунд до нескольких часов) рост неоднородности

* Быстрое или медленное по сравнению со временем между смешением жидкостей и первым наблюдением в РС.

раствора и значительно более медленное (до нескольких недель) уменьшение неоднородности, выход на структурное равновесие. Установлено, что в водных растворах хлорной и азотной кислот эти процессы в целом аналогичны. Отличие заключается в значительном замедлении в растворах хлорной кислоты стадии выравнивания гетеросольватного состава ассоциатов за счет перераспределения между ними сольватных структурных мотивов. Обнаружен ряд закономерностей и особенностей, показано, что характер процесса определяется в основном сольватацией протона; анион влияет на скорости отдельных стадий.

Замедленное надмолекулярное структурирование в растворах хлорной кислоты в сочетании с данными ЯМР о сольватных структурных мотивах проливает свет на природу этих явлений, имеющих общий характер для жидкостей с водородными связями и существенно влияющих на химические процессы в жидкой фазе. Особый интерес вызывает обнаруженная возможность влияния на структурную самоорганизацию жидкости с помощью простых препаративных манипуляций, что открывает перспективы использования этого явления в химии и технологиях.

Совокупность результатов, полученных нами, и литературных данных позволяет предположить, что медленное структурирование водных растворов является следствием «капельного» строения ассоциированных жидкостей, таких как вода, кооперативного характера Н-связей в «каплях» собственной структуры воды и ассоциатах сольватов растворенных в ней веществ.

Работа выполнена по теме государственного задания (государственная регистрация № 0089-2015-0223).

Список литературы

1. Г. В. Лагодзинская, Т. В. Лаптинская, А. И. Казаков, Л. С. Курочкина, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, 1838 [G. V. Lagodzinskaya, T. V. Laptinskaya, A. I. Kazakov, L. S. Kurochkina, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2018, **67**, 1838].
2. Ю. И. Рубцов, А. И. Казаков, Т. В. Сорокина, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2008, 2028 [Yu. I. Rubtsov, A. I. Kazakov, T. V. Sorokina, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2008, **57**, 2065; DOI: 10.1007/s11172-008-0280-8].
3. Г. Б. Манелис, Г. В. Лагодзинская, А. И. Казаков, А. В. Черняк, Н. Г. Юнда, Л. С. Курочкина, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2013, 994 [G. B. Manelis, G. V. Lagodzinskaya, A. I. Kazakov, A. V. Chernyak, N. G. Yunda, L. S. Kurochkina, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2013, **62**, 994; DOI: 10.1007/s11172-013-0130-1].
4. Г. В. Лагодзинская, Н. Г. Юнда, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2006, 577 [G. V. Lagodzinskaya, N. G. Yunda, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2006, **55**, 597; DOI: 10.1007/s11172-006-0302-3].
5. Г. В. Лагодзинская, Т. В. Лаптинская, А. И. Казаков, Л. С. Курочкина, Г. Б. Манелис, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2016, 984 [G. V. Lagodzinskaya, T. V. Laptinskaya, A. I. Kazakov, L. S. Kurochkina, G. B. Manelis, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2016, **65**, 984; DOI: 10.1007/s11172-016-1401-4].
6. G. Cainelli, P. Galletti, D. Giacomini, *Chem. Soc. Rev.* 2009, **38**, 990.
7. L. O. Kononov, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 46718.
8. M. Sedlak, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 4329.
9. M. Sedlak, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 4339.
10. M. Sedlak, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13976.
11. Е. Джейкман, в кн. *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов*, под ред. Г. Камминса, Э. Пайка, Мир, Москва, 1978, 71 [*Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, Eds H. Z. Cummins, E. R. Pike, Plenum Press, New York—London, 1974].
12. P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca—London, 1979, 324 pp.
13. *Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications*, Ed. W. Brown, Clarendon Press—New York—Oxford University Press, Oxford, 1993, 752.
14. М. Н. Кириченко, А. Т. Саноева, Л. Л. Чайков, *Краткие сообщения по физике*, 2016, **43**, 32 [M. N. Kirichenko, A. T. Sanoeva, L. L. Chaikov, *Bull. Lebedev Phys. Institute*, 2016, **43**, 256].
15. О. В. Вышиванная, Т. В. Лаптинская, *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 2012, **54**, 722 [O. V. Vyshivannaya, T. V. Laptinskaya, *Polym. Sci., Ser. A*, 2012, **54**, 364].
16. Г. В. Лагодзинская, И. Ю. Козырева, Н. Г. Юнда, Г. Б. Манелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1984, 2212 [G. V. Lagodzinskaya, I. Yu. Kozyreva, N. G. Yunda, G. B. Manelis, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 1984, **33**, 2017].
17. А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, Наука, Москва, 1971, 424 с. [A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, London, 1973, 553 pp.].
18. J.-M. Lehn, *Rep. Prog. Phys.*, 2004, **67**, 249.
19. R. Roy, W. A. Tiller, I. Bell, M. R. Hoover, *Mater. Res. Innov.*, 2005, **9**, 577.
20. D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 224506.
21. M. H. Rausch, J. Lehmann, A. Leipertz, A. P. Froba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 9525.
22. А. В. Аникеенко, Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин, *Журн. структ. химии*, 2016, **57**, 1760 [A. V. Anikeenko, G. G. Malenkov, Yu. I. Naberukhin, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)*, 2016, **57**, 1660].
23. А. В. Аникеенко, Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин, *Докл. АН*, 2017, **472**, 298 [A. V. Anikeenko, G. G. Malenkov, Yu. I. Naberukhin, *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 2017, **472**, 16].
24. А. В. Аникеенко, Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин, *J. Chem. Phys.*, 2018, **148**, 094508; DOI: 10.1063/1.5018140.
25. А. В. Орлова, Д. Е. Цветков, Л. О. Кононов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2017, 1712 [A. V. Orlova, D. E. Tsvetkov, L. O. Kononov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2017, **66**, 1712].
26. А. В. Орлова, Т. В. Лаптинская, Н. В. Бовин, Л. О. Кононов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2017, 2173 [A. V. Orlova, T. V. Laptinskaya, N. V. Bovin, L. O. Kononov, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2017, **66**, 2173].
27. S. Krickl, T. Buchecker, A. U. Meyer, I. Grillo, D. Touraud, P. Bauduin, B. Konig, A. Pfitzner, W. Kunz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 23773; DOI: 10.1039/C7CP02134H.

Поступила в редакцию 26 апреля 2018;
после доработки — 11 июля 2018;
принята к публикации 12 октября 2018

Медленное мезоскопическое структурирование в растворах и его влияние на химическую кинетику*

¹*Лагодзинская Г.В.*, ²*Лаптинская Т.В.*, ¹*Казаков А.И.*

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Моск. обл., gvl@icp.ac.ru

² Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Представлен краткий обзор серии работ [1-4], демонстрирующих на примере кинетики окисления в водных растворах азотной кислоты влияние на химические процессы нового, недавно открытого и широко распространенного [5,6] явления – дальнего, ~100 нм, медленного супрамолекулярного структурирования жидкости. Показано, что в водных растворах азотной и хлорной кислот такие надмолекулярные образования (кластеры, домены, агрегаты ...) представляют собой ассоциаты сольватов. Изучено влияние на них состава системы, стабильности агрегатов во времени, процедуры приготовления образца, температуры, механических воздействий. Такое структурирование раствора затрудняя доступ реагентов друг к другу вызывает ряд кинетических аномалий: экстремальную вместо монотонной зависимость периода индукции от концентрации HNO_3 , ускорение процесса с падением концентрации ацетона, неожиданное влияние условий приготовления и хранения образца. В результате установлен супрамолекулярный механизм окисления ацетона, объясняющий все наблюдаемые кинетические аномалии. Результаты показывают, что в Н-связанной жидкости структурирование раствора это движение от неравновесной к равновесной упаковке термодинамически устойчивых диффузионно усредненных сольватных структур. Предлагается модель «капельного» строения жидкости на микроуровне.

Работа выполнена по планам государственных заданий (№ 0089-2015-0223 и др.)

- [1] Манелис Г. Б., Лагодзинская Г. В., Казаков А. И., Черняк А. В., Юнда Н. Г., Курочкина Л. С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 4. С. 994.
- [2] Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Курочкина Л.С., Манелис Г.Б., *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 4. С. 984.
- [3] Г.В. Лагодзинская, Т.В. Лаптинская, А.И. Казаков // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. №10. С. 1838.
- [4] Г.В. Лагодзинская, Т.В. Лаптинская, А.И. Казаков // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. №12. С. 2212.
- [5] Cainelli G., Galletti P., Giacomini D. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. 38. P. 990.
- [6] Kononov L.O. // *RSC Adv.* 2015. 5 (58). P. 46718.

* Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И. «Медленное мезоскопическое структурирование в растворах и его влияние на химическую кинетику». «XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике», 18–21 марта 2019 г., пансионат «Берёзки» (Московская обл.), Россия. Сборник трудов. Под редакцией Мельникова М.Я., Верной О.И., Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 2019. – 170 с. ISBN 978-5-91556-506-6. Стр. 57.

УДК 544.431.7:542.943:544.353.(2+3):543.429.23:536.6:535.36

САМООРГАНИЗАЦИЯ СОЛЬВАТОВ В МЕЗОСКОПИЧЕСКИЕ
АССОЦИАТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ И ЕЁ
КИНЕТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ*

Лагодзинская Г.В.¹, Лаптинская Т.В.², Казаков А.И.¹

¹*Институт проблем химической физики Российской академии наук,
г. Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, e-mail
gvl@icp.ac.ru*

²*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Физический факультет,
г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2*

Процессы надмолекулярного структурирования в растворах электролитов аналогичны самоорганизации в растворах полимеров.

В результате изучения водных растворов азотной и хлорной кислот сформулированы следующие закономерности медленного в лабораторных масштабах времени образования структурных неоднородностей, экспериментально установленные методами ЯМР, статического и динамического светорассеяния и кинетической калориметрии [1-4].

- Медленное мезоскопическое супрамолекулярное структурирование является движением системы от неравновесного к равновесному распределению термодинамически устойчивых диффузионно усредненных сольватных структурных мотивов между ассоциатами сольватов.
- Структурирование включает две стадии: I – относительно быстрого (от секунд до нескольких часов) роста неоднородности раствора и II – значительно более медленного (до нескольких недель) уменьшения неоднородности при движении к структурному равновесию.
- Мезоскопическое структурирование в виде ассоциатов сольватов сохраняется и после достижения структурного равновесия.
- Препаративные особенности, прогрев и фильтрация влияют на время выхода на структурное равновесие.

С учетом данных, полученных при изучении кинетики окисления ацетона в водных растворах азотной кислоты [1,2], предложена «капельная» модель строения растворов электролитов на микроуровне (Рис. 1),

* «Самоорганизация сольватов в мезоскопические ассоциаты в водных растворах сильных кислот и её кинетические следствия». Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И. Сборник тезисов докладов и сообщений на XXVI Всероссийской конференции «СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ». Яльчик, 17–21 августа 2020 – М.: ISBN 978-5-00171-275-6. Издательство «Перо», 2020. – 255 с. Стр.103–105.

объясняющая ряд обнаруженных кинетических аномалий, не объяснимых в рамках классических представлений [3,4].

Процесс супрамолекулярного структурирования раствора кислоты в воде при введении в раствор с одним сольватным структурным мотивом малой добавки концентрированной кислоты схематически иллюстрирует Рис.1.

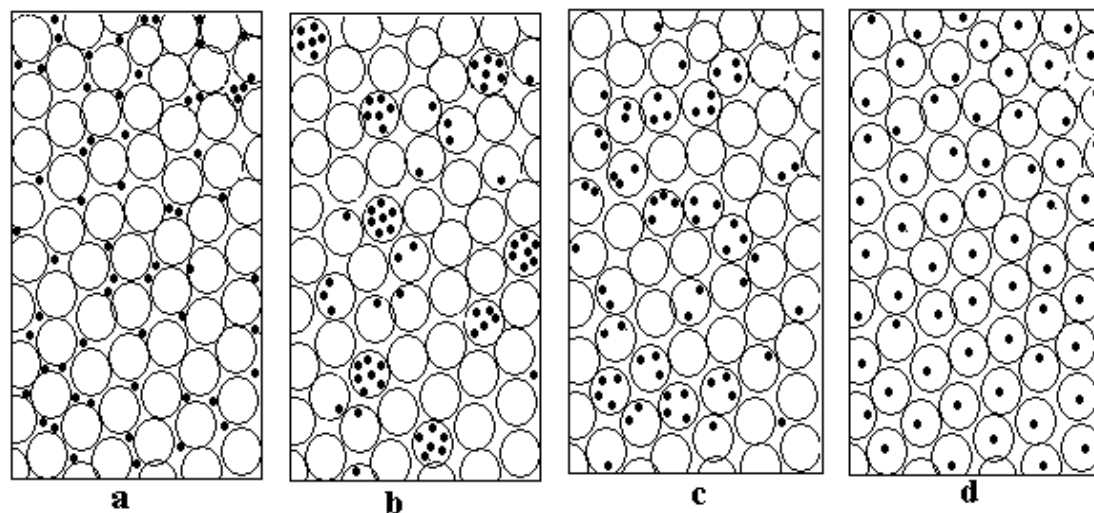


Рис. 1. Движение по «координате структурирования» от однородного неравновесного состояния в начале процесса (а) через промежуточные неоднородные неравновесные состояния (b) и (c) к однородному равновесному состоянию в конце (d). Мелкие кружки – сольваты, крупные – ассоциаты сольватов.

Из литературных данных последних лет [5,6] следует, что предложенная нами модель может быть обобщена на широкий круг растворов, включая неводные, и, возможно, является общим свойством жидкого состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Manelis, G.B., Lagodzinskaya, G.V., Kazakov, A.I. *et al.* Influence of the supramolecular structure of the liquid reaction medium on the kinetics of acetone oxidation with aqueous solutions of nitric acid. *Russ Chem Bull* **62**, 994–1002 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0130-1>

2. Lagodzinskaya, G.V., Laptinskaya, T.V., Kazakov, A.I., Kurochkina, L.S., Manelis, G.B.: Slow large-scale supramolecular structuring as a cause of kinetic anomalies in the liquid-phase oxidation with nitric acid. *Russ. Chem. Bull.* **65**, 984–992 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1401-4>

3. Lagodzinskaya, G.V., Laptinskaya, T.V., Kazakov, A.I.: Supramolecular structuring of aqueous solutions of strong acids: manifestations in light scattering, NMR, and oxidation kinetics. Does liquid have a drop-like nature? 1. Nitric acid.

Russ. Chem. Bull. 67, 1838–1850 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2297-2>

4. Lagodzinskaya, G.V., Laptinskaya, T.V., Kazakov, A.I.: Supramolecular structuring of aqueous solutions of strong acids: manifestations in light scattering, NMR, and oxidation kinetics. Does liquid have a drop-like nature? 2. Perchloric acid. Russ. Chem. Bull. 67, 2212–2223 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2358-2>

5. Orlova, A.V., Laptinskaya, T.V., Kononov, L.O.: The first example of detection of mesoscale particles in a solution of a low-molecular-mass compound in dichloromethane. Russ. Chem. Bull. 68, 1462–1464 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2580-6>

6. Orlova, A.V., Laptinskaya, T.V., Malysheva, N.N. *et al.* Light Scattering in Non-aqueous Solutions of Low-Molecular-Mass Compounds: Application for Supramolecular Analysis of Reaction Solutions. *J Solution Chem* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10953-020-00977-1>

¹ Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ПРОТОНОВ И СТРУКТУРА ЖИДКОГО ХИНОЛИНА

Г. В. Лагодзинская, М. В. Логинова, Г. Б. Манелис

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

Приведенное ниже неопубликованное исследование выполнено в 1996–1997 годы под впечатлением прослушанного в ИХФ РАН доклада нобелевского лауреата 1987 г. Ж.-М. Лена (J.-M. Lehn), основателя супрамолекулярной химии, на юбилее Н.Н. Семенова. После доклада он упомянул об обнаруженной им и подтвержденной позднее другими учеными сингулярной точке в жидком хинолине с предложением к ученым института объяснить природу этого явления.

Недавно в хинолине и ряде его производных было обнаружено неизвестное структурное превращение в жидкости [1-3]. Экспериментально оно проявляется в скачкообразном изменении наклона аррениусовской зависимости скоростей спин-решеточной релаксации $1/T_1$ ядер углерода ^{13}C , спин-спиновой релаксации $1/T_2$ ядер ^{14}N и сопровождается резким изменением при той же температуре T_t наклона температурной зависимости теплоемкости C_s . Авторы объяснили это изменением энергии активации E_a и анизотропии вращательного движения молекул в этой особой точке. Однако природа такого превращения и его связь со структурой жидкости не ясны.

Химические сдвиги (ХС) протонов весьма чувствительны к тонким особенностям структуры жидкости. В частности, в случае жидкостей с магнитно анизотропными молекулами, к которым относится хинолин, на ХС непосредственно влияет преимущественное расположение и ориентация соседних молекул через отличный от нуля усредненный вклад от их магнитной анизотропии. Поэтому можно ожидать, что структурные изменения, обнаруженные в жидком хинолине при изучении магнитной релаксации и теплоемкости, проявятся и при изучении ХС. Вместе с тем, поскольку, в отличие от $1/T_1$ и C_s , отражающих в основном динамическое поведение молекул, ХС несут информацию об усредненных преимущественных структурах, можно надеяться на получение дополнительных, комплементарных, данных о природе обнаруженных структурных изменений.

В настоящей работе представлены результаты детального изучения ХС протонов хинолина в чистой жидкости и при разбавлении ее циклогексаном в области температур, включающей особую точку T_t , с целью 1) изучить поведение производной ХС в особой точке и 2) получить информацию о преимущественном взаимном расположении соседних молекул, используя свойство магнитной анизотропии молекулы хинолина.

Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость от температуры ХС всех семи протонов хинолина, расположенных по периметру этой жесткой молекулы. Масштаб для наглядности растянут и протоны разделены на две группы: слева В и С, справа остальные. Видно, что с ростом температуры все ХС уменьшаются, причем В и С заметно сильнее остальных.

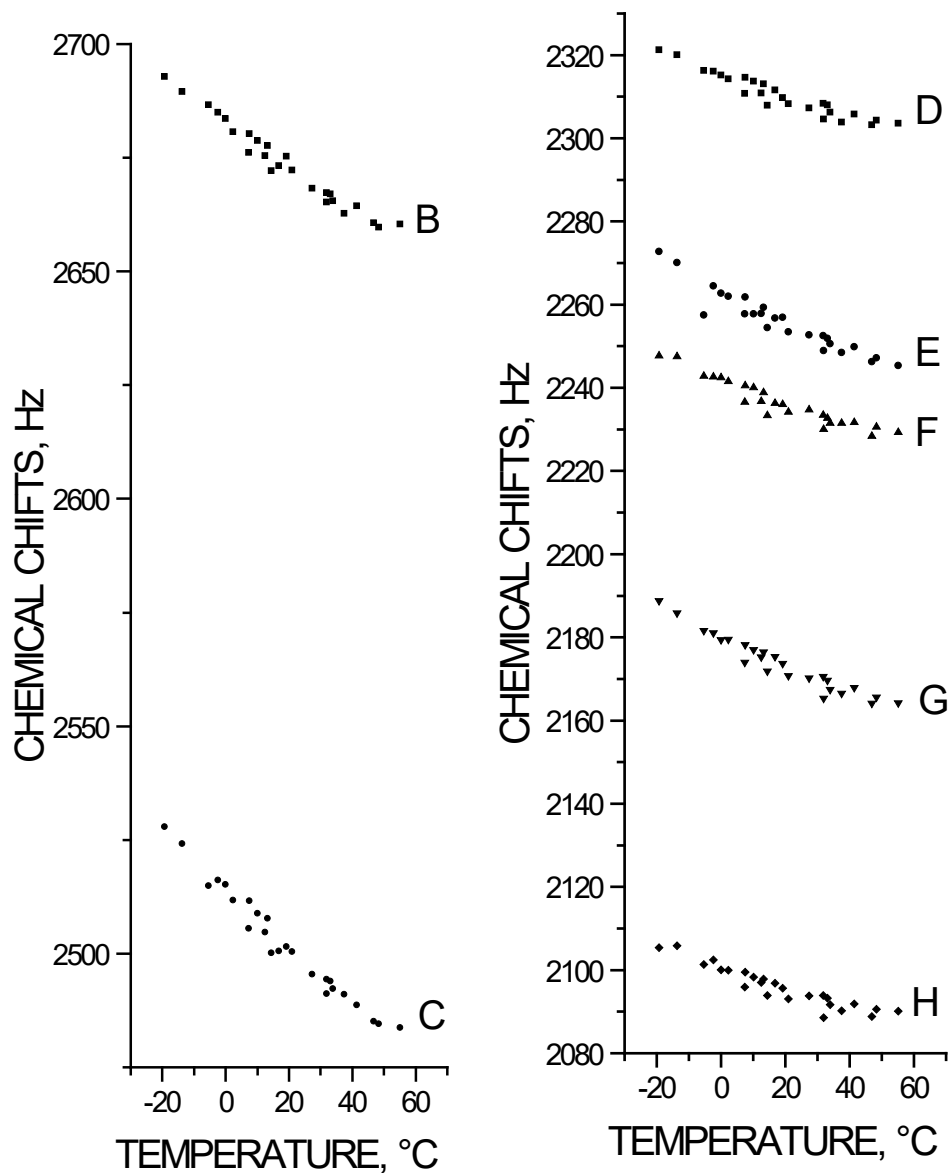
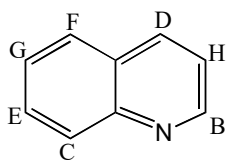


Рис. 1. Химические сдвиги протонов хинолина в зависимости от температуры. Результаты первой серии опытов

Оставив пока в стороне эти изменения, отражающие температурные изменения в преимущественном взаимном расположении соседних молекул, обратимся к исследованию поведения производной ХС в точке T_t . Здесь нужно отметить, что экспериментальное обнаружение особенностей в виде небольшого скачка производной $\phi(x)$ связано со значительными трудностями из-за неизбежной погрешности измерений и ограниченного числа экспериментальных точек. Так как в этой серии опытов точность оказалась недостаточной для исследования изменений наклона, из 7 протонов были выбраны 4 с наиболее благоприятными для прецизионных измерений

спектральными особенностями и для них проведены подробные измерения с предельно возможной точностью (рис. 2). Видно, что точность значительно повысилась, и можно приступить к определению производной. Для этого был использован метод, аналогичный описанному в [3], заключающийся в линейной аппроксимации $Y = a + bX$ на небольших участках Δ , которые смещались с перекрывыванием (рис. 3). Было принято, что коэффициент b является производной $f'(x)$ в центре соответствующего интервала Δ .

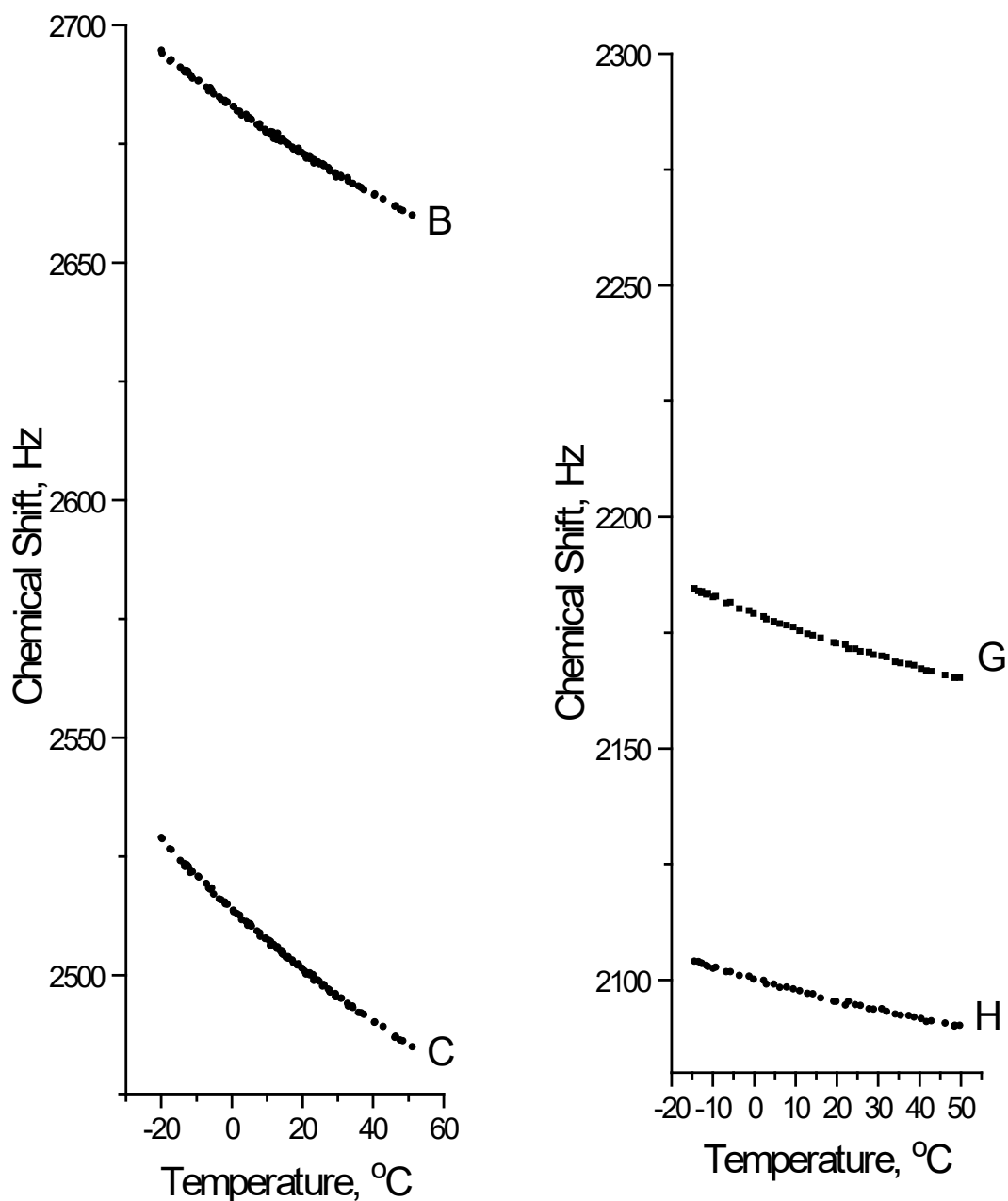
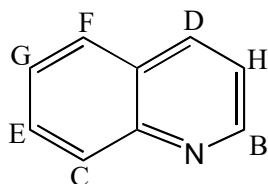


Рис. 2. Химические сдвиги протонов В, С, G и H хинолина в зависимости от температуры. Объединенные результаты нескольких серий прецизионных измерений

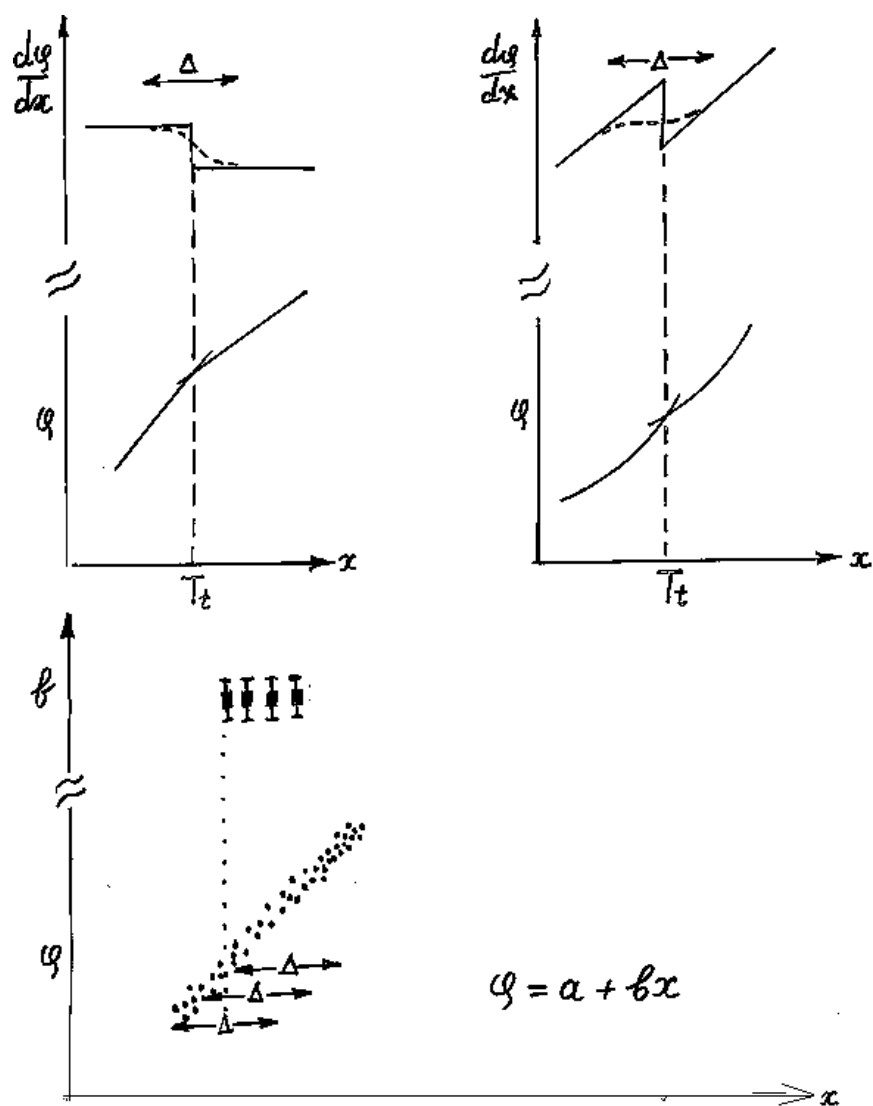


Рис. 3. Иллюстрация способа определения производной $\varphi(x)$ как наклона b при линейной аппроксимации на участках Δ и «размазывания» скачка в случае линейной и квадратичной $\varphi(x)$

Так как этот метод дает сглаживание скачка производной на величину использованного интервала Δ , его следует выбирать оптимальным и в наших условиях он составлял 16°C (40 Гц по шкале метанольного ЯМР-термометра). Пунктиром на рис. 3 схематично показано сглаживание скачка производной в случае линейной и квадратичной функциональной зависимости $\varphi(x)$.

Такая процедура была выполнена для ХС каждого из протонов, и на рис. 4 приведены результаты для одного из них — протона Н. Видно, что при $T_t \approx 17^\circ\text{C}$ ¹ температурная зависимость ХС имеет небольшое, $\sim 20\%$ -ное изменение наклона при почти линейной зависимости выше и ниже T_t . Аналогично ведет себя и ХС протона G. Для В и С (рис. 5) при T_t , по-видимому, также наблюдается изменение наклона, но зависимость ХС от температуры существенно нелинейна, что еще больше затрудняет диагностирование скачка производной.

¹ Температура T_t , полученная из этих экспериментов, совпадает с T_t из [1, 2] и несколько отличается от приведенной в [3].

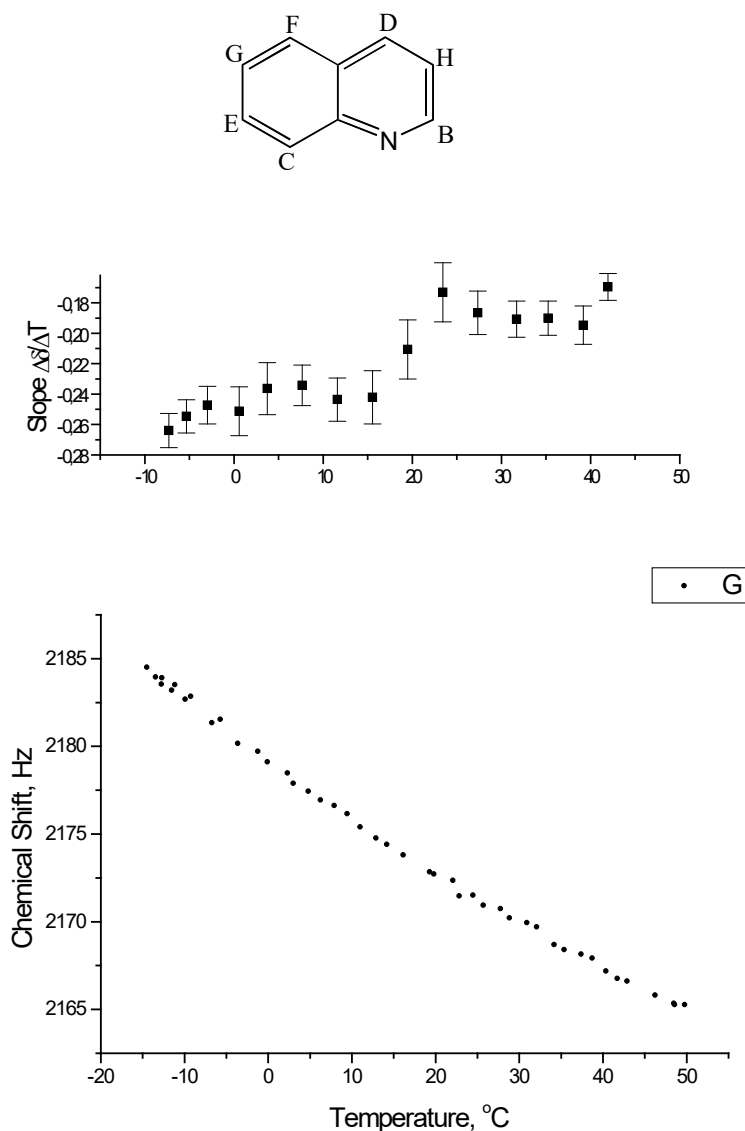


Рис. 4. Зависимость ХС δ и наклона $b \approx \Delta\delta/\Delta T$ от температуры для протона G хинолина

Таким образом, полученные результаты говорят о том, что ХС протонов, как и скорости релаксации $1/T_1$ ядер ^{13}C , чувствительны к структурным изменениям в жидкости, происходящим при T_f , однако это слабые эффекты, и для их обнаружения необходимы подробные прецизионные измерения в сильных магнитных полях.

Далее нами была предпринята попытка получить информацию о преимущественной взаимной ориентации соседних молекул в чистом жидком хинолине с помощью эффекта ASIS (Aromatic Solvent-Induced Shift), который, как известно [4–6], состоит в том, что при замене инертного неароматического растворителя на ароматический ХС протонов растворенного вещества заметно меняются. Считается установленным, что эти изменения вызваны образованием слабых комплексов растворенной молекулы с ароматическим растворителем за счет притяжения богатых электронной плотностью участков молекул растворителя (лепестков π -орбиталей над и под плоскостью ароматического цикла) к положительным концам локальных диполей растворенного вещества:



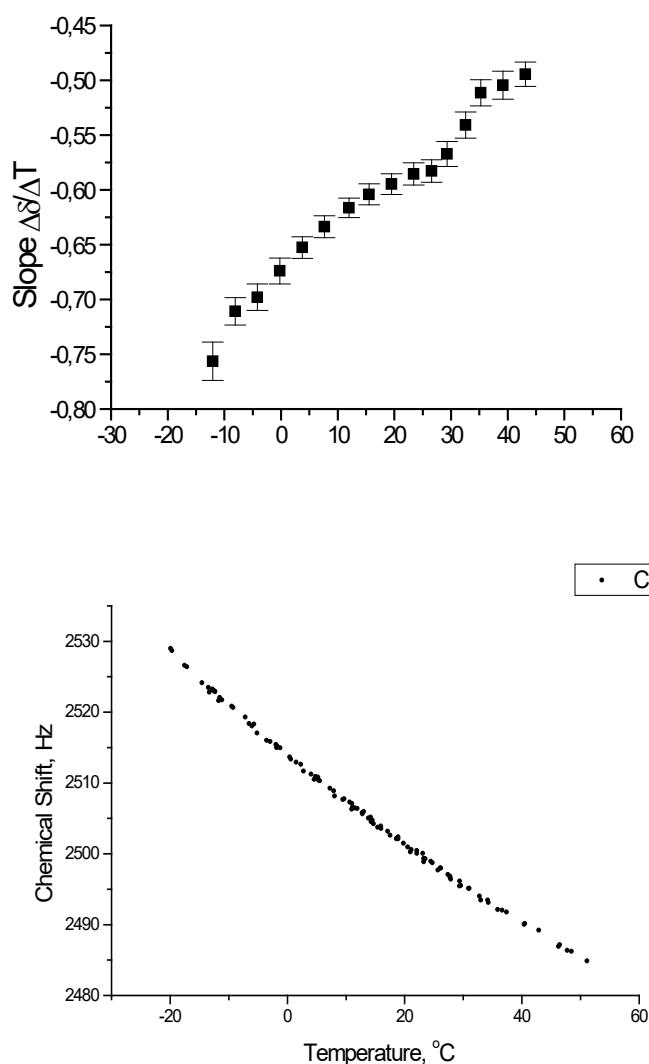
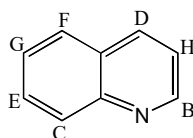


Рис. 5. Зависимость ХС δ и наклона $b \approx \Delta\delta/\Delta T$ от температуры для протона С хинолина

Энтальпии образования таких комплексов обычно ~ 1 kcal/mol, т. е. это слабые комплексы соударений, скорее просто преимущественная ориентация молекул. Если в молекуле растворенного вещества имеется несколько электроно-дефицитных положений, ассоциация происходит по каждому из них. При этом ХС протона (или другого магнитного ядра) изменяется на суммарную усредненную по времени величину локальных магнитных полей, наведенных в месте расположения исследуемого ядра соседними магнитно анизотропными молекулами. Строго говоря, для хинолина магнитная анизотропия не изучена, однако для бензола и ряда его производных пространственное распределение наведенных магнитных полей подробно исследовано на основе модели кольцевых токов [] и представляет собой две области, разделенные конической узловой поверхностью: область заэкранирования — над и под плоскостью ароматического цикла и область разэкранирования — в плоскости цикла, с

нулевым эффектом на поверхности раздела. Учитывая аддитивность эффекта кольцевых токов в полиядерных ароматических молекулах [Гюнтер], качественно, в первом приближении, можно считать, что магнитная анизотропия молекулы хинолина имеет аналогичный характер.

Рассмотрим результаты изучения концентрационной зависимости протонных ХС в системе хинолин — циклогексан с этих позиций, считая хинолин как растворенным веществом, так и ароматическим растворителем. Согласно литературным данным [] циклогексан в такого рода задачах является достаточно хорошим инертным растворителем. На рис. 6 представлены концентрационные зависимости ХС хинолина при 18°C, т.е. при температуре, близкой к Tt. Видно, что при увеличении концентрации хинолина от бесконечно разбавленного раствора, где хинолин существует преимущественно в виде мономера, сначала наблюдается резкое смещение сигналов в сильное магнитное поле (т.е. положительный ASIS) для всех протонов, кроме В и С, для которых смещение близко к нулю.

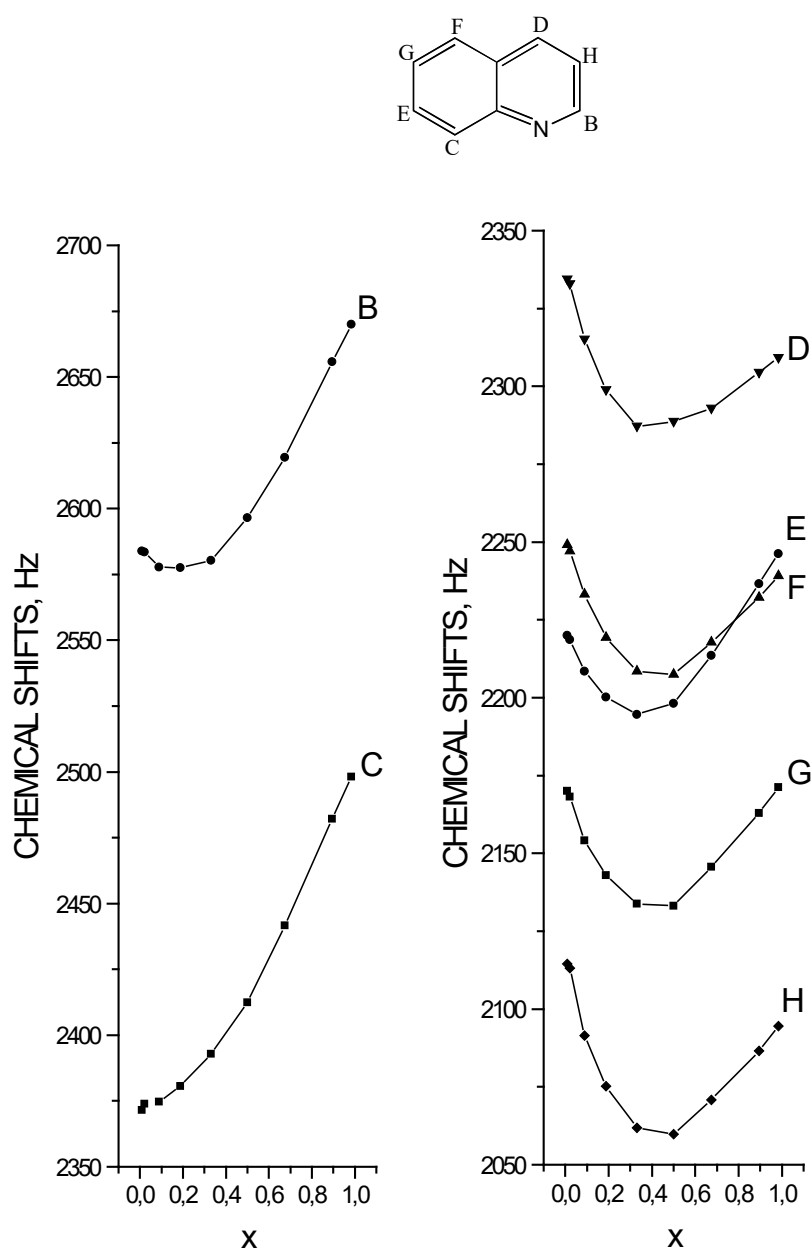


Рис. 6. ASIS в системе хинолин–циклогексан при 18°C

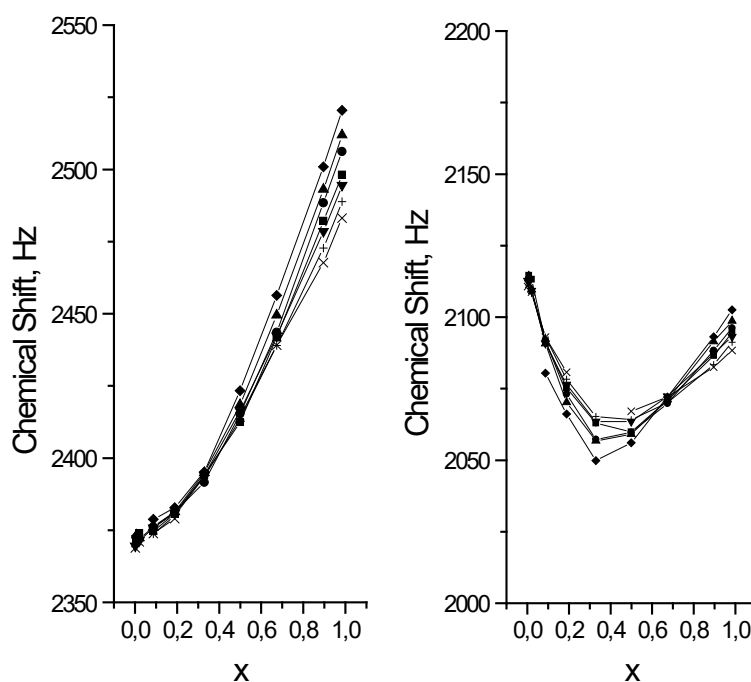
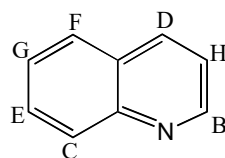


Рис. 7. Концентрационные зависимости ХС протонов хинолина при разбавлении циклогексаном для температур от -15 до 49°C

Отсюда следует, что в разбавленных растворах преобладают такие ассоциаты хинолина, в которых все протоны, кроме В и С, преимущественно располагаются в области заэкранирования, т.е. над и под плоскостью циклов соседних молекул, тогда как В и С находятся вблизи поверхности конуса раздела, где вклад в ХС от магнитной анизотропии ароматической молекулы равен нулю. Если принять, что ассоциат хинолина в разбавленных растворах представляет собой димер, то наблюдаемая концентрационная зависимость ХС согласуется с его строением в форме, напоминающей приоткрытую книгу с атомами азота вблизи сшивки. С ростом концентрации хинолина строение ассоциатов и влияние магнитной анизотропии соседних молекул усложняются, величины ХС проходят через минимум и при $x > 0,5$ все сигналы смещаются в слабое поле. Из сравнения ХС в предельно разбавленном растворе и в чистой жидкости следует, что протоны В, С и Е, расположенные на одной стороне молекулы, при переходе от мономера к структуре жидкого хинолина испытывают отрицательный АСИС (причем В и С гораздо больший, чем Е), т.е. располагаются преимущественно в плоскости циклов соседних молекул хинолина. При этом остальные протоны, расположенные с противоположной стороны молекулы, испытывают нулевой или слабый положительный АСИС, т.е. практически не имеют преимущественной ориентации соседних молекул.

Мы изучили также концентрационные зависимости ХС при ряде температур выше и ниже T_t . Для протонов С и Н они представлены на рис. 7, характер зависимости для В аналогичен С, для остальных подобен Н. При этом было обнаружено, что, как и в чи-

стой жидкости, с понижением температуры все ХС меняются в сторону отрицательных ASIS, что соответствует усилению копланарности соседних молекул. Соответственно, при повышении температуры, судя по изменению ХС, копланарность соседних молекул уменьшается, что согласуется с ожидаемым разрыхлением структуры. Было установлено также, что характер зависимости ASIS от температуры (рис. 8) не испытывает при T_t резких изменений, т.е. преимущественная взаимная ориентация соседних молекул выше и ниже T_t сохраняется, несмотря на значительное уменьшение анизотропии вращения молекул в точке T_t согласно данным [3] для $1/T_1$ и C_s .

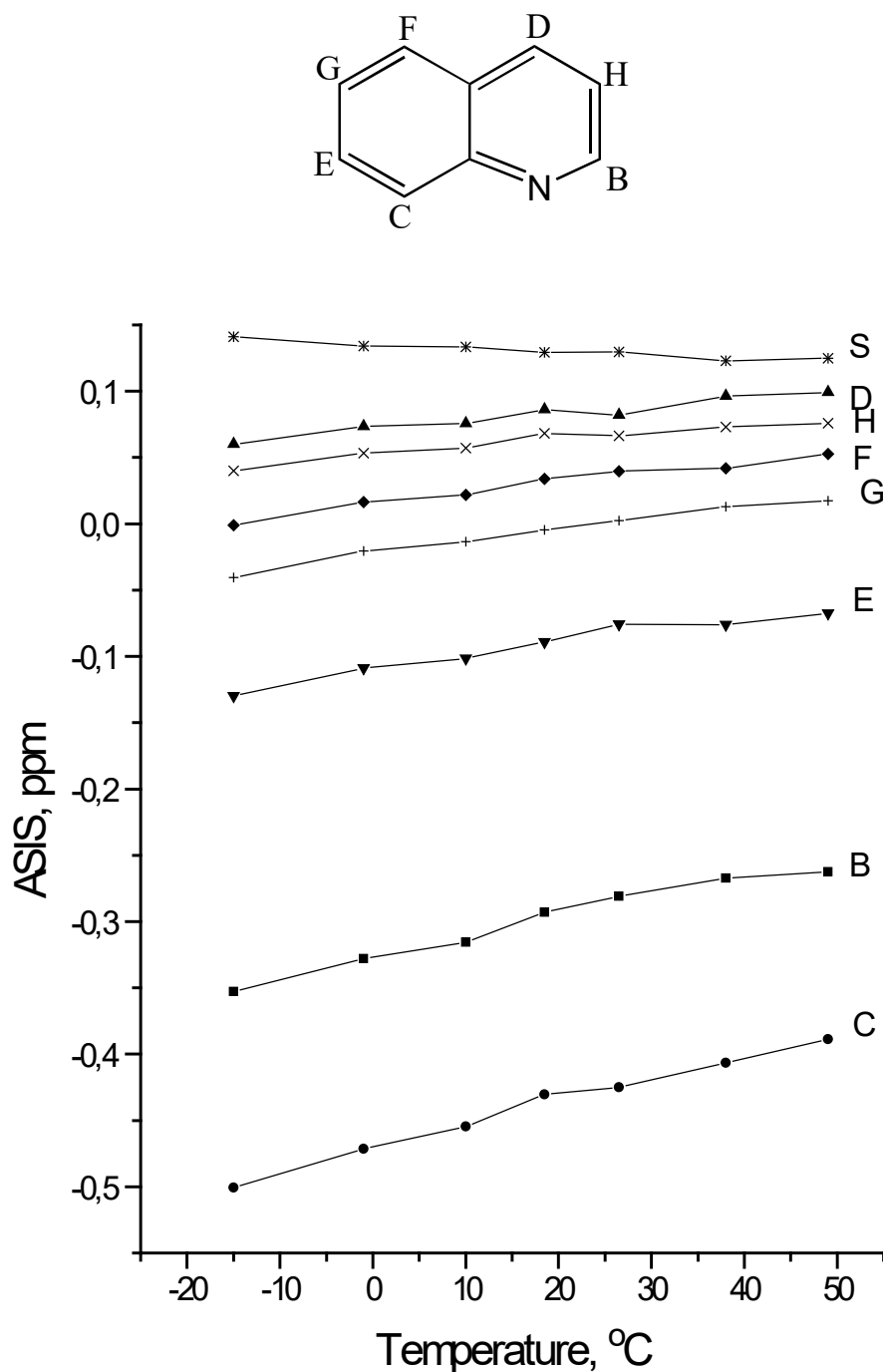


Рис. 8. Зависимость ASIS от температуры для протонов хинолина (B, C, D, E, F, G, H) и циклогексана (S)

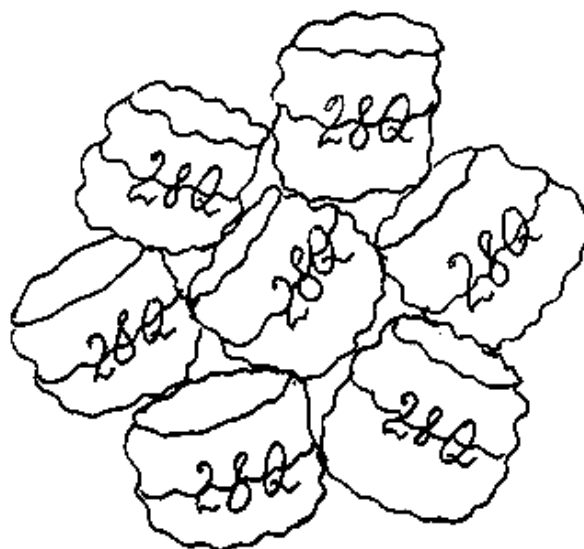


Рис. 9. Схематическое изображение гипотетической структуры жидкого хиолина при Tt. Структурная единица содержит 28 молекул и состоит из двух элементарных ячеек жидкости, включающих 14 молекул

При детальном прецизионном измерении температурных и концентрационных зависимостей параметров ЯМР водных и неводных бинарных электролитных систем, проведенных ранее в нашей лаборатории [], мы в ряде случаев наблюдали «магические числа» соотношений концентраций компонентов и «критические» температуры, при которых происходят небольшие относительно резкие изменения (скачки?) производных по соответствующим аргументам. Полученные данные привели нас к заключению о существовании в этих особых точках усредненных преимущественных сольватных структур практически одного вида, имеющих, как правило, завершенную форму (в смысле заполнения вакансий в координационных сферах), удобную с точки зрения плотной упаковки.

На основании данных, полученных для хиолина в настоящей работе, результатов работ [1–3], компьютерного моделирования и исследований структуры жидкости, проведенных ранее в нашей лаборатории, гипотетическую структуру преимущественного ассоциата, являющегося своего рода элементарной ячейкой жидкого хиолина, можно представить следующим образом (рис. 9). Четыре молекулы хиолина располагаются преимущественно в одной плоскости таким образом, что протоны В и С соседних молекул соприкасаются, образуя цикл, во внутреннем пространстве которого могут разместиться две перпендикулярно ориентированных молекулы хиолина. Вращение усредняет практически до нуля их АSIS на окружающие молекулы, расположенные в плоскости рисунка, поэтому В и С испытывают сильный отрицательный АSIS в основном от ближайшей соседней молекулы. Две внутренние молекулы хиолина по высоте соответствуют трем слоям по четыре молекулы, и можно думать, что компактная элементарная ячейка жидкого хиолина состоит из $4 \times 3 + 2 = 14$ молекул и имеет форму «жидкой таблетки» (или сплюснутой капли) с высотой, примерно вдвое меньшей диаметра. Учитывая требование плотной упаковки преимущественных ассоциатов в жидкости, можно предположить удвоение элементарных ячеек, тогда форма преимущественного ассоциата, «элементарной капли», будет приближаться к сферической (рис. 10).

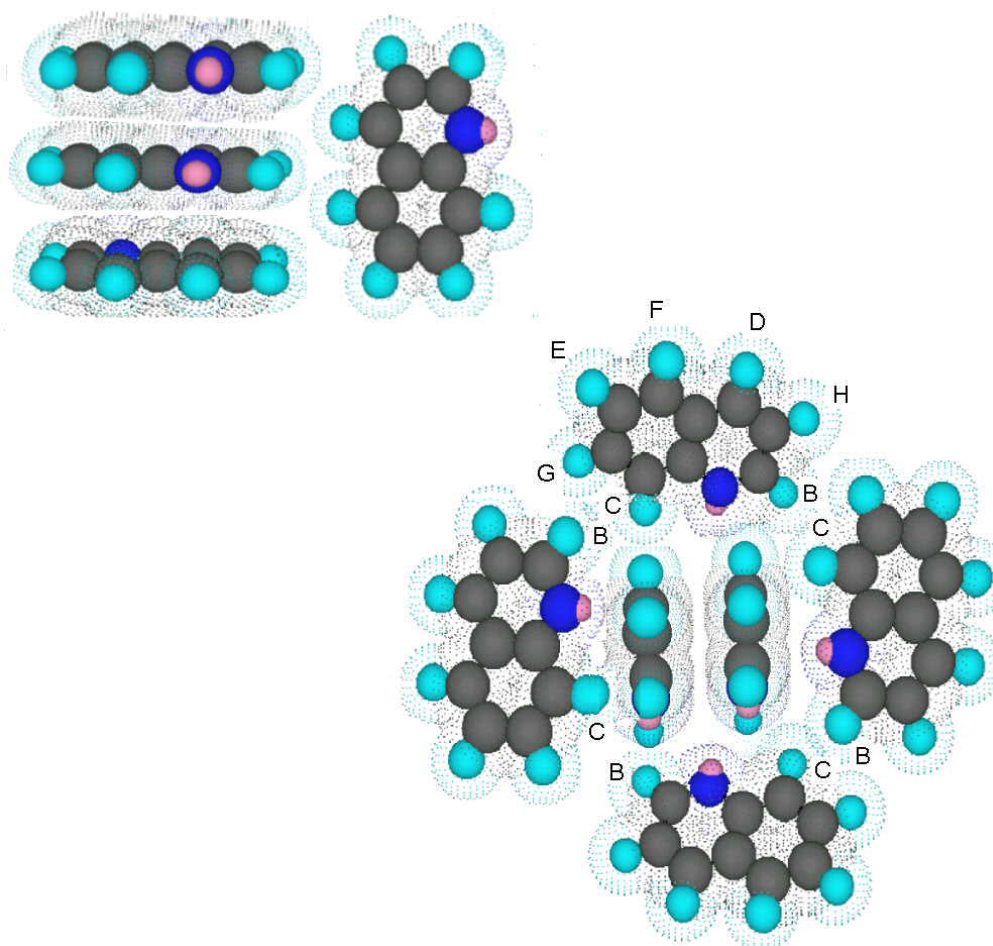


Рис. 10. Моделирование жидкого хинолина после 1997 года.
 $4 \times 3 + 2 = 14$ молекул хинолина в «элементарной ячейке» жидкости

Поскольку величины ASIS при T_t существенно не меняются, можно заключить, что изменение анизотропии вращательного движения молекул при этой температуре вызвано изменением не самих элементарных ячеек, а лишь степени их ассоциации. Например, можно предположить, что при T_t в жидкости существуют преимущественно ассоциаты из 28 молекул хинолина (рис. 10), ниже T_t появляется примесь удвоенных ассоциатов, состоящих из 56 молекул, тогда как выше T_t , наоборот, происходит их частичная диссоциация на элементарные ячейки из 14 молекул.

Наши основные публикации по теме
«Влияние строения жидкости
на кинетику химических превращений»

1. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Ерофеев Л.Н., Жирнов А.А., Нечипоренко Г.Н., Манелис Г.Б. // Исследование растворов гидразинборана в гидразине методом ядерного магнитного резонанса. I. Качественная интерпретация температурной зависимости ^1H и $^1\text{H}\{^{11}\text{B}, ^{14}\text{N}\}$ -спектров. // Ж. физ. химии. Т. 49. № 9. С. 2238–2243. **1975**.
2. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Нечипоренко Г.Н., Манелис Г.Б. // Исследование растворов гидразинборана в гидразине методом ядерного магнитного резонанса. II. Протонные обмены. // Ж. физ. химии. Т. 49. № 9. С. 2244–2248. **1975**.
3. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Нечипоренко Г.Н., Манелис Г.Б. // Исследование растворов гидразинборана в гидразине методом ядерного магнитного резонанса. III. Водородные связи. // Ж. физ. химии. Т. 49. № 10. С. 2624–2628. **1975**.
4. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. // Изучение сольватации протона в воде и гидразине методом ЯМР высокого разрешения // Изв. АН СССР. Сер. хим. **1980**. № 5. С. 987–993.
5. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. // Быстрые протонные обмены и сольватация протона в гидразине и его метилзамещенных // Изв. АН СССР. Сер. хим. **1981**. № 5. С. 953–959.
6. Лагодзинская Г.В., Козырева И.Ю., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. // Прецизионные измерения химических сдвигов ПМР в сильном магнитном поле и структура водных растворов хлорной кислоты. // Изв. АН СССР. Сер. хим. **1984**. № 10. С. 2212–2219.
7. Лагодзинская Г.В., Манелис Г.Б., Никитина З.К., Шестов В.И., Росоловский В.Я. // Исследование кинетики диспропорционирования безводной хлорной кислоты методом ПМР в сильном магнитном поле. // Изв. АН СССР. Сер. хим. **1985**. № 4. С. 781–786.
8. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Кирпичев Е.П., Казаков А.И., Рубцов Ю.И., Завельский В.О., Манелис Г.Б. Изучение структуры растворов N_2O_5 в HNO_3 методами калориметрии и ЯМР на ядрах ^1H , ^{14}N и ^{17}O . // Хим. физика. Т. 8. № 2. С. 236–243. **1989**.
9. Казаков А.И., Лагодзинская Г.В., Кирпичев Е.П., Анлриенко Л.П., Юнда Н.Г., Королев А.М., Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б., Еременко Л.Т. Термодинамика нитрования глицерина. ДАН, Т. 305. № 4. С. 895–900. **1989**.
10. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Кирпичев Е.П., Казаков А.И., Рубцов Ю.И., Завельский В.О., Манелис Г.Б. // Изучение структуры растворов N_2O_5 в HNO_3 методами калориметрии и ЯМР на ядрах ^1H , ^{14}N и ^{17}O . // В сб. «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных». Материалы Первой Всесоюзной конференции. Бишкек. «Илим». С. 35–43. **1991**.
11. Лагодзинская Г.В., Логинова М.В., Манелис Г.Б. Химические сдвиги протонов и структура жидкого хинолина. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка (неопублик. работа **1997–2022**)
12. Г.В. Лагодзинская, М.В. Логинова, Н.Г. Юнда, В.О. Завельский, Г.Б. Манелис. // Тонкие особенности концентрационных зависимостей параметров ЯМР и структура растворов неорганических нитратов в азотной кислоте. // Координационная химия. Т. 24. № 2. С. 152–159. **1998**.
13. G. V. Lagodzinskaya, N. G. Yunda, G. B. Manelis. H^+ Catalyzed Symmetric Proton Exchange in Neat Liquids with a Network of $\text{N-H}\cdots\text{N}$ and $\text{O-H}\cdots\text{O}$ Hydrogen-Bonds and Molecular Mechanism of Grotthuss Proton Migration. Chemical Physics v 282 (**2002**) 51–61. Elsevier

14. Лагодзинская Г.В., Логинова М.В., Манелис Г.Б. Лабильные супрамолекулярные структуры в системах $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ по данным ЯМР. Abstracts of IX International Conference "The problems of salvation and complex formation in solution", Ples, Russia, p. 207, **2004**.
15. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. Лабильные супрамолекулярные структуры и их динамика в ассоциированных жидкостях по данным ЯМР. Изв. АН. Серия химическая, **2006**, №4, 577–601.
16. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. Лабильные супрамолекулярные структуры и их динамика в ассоциированных жидкостях по данным ЯМР, глава в коллективную монографию. «Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз» отв. редактор академик А.Ю. Цивадзе. (продолжающаяся серия «Проблемы химии растворов»), издательство ЛКИ, издательская группа научной и учебной литературы УРСС), **2008**, с. 199–261.
17. Манелис Г.Б., Лагодзинская Г.В., Казаков А.И., Черняк А.В., Юнда Н.Г., Курочкина Л.С. Влияние надмолекулярной структуры жидкой реакционной среды на кинетику окисления ацетона водными растворами азотной кислоты, Известия Академии наук, серия химическая, **2013**, № 4, с. 994–1002, 2013.
18. Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Курочкина Л.С., Манелис Г.Б., Медленное крупномасштабное супрамолекулярное структурирование как причина кинетических аномалий при жидкофазном окислении азотной кислотой, Известия Академии наук. Серия химическая, **2016**, № 4, с. 984–992.
19. Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Супрамолекулярное структурирование водных растворов сильных кислот: проявления в светорассеянии, ЯМР и кинетике окисления. «Капельная» природа жидкости? Сообщение 1. Азотная кислота, Известия Академии наук. Серия химическая, № 10, с. 1838–1851, **2018**.
20. Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И. Супрамолекулярное структурирование водных растворов сильных кислот: проявления в светорассеянии, ЯМР и кинетике окисления. «Капельная» природа жидкости? Сообщение 2. Хлорная кислота, Известия Академии наук. Серия химическая, № 12, с. 2012–2023, **2018**.
21. Лагодзинская Г.В. Устный доклад авторов Лагодзинской Г.В., Лаптинской Т.В., Казакова А.И. «Медленное мезоскопическое структурирование в растворах и его влияние на химическую кинетику». «XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике», 18–21 марта 2019 г., пансионат «Берёзки» (Московская обл.), Россия. Сборник трудов. Под редакцией Мельникова М.Я., Верной О.И., Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, **2019**. 170 с. ISBN 978-5-91556-506-6. Стр 57.
22. Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Самоорганизация сольватов в мезоскопические ассоциаты в водных растворах сильных кислот и её кинетические следствия, сборник тезисов докладов и сообщений, стр. 103–105, XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», 17–21 августа **2020** г., г. Яльчик, Россия, <http://yalchikconference.ru/>, <https://elibrary.ru/item.asp?id=44058639>, (19.11.2020)

ОГЛАВЛЕНИЕ

G.V. Lagodzinskaya, N.G. Yunda, G.B. Manelis H ⁺ -catalyzed symmetric proton exchange in neat liquids with a network of N–H...N and O–H...O hydrogen bonds and molecular mechanism of Grotthuss proton migration. <i>Chemical Physics</i> 282 (2002) 51–61.	3
Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. Лабильные супрамолекулярные структуры и их динамика в ассоциированных жидкостях по данным ЯМР. <i>Изв. АН. Серия химическая</i> , 2006, №4, 577–601.	13
Манелис Г. Б., Лагодзинская Г. В., Казаков А. И., Черняк А. В., Юнда Н. Г., Курочкина Л. С., Влияние надмолекулярной структуры жидкой реакционной среды на кинетику окисления ацетона водными растворами азотной кислоты, <i>Известия Академии наук, серия химическая</i> , 2013, № 4, с.994–1002, 2013.	39
Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Курочкина Л.С., Манелис Г.Б., Медленное крупномасштабное супрамолекулярное структурирование как причина кинетических аномалий при жидкофазном окислении азотной кислотой, <i>Известия Академии наук. Серия химическая</i> , 2016, № 4, с. 984–992	48
Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Супрамолекулярное структурирование водных растворов сильных кислот: проявления в светорассеянии, ЯМР и кинетике окисления. «Капельная» природа жидкости? Сообщение 1. Азотная кислота, <i>Известия Академии наук. Серия химическая</i> , № 10, с. 1838-1851, 2018, (URL http://www.russchembull.ru/rus/index.php3?id=275&idi=4630&state=&rc=0&idp=0&action=showfull&type=%CF%EE%EB%ED%FB%E5%20F1%F2%E0%F2%FC%E8 дата обращения – 15.11.2018).	57
Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Супрамолекулярное структурирование водных растворов сильных кислот: проявления в светорассеянии, ЯМР и кинетике окисления. «Капельная» природа жидкости? Сообщение 2. Хлорная кислота, <i>Известия Академии наук. Серия химическая</i> , № 12, с. 2012–2023, 2018, (URL http://www.russchembull.ru/rus/index.php3?id=275&idi=4630&state=&rc=0&idp=0&action=showfull&type=%CF%EE%EB%ED%FB%E5%20F1%F2%E0%F2%FC%E8 дата обращения – 15.11.2018).	70
Лагодзинская Г.В. Устный доклад авторов Лагодзинской Г.В., Лаптинской Т.В., Казакова А.И. «Медленное мезоскопическое структурирование в растворах и его влияние на химическую кинетику». «XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике», 18–21 марта 2019 г., пансионат «Берёзки» (Московская обл.), Россия. Сборник трудов. Под редакцией Мельникова М.Я., Верной О.И., Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 2019. 170 с. ISBN 978-5-91556-506-6. Стр 57.	82
Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И., Самоорганизация сольватов в мезоскопические ассоциаты в водных растворах сильных кислот и её кинетические следствия, сборник тезисов докладов и сообщений, стр.103–105, XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», 17–21 августа 2020 г., г. Яльчик, Россия, http://yalchikconference.ru/ , https://elibrary.ru/item.asp?id=44058639 , (19.11.2020	83
Лагодзинская Г. В., Логинова М. В., Манелис Г. Б. Химические сдвиги протонов и структура жидкого хинолина. Неопубликованное исследование	86
Наши основные публикации по теме «Влияние строения жидкости на кинетику химических превращений».	97

