

ГІДРАТАЦІЯ ГЕТЕРОПОЛЯРНИХ МОЛЕКУЛ ЯК РЕАКЦІЯ ЗАРЯДОВОГО КОНТРОЛЮ

Олійник Т.А., канд. техн. наук, доц.,
Криворізький технічний університет

Досліджена гідратація гетерополярних молекул органічних сполук з позицій зв'язку між молекулярними властивостями речовини і її поверхневою активністю.

Gidratatiya of geteropolyar molecules of organic compounds is explored from positions of connection between molecular properties of matter and its superficial activity.

Проблема та її зв'язок з науковими або практичними завданнями. На сьогодні виконано досить багато експериментальних і теоретичних досліджень водних розчинів гетерополярних неелектролітів [1, 2]. Вважається, що квантово-хімічними методами принципово можна розрахувати структуру і властивості будь-яких сольватаційних комплексів. Проте математичні труднощі і, як наслідок, великі витрати машинного часу вимушують спрощувати розрахункові схеми і використовувати різні модельні наближення. Внаслідок очевидних математичних труднощів достовірний квантово-хімічний і статистичний аналізи адсорбційних і сольватаційних взаємодій у даний час практично не здійснені. У флотаційних дослідженнях достатньо мати можливість напівкількісного або навіть якісного (але швидкого) прогнозування поверхневої активності речовини. У зв'язку з цим визначення кореляційних залежностей і модельних підходів, що встановлюють зв'язок між молекулярними властивостями речовини і її поверхневою активністю, залишається актуальною проблемою хімії поверхневих явищ у флотації.

Аналіз досліджень та публікацій. Відомо, що виграш в енергії утворення водневих зв'язків тим більший, чим більша відмінність у величинах електронної щільності атомів, які взаємодіють. У літературі подібна взаємодія отримала назву реакцій, контрольованих зарядами [3].

Постановка завдання. Взагалі гідратацію гетерополярних молекул можна описати сумою двох внесків: гідрофобної складової гідратації неполярної частини молекули, та енергії водневих зв'язків для

гетерополярних атомів молекули (гідрофільна складова). Припускаючи переважання гідрофільної складової в гідратації ароматичних і гетероциклічних заміщених вуглеводнів (моделей колекторів флотації), ми досліджували кореляцію вільної енергії розчинення цих сполук з ефективними зарядами їх атомів.

На нашу думку, сольватація гетерополярних органічних молекул у водних розчинах також може бути описана як реакція із зарядовим контролем. З метою спрощення теоретичного опису нами розглянуто модель сольватаційного комплексу в припущенні адитивності енергії взаємодії розчиненої молекули з електричним полем мінералу.

Викладення матеріалу та результати. Розчинність речовини визначається співвідношенням сил міжмолекулярних взаємодій у чистій фазі речовини і в його розчині:

$$\Delta G_p = \Delta G_{\text{сольв}} - \Delta G_{\text{ОВ}} - \Delta G_{\text{пол}}, \quad (1)$$

де ΔG_p - зміна енергії Гиббсу при розчиненні одного моля речовини; $\Delta G_{\text{сольв}}$ - енергія сольватаційного комплексу; $\Delta G_{\text{ОВ}}$ - енергія міжмолекулярних зв'язків у чистій фазі речовини; $\Delta G_{\text{пол}}$ - енергія утворення порожнини в розчиннику.

Для фазового переходу молекули з газу в розчин величиною $\Delta G_{\text{ОВ}}$ можна знехтувати, оскільки міжмолекулярні відстані в газі у нормальних умовах значно більші, ніж у рідині, тобто $|\Delta G_{\text{ОВ}}| \ll |\Delta G_{\text{сольв}}|$.

Подамо енергію сольватації у вигляді суми двох складових:

$$\Delta G_{\text{сольв}} = \Delta G_{\text{ел}} + \Delta G^*, \quad (2)$$

де $\Delta G_{\text{ел}}$ – гідрофільна складова, обумовлена електростатичною взаємодією гетерополярних атомів; ΔG^* - частина енергії сольватації, обумовлена гідрофобними силами і дисперсійною взаємодією.

Очевидно, що $\Delta G_{\text{ел}}$ визначається величинами і геометрією розподілу зарядів молекули та її сольватної оболонки. Величина ΔG^* визначається, як мінімум, розмірами гідрофобної частини молекули і не залежить від величин зарядів атомів сольватного комплексу.

Для визначення величини $\Delta G_{\text{сольв}}$ необхідно знати енергії розчинення й утворення порожнини в об'ємі мінералу. Енергію розчинення

можна визначити на підставі даних про рівноважні концентрації речовини у розчині (C_p) і газовій фазі (C_g) (за умови $C_p \rightarrow 0$) [2]:

$$\Delta G_p = -R T \ln C_p/C_g. \quad (3)$$

Із зіставлення величин ΔG_p випливає, що при фазовому переході “газ - розчин” розчинність кисневовмісних сполук, як правило, вище, ніж а зотовмісних, та її величина симбатно збільшується зі зростанням числа полярних замісників у молекулі. У наближенні дискретної (мікроскопічною) моделі розчину гетерополярність молекули зручно описати за допомогою величин ефективних зарядів її атомів [1]. Ефективний заряд атома (Q_i) у даний час широко використовується у квантовій хімії і визначається як різниця між зарядом ядра атома та ефективним числом електронів, що належать йому.

Величини зарядів Q_i і геометрія їх розподілу визначають енергію електростатичної взаємодії розчиненої молекули з електростатичним полем, яке утворюється частинками розчину. Величина цієї енергії визначається інтегралом:

$$E = \int \rho(r) \cdot V(r) \cdot d\tau, \quad (4)$$

де $\rho(r)$ - щільність заряду молекули; $V(r)$ - потенціал електростатичного поля сольватаційного комплексу.

За умови адитивності взаємодії кожного атома розчиненої молекули з електростатичним полем розчинника щільність заряду молекули подамо у вигляді сукупності N ефективних зарядів Q_i її атомів та замінимо інтеграцію підсумовуванням:

$$E = \sum Q_i V_i(r_i), \quad (5)$$

де $V_i(r_i)$ - потенціал, що створюється всіма зарядами системи, виключаючи заряд Q_i .

Припустимо також, що $V_i(r_i)$ для однотипних за складом молекул можна описати за допомогою деякої питомої середньої величини V_{cp} :

$$V_i(r_i) = \alpha_i S V_{cp}, \quad (6)$$

де V_{cp} - середнє значення потенціалу, що припадає на одиницю поверхні розчиненої молекули; α_i - коефіцієнт погодження V_i і V_{cp} ; S - площа поверхні порожнини, яку зазвичай розраховують на підставі ефективного радіуса молекули, збільшеного на радіус молекули води.

Тоді рівняння (5) можна переписати у вигляді:

$$E = V_{cp} S \sum Q_i \alpha_i \quad (7)$$

Енергія утворення порожнини в розчиннику за даними [4] може бути обчислена, як енергія мікроскопічного натягу на поверхні мінералу:

$$\Delta G_{пол} = \gamma_{микро} S N_A, \quad (8)$$

де $\gamma_{микро}$ - мікроскопічний поверхневий натяг, N_A - число Авогадро.

Об'єднавши рівняння (1) -(8) і розділивши вираз на площу поверхні порожнини, отримаємо:

$$\Delta G_p/S = V_{cp} \sum Q_i \alpha_i - N_A \gamma_{микро} + \Delta G^*/S. \quad (9)$$

Результати зіставлення питомої енергії розчинення вивчених сполук з сумою ефективних зарядів атомів їх молекул подано на рис. 1 і 2.

Величини Q_i розраховували за допомогою ітеративного розширеного методу Хюккеля і MINDO/3. Обидва методи є напівемпіричними і відрізняються один від одного способом параметризації. Розраховані з їх допомогою Q_i відрізняються за абсолютною величиною, проте відносний порядок у величинах $\sum |Q_i|$ у PXM и MINDO/3 для вивченого ряду органічних сполук досить добре співпадає (див. рис.1,2.). Найбільш істотна відмінність спостерігається для Q_i азотовмісних сполук, розрахованих методом MINDO/3 (точки в інтервалі $\sum |Q_i| = 0,5 \div 1$ на рис. 2).

Якщо не враховувати дані для цих сполук при визначенні коефіцієнтів лінійної регресії $\Delta G_p/S = a \sum |Q_i| + b$, то обидва методи приводять до однакової величини b ($\gamma_{микро} - \Delta G^*/SN_A = 3 \cdot 10^{-23}$ Дж/А²). Аналогічний результат можна отримати, якщо розглядати кореляції $\Delta G/S$ і $\sum |Q_i|$ окремо для різних класів сполук: азотовмісних і кисневовмісних (на рис.2 не показано).

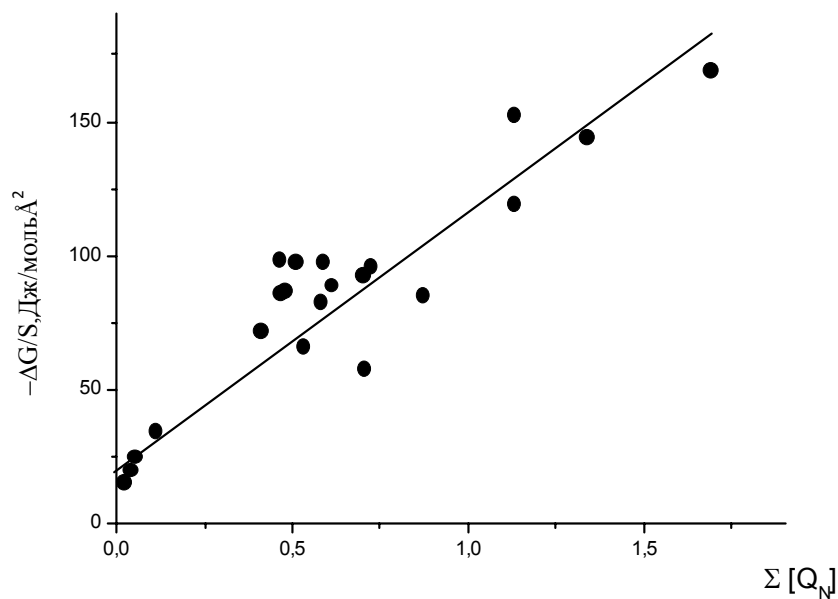


Рис. 1. Зіставлення питомої енергії розчинення органічних сполук із сумою ефективних зарядів атомів молекул, розрахованих ітеративним РХМ

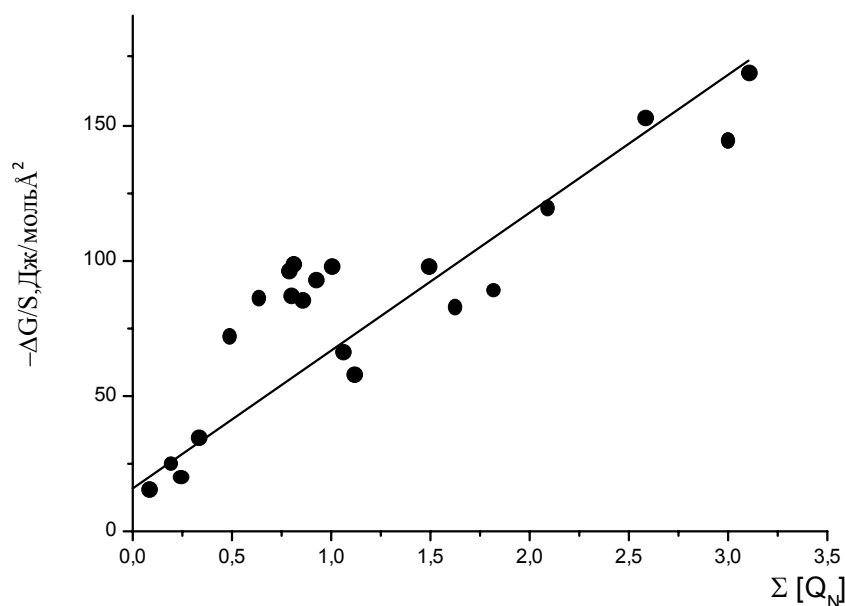


Рис. 2. Зіставлення питомої енергії розчинення органічних сполук із сумою ефективних зарядів атомів молекул, розрахованих методом MINDO/3

На нашу думку, відмінність у кутових коефіцієнтах кореляцій $\Delta G_p/S$ і ΣQ_i для атомів кисню й азоту може бути обумовлена неоднаковими значеннями коефіцієнтів погодження між V_i та $V_{\text{сер}}$. У літературі відомо ряд прикладів, які підтверджують цей висновок. Наприклад, домінуюча роль величин зарядів у міцності водневих зв'язків

відзначалася авторами [1]. Було показано, що міжатомні відстані й енергії зв'язків Х–Н...У визначаються величиною заряду на атомі водню і характером розподілу електронної щільності на атомі акцептора. Оскільки атом кисню має дві неподілені пари електронів, а атом азоту - одну, то геометрія їх сольватних оболонок і, як наслідок, коефіцієнти α_i різні.

Величина $\Delta G^*/SN_A$ є енергією гідрофобного виштовхування і дисперсійного притягіння, що припадають на одиницю поверхні розчиненої молекули. Знаки цих складових у ΔG^* протилежні, а тому можна припустити, що ΔG^* близька до нуля і тому $\gamma_{\text{мікр}} \leq 3 \cdot 10^{-23}$ Дж/А².

Висновки та напрямки подальших досліджень. Отже, кореляція між $\Delta G_p/S$ і $\sum Q_i$ дозволяє оцінити енергію сольватації на підставі експериментальних даних про коефіцієнт розподілу речовини між розчином і газовою фазою та величин ефективних зарядів його атомів.

Розглянуті вище експериментальні й теоретичні дані дозволяють зробити висновок, що процеси сольватації гетерополярних органічних молекул у водних розчинах, як і утворення водневих зв'язків між молекулами води, можуть бути описані як реакції із зарядовим контролем. Необхідною умовою таких реакцій є чимала відмінність в енергіях орбіталей, що перекриваються. У випадку водних розчинів ароматичних сполук ця умова добре виконується, оскільки відмінність в енергіях граничних орбіталей органічних молекул і молекул води складає не менше 3...5 еВ.

Список джерел.

1. Николенко Н.В. Исследование адсорбции органических соединений на основании изучения материального баланса//Коллоидный журнал. – 2001. – Т.63, № 4. – С.486-489.
2. Breeuwsma A., Lyklema J. Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite//J. Colloid and Interface Sci. – 1973 – Vol.43, № 2. – P.437-448.
3. Нечаев Е.А., Голованова Т.В. Специфическая адсорбция и строение двойного электрического слоя на окиси алюминия//Коллоидный журнал. – 1974. – Т.36, №5. – С.889-894.
4. Нечаев Е.А., Кан Э.В. Адсорбция двухвалентных ионов на кремнезем//Коллоидный журнал. – 1979. – Т.41, №1. – С.71-76.
5. Николенко Н.В., Верещак В.Г., Грабчук А.Д. Поверхностные свойства диоксида циркония: Адсорбция органических соединений посредством координационных и водородных связей//Журнал физической химии. – 2000. – Т.74, № 12. – С.2230-2235.

Дата поступления статьи в редакцию: 02.11.07