

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 541.8;537.226

СВЧ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И РЕЛАКСАЦИЯ  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 1,3-ДИОКСОЛАНА И 2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-  
ДИОКСОЛАН-4-МЕТАНОЛА

© 2021 г. А. К. Лященко<sup>а,\*</sup>, И. В. Балакаева<sup>а,\*\*</sup>, Н. А. Смирнова<sup>б</sup>, Е. А. Сафонова<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова, Москва, Россия

<sup>б</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: aklyas@mail.ru

\*\*e-mail: balak11@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Представлены результаты измерения СВЧ-диэлектрических свойств водных растворов 1,3-диоксо- лана и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола на семи частотах, 5–25 ГГц при температурах 288, 298, 308 К. Рассчитаны статические диэлектрические константы, времена и активационные пара- метры процесса диэлектрической релаксации. Установлены отличия гидратационных изменений воды и эффекты взаимодействия разных групп молекул для растворов рассматриваемых соедине- ний. Динамика молекул воды в растворе замедляется по сравнению с чистой водой в обоих случаях. Установлено, что это замедление определяется разными молекулярными механизмами взаимодей- ствия растворенных частиц с тетраэдрической сеткой Н-связей исходной воды.

*Ключевые слова:* гидратация, структура воды, 1,3-диоксолан, 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол, релаксация, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044453721010167

Интерес к производным полиолов связан с расширением областей их применения и хороши- ми возможностями синтеза из продуктов перера- ботки возобновляемого природного сырья. В числе соединений, привлекающих повышен- ное внимание, 1,3-диоксолан и его производные. Диоксоланы используют при производстве тер- мопластичных конструкционных материалов и полимерных электролитов для литиевых источ- ников тока [1, 2]. Производные полиолов приме- няют в авиационных топливных системах в каче- стве ингибиторов образования льда, причем про- изводные сахаров занимают основное место в поиске нетоксичных, недорогих и биodeградиру- ющих антиобледенителей [3]. Открываются боль- шие перспективы использования производных полиолов в качестве добавок, улучшающих эко- логические и эксплуатационные характеристики топлив [4]. Показано, что ряд добавок, получае- мых химической модификацией полиолов (эти- ленгликоль, глицерин, моносахариды), суще- ственно повышают октановое число спиртсодер- жащих бензинов [5]. Проблема повышения фазовой стабильности, т.е. расширения области гомогенного состояния топлива в присутствии воды, остается актуальной. Вода при этом попа-

дает в систему из атмосферы в процессе эксплуа- тации или, в случае биотоплив, вносится со спир- том.

Имеется весьма ограниченная информация о фазовом поведении систем, содержащих произ- водные полиолов. В работе [3] установлена кор- реляция между эффективностью влияния ряда производных полиолов на температуру кристал- лизации льда из содержащих воду бензинов (экспериментальные данные) и способностью этих соединений разрушать кластеры воды (данные молекулярно-динамического моделирования). Физико-химические свойства водных растворов производных диоксо- лана также мало изучены. Имеются данные о предельных коэффициентах активности 1,3-диоксо- лана в интервале темпера- тур 275–375 К [6] и о коэффициентах уравнения Антуана для некоторых его гомологов [7]. Полу- чены данные о растворимости в воде некоторых производных диоксо- лана и применении моделей локального состава для расчёта равновесий жид- кость–пар, жидкость–жидкость и жидкость– жидкость–пар в нескольких бинарных системах диоксо- лан–вода при постоянном давлении, близком к атмосферному (температуры 18– 110°C) [7, 8]. Для бинарных смесей 1,3-диоксо-

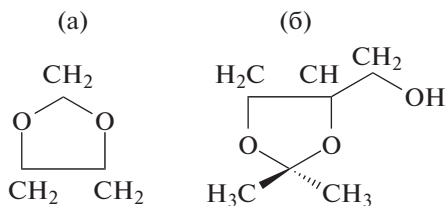


Рис. 1. Структурные формулы 1,3-диоксолана (а) и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (б).

лан–вода [9], 1,3-диоксолан–метанол и тройной системы 1,3-диоксолан–вода–метанол при повышенных температурах (более 308.15 К) исследованы составы азеотропов и концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов [10].

Данных о фазовом поведении систем, содержащих производные диоксолана, при температурах ниже 298 К мало. Авторами работы [11] показано, что понижение температуры кристаллизации воды с ростом концентрации 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (ДМДМ) находится в согласии с криоскопической формулой. Это свидетельствует о близости поведения такой бинарной смеси к идеальному в исследованной области концентраций (молярная доля ДМДМ – от 0 до 0.15).

Самодостаточный интерес представляет рассмотрение гидратационных эффектов при изменении взаимодействий свойств воды от числа полярных и неполярных групп у различных молекул. Для этих целей может быть использован метод диэлектрической спектроскопии, отражающий изменения диэлектрических характеристик в области максимума дисперсии воды. Этот подход оправдан для большого числа водно-неэлектролитных систем с преимущественно гидрофильной или гидрофобной гидратацией молекул в растворе [12–22]. Эти данные используются для более детальной интерпретации полученных зависимостей в случае более сложных молекул.

В настоящей работе изучены водные растворы 1,3-диоксолана (ДО) и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (ДМДМ) при 288, 298 и 308 К. Структурные формулы исследуемых диоксоланов представлены на рис. 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  и потери  $\epsilon''$  водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (ДМДМ) (молярность  $m = 0.5, 1.00, 1.51, 1.96, 3.00, 3.50$  моль/кг воды) и 1,3-диоксолана (ДО) (молярность  $m = 0.52, 1.07, 1.68, 2.36, 2.90, 3.3$  моль/кг воды) на частотах  $f = 7, 13, 16, 18.9, 22, 25$  ГГц при температурах 288, 298, 308 К. Для измерений комплексной диэлектрической проницаемости вод-

ных растворов в сантиметровом диапазоне длин волн использован метод “цилиндрического стерженька” в волноводе [23]. Аппаратура и методика измерений представлена в [21, 22]. Значения относительной погрешности  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  составляют  $\pm 1.5$ – $2$  и  $\pm 2$ – $2.5\%$ , соответственно. Так как рассматриваемые водные растворы не являются проводящими жидкостями, то их диэлектрические потери не имеют дипольную и ионную составляющие. Поэтому для определения дипольных потерь, связанных только с гидратацией молекул, не следует учитывать потери, вносимые электропроводностью. Растворы для исследований готовились весовым методом. 1,3-диоксолан фирмы ACROS Organics со степенью чистоты  $>99.9\%$  использовался без дополнительной очистки и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (ДМДМ) фирмы “ACROS Organics” с содержанием основного вещества 97% подвергался дополнительной очистке на ректификационной колонке. Растворы готовились на основе бидистиллята.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Комплексную диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon^*$ ) определяли [24, 25] по уравнению:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (1)$$

где  $\epsilon'$  – высокочастотная диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon''$  – полные потери на определенной частоте. Дипольные потери в данном случае равны полным потерям.

Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости растворов при всех изученных температурах и концентрациях соли описывается уравнением Коула–Коула:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\tau\omega^{1-\alpha}}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_s$  – низкочастотный предел области дисперсии, который в отсутствие добавочных низкочастотных релаксационных процессов является статической диэлектрической константой,  $\tau$  – наиболее вероятное время диэлектрической релаксации,  $\alpha$  – параметр распределения времен релаксации,  $\epsilon_\infty$  – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии. Так же как и в других работах [21, 15, 16] для растворов было принято  $\epsilon_\infty = 5$ , так, как было показано [17, 18], что эта величина не сильно меняется с концентрацией.

Значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  представлены в табл. 1, 2. На рис. 2 приведены диаграммы Коула–Коула водных растворов ДО и для температур 288 и 298 К. Частотные зависимости  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  хорошо описываются полуокружностями. Небольшие значения параметра времен релаксации  $\alpha$  в табл. 3 указывают на применимость модели Коула–Коула для

**Таблица 1.** Диэлектрическая проницаемость и дипольные потери водных растворов 1,3-диоксолана (ДО)

| <i>m</i> ,<br>моль/кг | 7.5 ГГц     |                | 10 ГГц      |                | 13 ГГц      |                | 16 ГГц      |                | 18.9 ГГц    |                | 22 ГГц      |                | 25 ГГц      |                |
|-----------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
|                       | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ |
| 288 К                 |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |
| Вода                  | 65.8        | 31.5           | 57.2        | 36.1           | 47.7        | 38.3           | 39.7        | 38.4           | 33.5        | 37.3           | 28.3        | 35.4           | 24.3        | 33.4           |
| 0.52                  | 62.2        | 31.1           | 54.2        | 35.3           | 44.3        | 36.1           | 37.6        | 36.2           | 31.7        | 36.0           | 27.8        | 34.0           | 22.7        | 31.6           |
| 1.07                  | 60.2        | 30.5           | 51.5        | 34.3           | 42.1        | 35.5           | 36.1        | 36.1           | 29.7        | 34.1           | 25.8        | 32.0           | 21.1        | 30.0           |
| 1.68                  | 56.0        | 29.7           | 48.5        | 33.3           | 39.7        | 33.8           | 33.5        | 34.2           | 27.7        | 32.2           | 24.0        | 30.3           | 19.8        | 27.9           |
| 2.36                  | 52.5        | 28.8           | 46.4        | 32.1           | 37.1        | 32.5           | 31.3        | 32.7           | 26.5        | 30.7           | 22.7        | 29.0           | 19.2        | 26.4           |
| 2.9                   | 50.6        | 28.2           | 44.3        | 31.4           | 35.9        | 31.2           | 29.8        | 31.5           | 25.1        | 29.2           | 21.8        | 27.5           | 18.0        | 24.4           |
| 3.32                  | 49.3        | 27.9           | 42.7        | 30.8           | 34.5        | 30.4           | 29.0        | 30.3           | 24.4        | 29.3           | 21.1        | 26.8           | 17.7        | 24.4           |
| 298 К                 |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |
| Вода                  | 68.7        | 24.8           | 62.9        | 30.0           | 55.5        | 34.0           | 48.5        | 36.1           | 42.3        | 36.7           | 36.9        | 36.4           | 32.4        | 35.5           |
| 0.52                  | 65.8        | 24.6           | 60.3        | 30.0           | 52.7        | 33.5           | 45.8        | 35.0           | 39.7        | 35.4           | 34.7        | 34.8           | 30.9        | 34.1           |
| 1.07                  | 62.2        | 24.4           | 57.4        | 28.9           | 49.9        | 32.7           | 43.6        | 34.1           | 37.6        | 33.7           | 32.3        | 33.4           | 29.1        | 32.5           |
| 1.68                  | 60.5        | 24.6           | 54.7        | 28.6           | 46.9        | 31.7           | 40.9        | 32.7           | 35.5        | 32.4           | 30.2        | 31.7           | 27.2        | 31.5           |
| 2.36                  | 58.3        | 24.2           | 52.2        | 28.3           | 44.5        | 30.5           | 38.5        | 31.9           | 33.4        | 30.9           | 28.2        | 30.1           | 25.4        | 29.8           |
| 2.9                   | 55.9        | 23.7           | 50.8        | 27.9           | 42.4        | 29.6           | 36.9        | 31.0           | 32.0        | 29.7           | 27.0        | 29.0           | 24.2        | 28.1           |
| 3.32                  | 54.3        | 23.5           | 49.7        | 27.5           | 41.1        | 28.9           | 35.7        | 30.3           | 30.8        | 28.7           | 26.3        | 28.3           | 23.5        | 27.5           |
| 308 К                 |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |
| Вода                  | 69.0        | 19.5           | 65.0        | 24.3           | 59.7        | 28.8           | 54.2        | 31.9           | 49.1        | 33.8           | 43.9        | 34.7           | 39.5        | 35.0           |
| 0.52                  | 67.4        | 19.4           | 63.1        | 24.3           | 57.4        | 28.4           | 52.2        | 31.1           | 46.7        | 32.8           | 41.8        | 33.6           | 37.8        | 33.7           |
| 1.07                  | 64.6        | 19.9           | 60.7        | 24.2           | 54.8        | 28.2           | 49.0        | 31.0           | 44.2        | 31.8           | 39.5        | 32.7           | 36.1        | 32.7           |
| 1.68                  | 62.5        | 19.9           | 58.5        | 23.7           | 52.0        | 27.2           | 46.9        | 30.6           | 42.4        | 30.8           | 37.2        | 31.4           | 34.3        | 30.6           |
| 2.36                  | 60.2        | 19.9           | 56.6        | 23.7           | 49.4        | 26.2           | 44.4        | 29.6           | 39.9        | 29.6           | 34.9        | 30.0           | 31.3        | 30.2           |
| 2.9                   | 58.1        | 19.9           | 54.4        | 23.7           | 47.7        | 26.1           | 42.7        | 28.9           | 38.2        | 28.8           | 33.5        | 28.9           | 30.2        | 28.9           |
| 3.32                  | 57.2        | 19.6           | 53.5        | 23.2           | 46.5        | 25.5           | 41.2        | 28.3           | 37.0        | 28.1           | 32.2        | 28.0           | 29.3        | 28.1           |

расчета параметров диэлектрической релаксации растворов.

Время диэлектрической релаксации  $\tau$  находили графически (рис. 3) с использованием метода, в котором анализируется частотная зависимость функции:

$$f = [(\epsilon_s - \epsilon')^2 + (\epsilon''_d)^2] / [(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + (\epsilon''_d)^2] = V/U. \quad (3)$$

Данная функция в логарифмическом масштабе соответствует прямой линии, а точка пересечения функции  $f$  с осью абсцисс отвечает частоте максимума дипольных потерь  $\omega_0$ . При этом  $\tau = 1/\omega_0$ . Изменение угла наклона для данной зависимости определяется величиной  $\alpha$ .

Так как в первом приближении зависимость  $\ln \tau$  от обратной температуры является линейной в указанном интервале температур, для вычисления активационных параметров процесса релаксации (энтальпии  $\Delta H_\epsilon^{++}$ , энергии Гиббса  $\Delta G_\epsilon^{++}$  и энтропии  $\Delta S_\epsilon^{++}$ ) были применены соотношения теории абсолютных скоростей реакций. Рассчитанные пара-

метры  $\epsilon_s$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $\Delta H_\epsilon^{++}$ ,  $\Delta G_\epsilon^{++}$  и  $T\Delta S_\epsilon^{++}$  представлены в табл. 3. Значения  $\tau$  не зависят от частоты в пределах погрешности эксперимента ( $\pm 5\%$ ).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С использованием полученных диэлектрических данных были рассмотрены действия молекул ДО и ДМДМ на воду в области концентраций и температур, где присутствует тетраэдрическая структура воды в растворе. Соответственно, гидратационный эффект рассматривается через изменения структурно-кинетических свойств исходной сетки Н-связей при гидрофильной и гидрофобной гидратации полярных и неполярных групп молекул неэлектролитов.

В случае молекул ДО и ДМДМ наблюдаются как сходные изменения ряда диэлектрических параметров, так и принципиальные отличия. В частности, в начальной области концентраций сходным образом изменяются величины  $\epsilon_s$ . Они увеличиваются при переходе от воды к раствору

**Таблица 2.** Диэлектрическая проницаемость и дипольные потери водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (DMDM)

| $m$ ,<br>моль/кг | 7.5 ГГц     |                | 10 ГГц      |                | 13 ГГц      |                | 16 ГГц      |                | 18.9 ГГц    |                | 22 ГГц      |                | 25 ГГц      |                |
|------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
|                  | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ | $\epsilon'$ | $\epsilon''_d$ |
| 288 К            |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |
| Вода             | 65.8        | 31.5           | 57.2        | 36.1           | 47.7        | 38.3           | 39.7        | 38.4           | 33.5        | 37.2           | 28.3        | 35.4           | 24.3        | 33.4           |
| 0.50             | 59.4        | 32.4           | 51.4        | 35.9           | 41.8        | 36.5           | 36.5        | 37.2           | 28.1        | 33.2           | 24.1        | 31.7           | 20.7        | 29.5           |
| 1.00             | 52.9        | 32.9           | 45.1        | 34.8           | 35.9        | 34.3           | 28.8        | 31.7           | 24.2        | 29.6           | 20.3        | 27.8           | 17.8        | 26.1           |
| 1.51             | 46.9        | 32.5           | 38.9        | 33.4           | 30.5        | 31.2           | 24.2        | 29.1           | 20.6        | 26.2           | 17.8        | 24.8           | 15.5        | 22.7           |
| 1.96             | 40.5        | 31.6           | 33.7        | 30.7           | 25.4        | 27.6           | 20.4        | 25.7           | 17.6        | 23.1           | 15.3        | 21.1           | 13.3        | 19.4           |
| 3.00             | 28.5        | 26.9           | 23.1        | 25.1           | 18.2        | 21.6           | 14.6        | 19.3           | 12.9        | 17.0           | 11.6        | 15.4           | 10.3        | 14.0           |
| 3.50             | 23.5        | 24.3           | 19.3        | 21.9           | 15.0        | 16.2           | 12.3        | 18.0           | 11.2        | 14.4           | 10.2        | 12.8           | 9.4         | 11.8           |
| 298 К            |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |
| Вода             | 68.7        | 24.8           | 62.8        | 30.0           | 55.5        | 34.0           | 48.5        | 36.1           | 42.5        | 36.7           | 36.9        | 36.4           | 32.4        | 35.5           |
| 0.50             | 63.8        | 26.5           | 57.8        | 30.7           | 49.6/48.7   | 33.3/33.1      | 43.5        | 35.0           | 36.8        | 34.0           | 32.0        | 33.9           | 27.9        | 32.9           |
| 1.00             | 58.4        | 27.2           | 52.0        | 30.5           | 44.1/44.2   | 33.0/33.1      | 38.0        | 33.3           | 32.2        | 32.2           | 26.4        | 30.0           | 23.9        | 29.9           |
| 1.51             | 53.9        | 28.1           | 46.6        | 30.4           | 38.5/38.5   | 31.2/31.5      | 32.5        | 31.4           | 27.0        | 28.1           | 23.6        | 27.9           | 20.6        | 26.8           |
| 1.96             | 48.1        | 28.4           | 41.5        | 29.8           | 33.3/33.0   | 29.4/29.3      | 27.8        | 28.4           | 24.1        | 26.7           | 20.0        | 25.0           | 17.5        | 23.6           |
| 3.00             | 35.8        | 27.0           | 30.4        | 25.9           | 23.8        | 24.2           | 19.8        | 22.6           | 17.7        | 20.5           | 14.4        | 18.7           | 13.5        | 17.1           |
| 3.50             | 29.6        | 24.9           | 25.2        | 23.5           | 19.7        | 21.0           | 16.4        | 19.4           | 14.9        | 17.2           | 12.3        | 15.6           | 11.8        | 14.3           |
| 308 К            |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |             |                |
| Вода             | 69.0        | 19.5           | 65.0        | 24.3           | 59.7        | 28.8           | 54.2        | 31.9           | 48.9        | 33.8           | 43.9        | 34.7           | 39.5        | 35.0           |
| 0.50             | 65.5        | 21.3           | 61.1        | 25.5           | 54.9        | 29.5           | 51.5        | 31.4           | 43.4        | 32.8           | 39.0        | 33.4           | 35.1        | 33.2           |
| 1.00             | 61.9        | 23.2           | 57.0        | 26.6           | 49.8        | 29.8           | 46.0        | 31.5           | 39.0        | 31.6           | 34.4        | 31.4           | 30.7        | 31.5           |
| 1.51             | 57.6        | 23.8           | 52.4        | 27.2           | 45.1        | 29.3           | 40.7        | 30.5           | 34.4        | 29.9           | 30.0        | 29.1           | 26.8        | 28.9           |
| 1.96             | 52.6        | 25.0           | 47.3        | 27.4           | 39.8/39.7   | 28.5/28.3      | 35.4        | 29.2           | 29.7        | 27.8           | 25.8        | 27.0           | 22.7        | 26.0           |
| 3.00             | 41.2        | 25.4           | 37.4        | 26.3           | 29.7        | 25.1           | 24.5        | 24.3           | 22.0        | 22.7           | 18.6        | 21.4           | 16.4        | 20.0           |
| 3.50             | 35.9        | 24.6           | 31.6        | 24.6           | 25.0        | 22.7           | 20.4        | 21.3           | 18.3        | 19.6           | 15.7        | 18.3           | 13.8        | 16.9           |

Примечание: второе указанное значение  $\epsilon'$  и  $\epsilon''_d$  при 298 и 308 К соответствуют параллельным измерениям.

**Таблица 3.** Диэлектрические свойства водных растворов 1,3-диоксолана (DO)

| $m$ ,<br>моль/кг | 288 К        |             |          | 298 К        |             |          | 308 К        |             |          | $\Delta H_{\epsilon}^{++}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G_{\epsilon}^{++}$ ,<br>кДж/моль | $T\Delta S_{\epsilon}^{++}$ ,<br>кДж/моль |
|------------------|--------------|-------------|----------|--------------|-------------|----------|--------------|-------------|----------|--|--|---|
|                  | $\epsilon_S$ | $\tau$ , пс | $\alpha$ | $\epsilon_S$ | $\tau$ , пс | $\alpha$ | $\epsilon_S$ | $\tau$ , пс | $\alpha$ |  |  |   |
| Вода             | 82.1         | 11.0        | 0.00     | 78.4         | 8.3         | 0.00     | 74.9         | 6.5         | 0.00     | 17.2                                     | 9.8                                      | 7.4                                       |
| 0.52             | 78.9         | 11.3        | 0.00     | 76.3         | 8.6         | 0.01     | 73.8         | 6.7         | 0.02     | 16.5                                     | 9.8                                      | 6.7                                       |
| 1.07             | 77.3         | 11.7        | 0.01     | 73.2         | 8.8         | 0.00     | 71.7         | 7.0         | 0.02     | 16.3                                     | 9.9                                      | 6.4                                       |
| 1.68             | 74.0         | 12.2        | 0.01     | 71.5         | 9.2         | 0.01     | 69.6         | 7.2         | 0.03     | 17.1                                     | 10.0                                     | 7.1                                       |
| 2.36             | 71.1         | 12.5        | 0.01     | 70.1         | 9.6         | 0.03     | 68.0         | 7.6         | 0.04     | 16.0                                     | 10.1                                     | 5.9                                       |
| 2.9              | 69.0         | 12.8        | 0.01     | 68.4         | 9.9         | 0.04     | 66.9         | 7.8         | 0.06     | 15.6                                     | 10.2                                     | 5.4                                       |
| 3.32             | 68.4         | 13.2        | 0.03     | 67.1         | 10.1        | 0.04     | 66.1         | 8.0         | 0.07     | 15.7                                     | 10.2                                     | 5.5                                       |

при всех температурах (табл. 4). Одинаковый знак концентрационных изменений наблюдается также для изменения времени релаксации  $\tau$ . Как и в случае многих других неэлектролитов величины  $\tau$

растут при переходе от воды к раствору, что свидетельствует о пониженной подвижности молекул воды. При этом, молекулы неэлектролитов релаксируют на других частотах. В то же время,

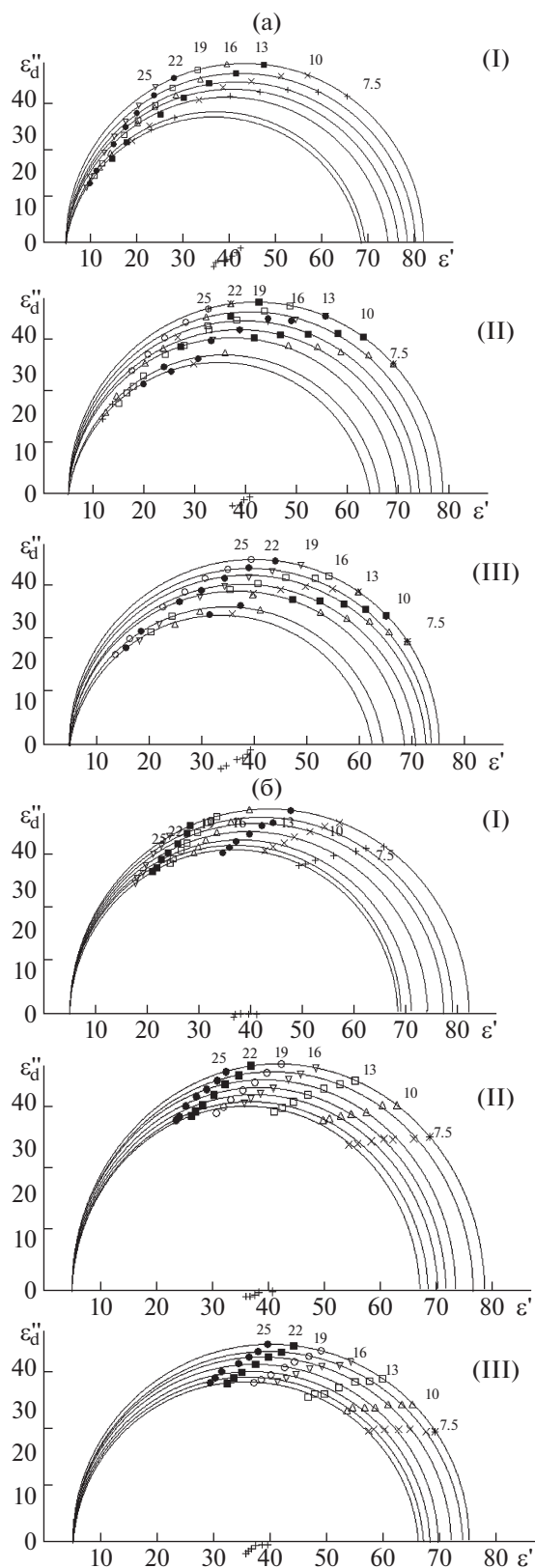


Рис. 2. Диаграммы Коула–Коула водных растворов 1,3-диоксолана (а) и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (б): I – 288 К, II – 298 К, III – 308 К. Цифры на диаграммах – частоты, на которых проведены измерения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''_d$ .

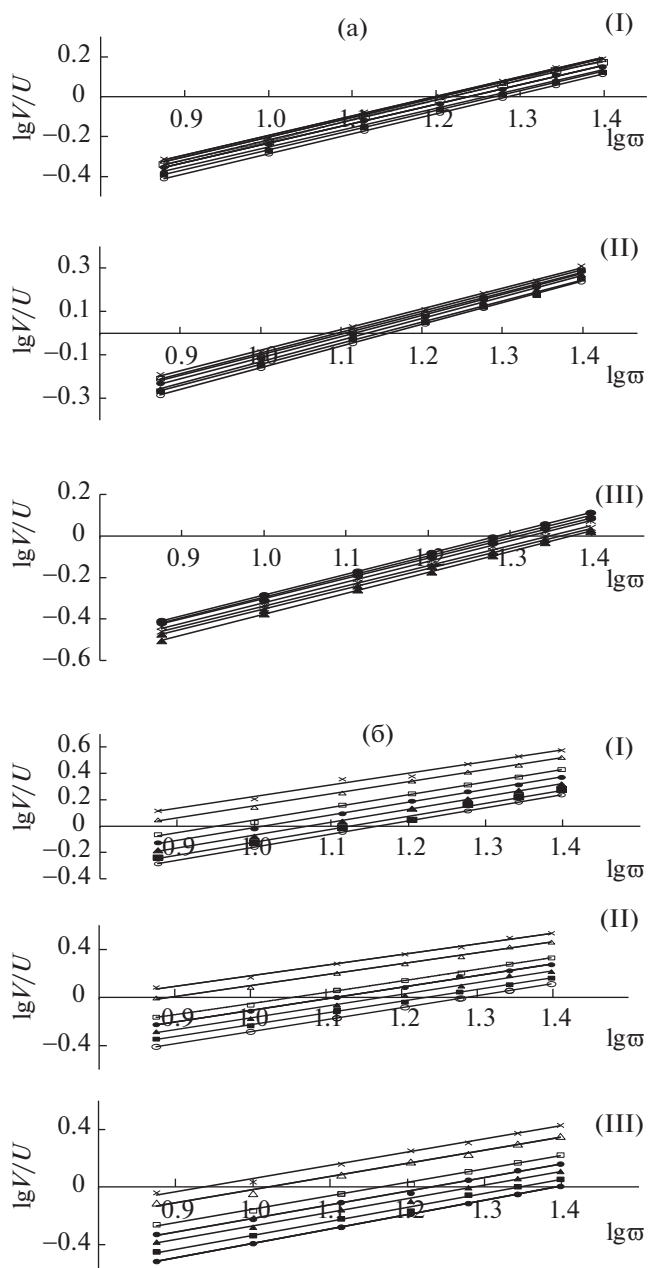


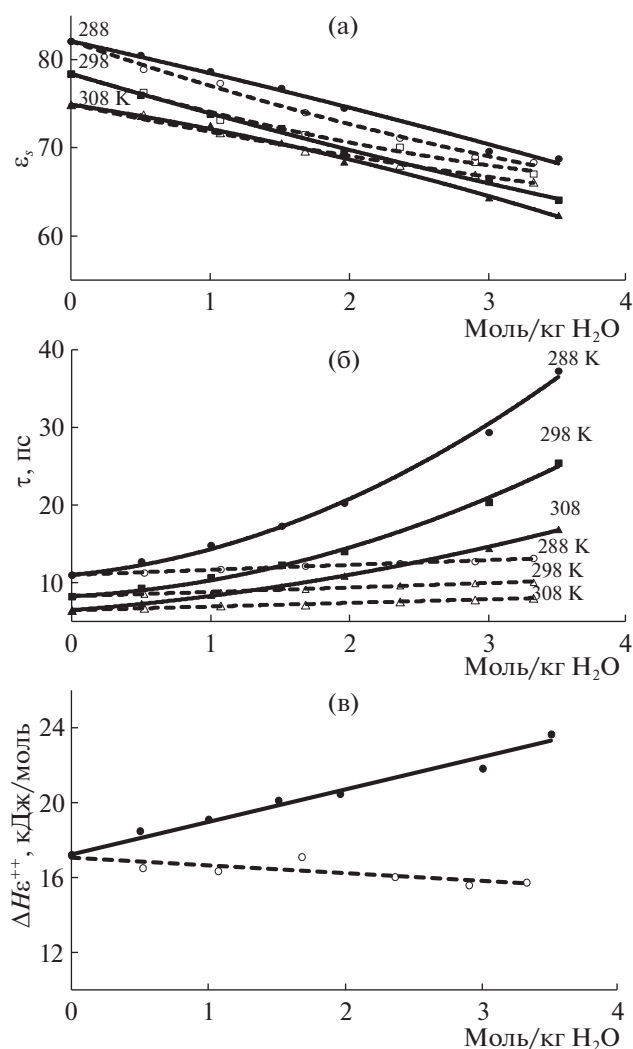
Рис. 3. Графическое определение наиболее вероятного времени дипольной релаксации в растворах 1,3-диоксолана (а) ( $\tau = 1/\omega_0$ ) при 288 К (I), 298 К (II) и 308 К (III).  $\circ$  вода,  $\blacksquare$  0.1 м (моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\blacktriangle$  0.26 м,  $\bullet$  0.52 м,  $\square$  1.09 м,  $\triangle$  1.70 м,  $\times$  2.37 м и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (б) ( $\tau = 1/\omega_0$ ) при 288 К (I), 298 К (II) и 308 К (III).  $\circ$  вода,  $\blacksquare$  0.52 м (моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\blacktriangle$  1.07 м,  $\bullet$  1.68 м,  $\square$  2.36 м,  $\triangle$  2.90 м,  $\times$  3.32 м.

эффект изменения  $\tau$  для ДО по своим значениям в 2.5–3 раза меньше, чем для ДМДМ (рис. 4).

Из данных активационных параметров процесса диэлектрической релаксации (табл. 3, 4) следует, что рост  $\tau$  в двух рассматриваемых случаях свидетельствует о разных молекулярных меха-

**Таблица 4.** Диэлектрические свойства водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (DMDM)

| $m$ ,<br>МОЛЬ/КГ | 288 К        |             |          | 298 К        |             |          | 308 К        |             |          | $\Delta H_{\epsilon}^{++}$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G_{\epsilon}^{++}$ ,<br>кДж/моль | $T\Delta S_{\epsilon}^{++}$ ,<br>кДж/моль |
|------------------|--------------|-------------|----------|--------------|-------------|----------|--------------|-------------|----------|--|--|---|
|                  | $\epsilon_S$ | $\tau$ , пс | $\alpha$ | $\epsilon_S$ | $\tau$ , пс | $\alpha$ | $\epsilon_S$ | $\tau$ , пс | $\alpha$ |  |  |   |
| Вода             | 82.1         | 11.0        | 0.00     | 78.4         | 8.3         | 0.00     | 74.9         | 6.5         | 0.00     | 17.2                                     | 9.8                                      | 7.4                                       |
| 0.50             | 80.5         | 12.7        | 0.04     | 76.0         | 9.3         | 0.02     | 73.6         | 7.2         | 0.03     | 18.5                                     | 10.1                                     | 8.7                                       |
| 1.00             | 78.7         | 14.8        | 0.06     | 73.8         | 10.7        | 0.04     | 72.6         | 8.3         | 0.06     | 19.1                                     | 10.4                                     | 9.4                                       |
| 1.51             | 76.8         | 17.3        | 0.08     | 72.2         | 12.3        | 0.07     | 70.6         | 9.4         | 0.08     | 20.1                                     | 10.7                                     | 9.4                                       |
| 1.96             | 74.5         | 20.3        | 0.11     | 69.4         | 14.0        | 0.07     | 68.4         | 10.9        | 0.09     | 20.5                                     | 11.1                                     | 9.4                                       |
| 3.00             | 69.6         | 29.4        | 0.14     | 66.2         | 20.4        | 0.14     | 64.4         | 15.2        | 0.13     | 21.8                                     | 12.0                                     | 9.8                                       |
| 3.50             | 68.8         | 37.3        | 0.16     | 64.1         | 25.4        | 0.16     | 62.4         | 18.4        | 0.16     | 23.6                                     | 12.5                                     | 11.1                                      |



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости статической диэлектрической константы  $\epsilon_S$  (а), времени  $\tau$  (б) и энthalпии активации  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  (в) диэлектрической релаксации водных растворов 1,3-диоксолана (пунктир) и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (сплошная линия). ● – 288 К, ■ – 298 К, ▲ – 308 К.

низмах. Для растворов ДО величины  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  и  $T\Delta S_{\epsilon}^{++}$  падают при переходе от воды к раствору. Соответствующее уменьшение связанности и структурировании исходной сетки Н-связей отвечает случаю типичной гидрофильной гидратации молекул [14]. Сходные нарушающие эффекты наблюдаются в растворах формамида [15] и для ряда других систем (рис. 5). Они обуславливают локальные несоответствия связей исходной структуры воды и гидратной оболочки (в том числе и при образовании более сильных Н-связей в растворе). Рост величины  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  и  $T\Delta S_{\epsilon}^{++}$  при  $\tau > 0$  говорит о гидрофобной гидратации неполярных групп молекулы ДМДМ. Соответственно, эта молекула оказывает структурирующее влияние на воду. Подобные характерные изменения наблюдаются для водных растворов многих молекул с большим числом неполярных групп [13].

Таким образом, различие поведения двух рассматриваемых систем обусловлено видом преобладающей гидратации молекул неэлектролитов. В то же время следует отметить, что наблюдаемые изменения в случае ДМДМ носят несколько более сложный характер. При переходе от ДО к ДМДМ можно рассматривать не только рост числа неполярных групп, но также появление в молекуле и добавочное влияние полярной ОН-группы (гидрофильная гидратация). В то же время, ее деструктурирующее влияние на воду практически не сказывается. В таком случае для ОН-группы возможно и структурирующее действие на воду и однонаправленные изменения под действием неполярных и полярных групп, приводящие к увеличению изменения величины  $\tau$  и  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  в одну сторону.

Как видно из рис. 5, увеличение  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  в случае ДМДМ больше чем для ряда других систем. Оно приближается к росту  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  для растворов формамида и мочевины [15], где также не обнаружено

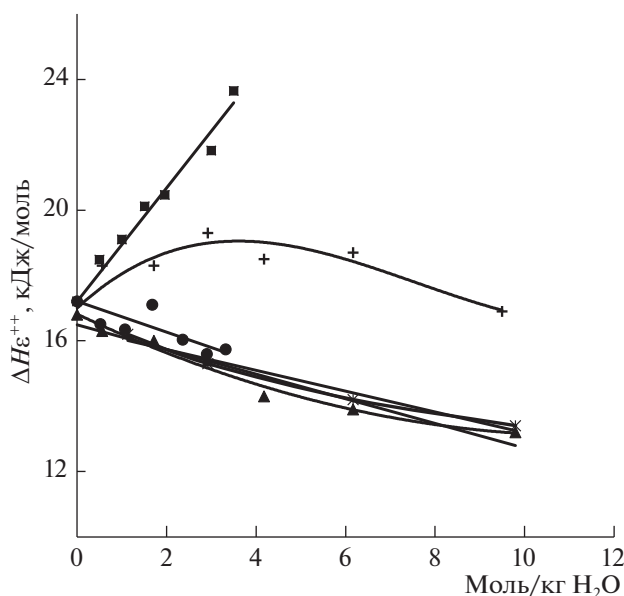


Рис. 5. Концентрационные зависимости статической энтальпии активации  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  диэлектрической релаксации водных растворов: ● — 1,3-диоксолана, ■ — 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол, ▲ — формамид, + — ацетон, \* — мочеви́на.

дестабилизирующее влияние полярных групп молекул. Таким образом, разные гидратационные изменения воды в растворах неэлектролитов могут быть охарактеризованы из СВЧ диэлектрических данных в интервале температур. Они непосредственно связаны с изменениями исходной сетки Н-связей. Соответственно, можно определить, каким образом эти процессы могут направленно влиять на другие термодинамические свойства водных растворов, а также на гомогенные и гетерогенные равновесия в них.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00033).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яновская А.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф. Химия ацеталей. М.: Наука, 1975. 275 с.
2. Балашов А.Л. и др. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 4. С. 569.
3. Trohalaki S., Pachter R., Cummings J.R. // Energy & Fuels. 1999. V. 13. P. 992.
4. Патент США, 2003; US 2003/0163949 A1
5. Патент на изобретение № 2365617 "Октаноповышающая добавка к бензинам". Заявка № 2008121078, зарегистрировано 27.08.2009. Варфоломеев С.Д., Никифоров Г.А., Вольева В.Б., Макаров Г.Г., Трусов Л.И.
6. Ondo D., Dohnal V. // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 262. P. 121.
7. Балашов А.Л. и др. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 10. С. 1616.
8. Chopade S.P. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 44.
9. Wu H.S., Sandler S.I. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. P. 209.
10. Kurihara K. et al. // Ibid. 2003. V. 48. P. 102.
11. Яковлева М.А., Приходько И.В., Пукинский И.Б., Смирнова Н.А. // Вестн. СПбГУ. Серия 4: Физика. Химия. 2011. Вып. 2. С. 112.
12. Lyashchenko A.K. // Adv. Chem. Phys. 1994. V. 87. P. 379.
13. Lyashchenko A.K., Novskova T.A., Lileev A.S., Kharkin V.S. // J. Mol. Liquids 2001. V. 93. P. 29.
14. Loginova D.V., Lileev A.S., Lyashchenko A.K., Aladko L.S. // J. Non-Cryst. Sol. 2005. V. 351. P. 2882.
15. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1686.
16. Loginova D.V., Lileev A.S., Lyashchenko A.K., Kharkin V.S. // Mendeleev Commun. 2003. № 2. P. 68.
17. Lyashchenko A.K., Zasetzky A.Yu. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 77. P. 61.
18. Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 619.
19. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К., Харькин В.С. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 2. С. 335.
20. Лященко А.К., Балакаева И.В., Тимофеева Л.М., Лилеев А.С. // Там же. 2020. В печати.
21. Lyashchenko A.K., Lileev A.S. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 2008.
22. Лященко А.К., Лилеев А.С., Каратаева И.М. Современные проблемы общей и неорганической химии. М., 2009. С. 316.
23. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах, М.: Изд-во физико-матем. лит-р., 1963. 402 с.
24. Hasted J.B. Aqueous Dielectrics. Chapman and Hall. London, 1973.
25. Barthel J., Buchner R., Munsterer M. Electrolyte Data Collection. Part 2: Dielectric Properties of Water and Aqueous Electrolyte Solutions. Chemistry Data Ser. Dechema. Frankfurt am Main. 1995. V. 12. Part 2.