

КОЭФФИЦИЕНТЫ САМОДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ В ВОДНЫХ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

© 2019 г. М. Н. Родникова^{а,*}, З. Ш. Идиятуллин^б, И. А. Солонина^а, Д. А. Сироткин^а

^аРоссийская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

^бКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 01.05.2018 г.

Методом спин-эха на протонах определены коэффициенты самодиффузии молекул тетрагидрофурана (ТГФ) и воды в системе H_2O –ТГФ и этиленгликоля (ЭГ) в системе ЭГ–ТГФ в интервале концентраций 0–15 мол. % ТГФ при температурах 35–65°C и рассчитаны соответствующие энергии активации процессов самодиффузии указанных молекул. Полученные результаты обсуждены с позиции сольвофобных эффектов молекул ТГФ в исследованных растворах.

Ключевые слова: коэффициент самодиффузии, тетрагидрофуран, вода, этиленгликоль, сольвофобный эффект, энергия активации

DOI: 10.1134/S0044453719020249

ТГФ (тетрагидрофуран) – растворитель средней полярности ($\mu = 1.71\text{D}$ [1]) обладает большим температурным интервалом жидкой фазы ($T_{\text{пл}} = -108^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = +67^\circ\text{C}$). Применяется для полимерных покрытий, в фармацевтике, в тонком органическом синтезе. Строение молекулы определено электронографией [2] и квантово-химическими расчетами [3]. Донорная способность молекулы $DN_{\text{SbCl}_5} = 20$. Отметим значительную сольвофобную часть молекулы ТГФ – $4(\text{CH}_2)$ -группы. Структура жидкости изучена дифракцией нейтронов [4]. В жидком ТГФ много свободного пространства из-за Т-образной упаковки его молекул, что важно для сольватации электронов [4]. При комнатной и низких температурах ТГФ смешивается с водой в любых соотношениях, образуя клатратное соединение ТГФ · $17\text{H}_2\text{O}$ при 5.15°C . При температурах выше температуры кипения и повышенном давлении образуется замкнутая область расслаивания с нижней критической точкой при 71.8°C и концентрации 22.34 мол. % и верхней – при 137°C и концентрации 18.73 мол. % [5].

Гидрофобные эффекты в разбавленных водных растворах ТГФ показаны разными физико-химическими методами [6–9]. В настоящей работе мы исследовали подвижность частиц в этих растворах с целью обнаружения гидрофобного эффекта еще одним методом – ядерной магнитной релаксацией (спин-эхо), и сравнения полученных результатов с аналогичными данными в системе ЭГ(этиленгликоль) – ТГФ.

ЭГ, так же как и вода, обладает пространственной сеткой водородных связей, с наличием которой в жидкости мы связываем сольвофобные эффекты [10–12]. Поэтому мы так же, как в водных растворах, измеряли коэффициенты подвижности молекул в разбавленных растворах системы ЭГ–ТГФ. К сожалению, подвижности молекул ТГФ в этих растворах нам измерить не удалось, но подвижность молекул растворителя – ЭГ, мы измерили.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коэффициенты самодиффузии молекул H_2O , ЭГ и ТГФ были измерены методом спин-эха с импульсным градиентом магнитного поля (G_t) на спектрометре ЯМР ^1H (100 МГц) высокого разрешения с фурье-преобразованием “Тесла-BS-567A” [13] в Казанском национальном исследовательском технологическом университете. Методика измерения коэффициентов самодиффузии заключалась в получении спектров при разных градиентах магнитного поля. Каждый из спектров представляет собой Фурье-преобразование половины спин-эха. Регистрация соответствующих линий A_i в спектре и обработка их в координатах $\ln A_i - G_t^2$ позволяет определить коэффициент самодиффузии по наклону аппроксимирующей прямой.

ТГФ (99.9%) марки “Acros” держали над ситами 3Å и перегоняли при температуре 67°C . Чистоту проверяли хроматографически. ЭГ (99%) марки

Таблица 1. Коэффициенты самодиффузии молекул H_2O и ТГФ в системе H_2O –ТГФ в интервале температур 35–65°C

[ТГФ], мол. %	$D \times 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$							
	H_2O 35°C	H_2O 45°C	H_2O 55°C	H_2O 65°C	ТГФ 35°C	ТГФ 45°C	ТГФ 55°C	ТГФ 65°C
0	2.65	3.27	3.93	4.94				
1.06	2.46	3.05	3.74	4.84				
1.44	2.34	3.02	3.73	4.81				
3.04	2.10	2.84	3.49	4.70	1.05	1.27	2.11	
4.54	1.98	2.72	3.47	4.71	1.06	1.54	1.82	
6.99	1.83	2.52	3.39	4.74	0.95	1.47	1.72	
10.09	1.66	2.34	3.20	4.57	0.86	1.29	1.70	
14.25	1.56	2.21	3.02	4.53	0.93	1.35	1.78	
100					3.33	3.40	3.82	4.48

Таблица 2. Коэффициенты самодиффузии молекул ЭГ в системе ЭГ–ТГФ в интервале температур 34–52°C

[ТГФ], мол. %	$D \times 10^5 \text{cm}^2/\text{c}$		
	ЭГ-34°C	ЭГ-42.3°C	ЭГ-52°C
0	0.137	0.187	0.263
0.25	0.138	0.188	0.261
0.99	0.139	0.191	0.269
3.15	0.148	0.198	0.28
5.02	0.158	0.207	0.298
6.63	0.166	0.216	0.308
9.62	0.178	0.219	0.329
13.71	0.204	0.24	0.36

“Acros” – (содержание воды определялось методом Фишера и составляло не больше 1%). H_2O – Milli-Q. Образцы готовились гравиметрически. Все операции проводились в сухой камере в токе сухого азота. Образцы термостатировались в датчике спектрометра при заданной температуре с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Погрешность определения коэффициента самодиффузии не превышала 5%.

Полученные экспериментальные данные по коэффициентам самодиффузии молекул H_2O и ТГФ в водных растворах ТГФ представлены в табл. 1, по коэффициентам самодиффузии молекул ЭГ в этиленгликолевых растворах ТГФ – в табл. 2. Рассчитанные энергии активации соответствующих процессов самодиффузии сведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В водных растворах ТГФ в области концентраций 0–15 мол. % ТГФ коэффициенты самодиффузии молекул воды уменьшаются с ростом концентрации ТГФ в растворе и возрастают с повы-

шением температуры от 35 до 65°C. Концентрационная зависимость коэффициентов молекул ТГФ проходит через максимум при 4.54 мол. % ТГФ для всех изученных температур, возрастающий с увеличением температуры. Минимальная энергия активации процесса самодиффузии молекул ТГФ найдена для этой же концентрации ТГФ – 4.54 мол. %. Отметим, что этой же концентрации в водных растворах ТГФ отвечает и минимум кажущегося объема ТГФ в водном растворе [8], указывающий на гидрофобный эффект.

С гидрофобным эффектом мы связываем и наличие малоконцентрационного аномального максимума интенсивности рассеянного света, обнаруженного нами при 2.17 мол. % ТГФ [9]. Максимальное проявление гидрофобного (сольвофобного) эффекта, зарегистрированного разными методами, может быть найдено в одной области, но не всегда при совпадающих концентрациях [11]. Область средних концентраций ТГФ системы H_2O –ТГФ подробно рассмотрена в работе [14].

В сравнении с водной системой ТГФ нами были изучены разбавленные растворы ТГФ в ЭГ. ЭГ, как и вода, относится к классу растворителей с пространственной сеткой водородных связей, наличие которой определяют сольвофобные эффекты. Сольвофобные эффекты в системе ЭГ–ТГФ ранее были обнаружены только измерением плотности и расчетом объемных свойств разбавленных растворов при концентрации 0.5 мол. % ТГФ в интервале температур 35–65°C [8]. Из-за наложения спектров CH_2 -групп ЭГ и ТГФ мы не смогли получить коэффициенты самодиффузии молекул ТГФ в исследуемых растворах [13]. В табл. 2 приведены полученные результаты только по коэффициентам самодиффузии молекул ЭГ в разбавленных растворах ТГФ. До 1 мол. % ТГФ в пределах ошибки эксперимента можно считать, что они постоянны при одной температуре. Далее с увеличением концентрации ТГФ и температуры (34–55°C) коэффициенты самодиффузии молекул ЭГ возрастают. Энергии активации процесса самодиффузии молекул ЭГ в указанном температурном интервале проходят через максимум при ~1 мол. %.

Таким образом, отметим, что концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии воды и этиленгликоля в соответствующих растворах ТГФ противоположны. В системе H_2O –ТГФ подвижность молекул H_2O убывает, а в системе ЭГ–ТГФ подвижность молекул ЭГ возрастает.

В водной системе образуется клатрат ТГФ · 17 H_2O (5.5 мол. % ТГФ) при температуре 5°C. Образование клатратного соединения в твердом виде соответствует сольвофобным эффектам в жидкой фазе. Именно поэтому мы зафиксировали уменьшение подвижности молекул воды в раз-

Таблица 3. Энергии активации процессов самодиффузии молекул ЭГ в системе ЭГ–ТГФ и молекул H₂O и ТГФ в системе H₂O–ТГФ

[ТГФ], мол. %	E_a , ккал/моль		
	ЭГ 34–52°C	H ₂ O 35–65°C	ТГФ (H ₂ O) 35–55°C
0	7.18	4.25	2.06 ^(35–65°C)
0.25	7.02		
0.99	7.27		
1.06		4.61	
1.44		4.90	
3.04		5.42	6.97
3.15	7.03		
4.54		5.88	5.45
5.02	7.00		
6.63	6.82		
6.99		6.51	6.03
9.62	6.80		
10.09		6.93	6.86
13.71	6.30		
14.25		7.28	6.53

бавленных водных растворах ТГФ. С увеличением температуры это уменьшение проявляется менее ярко.

В системе ТГФ–ЭГ подвижность молекул растворителя увеличивается во всем исследованном интервале концентраций. Так что говорить о сольвофобных эффектах в растворе ТГФ в ЭГ довольно трудно. Надо заметить, что коэффициенты самодиффузии ЭГ не изменяются в сильно разбавленных растворах (0–1 мол. %). Возможно, это указывает на существование сольвофобных эффектов в системе ТГФ–ЭГ, которые были обнаружены ранее только объемными свойствами [8]. Дальнейшее сильное увеличение подвижности молекул ЭГ в системе, вероятно, связано с наличием района расслаивания жидкой системы ТГФ–ЭГ [15].

Из полученных нами результатов и литературных данных по системам H₂O–ТГФ и ЭГ–ТГФ

можно делать следующие выводы. Сольвофобные эффекты лучше проявляются в водных растворах, чем в этиленгликолевых. Это связано с большей лабильностью пространственной сетки водородных связей в воде, чем в ЭГ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 16-03-00897.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
2. *Geise H.J., Adams W.J., Bartell L.S.* // *Tetrahedron* 1969. V. 25. P. 3045.
3. *Cadioli B., Gallinella E.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 7844.
4. *Bowron, D.T., Finney J.L., Soper A.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128(15). P. 5119.
5. *Rosso J.-C., Carbonnel L.* // *C.R. Serie C.* 1971. V. 273. P. 15.
6. *Jones C.Y., Zhang J.S., Lee J.W.* // *J. Thermodynamics.* 2010. V. 2010. Article ID 583041.
7. *Дядин Ю.А., Кузнецов П.Н., Яковлев И.И., Пыринова А.В.* // Докл АН СССР. 1973. Т. 208. № 1. С. 103.
8. *Родникова М.Н., Гунина М.А., Макаров Д.М. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. № 9. С. 1798.
9. *Родникова М.Н., Захарова Ю.А., Каюмова Д.Б., Солонина И.А.* // Там же. 2010. Т. 84. № 3. С. 594.
10. *Родникова М.Н.* // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
11. *Родникова М.Н.* // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз М.: URSS, 2008. С. 151.
12. *Rodnikova M.N.* // *Acta Chim. Slovenica.* 2009. V. 56. P. 215.
13. *Fedotov V.D., Zuev Yu., Archipov V.P., Idiyatullin Z.Sh.* // *Appl. Magn. Reson.* 1996. V. 11. P. 7.
14. *Куликова Э.П., Вукс М.Ф., Шурупова Л.В.* // Вода в биологических системах и их компонентах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. С. 51.
15. *Родникова М.Н., Каюмова Д.Б., Цветкова Л.Я., Солонина И.А.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. С. 1196.