ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 5, с. 673–679

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК: 543.552

ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ ПЕРВЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОСПИРТОВ

© 2023 г. Р. В. Архипов[a], М. Н. Родникова[b,*], И. А. Солонина[b], А. Б. Разумова[c]

[a] *Казанский федеральный университет, Казань, Россия*

[b] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[c] *ФГБОУ Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, Ярославль, Россия*

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

Поступила в редакцию 13.06.2022 г.
После доработки 23.11.2022 г.
Принята к публикации 24.11.2022 г.

Методом ^{1}H ЯМР с использованием импульсного градиента магнитного поля и применением последовательности стимулированного эха измерены коэффициенты самодиффузии (КСД) молекул 3-амино-1-пропанола (3АП), моноэтаноламина (МЭА) и воды во всем интервале концентраций и диапазоне температур от 293 до 333 K. Установлено, что исследуемые аминоспирты и вода создают трехмерную, близкую к тетраэдричности, сетку водородных связей между молекулами системы. Показано, что эта сетка обладает устойчивостью в жидкой фазе, несмотря на подвижность молекул, образующих эту сетку. Исследован механизм подвижности молекул. Показано, что зависимость КСД-молекул указанных аминоспиртов и их водных растворов линейно зависит от температуры. Сделан вывод, что механизм подвижности молекул имеет активационный характер. Для проверки данной гипотезы и расшифровки механизма рассчитаны энергии активации процесса самодиффузии для всех исследуемых молекул в системах вода–аминоспирт. Полученные величины энергий активации подвижности молекул аминоспиртов в водных системах близки по значению, что позволяет сделать вывод о взаимодействиях, приводящих либо к смешанным пространственным сеткам вода-аминоспирт, либо к ассоциациям молекул аминоспирт–вода в жидкой фазе.

Ключевые слова: метод ^{1}H ЯМР, коэффициент самодиффузии, аминоспирты, водные растворы

DOI: 10.31857/S0044453723050047, **EDN:** MQCITA

Алифатические аминоспирты – жизненно важные соединения. Благодаря наличию в их молекулах гидроксильной и аминной групп, они образуют, как и вода, пространственные сетки водородных связей и входят в состав белков. Наличие сеток Н-связей обуславливает плохую кристаллизацию и сильное переохлаждение жидкой фазы, что широко применяется в криобиологии для длительного хранения живых клеток, тканей и органов [1].

На рис. 1 представлены наиболее вероятные конформации молекул МЭА (моноэтаноламин) и 3АП (3-амино-1-пропанол) в газовой и жидкой фазах [2]. Вместе с тем, в твердой фазе для данных соединений реализуются только транс-конформации молекул [3].

Физико-химические свойства МЭА, 3АП и воды приведены в табл. 1 [2, 4].

Анализ физико-химических характеристик из табл. 1 показал, что молекула 3АП обладает наибольшими дипольным моментом и электродонорным числом (DN_{SbCl_5}).

3АП в жидкой фазе имеет наименьшую плотность, наибольшую вязкость и высокую температуру переохлаждения жидкой фазы из представленных в таблице веществ. Величины изотерми-

Таблица 1. Физико-химические свойства МЭА, 3АП и H_2O [2, 4]

Параметр	МЭА	3АП	H_2O
M, г/моль	61	75	18
$T_{пл}$, °C	10.3	11	0
$T_{кип}$, °C	170	187	100
$T_{переохл}$, °C	38	43	40
$\Delta_{vap}H$, кДж/моль	49.83	49.59	40.66
$\mu^{(25°C)}$, D	2.27	2.67	1.83
DN_{SbCl_5}	41	43	18
$\rho^{(25°C)} \times 10^{-3}$, кг/м^3	1.012	0.982	0.997
$\eta^{(25°C)} \times 10^3$, Па с	18.95	27.70	0.89
$\beta_т \times 10^{11}$, Па$^{-1}$	39.6	38.9	45.28

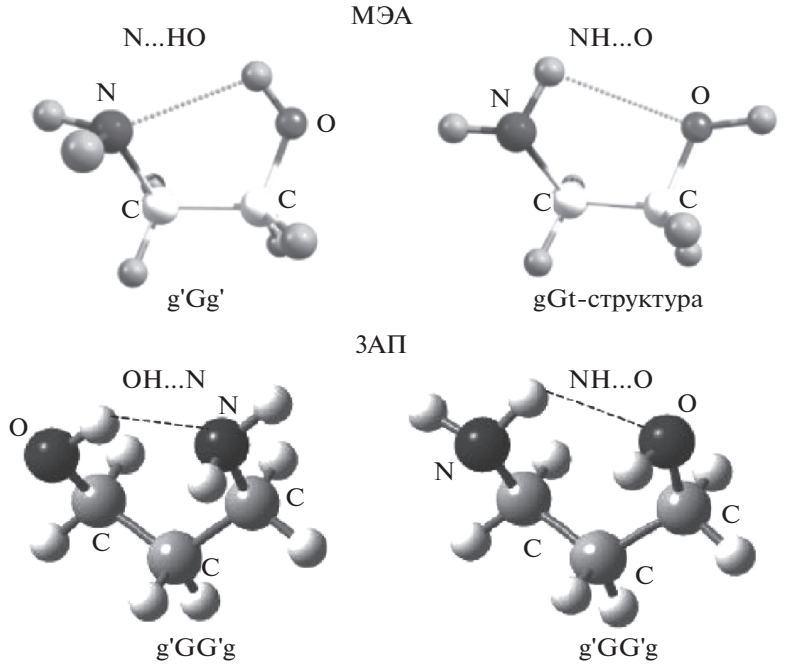

Рис. 1. Конформации молекул МЭА и ЗАП в газовой и жидкой фазах [2].

ческой сжимаемости ЗАП и МЭА практически одинаковы и отличаются на 0.7×10^{-11} Па$^{-1}$.

Наличие в структурах исследуемых веществ больше двух доноров и двух акцепторов протонов позволяет образовать трехмерные пространственные сетки Н-связей. Структуры сеток показывают высокую степень тетраэдричности, так как в их реакционных группах у атомов N и O электронные оболочки обладают sp^3-гибридизацией. Можно выделить основные свойства данных сеток: устойчивость, лабильность, упругость и связь всех видов движений молекул, образующих сетку [4].

Свойство сеток, связанное с подвижностью молекул, вызывает наибольший интерес исследователей, так как растворители, обладающие такой же подвижностью и структурой сетки, как у воды, как правило, полностью смешиваются с водой, образуя смешанные сетки водородных связей с V-структурами [5–8].

В рамках настоящей работы исследовалась трансляционная подвижность молекул первых алифатических аминоспиртов – МЭА и ЗАП путем анализа коэффициентов самодиффузии рассматриваемых систем. Стоит отметить тот факт, что как поступательная, так и вращательная подвижности молекул воды имеют френкелевский активационный характер по типу: скачок–ожидание [9, 10]. Такой же характер подвижности показан и для первых представителей диолов, что связано с особенностью характеристик пространственной сетки Н-связей в жидкой фазе [11].

Для расчета энергии активации и определения состояния молекул в водных системах ЗАП и МЭА были измерены коэффициенты самодиффузии молекул растворов во всей области концентраций аминоспиртов и в широком интервале температур. Стоит отметить, что именно водные системы аминоспиртов широко применяются в криобиологии [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы МЭА и ЗАП были приготовлены гравиметрическим методом. Для приготовления образцов использовались МЭА марки “Acros” 99%, ЗАП марки “Acros” 99% без дополнительной очистки и H_2O – Milli-Q.

Исследование трансляционной подвижности молекул в водных растворах аминоспиртов различной концентрации проводилось методом ЯМР при помощи последовательности стимулированного эха с градиентом магнитного поля на спектрометре AVANCE 400 III^{TM} фирмы Bruker. Используемый диффузионный датчик ЯМР позволяет проводить эксперименты с импульсным градиентом магнитного поля с максимальной величиной 28 Тл/м. Регистрация спектров проводилась на ядрах ^{1}H с частотой резонанса 400 МГц. Температурный диапазон датчика составляет от –40 до +80°C с точностью ±0.1°C. Задание и контроль температуры образца обеспечивались блоком термостатирования.

Таблица 2. Коэффициенты самодиффузии образца 3АП в зависимости от температуры

T, °C	20	25	30	35	40	45	50	55	60
КСД × 10^{11} м^2/с	4.73	6.43	8.54	11.12	14.29	17.93	22.30	27.20	33.02

Таблица 3. Значения коэффициента самодиффузии образца МЭА в зависимости от температуры

T, °C	20	25	30	35	40	45	50	55	60
КСД × 10^{11} м^2/с		7.96	9.70	11.71	13.92	16.46	19.39	22.86	26.26

Таблица 4. Значения коэффициента самодиффузии молекул воды от температуры

T, °C	20	25	30	35	40	45	50	55	60
КСД × 10^{9} м^2/с	2.03	2.31	2.66	3.03	3.40	3.74	4.25	4.67	5.02

Последовательность измерений – стимулированное эхо, время диффузии 21 мс, максимальная амплитуда импульсного градиента варьировалась от 5 Тл/м до 10 Тл/м в зависимости от температуры, длительность импульсного градиента 0.7 мс, число точек на диффузном затухании (ДЗ) 25, число сканирований восемь, период перезапуска последовательности 10 с. Погрешность измерения коэффициента самодиффузии (КСД) не превышала 10%.

На первом этапе были исследованы чистые аминоспирты – 3АП и МЭА

Известно, что первичной информацией, получаемой в ходе ЯМР-эксперимента с импульсным градиентом магнитного поля, является зависимость амплитуды сигнала стимулированного эха от квадрата величины импульсного градиента – диффузионное затухание. В связи с тем, что при регистрации диффузионного затухания в системах водных растворов аминоспиртов вклад в амплитуду эха также дает сигнал от молекул воды, применялась селективная регистрация диффузионного затухания только для молекул аминоспиртов и воды, основываясь на аппаратурной возможности измерения диффузионного затухания в спектрально-разрешенном режиме.

Сначала были проведены измерения чистых аминоспиртов и воды. В табл. 2 приведены результаты измерений КСД для чистого 3АП, на рис. 2 представлены коэффициенты самодиффузии образца 3АП в зависимости от температуры. Все расчеты проводились при помощи программного обеспечения Bruker TopSpin 3.1.

Представленные температурные зависимости КСД молекул 3АП в объеме в измеренном температурном интервале оказываются практически линейными, что свидетельствует о механизме подвижности как активационном процессе скачок–ожидание и позволяет аналитически описать их с помощью уравнения Аррениуса:

$$\text{КСД} \propto \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

и определить энергии активации исследуемого процесса E_a из величины тангенса угла наклона зависимости КСД от температуры, которые составили для 3АП E_a = 40 кДж/моль.

В табл. 3 и на рис. 3 показана зависимость коэффициента самодиффузии молекул МЭА от температуры. А в табл. 4 и на рис. 4 – коэффициент самодиффузии молекул воды в интервале температур 20–60°C.

Представленные температурные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул 3АП, МЭА и воды в измеренном температурном интервале практически линейны, что позволяет описать их формулой Аррениуса и определить энер-

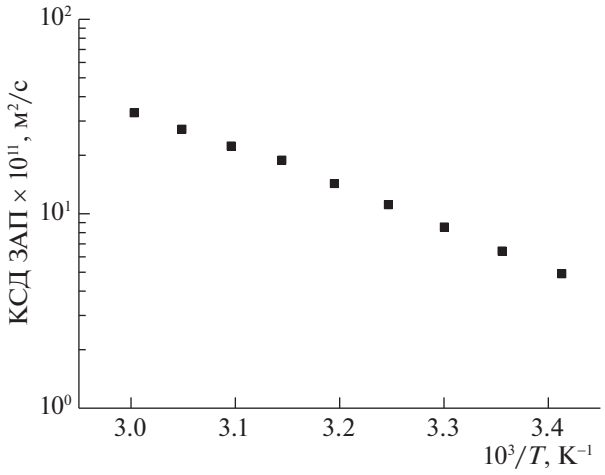

Рис. 2. Температурная зависимость КСД молекул 3АП в объеме.

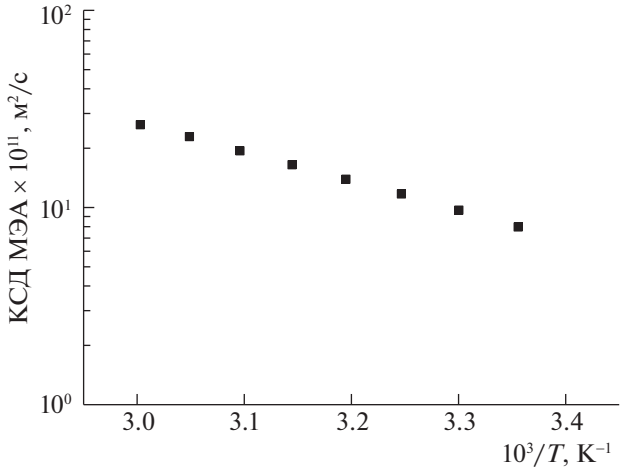

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии молекул МЭА в объеме.

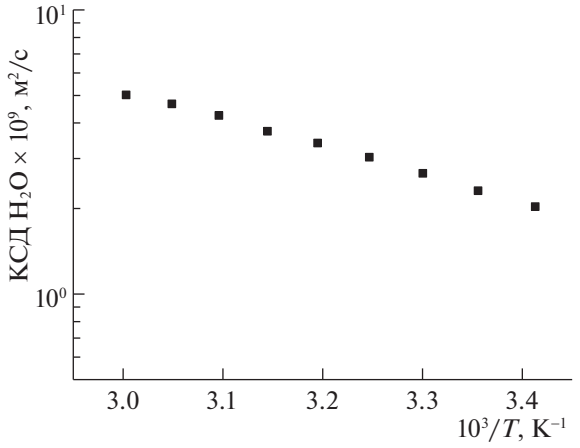

Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии молекул воды.

гии активации исследуемых процессов E_a из наклона зависимости КСД от температуры. Они составили: для ЗАП E_a = 40 кДж/моль, для МЭА E_a = 28.1 кДж/моль, для H_2O E_a = 19.2 кДж/моль.

Температурные зависимости всех КСД линейные, что значит механизм подвижности молекул исследованных веществ – активационный: скачок-ожидание. Подчеркнем разницу коэффициентов самодиффузии в подвижностях молекул аминоспиртов и воды почти на два порядка (10^{-11} м^2/с и 10^{-9}м^2/с).

Далее рассмотрены подвижности молекул аминоспиртов и воды в водных системах H_2O–ЗАП и H_2O–МЭА

Система H_2O-ЗАП. В табл. 5 и на рис. 5 приведены значения коэффициентов самодиффузии

Таблица 5. Значения коэффициента самодиффузии молекул ЗАП в зависимости от концентрации ЗАП в растворе и температуры

C, мол. %	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
	КСД × 10^{11} м^2/с								
2.80	57.91	67.82	77.44	90.72	109.90	124.50	132.50	153.80	176.50
10.06	26.09	33.32	40.40	48.86	59.20	68.64	78.59	89.45	105.10
33.39	6.45	8.71	11.68	15.23	19.19	24.22	29.84	36.72	44.17
50.28	4.57	6.22	8.49	11.27	14.57	18.69	23.34	29.17	36.03
67.36	4.27	5.76	7.79	10.82	13.59	18.31	23.07	28.54	35.28
100	4.91	6.43	8.54	11.12	14.29	18.85	22.30	27.20	33.02

Таблица 6. Значения коэффициента самодиффузии молекул воды при различных концентрациях ЗАП в растворе в зависимости от температуры

C, мол. %	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
	КСД × 10^{9} м^2/с								
0	2.03	2.31	2.66	3.03	3.40	3.74	4.25	4.67	5.02
2.80	1.62	1.91	2.20	2.49	2.88	3.25	3.60	3.98	4.41
10.06	0.76	0.92	1.11	1.30	1.56	1.81	2.09	2.38	2.70
33.39	0.15	0.20	0.26	0.33	0.41	0.51	0.62	0.75	0.90
50.28	0.11	0.12	0.16	0.21	0.26	0.33	0.40	0.50	0.61
67.36	0.09	0.10	0.13	0.15	0.18	0.21	0.26	0.31	0.39

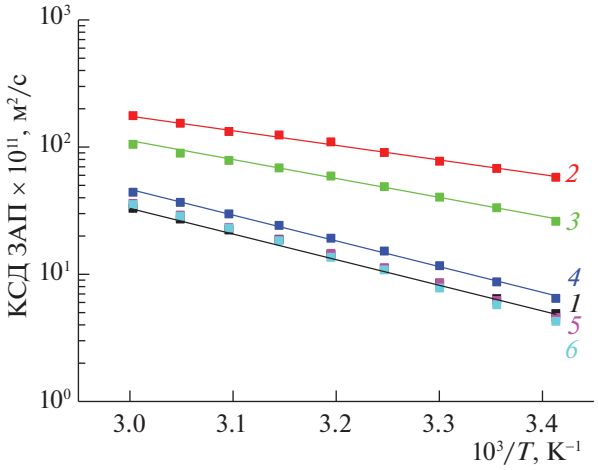

Рис. 5. Температурные зависимости КСД молекул ЗАП при различных концентрациях ЗАП в растворе (мол. %): *1* – 100, *2* – 2.80, *3* – 10.06, *4* – 33.39, *5* – 50.28, *6* – 67.36%.

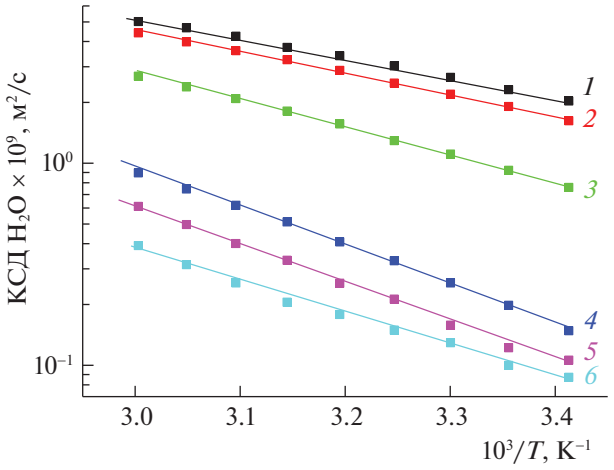

Рис. 6. Температурные зависимости КСД молекул воды при различных концентрациях ЗАП в растворе (мол. %): *1* – 0, *2* – 2.80, *3* – 10.06, *4* – 33.39, *5* – 50.28, *6* – 67.36%.

молекул ЗАП в зависимости от температуры и концентрации ЗАП в образце.

Также отмечается колоссальное увеличение КСД ЗАП при его относительно малой добавке к воде (57.91×10^{-11} м^2/с) по сравнению с чистым ЗАП (4.91×10^{-11} м^2/с). Это связано с тем, что молекула ЗАП освободилась от сетки и вошла во взаимодействие с водой.

В табл. 6 и на рис. 6 приведены значения коэффициентов самодиффузии молекул воды в зависимости от температуры и концентрации ЗАП в образце.

При относительно высоких концентрациях и температурах ЗАП в образце происходит перекрывание спектральных линий воды и H_2N-аминоспирта и разделить их вклады становится трудно.

Все температурные зависимости линейны. Следует отметить, что коэффициенты самодиффузии молекул воды уменьшаются с увеличением добавления ЗАП вплоть до высоких концентраций.

Таблица 7. Значения энергии активации в системе H_2O–ЗАП

C, мол. %	E_a, кДж/моль	
	ЗАП	H_2O
0	–	19.2
2.80	22.5	20.2
10.06	27.7	25.8
33.39	38.9	36.3
50.28	41.9	36.6
67.36	43.2	30.1
100	40.0	–

В табл. 7 представлены энергии активации процессов самодиффузии частиц в системе H_2O–ЗАП.

Интересно, что при большой разнице в энергиях активации чистых ЗАП и воды, значения энергии активации их молекул в растворе довольно близки, вплоть до соотношения ЗАП·2H_2O. При таком стехиометрическом соотношении компонентов была замечена наибольшая плотность водного раствора ЗАП [10]. С увеличением концентрации ЗАП после 33.39 мол. % энергия активации ЗАП увеличивается до 67.36 мол. %. При этом, энергия активации молекул воды постоянна до значений 50.28 мол. % ЗАП и уменьшается при 67.36 мол. % ЗАП. Данные факты, вероятно, связаны с изменением характера ассоциации аминоспирт-вода на 2(ЗАП)·H_2O.

Система H_2O–МЭА. В табл. 8 и на рис. 7 приведены значения коэффициента самодиффузии молекул МЭА в зависимости от температуры и концентрации МЭА в образце.

В табл. 9 и на рис. 8 приведены значения коэффициента самодиффузии молекул воды в зависимости от температуры и концентрации МЭА в образце.

В водных растворах МЭА температурная и концентрационная зависимости коэффициентов самодиффузии частиц такие же, как и в водной системе ЗАП. При относительно малой концентрации МЭА в воде подвижность молекул МЭА резко возрастает, а потом снижается до значения чистого МЭА, проходя через минимум при концентрации 65.14 мол. % МЭА. Коэффициенты самодиффузии молекул воды при добавлении МЭА уменьшаются, при этом, наименьшее значение

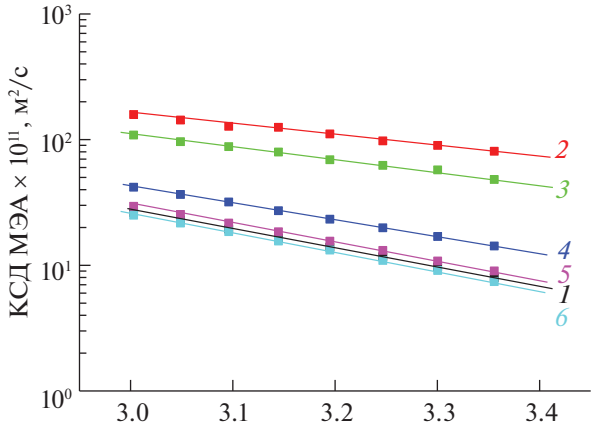

Рис. 7. Температурные зависимости КСД молекул МЭА при различных концентрациях МЭА в растворе (мол. %): *1* – 100, *2* – 2.31, *3* – 8.89, *4* – 31.54, *5* – 48.30, *6* – 65.14%.

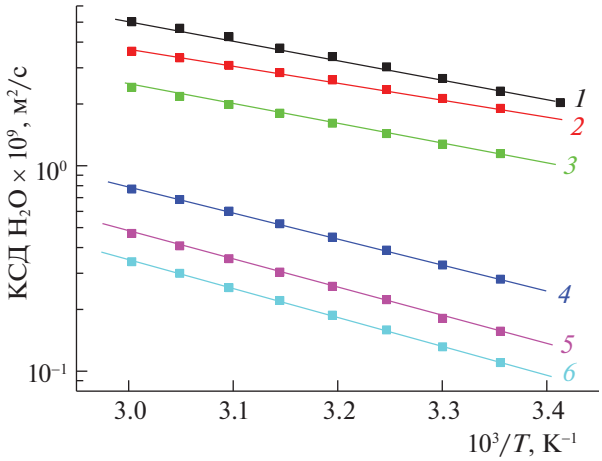

Рис. 8. Температурные зависимости КСД молекул воды при различных концентрациях МЭА в растворе (мол. %): *1* – 0%; *2* – 2.31, *3* – 8.89, *4* – 31.54, *5* – 48.30, *6* – 65.14%.

наблюдается при 65.14 мол. % МЭА. Наименьшее значение КСД воды наблюдалось при ~33 мол. % МЭА. Данный факт, вероятно, связан с образованием ассоциатов с долгим, в масштабах времени ЯМР, временем жизни. Логично, что с увеличением температуры все коэффициенты самодиффузии несколько увеличиваются.

В табл. 10 представлены энергии активации процессов самодиффузии частиц в системе H_2O–МЭА и H_2O–ЗАП (для сравнения).

Аминоспирты реагируют с водой, о чем свидетельствует большая отрицательная энтальпия смешения [12], увеличение коэффициента самодиффузии молекул аминоспирта при малых кон-

Таблица 8. Значения коэффициента самодиффузии молекул МЭА в зависимости от концентрации МЭА в растворе и температуры

C, мол. %	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
	КСД × 10^{11} м^2/с								
2.31	–	80.81	89.94	97.72	111.00	125.20	127.60	143.10	158.20
8.89	–	48.11	57.43	62.32	69.07	79.57	87.96	96.22	108.80
31.54	–	14.22	16.92	19.86	23.26	27.20	31.88	36.57	41.79
48.30	–	9.01	10.81	13.14	15.57	18.48	21.66	25.39	29.49
65.14	–	7.41	9.09	10.92	13.21	15.60	18.50	21.66	25.01
100	–	7.96	9.70	11.71	13.92	16.46	19.39	22.86	26.26

Таблица 9. Значения коэффициента самодиффузии молекул воды при различной концентрации МЭА в растворе в зависимости от температуры

C, мол. %	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
	КСД × 10^{9} м^2/с								
0	2.03	2.31	2.66	3.03	3.40	3.74	4.25	4.67	5.02
2.31	–	1.90	2.13	2.35	2.61	2.84	3.08	3.35	3.61
8.89	–	1.15	1.28	1.44	1.61	1.80	1.99	2.18	2.40
31.54	–	0.28	0.33	0.39	0.45	0.52	0.60	0.69	0.77
48.30	–	0.16	0.18	0.22	0.26	0.30	0.35	0.40	0.47
65.14	–	0.11	0.13	0.16	0.19	0.22	0.26	0.30	0.34

Таблица 10. Значения энергии активации в системе H_2O–МЭА и в системе H_2O–ЗАП

МЭА, мол. %	E_a, кДж/моль		ЗАП, мол. %	E_a, кДж/моль	
	МЭА	H_2O		ЗАП	H_2O
0	–	19.2	0	–	19.2
2.31	15.6	15.1	2.8	22.5	20.2
8.89	18.6	17.6	10.06	27.7	25.8
31.54	25.5	24.0	33.39	38.9	36.3
48.30	28.0	26.1	50.28	41.9	36.6
65.14	28.7	26.8	67.36	43.2	30.1
100	28.1	–	100	40.0	–

центрациях (разрыв сетки аминоспирта) и уменьшение коэффициента самодиффузии молекул воды. Образуются ли при этом ассоциаты – аминоспирт·$2H_2O$ и аминоспирт·H_2O или смешанные сетки водородных связей или и то и другое, сказать трудно. Это жидкость, в которой кроме пространственных координат, необходимо учитывать координату времени. В случае V-структур, т.е. в пикосекундном интервале времени, это смешанные сетки: в разбавленных растворах превалирует сетка воды, в концентрированных – сетка аминоспирта, в средних концентрациях от ~ 30 до ~ 70 мол. % аминоспирта – смешанные пространственные сетки водородных связей аминоспирт - вода [4, 6, 13].

При увеличенном временном интервале смешанные сетки могут распадаться на кластеры, что требует отдельного исследования.

Самый важный вывод данной работы – трансляционная подвижность молекул, образующих трехмерные сетки водородных связей в жидкой фазе, имеет активационный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и по программе развития Казанского федерального университета “Приоритет 2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baudor A., Cacela C., Gaurte R., Fausto R.* // Cryobiology 2002. V. 44. P. 150
2. *Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н.* // РЭНСИТ 2020. Т. 12. № 1. С. 61.
3. *Cacela C., Baudot A., Daurte M.L. et al.* // J. Mol. Structure 2003. V. 649. P. 143.
4. *Родникова М.Н., Агаян Г.М., Балабаев Н.К. и др.*// Журн. физ. химии 2021. Т. 95. № 5 С. 770.
5. *Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K.* // J. Mol. Liquids 2019. V. 283. P. 374.
6. *Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии 2022. Т. 96. № 5. С. 668.
7. *Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н., Солонина И.А.* // РЭНСИТ 2022. Т. 13. № 2. С. 157.
8. *Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
9. *Маломуж Н.П., Фишер И.З.* // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 6. С. 1105.
10. *Чумаевский Н.А., Родникова М.Н., Сироткин Д.А.* // Журн. неорган. химии Т. 50. № 4. С. 699.
11. *Родникова М.Н., Самигуллин Ф.М., Солонина И.А., Сироткин Д.А.* // Журн. структур. химии 2014. Т. 55. № 2. С. 276.
12. *Разумова А.Б.* “Особенности физико-химических свойств аминоспиртов и их водных растворов” канд диссерт. Ярославль 1994 г.
13. *Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2023 в печати.