Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№3) 2018 PP.184-191

ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Ш.П. Гофуров[1], О.Б. Исмаилова[2,3], А.М. Коххаров[1], С.А. Бахрамов[1], У.К. Махманов[1]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз., 100125 Ташкент, ул. Дурмон йули, 33, Узбекистан, kokham@yandex.com

[2]Туринский политехнический университет, 100095 Ташкент, ул. Кичик халка йули, 17, Узбекистан

[3]Узбекско-Японский центр молодежных инноваций, 100098 Ташкент, Узбекистан

(Получена 14.03.2018)

Тетрагидрофуран, диметилформамид ва этанолнинг сувдаги эритмаларида гетеромолекуляр агрегатлар ҳосил бўлишининг концентрацион хусусиятлари илк бор рефрактометрия методи орқали ўрганилди. Хона ҳароратидаги тетрагидрофуран, диметилформамид ва этанолнинг сувдаги эритмаларининг кенг концентрацион диапазонида (~0–1.0 м.у.) синдириш кўрсатгичлари ўлчанди. Тетрагидрофуран-сув, диметилформамид-сув, этанол-сув аралашмаларидаги барқарор гетеромолекуляр комплексларнинг ҳосил бўлиши аралашмаларнинг сақлаш вақтига боғлиқлиги ҳамда ушбу аралашмаларнинг 0.2–0.4 м.у. да кузатилиши кўрсатилди. Булар компонентларнинг сувли аралашмасининг ортиқча синдириш кўрсатгичининг экстремал қийматлари билан тасдиқланади. Тайёрланган аралашмалардаги термодинамик мувозанат ҳолати фақатгина етарлича кўп вақт сақлангандан кейингина ҳосил бўлиши мумкин.

Для выявления концентрационных особенностей образования гетеромолекулярных агрегатов в водных растворах тетрагидрофурана, диметилформамида и этилового спирта впервые использован метод оптической рефрактометрии. Проведены измерения показателей преломления водных растворов тетрагидрофурана, диметилформамида и этанола в широком диапазоне концентраций компонентов (~0–1.0 м.д.) при комнатной температуре. Показано, что образование стабильных гетеромолекулярных комплексов в смесях тетрагидрофуран-вода, диметилформамид-вода, этанол-вода зависят от времени хранения водных растворов. Они образуются в области концентраций тетрагидрофурана, диметилформамида и этилового спирта 0.2–0.4 м.д. Это подтверждается экстремальными значениями избыточного показателя преломления компонентов водных растворов. Наблюдаемая в эксперименте временная зависимость изменения $n^E(x)$ во всей области мольных долей компонентов может служить указанием на то, что полное термодинамическое равновесное состояние в приготовленных растворах устанавливается только после достаточно большого времени выдержки.

For the first time, the refractometry method was used to determine optical characteristics and concentration features of aqueous solutions of tetrahydrofurane, dimethylformamide and ethanol. Refractive indices of aqueous solutions of tetrahydrofuran, dimethylformamide and ethanol were measured in a wide range of component concentrations (~0–1.0 m.f.) at room temperature. It is shown that the formation of stable heteromolecular complexes in mixtures of tetrahydrofuran-water, dimethylformamide-water, ethanol-water depends on the storage time of solutions, and they are formed at the concentration of tetrahydrofuran, dimethylformamide and ethanol of 0.2–0.4 m.f. This is confirmed by the extreme values of the excess refractive index of aqueous solution's components. This time dependence of the change of the mole fractions of the components may be an indication that the complete thermodynamic equilibrium state in the prepared solutions is established only after a sufficiently long storage time.

I. ВВЕДЕНИЕ

Существуют разнообразные экспериментальные методы исследования свойств воды и водно-органических растворов – диэлектрическая [1] и инфракрасная спектроскопия [2], дифракция рентгеновских лучей [3], дифракция нейтронов [4], спектроскопия протонного магнитного резонанса [5] и др. Все эти методы обладают высокой чувствительностью к различным структурным и релаксационным изменениям молекул жидкостей [6], позволяют установить конкретные механизмы их взаимного растворения в широком интервале концентраций компонентов и температур растворов и регистрировать образование моно- и гетеромолекулярных ассоциатов в растворах [6, 7], а также клатратных образований в водных смесях практически любых органических растворителей [6, 7].

Цель настоящей работы показать, что оптическая рефрактометрия, основанная на точном прецизионном измерении конкретных значений показателей преломления прозрачных растворов, наряду с диэлектрической проницаемостью [8], полным изотропным релеевским рассеянием когерентного света [9, 10], инфракрасной спектроскопией [11, 12], вязкостью [13], плотностью [13, 14] и избыточным мольным объемом смешивания [15], может быть также успешно использована в качестве надежного высокочувствительного инструмента для наблюдения за образованием гетеромолекулярных ассоциатов в сложных водно-органических растворах.

Кроме того, методом молекулярной динамики теоретически рассчитаны избыточные показатели преломления водных растворов тетрагидрофурана (ТГФ), N,N-диметилформамида (ДМФА) и этанола (ЭТ) в широком интервале концентраций компонентов. Экспериментально при комнатной температуре измерены точные значения показателей преломления указанных водных растворов ТГФ, ДМФА и ЭТ. Проведен сравнительный анализ особенностей поведения кривых избыточных диэлектрических проницаемостей перечисленных водных растворов с кривыми их избыточных показателей преломления при различных начальных концентрациях тетрагидрофурана, диметилформамида и этанола.

Отметим, что выбор в качестве объектов исследования именно двойных водно-органических смесей вода-ТГФ, вода-ДМФА и вода-ЭТ обусловлен их широким практическим использованием в химическом синтезе [16], в оптической спектроскопии [17], спектроскопии ЭПР [18] и в высокоэффективной препаративной и аналитической жидкостной хроматографии в качестве подвижных фаз [19, 20].

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕФРАКТИВНЫХ СВОЙСТВ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАН-ВОДА, ДИМЕТИЛФОРМАМИД-ВОДА И ЭТАНОЛ-ВОДА

II.1. Использованные материалы и методы

В экспериментах использовали тетрагидрофуран (C_4H_8O) марки стандарт (массовая доля основного вещества не менее 99.9 масс.%) и N,N-диметилформамид (C_3H_7NO) (чистота ~99.9 масс.%), полученные от «Reagent Plus», а также этанол (C_2H_6O) и дистиллированную воду с pH=7.02. Водные растворы ТГФ, ДМФА и ЭТ готовили гравиметрическим (т.е. весовым) методом, описанным в работе [21]. Для этого использовали высокоточные аналитические весы марки EP 214C (Ohaus Explorer Pro, Швейцария) с погрешностью ≤0.0002 г. Каждый водно-органический

раствор заданного состава готовился отдельно и не использовался при подготовке растворов с другой концентрацией составов.

Прецизионные измерения точных значений показателей преломления (n^E) ряда изученных нами чистых однокомпонентных жидкостей (вода, ТГФ, ДФМА и ЭТ), а также водных растворов ТГФ, ДФМА и ЭС в широком интервале концентраций компонентов проводили на длине волны D_2-линии атома натрия (λ=589 нм) при помощи высокочувствительного цифрового рефрактометра марки «RX-7000 alpha» с точностью ±0.0001 и функцией регистрации температуры (Atago, Япония), программно подключенной к персональному компьютеру. Во избежание возможного влияния даже незначительных колебаний температуры как на плотность воды, так и на плотность органического растворителя, следовательно, и на плотность исследованных нами водно-органических растворов, все приведенные ниже эксперименты проводили в закрытом термостатированном рабочем боксе при фиксированной температуре t=25±0.2°C и атмосферном давлении. Стабильность температуры в измерительном боксе контролировали при помощи встроенного термостата на элементе Пельтье. Длительность измерения показателя преломления каждого образца раствора составляла не более 5 сек.

II.2. Полученные экспериментальные результаты и их обсуждение

Измеренные в экспериментах точные значения показателей преломления ($n_{смесь}$) водно-органических растворов, соответствующие различным концентрациям ТГФ, ДМФА и ЭТ в воде на разных стадиях хранения растворов при комнатной температуре, представлены в табл. 1-3.

Таблица 1. Экспериментально измеренные значения показателей преломления ($n_{смесь}$) и избыточных показателей преломления (n^E) водных растворов ТГФ при различных фиксированных концентрациях органического растворителя. Температура раствора T≈25°C.

Мольная доля ТГФ	Свежеприготовленный раствор		После 3-х месяцев хранения раствора		После 6-ти месяцев хранения раствора	
	n	n^E	n	n^E	n	n^E
1.00000	1.4045	0.00000	1.4046	0.00000	1.4046	0.00000
0.80830	1.4014	0.01074	1.4034	0.01274	1.4025	0.01180
0.66641	1.3990	0.01859	1.4024	0.02195	1.4008	0.02032
0.47030	1.3933	0.02704	1.3959	0.02965	1.3961	0.02980
0.34120	1.3872	0.03027	1.3901	0.03320	1.3841	0.02713
0.24978	1.3854	0.03507	1.3886	0.03832	1.3909	0.04054
0.18164	1.3744	0.02899	1.3817	0.03635	1.3763	0.03087
0.12890	1.3673	0.02569	1.3748	0.03327	1.3676	0.02598
0.08686	1.3558	0.01723	1.3722	0.03371	1.3662	0.02762
0.05257	1.3506	0.01450	1.3548	0.01879	1.3451	0.00900
0.02407	1.3421	0.00806	1.3435	0.00956	1.3383	0.00426
0.00000	1.3323	0.00000	1.3322	0.00000	1.3323	0.00000

Далее из полученных табличных данных рассчитывали конкретные значения избыточных показателей преломления водно-органических растворов по формуле

$$n^E = n_{смесь} - (X_1 n_1 + X_2 n_2),$$

где X_1 и X_2 – мольные фракции (доли), n_1 и n_2 – показатели преломления соответственно чистой дистиллированной воды и чистого органического растворителя, $n_{смесь}$ – измеренные в экспериментах показатели преломления водно-органических смесей в широком интервале концентраций компонентов. Полученные нами конкретные значения избыточного параметра n^E для всех исследованных нами бинарных растворов ТГФ+вода, ДМФ+вода и ЭТ+вода в широком интервале концентраций компонентов также представлены в табл. 1–3.

Таблица 2. Экспериментально измеренные значения показателей преломления ($n_{смесь}$) и избыточных показателей преломления (n^E) водных растворов ДМФА при различных фиксированных концентрациях органического растворителя. Температура раствора T≈25°C.

Мольная доля ДМФА	Свежеприготовленный раствор		После 3-х месяцев хранения раствора		После 6-ти месяцев хранения раствора	
	n	n^E	n	n^E	n	n^E
1.00000	1.4279	0.00000	1.4273	0.00000	1.4276	0.00000
0.81548	1.4243	0.01402	1.4261	0.01633	1.4260	0.01602
0.67673	1.4218	0.02477	1.4243	0.02771	1.4251	0.02837
0.48198	1.4147	0.03627	1.4199	0.04181	1.4207	0.04257
0.35180	1.4093	0.04330	1.4157	0.04998	1.4185	0.05280
0.25866	1.3991	0.04200	1.4105	0.05363	1.4139	0.05710
0.18871	1.3895	0.03908	1.4012	0.05097	1.4101	0.05998
0.13425	1.3761	0.03088	1.3907	0.04565	1.4034	0.05848
0.09065	1.3642	0.02314	1.3740	0.03309	1.3817	0.04094
0.05496	1.3539	0.01625	1.3658	0.02828	1.3769	0.03955
0.02519	1.3448	0.00999	1.3509	0.01621	1.3571	0.02259
0.00000	1.3324	0.00000	1.3323	0.00000	1.3321	0.00000

Таблица 3. Экспериментально измеренные значения показателей преломления ($n_{смесь}$) и избыточных показателей преломления (n^E) водных растворов ЭТ при различных фиксированных концентрациях органического растворителя. Температура раствора T≈25°C.

Мольная доля ЭТ	Свежеприготовленный раствор		После 3-х месяцев хранения раствора		После 6-ти месяцев хранения раствора	
	n	n^E	n	n^E	n	n^E
1.000000	1.3610	0.00000	1.3610	0.00000	1.3611	0.00000
0.828460	1.3619	0.00581	1.3621	0.00600	1.3599	0.00374
0.735059	1.3618	0.00838	1.3624	0.00892	1.3597	0.00623
0.552188	1.3615	0.01331	1.3634	0.01512	1.3584	0.01020
0.418366	1.3607	0.01633	1.3607	0.01622	1.3556	0.01125
0.316194	1.3591	0.01766	1.3572	0.01562	1.3549	0.01349
0.235631	1.3566	0.01746	1.3536	0.01431	1.3511	0.01201
0.170477	1.3531	0.01582	1.3501	0.01236	1.3482	0.01099
0.116698	1.3479	0.01216	1.3415	0.00559	1.3429	0.00724
0.071553	1.3430	0.00855	1.3388	0.00417	1.3386	0.00424
0.033117	1.3378	0.00445	1.3352	0.00166	1.3358	0.00255
0.000000	1.3324	0.00000	1.3326	0.00000	1.3323	0.00000

Тетрагидрофуран легко образует сетку водородных связей с водой, и подобно диоксану смешивается с ней в любых объемных пропорциях (соотношениях).

Естественно, что в системах ТГФ-вода, ДМФА-вода и ЭТ-вода между компонентами возникают взаимодействия различной силы, что непременно будет отражаться на их физико-химических свойствах. На рисунке показаны изотермы концентрационных зависимостей избыточных показателей преломления n^E свежеприготовленных водных растворов ТГФ, ДМФА и ЭТ, а также эволюция их изменения после 3-х и 6-ти месячного хранения растворов при комнатной температуре.

Нетрудно заметить, что экстремальное значение (максимум) избыточного параметра n^E в свежеприготовленной смеси ТГФ+вода возникает при концентрации тетрагидрофурана, равной ~0.25 м.д., что указывает на преимущественное образование в растворе гетеромолекулярных ассоциатов состава ТГФ+3H_2O. Эти надмолекулярные гетерообразования в растворе синтезируются со скоростью смешивания реагентов, и, в целом, сохраняют свою структурную стабильность даже по истечении 3-х и 6-ти месяцев хранения растворов при комнатной температуре (см. рисунок).

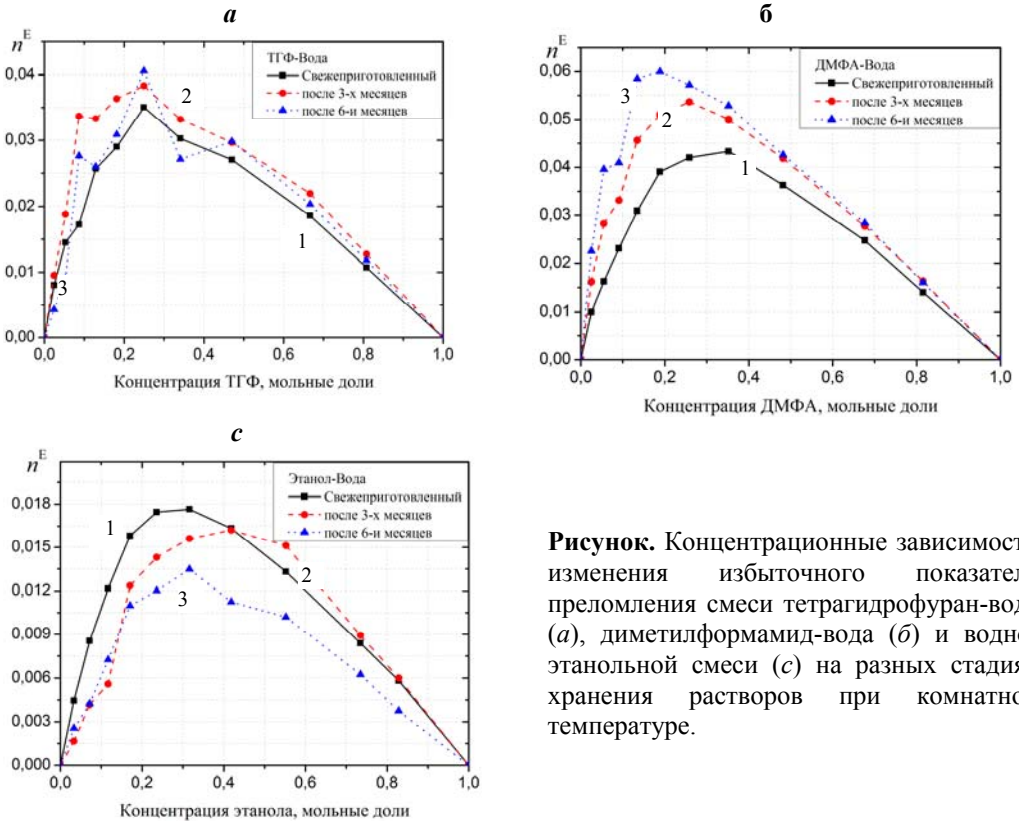


Рисунок. Концентрационные зависимости изменения избыточного показателя преломления смеси тетрагидрофуран-вода (*а*), диметилформамид-вода (*б*) и водно-этанольной смеси (*с*) на разных стадиях хранения растворов при комнатной температуре.

Следует также особо отметить возникновение второго дополнительного максимума в изотерме избыточного показателя преломления n^E раствора после его 6-месячного хранения при концентрации ТГФ ~0.48 м.д. в водно-тетрагидрофурановой смеси (рис. *а*). Последнее указывает на образование в растворе довольно прочной водородной связи между молекулами воды и тетрагидрофурана в пропорции ~1:1.

При дальнейшем увеличении концентрации тетрагидрофурана в растворе (область X=0.5–1 м.д.) значение избыточного параметра n^E плавно (почти линейно) уменьшается и обнуляется в чистом тетрагидрофуране.

В случае смеси растворителей ДМФА-вода (рис. *б*) экстремально большие значения избыточного показателя преломления раствора n^E = 0.043, n^E = 0.053 и n^E = 0.06 наблюдались при концентрациях ДМФ, равных $X \approx 0.33$, $X \approx 0.25$ и $X \approx 0.20$ мольных долей соответственно, что подтверждает образование в растворе стабильных гетеромолекулярных ассоциатов следующих составов: ДМФА+2H_2O (сразу же после приготовления раствора), ДМФА+3H_2O (после 3-х месячного хранения раствора при комнатной температуре), а также ДМФА+4H_2O (после 6-ти месячного хранения раствора при комнатной температуре).

Тот факт, что изотерма концентрационной зависимости экспериментально измеренного избыточного показателя преломления свежеприготовленных смесей этанол+вода проявляет максимум в области составов $X \approx 0.32–0.33$ м.д. этанола (рис. *с*) указывает на образование в растворе стабильных гетеромолекулярных ассоциатов состава ЭТ+2H_2O.

В отличие от раствора ДМФ-вода, где величина избыточного показателя преломления (ПП) раствора (n^E) (следовательно, и плотность гетеромолекулярных ассоциатов ДМФА+2H_2O, ДМФА+3H_2O и ДМФА+4H_2O в растворе) продолжала медленно расти со временем хранения рабочих растворов вплоть до 6 месяцев, в растворах ЭТ+вода наблюдалась обратная картина, а именно, резкое (до ~25%) падение величины избыточного ПП раствора, сопровождаемое аутентичным понижением концентрации гетероассоциатов ЭТ+2H_2O (см. рис. *с*).

Ещё одной удивительной индивидуальной особенностью водно-этанольных смесей в широком интервале концентраций компонентов является смещение положения максимума избыточного ПП раствора (n^E) в область более высоких концентраций этанола (~0.41 м.д.) в первые 3-месяца хранения раствора и последующее его восстановление в области концентраций $X \approx 0.31–0.32$ м.д. этанола при 6 месячном хранении раствора.

Теперь остановимся на особенностях образования гетеромолекулярных ассоциатов в равновесных растворах органический растворитель+вода. Тот экспериментальный факт, что максимумы концентрационных зависимостей избыточных показателей преломления растворов ТГФ+2H_2O, ДМФ+2H_2O и ЭТ+2H_2O сильно смещены в область больших концентраций воды и растут на переднем фронте быстрее, чем на заднем, свидетельствует о клатрат-гидратной природе образования наблюдавшихся нами гетероассоциатов.

Клатратные гидраты, как известно [см., н-р, 22-23], представляют собой особую группу надмолекулярных соединений включения, в которых молекулы гостя (н-р, в нашем случае тетрагидрофурана, диметилформамида или этанола), несмотря на свои довольно значительные геометрические размеры, легко встраиваются в полиэдрические (в основном в тетра- и октаэдрические) пустоты каркаса хозяина, образуемого молекулами воды. Причем гостевые молекулы не образуют с каркасом хозяина (воды) никаких специфических химических или Н-связей, а всего лишь удерживаются относительно слабыми (0.4–4 кДж.моль) межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами притяжения, что позволяет им довольно легко оторваться и вновь закрепиться в пустотах каркаса сетки водородных связей воды в другом месте. Следовательно, подобные жидкие

системы фактически находятся на грани стабильных и нестабильных структурных образований.

Особо отметим, что в водных растворах тетрагидрофурана, приготовленных неравновесным способом, н-р под действием т.н. дихотомических марковских шумов [см., н-р, 24], возможно даже формирование стабильной нанокапельной фазы чистого тетрагидрофурана со средними размерами капли в диаметре вплоть до ~300 нм. Это подтверждает высокую чувствительность формирования гетеромолекулярных ассоциатов к особенностям приготовления водно-органических растворов и мобильность «пустот» каркаса воды.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные двухкомпонентные смеси тетрагидрофуран+вода, диметилформамид+вода и этанол+вода принадлежат к категории растворов, в которых реализуются не только внутрикомпонентные, но и также межкомпонентные комплексы с Н-связью, приводящие к уплотнению растворов. Последнее подтверждается положительными значениями избыточных показателей преломления всех трёх бинарных смесей во всем интервале изменения концентраций компонентов ($0<X<1$).

Методом оптической рефрактометрии высокого разрешения впервые экспериментально установлено, что стабильные гетеромолекулярные комплексы в водных растворах тетрагидрофурана (ТГФ+$3H_2O$), диметилформамида (ДМФА+$2H_2O$, ДМФА+$3H_2O$, ДМФА+$4H_2O$) и этанола (ЭТ+$2H_2O$) образуются в интервале концентраций органических компонентов 0.2–0.4 м.д., что подтверждается экстремально высокими значениями их избыточных показателей преломления.

Установленные закономерности структурной самоорганизации бинарных растворов могут быть полезными как при планировании хроматографических экспериментов с использованием двухкомпонентных водно-органических растворителей в качестве подвижной фазы, так и при проведении анализа полученных при этом результатов.

Оптическая рефрактометрия, также как и диэлектрическая спектроскопия, может быть успешно использована в качестве надёжного высокочувствительного инструмента для изучения различных структурных и релаксационных изменений в одно- и многокомпонентных прозрачных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержки грантов № ВА-ФА-Ф6-010 и № ОТ-Ф2-51 фундаментальных исследований Республики Узбекистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.J. Suresh and V.M. Naik, Journal of Chemical Physics **116**, 4212 (2002).
2. J. Max, C. Chapados, J. Phys. Chem. A **108**, № 16, 3324 (2004).
3. H. Mansur, R. Oréfice, A. Mansur, Polymer **45**, № 21, 7193 (2004).
4. G.W. Neilson, J.E. Enderby, J. Phys. Chem. **100**, № 4, 1317 (1996).
5. M. Kainosho, Y. Kyogoku, Biochemistry **11**, № 5, 741 (1972).
6. Л.П. Сафонова, А.А. Пряхин, Н.Г. Манин, Журнал физической химии **85**, № 4, 680 (2011).
7. Л.П. Сафонова, Ю.А. Фадеева, А.А. Пряхин, Журнал физической химии **83**, № 10, 1932 (2009).
8. T. Moriyoshi, T. Ishii, Y. Tamai, M. Tado, J. Chem. Eng. Data **35**, № 1, 17 (1990).

9. Y.G. Wu, T. Masaaki, T. Toshiyuki, Journal of Molecular. Liquids **94**, № 3, 273 (2001).
10. A. Wulf, R. Ludwig, Journal Chemical Physics and Physical Chemistry **7**, 266 (2006).
11. N. Biliskov, G. Baranovic, Journal of Molecular. Liquids **144**, 155 (2009).
12. S. Burikov, T. Dolenko, S. Patsaeva, Y. Starokurov, V. Yuzhakov, Journal of Molecular Physics **108**, № 18, 2427 (2010).
13. I.S. Khattab, F. Bandarkar, M.A.A. Fakhree, A. Jouyban, Korean Journal of Chemical Engineering **29**, № 6, 812 (2012).
14. А.Л. Зайцев, Е.А. Ноговицын, А.М. Зайчиков, Н.И. Железняк, Г.А. Крестов, Журнал физической химия **6**, № 4, 906 (1991).
15. O. Adam, A. Awwad, International Journal of Industrial Chemistry **7**, № 4, 391 (2016).
16. Klaus Hofmann, Anna Bridgwater, J. Am. Chem. Soc. **67**, № 5, 738 (1945).
17. P.B. Khoza, M.J. Moloto, L.M. Sikhwivhilu, Journal of Nanotechnology, Article ID **195106**, (2012).
18. М.А. Преображенский, О.Б. Рудаков, Г.Г. Кривнева, Л.Г. Барсукова, Е.А. Хорохордина, Л.В. Рудакова, Сорбционные и хроматографические процессы **13**. № 3, 298 (2013).
19. С.Н. Сычев, В.А. Гаврилина. Высокоэффективная жидкостная хроматография: аналитика, физическая химия, распознавание многокомпонентных систем. Учебное пособие (СПб., Лань, 2013).
20. H.C. Ku, C.C. Wang, C.H.J. Tu, Chem. Eng. Data. **53**, № 2, 566 (2008).
21. Э.Г. Ларионов, Ф.В. Журко, Ю.А. Дядин, Журн. структ. химии **43**, № 6, 1063 (2002).
22. T.N. Choi, K.D. Jordan, J. Phys. Chem. B **114**, 6932 (2010).
23. А.Е. Шубников. Метрологическая характеризация метода термовольюметрии. (Издательство LAP Lambert Academic Publishing 68, 2014).
24. N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, G.A. Lyakhov, A.V. Kobelev, N.V. Penkov, S.V. Ugraitskay, E.E. Fesenko, J. Chem. Phys. **145**, № 18, 184501 (2016).