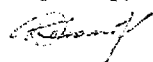


На правах рукописи



Каюмова Дина Борисовна

**РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ
МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ**

02.00.04 - Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2006

**Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук**

Научный руководитель: доктор химических наук
Родникова Маргарита Николаевна

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН
доктор химических наук, профессор
Ярославцев Андрей Борисович

доктор химических наук, профессор
Наберухин Юрий Исаевич

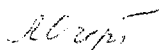
Ведущая организация: Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии Наук

**Защита состоится 19 декабря 2006 года в 11.00 на заседании
Диссертационного совета К 002.021.01 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1,
г. Москва, Ленинский проспект, 31.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:
Москва, Ленинский проспект, 31.**

Автореферат разослан 17 ноября 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

 Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Водные растворы неэлектролитов, молекулы которых содержат неполярные группы, обладают рядом особенностей в области достаточно малых концентраций – до 7-10 моль% неэлектролита. Основные особенности, рассматриваемые в данной работе, – возрастание теплоемкости растворителя при растворении неэлектролита, минимум избыточного молярно-парциального объема неэлектролита, аномальный малоконцентрационный максимум рассеяния света. Особое поведение водных растворов неполярных веществ достаточно малых концентраций объясняется гидрофобными эффектами, в основе которых лежит реорганизация структуры растворителя при гидратации неполярных частиц. Гидрофобные эффекты играют огромную роль в жизненно важных процессах, объясняя устойчивость различных биологических структур – глобулярных белков, нуклеиновых кислот, клеточных мембран и др., они важны в процессах мицеллообразования и в экстракционных процессах с применением ПАВ. Для понимания механизмов указанных эффектов необходимо было проследить их в других растворителях, обладающих, как и вода, пространственной сеткой водородных связей, т.к. в литературе имеются разрозненные указания, что подобные эффекты были обнаружены только в растворителях, обладающих объемной сеткой Н-связей. Для исследования нами был выбран в качестве растворителя этиленгликоль (ЭГ), строение молекулы которого позволяет предполагать в нем трехмерную сетку Н-связей. Это было показано методами рентгенографии и молекулярной динамики (литературные данные). В качестве растворимых неэлектролитов были выбраны трет-бутанол и тетраметилмочевина (ТММ), молекулы которых имеют в своем составе большие сольвофобные части, но значительно отличаются полярностью. Водные растворы этих веществ хорошо изучены и показано наличие в них сольвофобных эффектов.

Цель и задачи работы. Целью работы являлось исследование сольвофобных эффектов в этиленгликоле, сравнение полученных результатов с данными аналогичных водных систем, выявление общих черт и отличий сольвофобных эффектов в этих растворителях. Задача работы заключалась в исследовании этиленгликолевых растворов трет-бутанола и ТММ в области достаточно малых концентраций (до 10 моль%) методами денсиметрии с расчетом молярно- парциальных объемов растворенных веществ, термодинамики смешения, определением теплоемкости, рассеянием света и малоугловым рассеянием рентгеновских лучей и нейтронов (по одному образцу, отвечающему концентрации аномального максимума рассеяния света), построением фазовых диаграмм из данных сканирующей калориметрии, методом спин-эхо и вискозиметрии. Кроме того, этиленгликоль исследовался методами Раман- и ИК-спектроскопии в широком интервале температур для выяснения лабильности пространственной сетки Н-связей в этом растворителе.

Научная новизна. Вся совокупность полученных экспериментальных данных показывает наличие сольвофобных эффектов в этиленгликолевых растворах трет-бутанола и ТММ, менее выраженных, чем в водных растворах этих веществ. Пространственная сетка Н-связей в этиленгликоле менее подвижна, более однородна, а следовательно и менее лабильна, чем в воде, что сказывается на физико-химических свойствах этого растворителя — большой вязкости, малом коэффициенте самодиффузии, большом времени структурной релаксации. Это сказывается на первом этапе сольвофобных эффектов — на сольвофобной сольватации. Сольвофобная сольватация лучше выражена в этиленгликолевых растворах ТММ, благодаря большей полярности ее молекулы и вероятности образования Н-связи с растворителем.

Второй этап — сольвофобные взаимодействия, связан с упругостью пространственной сетки Н-связей. Оценка этой величины показала, что

упругость трехмерной сетки Н-связей в этиленгликоле почти такая же, как в воде при медленном воздействии внешних сил, т.е. при изотермическом процессе, и почти в два раза меньше при бесконечно быстром воздействии, при адиабатическом процессе. Обе оценки показывают весьма большую величину упругости пространственной сетки Н-связей 10^9 Па, т.е. десятки тысяч атмосфер, что позволяет нам рассматривать упругость объемной сетки как движущую силу сольвофобных взаимодействий.

Были рассчитаны времена структурной релаксации ряда алканов, алифатических спиртов и диолов. Показано, что структурная релаксация в ЭГ, как и в других диолах, происходит \sim в 10-13 раз медленнее, чем в алканах, и в \sim 5 раз медленнее, чем в алифатических спиртах, что связано с наличием трехмерной сетки Н-связей в ЭГ.

Полученные в эксперименте малоконцентрационные аномальные максимумы интенсивности рассеянного света в этиленгликолевых растворах трет-бутанола и ТММ сравнены с водными системами этих неэлектролитов. Они объяснены сольвофобными эффектами и микрорасслаиванием на пространственной сетке Н-связей, переходящим в макрорасслаивание при понижении температуры и при концентрациях несколько больших, чем аномальный максимум рассеяния света. Это было показано нами на фазовых диаграммах этиленгликолевых систем и подтверждено визуально.

Научная и практическая значимость. Данная работа позволяет прояснить механизмы сольвофобных эффектов, природу и особенности пространственной сетки водородных связей в жидкостях и растворах. Это дает возможность целенаправленного изменения свойств растворов ПАВ, полимеров и биологических структур путем введения в молекулу сольвофобных групп. Результаты данной работы весьма важны для аналитической химии при изучении экстракционных процессов и объяснения явлений, протекающих при модификации органических

реагентов мицеллами ПАВ, а особенно для понимания влияния малых добавок к биологическим системам. Работа показывает общность и различие сольвофобных эффектов в водных и неводных растворах малых концентраций в растворителях с пространственной сеткой водородных связей.

На защиту выносятся следующие положения:

1. пространственная сетка водородных связей ЭГ более однородна, менее подвижна и обладает меньшей лабильностью, чем трехмерная сетка Н-связей воды;
2. упругость пространственной сетки ЭГ близка к упругости объемной сетки воды при изотермическом процессе и в 2 раза меньше - при адиабатическом;
3. сольвофобные эффекты в этиленгликолевых растворах трет-бутанола и ТММ менее выражены, чем в водных растворах этих неэлектролитов и регистрируются при больших концентрациях;
4. малоконцентрационный аномальный максимум рассеяния света в этиленгликолевых растворах объясняется сольвофобными эффектами, приводящими к микрорасслаиванию на пространственной сетке этого растворителя, переходящим в макрорасслаивание при понижении температуры и концентрациях несколько больших, чем концентрация аномального максимума. Это показано нами на фазовых диаграммах и подтверждено визуально.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Международной конференции "Физико-химический анализ жидкофазных систем" (Саратов, 2003); 28-ой Международной конференции по химии растворов (Дебрецен, Венгрия, 2003г.); юбилейной научной конференции "Герасимовские чтения" (Москва, 2003); Международном семинаре по динамике вязких жидкостей (Мюнхен, Германия, 2004); IX Международной конференции "Проблемы сольватации и

комплексобразования в растворах" (г.Плес, 2004); Всероссийском научном симпозиуме по термодинамике и калориметрии (Нижегород, 2004); XV Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2005); XIII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Санкт-Петербург, 2006г.); III и IV Международных конгрессах "Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине" (Санкт-Петербург, 2003г., 2006г.); на XVI Международной школе-семинаре "Спектроскопия молекул и кристаллов". (Севастополь, Украина, 2003г.).

Публикации. По материалам работы опубликовано 12 статей и 15 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, включающей в себя обсуждение результатов, выводов и списка цитируемой литературы - 196 наименований. Работа изложена на 133 страницах, содержит 53 рисунка и 31 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы.

Литературный обзор содержит шесть глав. В первой главе приводятся имеющиеся в литературе сведения по водородной связи, ее особенностях, природе, времени жизни; указаны критерии ее существования и методы исследования. Во второй главе описана пространственная сетка водородных связей в жидкостях и растворах, условия ее образования, основные особенности как самой сетки, так и физико-химических свойств растворителей, обладающих пространственной сеткой Н-связей. Третья глава посвящена особенностям физики жидкого состояния, теплового движения частиц и упругих свойств жидкости. В четвертой главе описаны выбранные нами растворители с

пространственной сеткой водородных связей – вода и ЭГ. Рассмотрено строение их молекул и кристаллов, даны основные физико-химические свойства этих растворителей. В пятой главе рассмотрены сольвофобные эффекты: сольвофобная сольватация, определяемая лабильностью пространственной сетки водородных связей, и сольвофобные взаимодействия, определяемые упругостью пространственной сетки [1]. В шестой главе описаны неэлектролиты, растворы которых были исследованы: трет-бутанол и ТММ. Приведено строение их молекул и кристаллов и даны основные физико-химические свойства этих веществ.

Экспериментальная часть (глава 7) состоит из двух разделов. В первом описаны методы исследования и полученные результаты, во втором проведено сравнение и обсуждение результатов исследования растворов неэлектролитов малых концентраций в воде и этиленгликоле, указаны особенности, связанные с сольвофобными эффектами.

В разделе 7.1 описаны методы исследования:

- колебательная спектроскопия. Исследование проводилось в лаборатории спектральных исследований и анализа проф., д.х.н. Н.А. Чумаевского. Раман-спектры снимались на лазерном спектрометре ДФС-24 (ЛОМО) с двойным монохроматором. В качестве возбуждающей линии использовалась зеленая линия аргонового лазера ЛА-120 ("Carl Zeiss") с длиной волны 514.5 нм. ИК-спектры снимались на двухлучевом спектрофотометре UR-20 ("Carl Zeiss");
- расчет времени структурной релаксации;
- денсиметрия. Плотности растворов измерялись на прецизионном цифровом денсиметре вибрационного типа Anton Paar Model DMA 60/602 в случае этиленгликолевых растворов ТММ и на АД-1 СКБ биологического приборостроения АН СССР в случае системы ЭГ –

трет-бутанол с погрешностью не более 7×10^{-6} г/см³ и 5×10^{-4} г/см³, соответственно. Температура в камере осциллятора поддерживалась с точностью 0,001К;

- термохимия смешения. Исследование проводилось в Нижегородском университете на модифицированном адиабатическом калориметре Скуратова под руководством В.Г.Цветкова;
- определение теплоемкости. Теплоемкость была измерена в Центре точных калориметрических исследований в области химической термодинамики при НИИХ Нижегородского университета на теплофизической автоматизированной установке БКТ-3,07. Два образца были изучены в лаборатории К.С.Гавричева (ИОНХ РАН);
- молекулярное рассеяние света. Эксперимент проводился в лаборатории И.Л. Фабелинского (ФИАН) под руководством Л.Л. Чайкова на установке, подробно описанной в [2];
- дифференциальная сканирующая калориметрия. Исследование проводилось в лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН А.В. Хорошиловым (система ЭГ-трет-бутанол) и в лаборатории магнитных материалов ИОНХ РАН Ж.В. Доброхотовой (система ЭГ-ТММ) на установке Mettler DSC30 в сканирующем режиме со скоростью 3°С/мин в интервале температур от 173 до 303К в среде аргона высокой чистоты;
- малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов. Измерения малоугольного рентгеновского рассеяния были проведены на установке АМУР-К производства СКБ Института кристаллографии РАН под руководством В.В. Волкова. Опыт по рассеянию нейтронов только для одного образца сделан в Гренобле В.В. Волковым;

- вискозиметрия. Вязкости были измерены на прецизионном вискозиметре, сконструированном в Казанском государственном технологическом университете с точностью 0,5% под руководством Ф.М.Самигуллина;
- метод спин-эхо на протонах. Исследование проводилось в Казанском государственном технологическом университете под руководством Ф.М. Самигуллина и З.Ш. Идиятуллинина на установке, подробно описанной в [3].

Прежде всего, был исследован выбранный нами растворитель – ЭГ. Были определены вязкости, коэффициенты самодиффузии, изотермическая сжимаемость и рассчитано время структурной релаксации. Сравнение пространственных сеток Н-связей в воде и ЭГ было проведено нами методом Раман-спектроскопии на частотах валентных О-Н колебаний, напрямую связанных с колебаниями водородной связи. Наши результаты по Раман- спектрам ЭГ представлены на рисунке 1 вместе с литературными данными по чистой воде [4]. В [4] был исследован механизм подвижности молекул воды на сетке Н-связей, показан дискретный набор Н-связей в жидкой воде, определены энергии водородных связей и времена их жизни.

Наши данные по колебательной спектроскопии ЭГ показали большую однородность и меньшую подвижность Н-связей в этом растворителе, а следовательно, и меньшую лабильность трехмерной сетки Н-связей в ЭГ по сравнению с водой. Мы объяснили это строением молекулы ЭГ - наличием углеводородного мостика $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и внутримолекулярной Н-связи. Меньшей лабильностью объемной сетки объясняется ряд физико-химических свойств этого растворителя - большая

вязкость, малый коэффициент самодиффузии, большое время структурной релаксации.

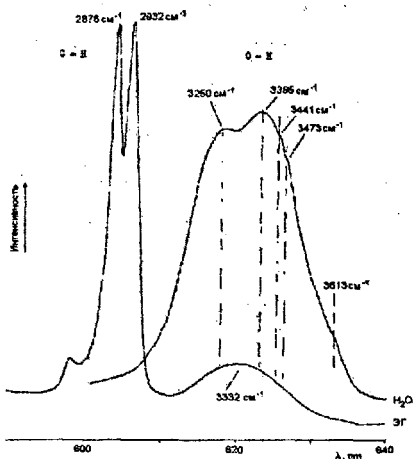


Рисунок 1. Раман-спектры жидкого ЭГ и воды [4] при 296К. Область валентных О-Н колебаний в воде и ЭГ и область колебаний С-Н в ЭГ.

Времена структурной релаксации были рассчитаны нами для ряда алканов, алифатических спиртов и диолов из данных по вязкости и теплоте испарения на единицу объема (таблица 1).

Таблица 1. Времена структурной релаксации некоторых жидкостей при 298К.

| Вещество | $\tau_q \cdot 10^{12}$, с |
|----------------|-------------------------------|
| вода | 0,37 |
| этанол | 1,50 |
| н-пропанол | 3,06 |
| 1-бутанол | 4,58 |
| гексан | 1,22 |
| гептан | 1,58 |
| октан | 2,10 |
| Этиленгликоль | 16,25 |
| 1,2-пропандиол | 47,85 |
| 1,2-бутандиол | 70,72 |

Из таблицы видно, что в этиленгликоле, как и в других диолах, структурная релаксация происходит в ~ 13 раз медленнее, чем в алканах и \sim в 5 раз медленнее, чем в алифатических спиртах, что объясняется наличием пространственной сетки водородных связей в диолах. Столь малое время структурной релаксации воды связано с большой подвижностью пространственной сетки Н-связей в этом растворителе.

Исследование растворов трет-бутанола и ТММ в ЭГ было начато с изучения объемных свойств этих систем во всей области концентраций неэлектролита в интервале температур 288-318К для ТММ и при 299К для трет-бутанола. Концентрационные зависимости плотности этиленгликолевых растворов трет-бутанола имеют плавный ход от плотности чистого ЭГ до плотности чистого трет-бутанола. Концентрационные зависимости плотности этиленгликолевых растворов ТММ также имеют плавный ход от плотности чистого ЭГ до плотности чистой ТММ, но с изменением наклона прямой для всех исследованных температур при соотношении компонентов 1:1.

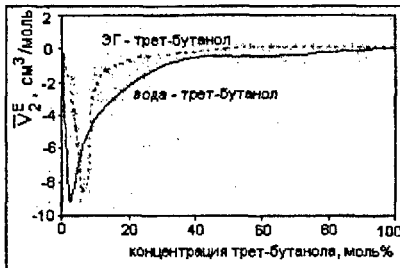


Рисунок 2. Концентрационная зависимость избыточного молярного парциального объема трет-бутанола в водных и этиленгликолевых растворах при 299К.

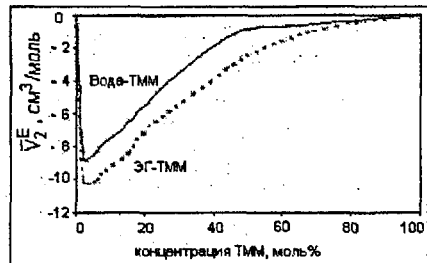


Рисунок 3. Концентрационная зависимость избыточного молярного парциального объема ТММ в водных и этиленгликолевых растворах при 298К.

В области малых концентраций в случае обеих систем не отмечено никаких особенностей.

Из полученных нами данных по плотности этиленгликолевых растворов мы рассчитали избыточные молярно-парциальные объемы неэлектролита. Концентрационные зависимости избыточных молярно-парциальных объемов трет-бутанола и ТММ в исследованных растворах проходят через минимум при $\sim 6,5$ моль% для трет-бутанола (рисунок 2), при ~ 3 моль% для ТММ (рисунок 3). На этих же рисунках представлены концентрационные зависимости избыточных молярно-парциальных объемов водных растворов этих веществ [5, 6].

Наличие минимумов на концентрационной зависимости избыточных молярно-парциальных объемов растворенных веществ указывает на сольвофобные (гидрофобные) эффекты в исследуемых системах.

Для рассмотрения энергетических характеристик систем были исследованы теплоты смешения ЭГ с трет-бутанолом и ТММ во всей области концентраций при 300К для трет-бутанола и при 298К для ТММ.

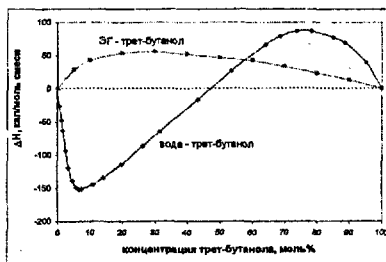


Рисунок 4. Энтальпии смешения трет-бутанола с водой и ЭГ

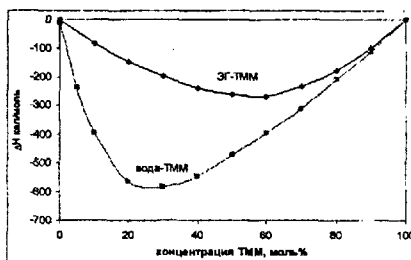


Рисунок 5. Энтальпии смешения ТММ с водой и ЭГ

Результаты представлены на рис.4, 5 вместе с литературными данными по теплотам смешения изучаемых неэлектролитов с водой. Подчеркнем, что эксперимент по теплотам смешения ЭГ с трет-бутанолом проводился вблизи точки плавления трет-бутанола.

5. С. De Visser, G. Perron, J.E. Desnoyers // Can.J.Chem. 1977. V.55. P.856

6. K.R. Lindfors, S.H. Opperman, M.E. Glover, J.D. Seese // J.Phys.Chem. 1971. V.75. №21. P.3313-3316

Сравнение теплот смешения трет-бутанола с водой и с ЭГ (рис.4) показывает не только меньшее взаимодействие в системе ЭГ–трет-бутанол, но и одинаковый характер взаимодействия компонентов в разбавленных и концентрированных этиленгликолевых растворах.

Энтальпии смешения ТММ как с водой, так и с ЭГ, во всем концентрационном интервале являются экзотермичными. Минимум на концентрационной зависимости $\Delta H_{см}$ в случае ЭГ смещен в сторону больших концентраций. Взаимодействие ТММ с этиленгликолем меньше, чем с водой.

Одним из основных признаков сольвофобных эффектов является возрастание теплоемкости растворителя в процессе сольватации. При растворении сольвофильных частиц теплоемкость растворителя уменьшается, при растворении сольвофобных – увеличивается. Полученные нами данные по теплоемкостям чистого ЭГ хорошо совпадают с литературными, острый высокий пик при 260К соответствует плавлению ЭГ, величина теплоемкости после плавления возрастает в 1,5 раза (для воды в 2 раза). Полученные в данной работе теплоемкости этиленгликолевых растворов трет-бутанола, помимо пика при ~250-260К, соответствующего плавлению, имеют дополнительные пики при 218К и 240К. Можно предположить, что при этих температурах происходят некоторые перестройки структуры.

Основной интерес представляла теплоемкость жидкой фазы, подробно представленная на рисунке 6. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации теплоемкость растет, а значит, изменение теплоемкости становится все более положительным. Таким образом, с ростом концентрации трет-бутанола до 10 моль% наблюдаются сольвофобные эффекты.

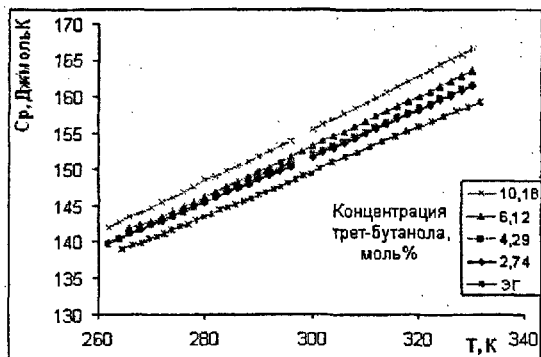


Рисунок 6. Теплоемкости в системе ЭГ-трет-бутанол в области существования жидкой фазы.

Основным методом исследования наших этиленгликолевых систем в области малых концентраций неэлектролитов был метод молекулярного рассеяния света. Молекулярное рассеяние света в растворах происходит на флуктуациях трех величин: плотности (энтропии и давления), анизотропии и концентрации, причём основной вклад в интенсивность рассеянного света вносят флуктуации концентрации. Максимум концентрационной зависимости интенсивности наблюдается обычно при средних концентрациях, т.к. именно эта область соответствует максимуму флуктуаций концентрации. Интенсивность рассеяния в этой области концентраций естественно повышается с увеличением температуры. Исследование водных растворов трет-бутанола и ТММ, а также системы ЭГ-ТММ методом молекулярного рассеяния света показало наличие малоконцентрационных аномальных максимумов в области 2-6 моль% [7, 8, 9].

7. М.Ф. Вукс Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л. 1977. 320С.
 8. И.А. Чабан, М.Н. Родникова, В.В. Жакова // Биофизика 1996. Т.41. №2. С.293-298
 9. И.А. Чабан, М.Н. Родникова, Л.Л. Чайков, С.В. Кривохижа, В.В. Жакова // Журн.физической химии 1997. Т.71. №12. С.2183-2187

Нами была исследована система ЭГ- трет-бутанол при двух температурах: 298К и 323К. Наши данные вместе с литературными данными по водным системам трет-бутанола и ТММ, а также системы ЭГ-ТММ приведены на следующих рисунках.

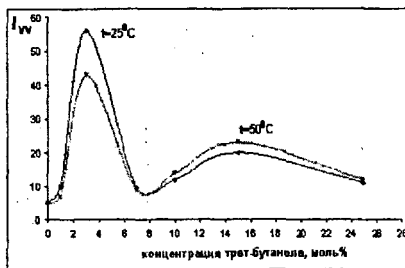


Рисунок 7. Концентрационная зависимость интенсивности рассеянного света в системе вода – трет-бутанол [7].

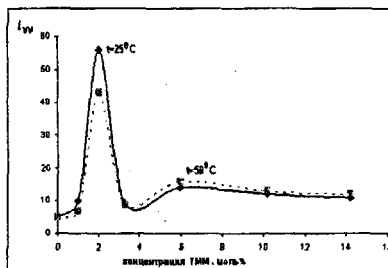


Рисунок 8. Концентрационная зависимость интенсивности рассеянного света в системе вода – ТММ [8].

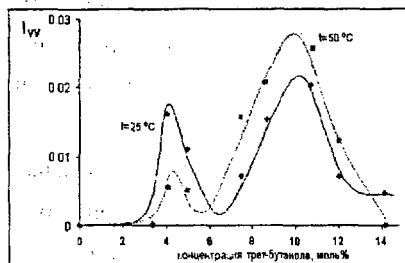


Рисунок 9. Концентрационная зависимость приведенной относительной интенсивности рассеянного света в системе ЭГ – трет-бутанол.

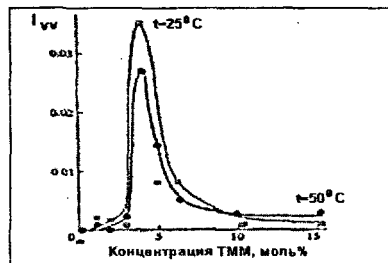


Рисунок 10. Концентрационная зависимость приведенной относительной интенсивности рассеянного света в системе ЭГ – ТММ [9].

Существует несколько разных объяснений аномальных максимумов в литературе. Мы придерживаемся объяснения, предложенного в работе [10] И.А. Чабан о существовании предкритического состояния разбавленных

растворов, связанного с сольвофобными эффектами, имеющими место на фоне тетраэдрической сетки Н-связей. В цитируемой работе вводится понятие о недостижимой критической точке расслаивания в растворах при исследуемых нами температурах и гипотеза о микрораслаивании в области концентраций аномального максимума рассеяния света.

Для построения фазовых диаграмм этиленгликолевых растворов трет-бутанола и ТММ был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Фазовые диаграммы, подробно исследованные в области малых концентраций неэлектролитов, приведены на рисунках 11, 12. По виду фазовых диаграмм можно предположить, что в области 10-30моль% ТММ существует область жидкофазного расслаивания. В случае с трет-бутанолом существует аналогичная картина при ~15-40моль% трет-бутанола.

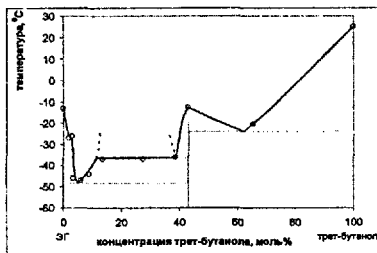


Рисунок 11. Фазовая диаграмма системы ЭГ-трет-бутанол.

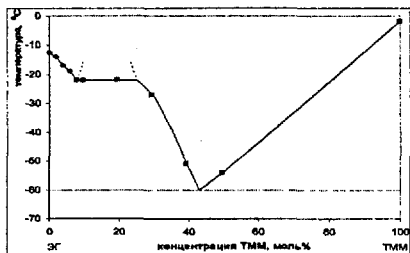


Рисунок 12. Фазовая диаграмма системы ЭГ-ТММ.

Для проверки гипотезы о жидкофазном расслаивании мы охладили этиленгликолевые растворы ТММ и трет-бутанола нескольких концентраций до 243К, и визуально наблюдали расслаивание при 14,00 и 24,4 моль% ТММ и 10,83 моль% трет-бутанола. При охлаждении этиленгликолевых растворов ТММ концентрации 46,1моль% и 3,98 моль% и этиленгликолевого раствора трет-бутанола концентрации 2,0 моль% расслаивания не получили. Для водных систем визуального

расслаивания получено не было. Анализ литературных данных по фазовым системам вода – трет-бутанол и вода – ТММ не показывает расслаивания в этих системах.

Для того чтобы исключить образование в растворах больших кластеров, способных рассеивать свет, было проведено малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние. Исследовались образцы, соответствующие концентрациям аномальных максимумов рассеяния света. Полученные интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния водных и этиленгликолевых растворов ТММ не показали ассоциатов с диаметром большим 18 \AA . Аналогичное исследование малоуглового рассеяния нейтронов для раствора трет-бутанола в этиленгликоле концентрации 3,7 моль% не указало на наличие ассоциатов с диаметром большим 5 \AA .

Для исследования кинетических коэффициентов были измерены вязкости растворов ТММ в ЭГ при всех концентрациях в интервале температур 288-318К. Концентрационные зависимости вязкостей во всем исследованном интервале концентраций имеют плавный ход, с небольшим перегибом в области 13 моль% ТММ при 298К.

Трансляционная подвижность молекул в системе вода – ТММ и ЭГ-ТММ была исследована методом спин-эхо на протонах. Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии в водных растворах ТММ имела минимум при ~ 20 моль% ТММ, что соответствует соединению в твердой фазе. В области малых концентраций особенностей замечено не было. Полученные коэффициенты самодиффузии ЭГ и ТММ в этиленгликолевых растворах ТММ во всей области концентраций неэлектролита при температурах 303-318К имеют плавный ход с небольшим перегибом в области ~ 40 -50 моль%. В области малых концентраций особенностей замечено не было.

В разделе 7.2 проводится сравнение полученных экспериментальных данных по системам ЭГ - трет-бутанол и ЭГ – ТММ как между собой, так и с литературными данными по водным системам выбранных неэлектролитов.

Аномальный максимум рассеяния света обнаружен в обеих этиленгликолевых системах при близких концентрациях неэлектролита (~4 моль%). По сравнению с водными системами аномальный максимум рассеяния света смещен в область больших концентраций и имеет меньшую интенсивность. Исходя из этого, можно предположить, что пространственная сетка Н-связей в ЭГ более устойчива и менее лабильна. Это подтверждается, как нашими данными по Раман- спектроскопии, так и расчетом времени структурной релаксации ЭГ.

Аномальные малоконцентрационные максимумы рассеяния света, как в водных, так и в этиленгликолевых растворах, объяснены сольвофобными эффектами, приводящими к микрорасслаиванию на сетке водородных связей растворителя, что в случае этиленгликолевых систем подтверждается макрорасслаиванием при несколько больших концентрациях при понижении температуры. Для водных систем макрорасслаивание не наблюдалось.

Большая концентрация и меньшая интенсивность аномального максимума рассеяния света в этиленгликолевых растворах по сравнению с водными системами говорит о том, что сольвофобные эффекты в этиленгликолевых растворах выражены слабее, чем в водных. Мы объясняем это меньшей лабильностью пространственной сетки в ЭГ по сравнению с водой и поэтому меньшей сольвофобной сольватацией молекул неэлектролита в ЭГ (первый этап сольвофобных эффектов). На это указывают и наши данные по теплотам смешения ЭГ с трет-бутанолом и ТММ в сравнении с термохимическим исследованием водных систем.

Наличие минимума на зависимости избыточного молярно-парциального объема неэлектролита в этиленгликолевых растворах достаточно малых концентраций подтверждает наличие сольвофобных эффектов в исследованных системах. Обнаруженные минимумы несколько смещены в сторону больших концентраций по сравнению с водными системами.

Наличие сольвофобных эффектов в этиленгликолевых системах неэлектролитов подтверждается и исследованием теплоемкости этих систем. В водных системах теплоемкость гидрофобных неэлектролитов при растворении увеличивается, а гидрофильных – уменьшается. Наши исследования теплоемкости системы ЭГ – трет-бутанол показали возрастание теплоемкости вплоть до 10 моль% трет-бутанола в интервале температур 260-320К. Мы предполагаем, что в этой области концентраций и температур существуют сольвофобные явления.

Исследование вязкости и коэффициентов самодиффузии в этиленгликолевых растворах в области малых концентраций неэлектролита, так же как и в водных растворах ТММ, не показали никаких особенностей. Возможно, что чувствительность применяемых нами методов не позволяет уловить изменения, связанные с сольвофобными эффектами в исследуемых системах.

Таким образом, обнаружены сольвофобные эффекты в этиленгликолевых растворах малых концентраций трет-бутанола и ТММ. Сольвофобные эффекты в этиленгликолевых системах менее выражены, чем в водных, что объясняется меньшей лабильностью пространственной сетки Н-связей в ЭГ, чем в воде. Сольвофобные эффекты в системе ЭГ-ТММ выражены ярче, чем в системе ЭГ – трет-бутанол, что связано с большей полярностью молекул ТММ, приводящей к лучшему образованию пустот в структуре ЭГ, необходимых для сольватации сольвофобных частей молекул неэлектролита.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружены сольвофобные эффекты в области малых концентраций этиленгликолевых растворов трет-бутанола и тетраметилмочевины. Эти эффекты определяются лабильностью и упругостью пространственной сетки Н-связей этиленгликоля.
2. Установлено, что сольвофобные эффекты в этиленгликолевых системах отличаются от гидрофобных. Они менее выражены и регистрируются при большей концентрации неэлектролита.
3. Показано, что пространственная сетка водородных связей в этиленгликоле более однородна, менее подвижна и менее лабильна, чем в воде.
4. Предложено объяснение меньшей сольвофобной сольватации молекул неэлектролита в этиленгликоле из-за меньшей лабильности пространственной сетки в этиленгликоле по сравнению с водой.
5. Показано, что упругость пространственной сетки Н-связей в этиленгликоле близка к упругости сетки в воде при медленном воздействии внешних сил, т.е. при изотермическом процессе, и почти в 2 раза меньше при быстром воздействии, т.е. при адиабатическом процессе.
6. Расчетом времени структурной релаксации в рядах различных жидкостей показано, что в этиленгликоле, как и в других диолах структурная релаксация происходит в ~ 13 раз медленнее, чем в алканах и \sim в 5 раз медленнее, чем в алифатических спиртах, что связано с наличием пространственной сетки водородных связей в диолах.
7. Объяснены аномальные малоконцентрационные максимумы рассеяния света в водных и этиленгликолевых растворах трет-бутанола и тетраметилмочевины наличием сольвофобных эффектов в этих системах, приводящих к микрорасслаиванию на объемной

сетке водородных связей растворителя. Это подтверждается макрорасслаиванием при несколько больших концентрациях при понижении температуры.

Список основных публикаций по теме диссертации:

1. M.N. Rodnikova, T.M. Val'kovskaya, V.N. Kartzev, D.B. Kayumova «About elasticity of spatial H-bond network in liquids» J. Mol. Liquids 2003 V.106. №2-3. P.219-222
2. М.Н. Родникова, Д.Б. Каюмова, В.В. Волков, В.Н. Карцев «Особенности водных растворов тетраметилмочевины малых концентраций» Журн. неорганической химии 2003 Т.48. №11. С.1921-1924
3. Д.Б. Каюмова, М.Н. Родникова «Особенности рассеяния света в системе этиленгликоль-трет-бутанол» Краткие сообщения по физике 2004 №1. С.44-51
4. М.Н. Родникова, Ф.М. Самигуллин, Й. Бартел, Д.Б. Каюмова «Самодиффузия молекул в водных растворах тетраметилмочевины» Журн. физической химии 2004 Т.78. №2. С.376-377
5. В.Г. Цветков, М.Н. Родникова, Д.Б. Каюмова, И.А. Кузнецова «Термохимическое исследование системы этиленгликоль-тетраметилмочевина» Журн. физической химии 2004 Т.78. №7. С.1342-1343
6. М.Н. Родникова, Д.Б. Каюмова, С.Ф. Малаион, З.Ш. Идиятуллин, И.А. Кузнецова «Особенности физико-химических свойств тетраметилмочевины» Журн. физической химии 2005 Т.79. №5. С.937-940
7. В.Н. Афанасьев, Д.Б. Каюмова, М.Д. Чекунова, М.Н. Родникова «Объемные свойства этиленгликолевых растворов тетраметилмочевины» Журн. физической химии 2005 Т.79. №5. С.941-942
8. М.Н. Родникова, Ю.П. Сырников, Н.В. Пенкина, Д.Б. Каюмова, Н.А. Чумаевский «Оценка времени структурной релаксации в этиленгликоле при 298К» Журн. физической химии 2005 Т.79. №12. С.2303-2304
9. М.Н. Родникова, Т.М. Вальковская, Й. Бартел, Д.Б. Каюмова «Об упругости пространственной сетки водородных связей в водных растворах диаминов, диолов и аминоспиртов» Журн. физической химии 2006 Т.80. №3. С.568-570
10. М.Н. Родникова, Н.А. Чумаевский, В.М. Троицкий, Д.Б. Каюмова «Структура жидкого этиленгликоля» Журн. физической химии 2006 Т.80. №5. С.947-951

11. М.Н. Родникова, Й. Бартел, Д.Б. Каюмова «Особенности водных растворов неэлектролитов малых концентраций» Тезисы докладов на III Международном конгрессе "Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине" Санкт-Петербург 2003 С.19
12. M.N. Rodnikova, D.B. Kayumova, T.M. Val'kovskaya «Viscous-elastic properties of the system ethylene glycol – tetramethylurea» Abstracts of International Workshop on Dynamics in Viscous Liquids, Munich, Germany 2004. P.90
13. М.Н. Родникова, Д.Б. Каюмова, Т.М. Вальковская, Й. Бартел «Особенности растворов неэлектролитов малых концентраций в растворителях с пространственной сеткой водородных связей» Тезисы докладов на IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" г.Плес 2004 С.9
14. М.Н. Родникова, Д.Б. Каюмова, Л.Л. Чайков, Т.М. Вальковская «Исследование растворов тетраметилмочевины и трет-бутанола в этиленгликоле методом молекулярного рассеяния света» Тезисы докладов на IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" г.Плес 2004. С.124
15. М.Н. Родникова, Д.Б. Каюмова, Т.М. Вальковская, Е.В. Широкова «Термохимическое исследование системы этиленгликоль – трет-бутанол» Тезисы докладов на Всероссийском научном симпозиуме по термохимии и калориметрии Нижний Новгород 2004. С.81
16. М.Н. Родникова, Т.А. Быкова, Д.Б. Каюмова, Т.М. Вальковская «Теплоемкость этиленгликолевых растворов трет-бутанола в области малых концентраций в интервале температур 80-350К» Тезисы докладов на XV Международной конференции по химической термодинамике в России 2005 Т.1. С.90
17. Д.Б. Каюмова, М.Н. Родникова, Н.А. Чумаевский «О структуре жидкого этиленгликоля» Тезисы докладов XIII Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Санкт-Петербург 2006. С.111

