

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 139.143.43:547.291

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НСООН—Н<sub>2</sub>O  
ПО ДАННЫМ ПРОТОННОЙ СПИН-СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ© 2003 И. В. Сухно\*, В. Ю. Бузько, В. Т. Панюшкин, Т. Е. Джиоев,  
И. А. Ковалева*Кубанский государственный университет, Краснодар**Статья поступила 19 июля 2002 г.*

Методом протонной спин-спиновой релаксации изучена система муравьиная кислота—вода при 298 К. Определены простейшие составы гетеросольватов.

**Ключевые слова:** спин-спиновая релаксация, смеси муравьиная кислота—вода, гетеросольваты.

Изучение системы муравьиная кислота—вода (НСООН—Н<sub>2</sub>O) представляет собой несомненный интерес, так как молекулы муравьиной кислоты легко участвуют как в гидрофильных, так и в гидрофобных взаимодействиях. Бинарная система муравьиная кислота—вода является ценным протолитическим растворителем для проведения различных органических синтезов [1].

Структуру и динамику жидкой муравьиной кислоты изучали спектроскопическими [2], дифракционными методами [3, 4] и методами ЯМР [5, 6]. Для жидкой кислоты установлено равновесие между различными типами ассоциатов: циклическими и разомкнутыми димерами, ассоциатами цепочечного типа. Структура водных растворов муравьиной кислоты практически не изучена. Имеются сведения о существовании гидратов циклических димеров [7], а попытки расчета гетеросольватов квантовомеханическими методами затруднены вследствие трудности учета обменных Н-связей и протонного переноса [8].

Нами было проведено <sup>1</sup>H ЯМР релаксационное исследование системы муравьиная кислота—вода.

**Экспериментальная часть.** Использовалась 100% муравьиная кислота (reagent grade, BASF WG), очищенная от парамагнитных примесей двукратной вакуумной перегонкой с промежуточной осушкой над свежепрокаленным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Содержание воды в реактиве, определенное методами потенциометрического титрования и рефрактометрически, составляло менее 0,05 мас. %. Использовалась деионизованная вода ( $\Omega \approx 6$  МОм). Растворы, приготовленные объемным способом с точностью не менее 0,2 объем. %, подвергались двукратному циклу нагревания до 95 °С с последующим охлаждением в вакуумируемом боксе для удаления растворенного парамагнитного кислорода.

Измерение времени спин-спиновой релаксации протонов по методу Карра—Парселла—Мейбума—Гилла [9] проводили на импульсном релаксаторе с протонной стабилизацией резонансных условий на частоте 5,00 МГц (НПК "Приборы", Краснодар). Точность определения времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  составила не менее 1,5% в трех повторных сериях из 25 накоплений. Точность установления и стабилизации температуры составила порядка 0,2 К. Растворы перед съемкой термостатировались при 298 К в течение 3—4 ч.

**Обсуждение результатов.** Концентрационная зависимость скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе НСООН—Н<sub>2</sub>O приведена на рис. 1. Характер зависимости свиде-

\* E-mail: Sukhno@chem.kubsu.ru

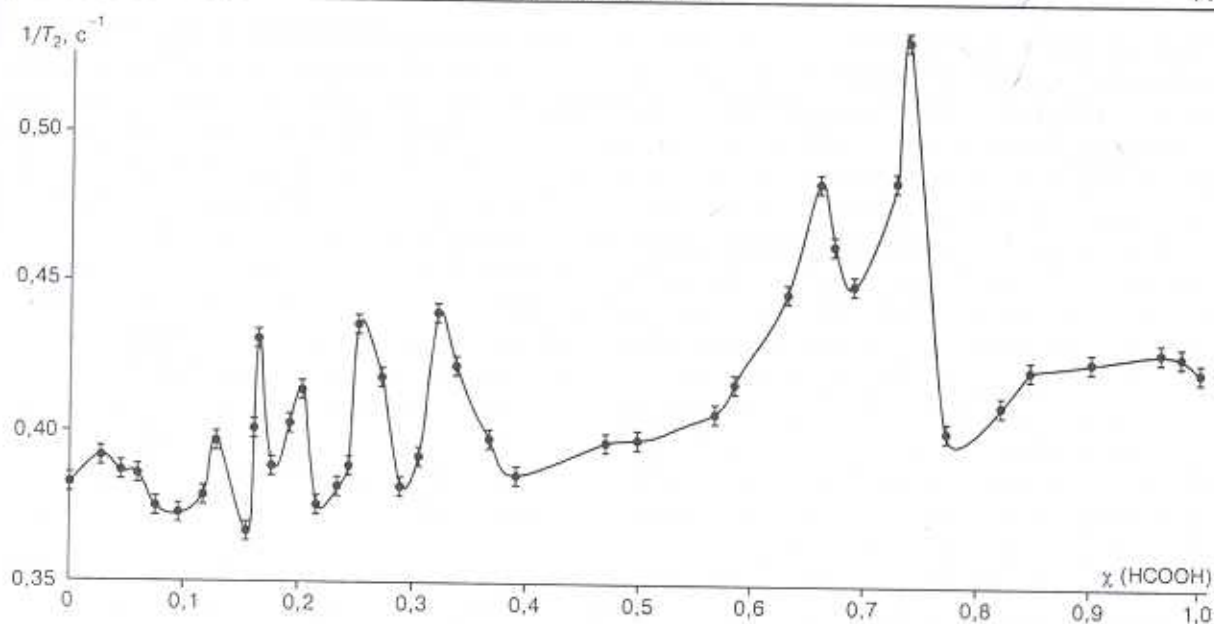


Рис. 1. Зависимость скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе  $\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$  от мольной доли муравьиной кислоты

тельствует об интенсивном гидрофобном взаимодействии вследствие образования гетеросольватов состава  $(\text{HCOOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$  в области до 0,8 мольных долей  $\text{HCOOH}$  и приводящим к разрушению структуры жидкой воды. Подобные выводы подтверждают данные работы [10], в которой рассчитанные с помощью интегралов Кирквуда—Баффа [11] сольватационные параметры для системы  $\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$  свидетельствуют о преимущественном образовании гетеросольватов во всей области составов за исключением  $\chi(\text{HCOOH}) > 0,8$  мольных долей, где преобладают ассоциаты муравьиной кислоты. На рис. 2 приведена зависимость наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации  $1/T_2$  протонов в изучаемой системе от числа молекул воды,

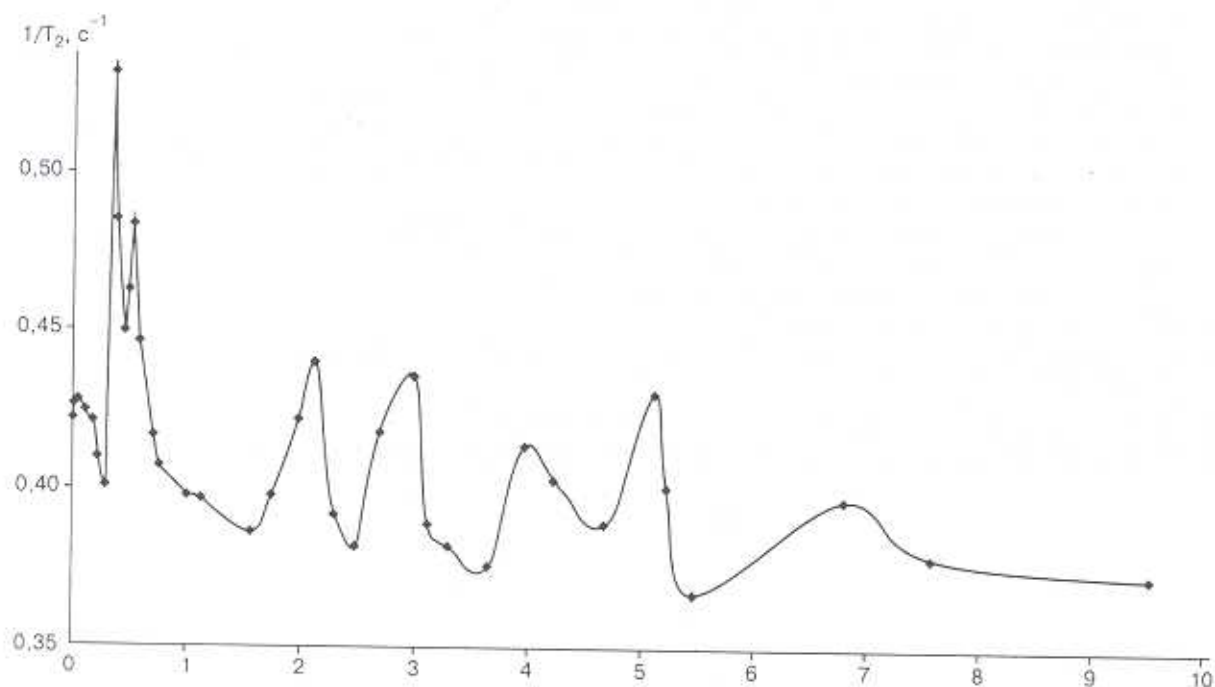


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе  $\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$  от числа молекул воды, приходящихся на молекулу муравьиной кислоты

приходящихся на молекулу муравьиной кислоты. Точки максимумов на кривой скорости спин-спиновой релаксации  $1/T_2$  протонов соответствуют целым числам в пределах ошибки эксперимента, что служит свидетельством того, что в изучаемой системе не реализуются гетеросольваты цепочечной или сетчатой структуры. Составы определенных сольватов:  $(\text{НСООН})_x(\text{H}_2\text{O})_{5x}$ ,  $(\text{НСООН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4x}$ ,  $(\text{НСООН})_x(\text{H}_2\text{O})_{3x}$ ,  $(\text{НСООН})_x(\text{H}_2\text{O})_{2x}$ ,  $(\text{НСООН})_{2x}(\text{H}_2\text{O})_x$  и  $(\text{НСООН})_{3x}(\text{H}_2\text{O})_{2x}$ , где  $x = 1$  для случая сольватированного мономера,  $x = 2$  для случая сольватированного димера.

Факт резкого увеличения наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации протонов системы  $\text{НСООН}—\text{H}_2\text{O}$  по достижению областей, соответствующих простейшим составам гетеросольватов, можно объяснить резким увеличением обменного вклада с корреляционным временем  $\tau_B$  [9] обмена молекул воды в сольвате  $(\text{НСООН})_m(\text{H}_2\text{O})_n$  за счет скалярного взаимодействия протонов с изотопом  $^{17}\text{O}$ , имеющим значительный квадрупольный момент [12—15], в сольватной оболочке гетеросольвата. Исходя из теоретических соображений о структуре димеров  $(\text{НСООН})_2$  [14], для сольватов состава  $(\text{НСООН})_2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{НСООН})_3\text{H}_2\text{O}$  основной причиной резкого увеличения наблюдаемой скорости спин-спиновой релаксации будет значительное увеличение корреляционного времени вращательного движения  $\tau_R$ , определяющего процесс поперечной протонной релаксации [9].

Таким образом, методом протонной спин-спиновой релаксации изучена бинарная система муравьиная кислота—вода. Выявлен экстремальный характер концентрационной зависимости скорости спин-спиновой релаксации. Установлено, что в области низких концентраций муравьиной кислоты происходит разрушение структуры жидкой воды вследствие преобладания гидрофобных эффектов над гидрофильными. Определен простейший состав гетеросольватов в изучаемой системе:  $\text{НСООН}(\text{H}_2\text{O})_5$ ,  $\text{НСООН}(\text{H}_2\text{O})_4$ ,  $\text{НСООН}(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{НСООН}(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{НСООН})_2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{НСООН})_3\text{H}_2\text{O}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kessler Y.M., Puhovski Y.P., Kiselev M.G., Vaisman I.I. Chemistry of nonaqueous solutions: current progress / Eds. A.I. Popov and G. Mamontov. — N. Y.: VCH, 1994. — P. 307 — 315.
2. Зуринт И.А., Суциский М.М. // Оптика и спектроскоп. — 1964. — 16. — С. 903 — 908.
3. Горбунова Т.В., Шилов В.В., Баталин Г.И. // Журн. структур. химии. — 1973. — 14, № 3. — С. 424 — 428.
4. Bertagnolli H, Chieux P., Hertz H.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1984. — 88. — P. 977 — 985.
5. Kratochwill A., Hertz H.G. // J. Chem. Phys. — 1977. — 74. — P. 814 — 820.
6. Hippler M. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2002. — N 4. — P. 1457 — 1467.
7. Nagaoka S., Terao T., Imashiro F. et al. // J. Chem. Phys. — 1983. — 79. — P. 4694 — 4716.
8. Gresh N., Leboeuf M, Salahub D. Energetics and Structure in Model Neutral, Anionic, and Cationic H-bonded Complexes. A Combined ab initio SCF/MP2 Supermolecular, Density Functional, and Molecular Mechanics Investigation. ACS Monograph, 1994. — 82 p.
9. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. — Л.: Наука, 1991. — 254 с.
10. Marcus Y. // Monatsh. Chem. — 2001. — 132. — P. 1387 — 1411.
11. Patil K.J. // J. Sol. Chem. — 1981. — N 10. — P. 315 — 325.
12. Meiboom S. // J. Chem. Phys. — 1961. — 34. — P. 375 — 381.
13. Чижик В.И., Хрипун М.К. // Ядерный магнитный резонанс. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1968. — Вып. 2. — С. 93 — 105.
14. Bertini I. et. al. // Coord. Chem. Rev. — 1996. — 150. — P. 265 — 292.
15. Chojnaki H., Andzelm J., Ngiun D.T., Sokolski W.A. // Comp. Chem. — 1995. — 19, N 3. — P. 181 — 187.