

СОЛЬВАТЫ В СИСТЕМЕ ФОРМАМИД–ВОДА
ПО ДАННЫМ ПРОТОННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

© 2003 г. И. В. Сухно, В. Т. Панюшкин, В. Ю. Бузько, Т. Е. Джюев, И. А. Ковалева

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail: Sukhno@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 23.07.2002 г.

Методом протонной спин-спиновой релаксации изучена система формамид – вода при 298 и 308 К. Определены составы образующихся гетеросольватов, хорошо согласующиеся с расчетами методом молекулярной механики. Рассчитаны константы устойчивости (в мольно-долевой шкале), коэффициенты релаксационной эффективности и молярные амплитуды сигнала ^1H ЯМР гетеросольватов.

Система формамид (Ф) – вода является объектом исследований на протяжении многих лет. Знание структурных и физических характеристик сольватов, образующихся в системе Ф– H_2O , необходимо в связи с тем, что молекулы формамида служат простейшими моделями при изучении пептидных образований в химии и физике протенинов [1, 2], а также гидрофильных и гидрофобных взаимодействий.

Структура жидкого формамида неоднократно изучалась различными экспериментальными методами. Результаты рентгенодифракционных методов показали, что структура жидкого формамида обусловлена цепными структурами и полимерными частицами [3, 4], что согласуется с данными ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния [5]. Эти результаты подтверждаются относительно высокой вязкостью (3.3 сП при 298 К), высокой диэлектрической проницаемостью (109 при 298 К) и низкими значениями коэффициента самодиффузии (по данным ЯМР [6, 7]) для чистого формамида.

Структура смесей формамид – вода до настоящего времени не изучена. Эндотермические эффекты смешения формамида с водой [8] свидетельствуют о разрушении структуры воды в результате специфических гидрофильных и гидрофобных взаимодействий. Уменьшение эндотермического эффекта смешения воды с формамидом при повышении температуры объясняют более прочной структурой смесей Ф– H_2O по сравнению со структурой исходных компонентов [9]. Авторы [10], изучившие диэлектрические свойства системы формамид – вода, считают, что во всей области составов этой системы существуют смешанные ассоциаты из молекул исходных компонентов и полагают, что энергии Н-связей ассоциатов Ф–Ф, Ф– H_2O и H_2O – H_2O близки по значениям (≈ 15.5 кДж/моль).

По данным молекулярно-динамических расчетов [2] энергия Н-связей ассоциатов Ф–Ф_n ($n = 2, 3$) лежит в пределах 20.5–26.2 кДж/моль, что согласуется с данными работы [11], в которой определена величина одночастичного интеграла Кирквуда – Баффа [12, 13] $G_{\text{Ф-Ф}}^{\infty} = 600$ см³/моль, которая свидетельствует о предпочтительном образовании ассоциатов Ф–Ф в системе формамид – вода. Величины интегралов Кирквуда–Баффа

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} (g_{ij} - 1) 4\pi r^2 dr, \quad (1)$$

где g_{ij} – парная корреляционная функция, определяющая возможность связывания молекулы частицы i в элементе объема на расстоянии r до центра молекулы частицы j [13], были использованы для расчета параметров предпочтительной сольватации ассоциатов Ф– H_2O и H_2O – H_2O и приведены в работе [14]. Данные [14] свидетельствуют, что образование ассоциатов H_2O – H_2O более предпочтительно, чем Ф– H_2O , в области низких концентраций формамида (< 0.3 мол. доли).

Таким образом, если термодинамические аспекты сольватации в системе формамид – вода достаточно хорошо освещены в литературе, то составы образующихся сольватов и их относительная устойчивость малоизучены. В [15, 16] была показана успешная применимость метода ядерной магнитной релаксации для изучения состава и структуры сольватов в бинарных системах вода – диполярный апротонный растворитель.

В данной работе для изучения состава сольватов и структурно-динамических свойств бинарной системы формамид – вода нами был применен метод протонной спин-спиновой магнитной релаксации.

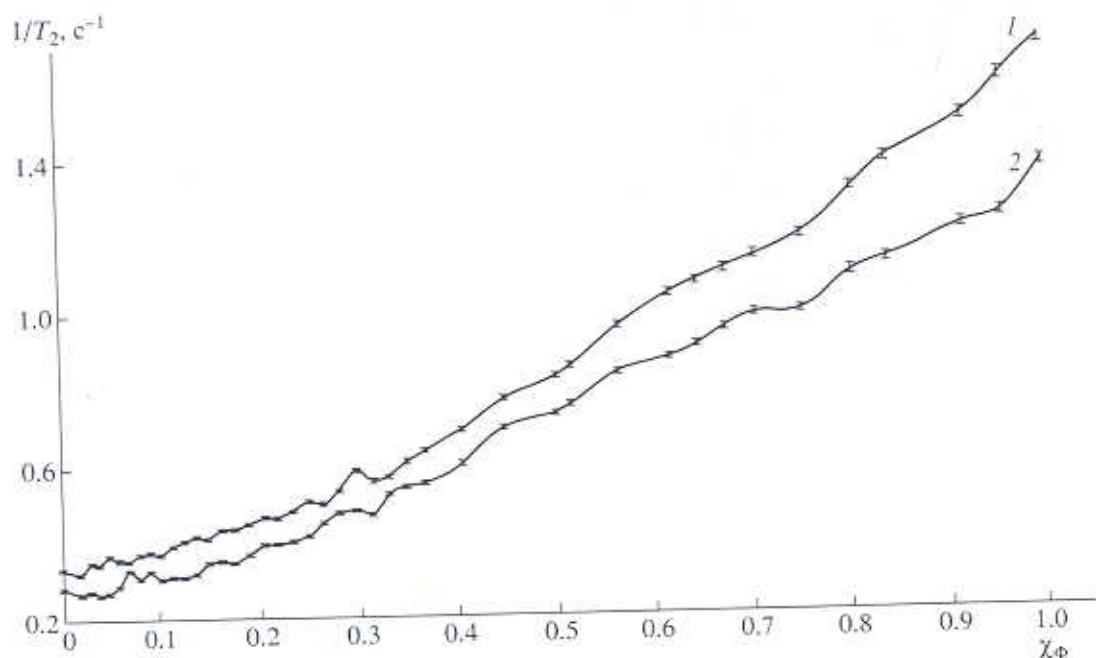


Рис. 1. Зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе формамид – вода от мольной доли формамида при 298 (1) и 308 К (2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения времен спин-спиновой релаксации протонов проводили на импульсном когерентном релаксметре (НПК "Приборы", Краснодар) с протонной стабилизацией резонансных условий на частоте 5.00 МГц по методу Карра–Парселла–Мейбума–Гилла [17] при 298 и 308 К. Погрешность определения времен спин-спиновой релаксации T_2 составляла не более 1% при точности определения амплитуды A сигналов ЯМР 1%. Погрешность установки, стабилизации и измерения температуры составила ± 0.2 К. Растворы перед измерениями термостатировали в течение 4–5 ч. Влияние парамагнитного кислорода устраняли двукратным нагреванием растворов до кипения с последующим охлаждением в вакуумированном боксе. Для проведения эксперимента использовали бидистиллированную воду и формамид квалификации "х.ч.", очистку которого в соответствии с рекомендациями работы [18] проводили двойной вакуумной перегонкой с осушкой промежуточного продукта молекулярными ситами "4А" и добавочно гидридом кальция. Содержание воды в полученном формамиде, определенное методами пикнометрии и рефрактометрии [18], не превышало 0,02 мас. %. Все растворы готовили объемным способом в расчете на общий объем 5,00 мл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные зависимости скорости спин-спиновой релаксации протонов в системе Ф–Н₂О при 298 и 308 К приведены на рис. 1, а зависимости амплитуды сигнала ПМР от состава системы Ф–Н₂О – на рис. 2. Для характеристики специфических взаимодействий в изучаемой системе использовали разность между рассчитанной и экспериментальной скоростью спин-спиновой релаксации протонов

$$\Delta = \left(\frac{1}{T_2}\right)^{\text{расч}} - \left(\frac{1}{T_2}\right)^{\text{эксп}} = \left[\frac{1}{T_{2\text{Ф}}^0} \chi_{\text{Ф}} + \frac{1}{T_{2\text{Н}_2\text{O}}^0} (1 - \chi_{\text{Ф}})\right] - \left(\frac{1}{T_2}\right)^{\text{эксп}}, \quad (2)$$

где χ_i – мольная доля, $1/T_{2i}^0$ – скорость спин-спиновой релаксации протонов компонента i .

Зависимости параметра Δ от состава системы Ф–Н₂О приведены на рис. 3. Немонотонный характер приведенных зависимостей и наличие экстремальных точек свидетельствует об образовании устойчивых сольватов состава $\text{Ф}_m(\text{Н}_2\text{O})_n$, что связано с изменением времен жизни $\tau_{\text{В}}$ молекул обоих компонентов в сольватных оболочках. Известно, что для процесса протонной спин-спиновой релаксации характерен канал релаксации, связанный с изменением времен жизни молекул раство-

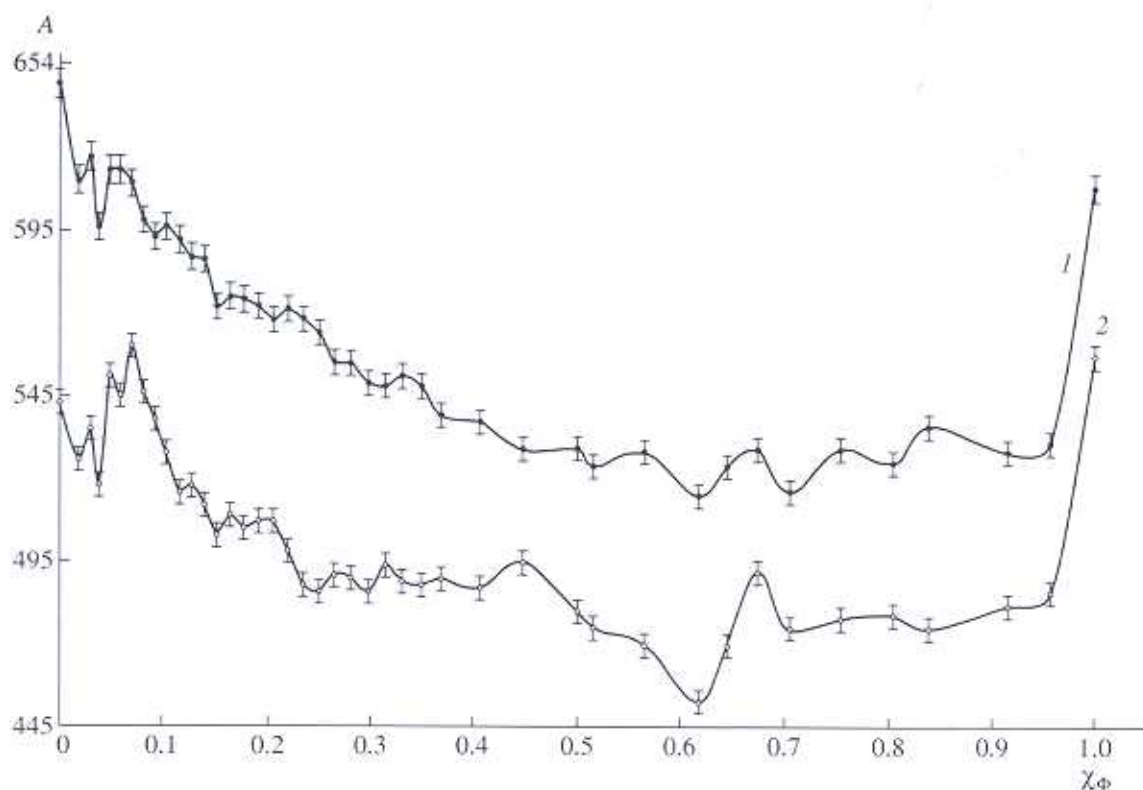


Рис. 2. Зависимости амплитуды сигнала ПМР от состава системы формамид – вода при 298 (1) и 308 К (2).

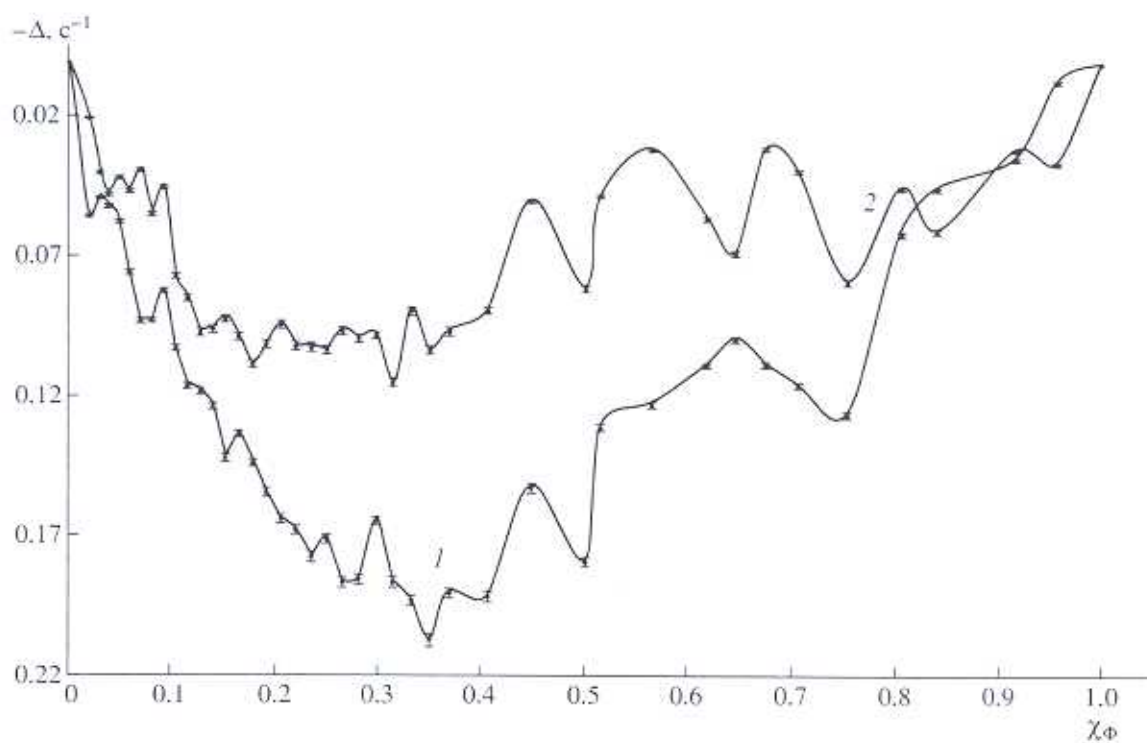


Рис. 3. Зависимости параметра Δ от состава системы формамид – вода при 298 (1) и 308 К (2).

Логарифмы констант устойчивости и релаксационные параметры гетеросольватов в системе формамид (Ф) – вода (K_{32}° , л/(моль с))

Состав	lg K	K_{32}°	A_2°	lg K	K_{32}°	A_2°
	298 К			308 К		
$\Phi(\text{H}_2\text{O})_{20}^*$	10.50	7.07	1360	10.41	1.059	674
$\Phi(\text{H}_2\text{O})_5$	7.80	2.443	3720	9.86	2.029	3124
$\Phi(\text{H}_2\text{O})_2$	6.45	1.586	146	6.61	1.531	1437
$\Phi\text{H}_2\text{O}$	5.34	1.743	22880	0.82	7.364	162
$\Phi_2\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	6.50	1.392	424
$\Phi_3\text{H}_2\text{O}$	13.13	1.611	655	0.38	1.801	568

* При 308 К – $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{14}$.

рителя τ_B в структурных образованиях по сравнению с объемом раствора [19, 20], обуславливающий скалярный вклад в скорость спин-спиновой релаксации, вызванной наличием изотопа ^{17}O в молекулах компонентов [21] исследуемой системы.

Таким образом, если концентрационная зависимость скорости спин-решеточной релаксации протонов в бинарных системах вода – органический растворитель практически всегда монотонна, без резких экстремумов [15, 22, 23] (поскольку время жизни τ_B не является корреляционным временем для процесса спин-решеточной релаксации [20]), то на концентрационной зависимости скорости спин-спиновой релаксации, а следовательно, и параметра Δ , исчезновение или появление каких-либо структурных образований, для которых $\tau_{B_i} \neq \tau_{B_1}^0$, может приводить к появлению экстремальных точек ($\tau_{B_i}^0$ – время жизни молекул i -компонента в собственном объеме). Подобные рассуждения можно применить и для объяснения концентрационной зависимости амплитуды сигнала ЯМР, так как в бинарной системе ядерных спинов отношение времени спин-спиновой релаксации i -го компонента T_{2i} к амплитуде его сигнала ЯМР A_i есть функция обобщенных параметров: отношения времен релаксации компонентов i и j (T_{2i}/T_{2j}), относительной скорости обмена между состояниями и величин заселенности микрофаз [24, 25].

Концентрационная зависимость параметра Δ свидетельствует об интенсивном разрушении структуры жидкой воды молекулами формамида до $\chi_{\Phi} = 0.5$ мол. доли вследствие эффекта гидрофобной гидратации, что подтверждается отрицательными значениями Δ . Вода также разрушает структуру жидкого формамида. Максимум разупо-

рядочности структуры обоих компонентов находится в области 0.25–0.40 (298 К) и 0.15–0.35 мол. доли формамида (308 К), что согласуется с данными ультразвуковых исследований [26].

Расчеты состава сольватов по положению экстремумов на концентрационных зависимостях Δ и обработка экспериментальных данных методом математического моделирования по программе SPRESSP (Ю.И. Сальников, Казанский государственный университет [27]) приводят к совпадающим результатам. Применимость данной методики расчетов ассоциативных равновесий показана в работах [16, 28] на примерах систем вода – дипольный апротонный растворитель.

Расчитанные константы устойчивости сольватов в мольно-долевой шкале, коэффициенты релаксационной эффективности K_{32}° и молярные амплитуды A_2° сигнала ^1H ЯМР соответствующих сольватов приведены в таблице. Погрешность в определении логарифма констант устойчивости составила 2%, релаксационных параметров – 5%. Диаграммы распределения сольватов в системе формамид – вода при 298 и 308 К приведены на рис. 4, 5. При увеличении температуры изменяется состав преобладающих сольватов и их относительные устойчивости. Наиболее устойчивы сольваты составов $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{20}$ и $\Phi(\text{H}_2\text{O})_5$ (298 К), $\Phi(\text{H}_2\text{O})_{14}$ и $\Phi(\text{H}_2\text{O})_5$ (308 К). Обращает на себя внимание значительная устойчивость сольвата $\Phi_3\text{H}_2\text{O}$, реализующегося при 298 К. Уменьшение тенденции разрушения структуры обоих компонентов при повышении температуры согласуется с данными [8, 9].

Составы сольватов были также рассчитаны методом молекулярной механики в приближении силового поля MM+, входящим в программный пакет HyperChem 5.2 for Windows [29]. Использовалась модель изолированного кластера [30], где в кубический бокс с периодическими условиями помещалась молекула формамида с различным числом молекул воды. Использовался потенциал межчастичных взаимодействий ТРЗР (300 К) [31]. Энергия специфических взаимодействий рассчитывалась как

$$E_{\text{int}} = E(\Phi + n\text{H}_2\text{O}) - E(\Phi) - E([\text{H}_2\text{O}]_n), \quad (3)$$

где $E(\Phi)$ – энергия молекулы формамида в боксе данного размера, $E([\text{H}_2\text{O}]_n)$ – энергия кластера молекул воды в боксе данного размера без молекулы формамида, $E(\Phi + n\text{H}_2\text{O})$ – энергия системы Φ – $n\text{H}_2\text{O}$.

По данным расчета метода молекулярной механики наиболее устойчивы гетеросольваты $\Phi(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 1, 2, 3, 5, 10, 14, 16$ и 20. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ПМР-релаксации.

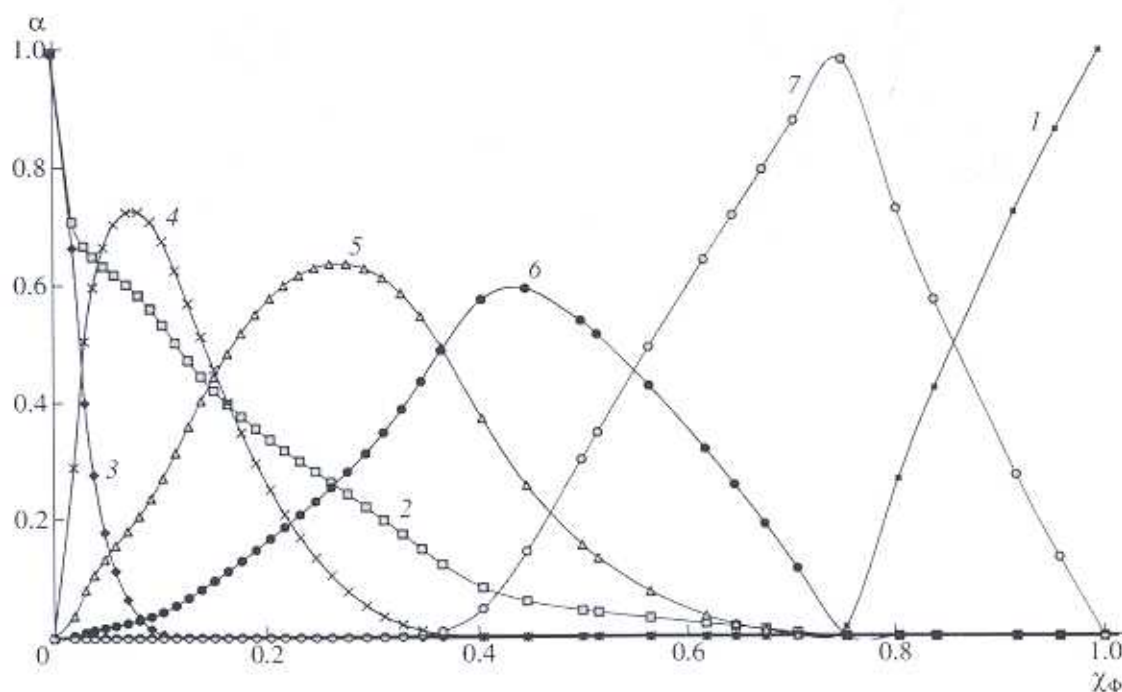


Рис. 4. Диаграмма распределения сольватов в системе формамид (Ф) – вода при 298 К; 1 – Ф, 2 – H_2O , 3 – $\text{Ф}(\text{H}_2\text{O})_{20}$, 4 – $\text{Ф}(\text{H}_2\text{O})_5$, 5 – $\text{Ф}(\text{H}_2\text{O})_2$, 6 – $\text{ФH}_2\text{O}$, 7 – $\text{Ф}_3\text{H}_2\text{O}$.

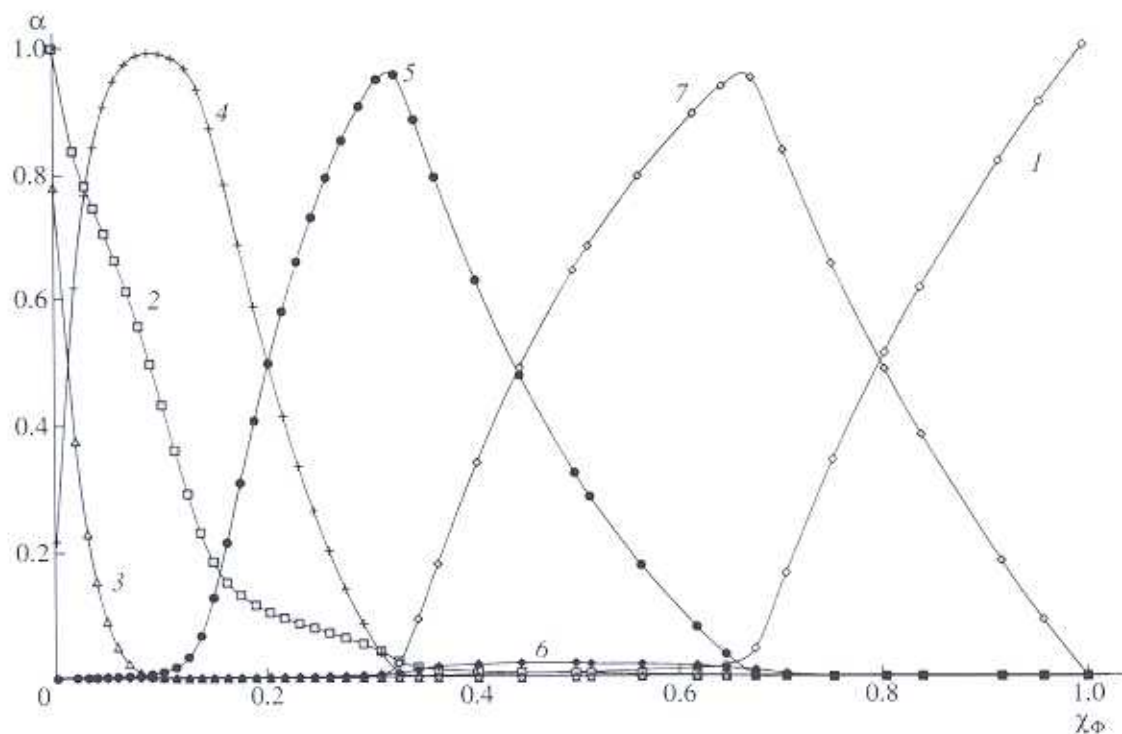


Рис. 5. Диаграмма распределения сольватов в системе формамид (Ф) – вода при 308 К; 1 – Ф, 2 – H_2O , 3 – $\text{Ф}(\text{H}_2\text{O})_{14}$, 4 – $\text{Ф}(\text{H}_2\text{O})_5$, 5 – $\text{Ф}(\text{H}_2\text{O})_2$, 6 – $\text{ФH}_2\text{O}$, 7 – $\text{Ф}_2\text{H}_2\text{O}$.

На основе полученных релаксационных параметров и рассчитанных констант устойчивости сольватов в системе формамид – вода возможна

количественная оценка параметров предпочтительной сольватации компонентов изученной бинарной системы, а также расчет интегралов меж-

частичных взаимодействий Кирквуда–Баффа по данным лишь одного независимого метода ядерной магнитной релаксации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kessler M.M., Puhovski Y.P., Kiselev M.A., Vaisman I.I.* Chemistry of nonaqueous solutions: current progress / Ed. by A.I. Popov and G. Mamontov, N.Y.: VCH, 1994, P. 307.
2. *Puhovski Y.P., Rode B.M.* // Chem. Phys. 1995, V. 190, P. 61.
3. *Desando R.J., Brewn G.H.* // J. Phys. Chem. 1968, V. 72, P. 1088.
4. *Ohtaki H., Funaki A., Rode B.M., Reibnegger G.J.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983, V. 56, P. 2116.
5. *Nielsen O.F., Christensen D.H., Rasmussen O.H.* // J. Mol. Struct. 1991, № 242, P. 273.
6. *Wiesmann F.J., Zeidler M.D., Bertagnolli H., Chieux P.* // Mol. Phys. 1986, № 57, P. 275.
7. *Hippler M., Hertz H.G.* // Z. Physik. Chem. 1992, № 175, S. 25.
8. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. 256 с.
9. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
10. *Ястремский П.С., Верстаков Е.С., Кесслер Ю.М.* // Журн. физ. химии. 1975, Т. 49, С. 2950.
11. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990, V. 86, P. 2215.
12. *Ben Naim A.* // J. Chem. Phys. 1977, V. 67, P. 4884.
13. *Patil K.J.* // J. Solution. Chem. 1981, № 10, P. 315.
14. *Marcus Y.* // Monatsh. Chem. 2001, V. 132, P. 1387.
15. *Мишустин А.Н., Кесслер Ю.М.* // Журн. структур. химии. 1974, Т. 15, № 2, С. 205.
16. *Девятов Ф.В., Непряхин А.Е., Мустафина А.Р., Сальников Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1990, Т. 64, № 3, С. 853.
17. *Чижик В.И.* Ядерная магнитная релаксация. Л.: Наука, 1991. 254 с.
18. *Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989, С. 234.
19. *Gordalla B.C., Zeidler M.D.* // Mol. Phys. 1991, V. 74, P. 975.
20. *Banchi L., Bertini I., Luchinat C.* // Coord. Chem. Rev. 1996, № 150, P. 77.
21. *Meiboom S.* // J. Chem. Phys. 1961, V. 34, P. 375.
22. *Goldammer E.V., Zeidler M.D.* // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1969, № 73, S. 4.
23. *Zeidler M.D.* // Ibid. 1971, № 75, S. 229.
24. *Mc Connel H.M.* // J. Chem. Phys. 1958, V. 28, № 3, P. 430.
25. *Woessner D.E.* // Ibid. 1961, V. 53, № 1, P. 41.
26. *Kawaizumi F., Ohno M., Migahara Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1977, V. 50, № 9, P. 2229.
27. *Сальников Ю.И., Глебов А.А., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1989. 288 с.
28. *Непряхин А.Е., Мустафина А.Р., Девятов Ф.В.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии и применению неводных растворов. Харьков, 1989, С. 55.
29. HyperChem Release 5.2 for Windows. Reference Manual. Hypercube, 1998, 656 p.
30. *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.
31. *Jorgenson W.L.* // Chem. Phys. 1983, V. 79, № 2, P. 926.