

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8

СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СПИРТОВ В АПРОТОННЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2007 г. Е. И. Грушова, А. И. Юевич

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: usevich@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2006 г.

Определены энтальпии водородных связей в комплексах этанола или изопропанола с апротонными растворителями – экстрагентами ароматических углеводов. Установлены значения термодинамических функций активации вязкого течения и средней степени ассоциации разбавленных растворов спирта в N-метилпирролидоне, диметилсульфоксиде, тетраметилсульфоне. Дана оценка роли энергетических и стерических эффектов при растворении спиртов в растворителях.

Одним из методов регулирования селективных и растворяющих свойств экстрагентов – применение малых добавок полярных соединений (соэкстрагентов) [1–3]. Однако их обоснованный выбор предполагает проведение систематических исследований взаимодействий в системах экстрагент – полярная добавка различного состава.

Ранее было показано [4–6], что для улучшения свойств промышленного экстрагента фенола можно использовать такие высокополярные добавки, как N-метилпирролидон (N-МП), тетраметилсульфон (ТМС) или диметилсульфоксид (ДМСО). Поскольку было установлено, что энергия межмолекулярного взаимодействия (ММВ) во фрагменте ассоциата (комплекса) коррелирует с величиной обобщенного дипольного момента [7], то перечисленные добавки, обладая высоким дипольным моментом и способностью образовывать Н-связи с фенолом, по-видимому, повышают напряженность молекулярного силового поля экстрагента и вызывают локальные изменения в его упорядоченной структуре. В результате улучшаются как селективные, так и растворяющие свойства фенола.

Однако N-МП, ТМС, ДМСО широко используются в промышленной экстракции и в качестве индивидуальных разделяющих агентов. Поэтому представляло интерес исследовать влияние добавок некоторых полярных протонодонорных соединений на структурные характеристики этих растворителей.

В настоящей работе методами ИК-спектроскопии и вискозиметрии были определены энергии водородных связей и структурно-термодинамические характеристики бинарных жидких си-

стем состава апротонный растворитель (N-МП, ТМС, ДМСО) – спирт (этанол, изопропанол).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовку растворителей к исследованию осуществляли по известным методикам [8–10]. N-МП, ТМС, ДМСО, CCl₄ марки “ч.д.а.” перегоняли под вакуумом над молекулярными ситами NaA с отбором средней фракции. Абсолютизацию спиртов осуществляли последовательно обработкой безводным сульфатом меди, перегонкой над оксидом кальция и азеотропной осушкой с бензолом. Пробы для спектрального анализа представляли растворы апротонных растворителей разных концентраций: 0.01, 0.05 и 0.1 М – в 0.05 М растворе спирта в четыреххлористом углероде.

Спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре “Nexus” (Thermo Nicolet, США) с призмой из CsI (разрешение – 0.5 см⁻¹, точность по волновому числу – 0.01 см⁻¹) в области 2500–4000 см⁻¹ с обработкой данных на ЭВМ. Толщина кюветы, выбранная экспериментально, составляла 0.217 см. Образование комплексов только между донором (спиртом) и апротонным растворителем контролировали по независимости спектра от концентрации акцептора. По полученным спектрам оценивали частоту максимума поглощения валентных колебаний гидроксильных групп индивидуальных спиртов (ν_1) и комплексов с акцепторами (ν_2).

Расчет энергии водородных связей (ΔH , кДж/моль) в исследуемых системах осуществляли на основании правила интенсивностей [11]:

$$-\Delta H = 12.15 \Delta B^{1/2},$$

Таблица 1. Параметры полос $\nu(\text{OH})$ и энтальпии Н-комплексов

Акцептор протона	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2, \text{см}^{-1}$	$\Delta B^{1/2}, \text{см}^{-1}(\text{л/моль})^{1/2}$	$-\Delta H, \text{кДж/моль}$
донор протона – этанол					
N-МП	3633	3446	187	1.54	18.69
ТМС	3633	3550	83	0.87	10.58
ДМСО	3633	3430	203	1.62	19.7
донор протона – изопропанол					
N-МП	3626	3442	184	1.52	18.49
ТМС	3626	3541	85	0.88	10.78
ДМСО	3626	3427	199	1.60	19.46
донор протона – фенол					
N-МП	3610	3279	664	2.20	26.76, 24.87 [13]
ТМС	3610	3446	164	1.41	17.51, 10.06 [13]
ДМСО	3610	3254	356	2.29	27.91, 27.56 [13], 28.07 [14]

Таблица 2. Кинематическая вязкость (ν'), термодинамические характеристики активации вязкого течения и средняя степень ассоциации системы N-МП + этанол (x – содержание этанола)

$x, \text{мол. \%}$	$\nu', \text{мм}^2/\text{с}$			$\Delta G^\#, \text{кДж/моль}$		$\Delta S^\#, \text{кДж/(моль K)}$	$\Delta H^\#, \text{кДж/моль}$	f
	20°C	30°C	40°C	20–30°C	30–40°C			
0	1.8440	1.5685	1.3595	15.39	7.61	0.26	94.0	5.5
3	1.6944	1.4666	1.2635	14.01	7.87	0.21	76.1	6.0
5	1.6877	1.4475	1.2561	14.74	7.56	0.24	87.2	6.7
8	1.6808	1.4288	1.2366	15.44	7.67	0.26	93.9	6.5
10	1.6695	1.4110	1.2193	15.89	7.74	0.27	98.2	6.9
100	2.2348	1.8202	1.5187	17.64	16.82	0.04	29.7	4.4

где $\Delta B^{1/2}$ может быть определено согласно [12] по уравнению

$$\Delta B^{1/2} = 0.146(\nu_1 - \nu_2)^{1/2} - 0.46.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные спектральные характеристики и рассчитанные значения энергии водородных связей представлены в табл. 1. Для подтверждения достоверности методики исследования в табл. 1 с опоставлены энтальпии Н-связей в системах фенол – апротонный растворитель, определенные авторами работы и приведенные в источниках информации. Кроме того, для исследованных систем, как видно из рис. 1, соблюдается выявленная в [14]

прямолинейная зависимость между энергией Н-связей в системах спирт – апротонный растворитель и фенол – апротонный растворитель.

Энергия Н-связей в системах спирт – спирт составляет не менее 20 кДж/моль [15], а энергия ассоциативного взаимодействия между молекулами N-МП, ТМС и ДМСО равна соответственно 31.8, 36.6 и 3.95 кДж/моль [7]. Для исследованных систем спирт – апротонный растворитель энергия Н-связей не достигает 20 кДж/моль (табл. 1). Можно ожидать, что столь существенное различие в энергиях ассоциативного взаимодействия приведет к тому, что в разбавленных растворах спиртов в апротонных растворителях, где практически исключаются взаимодействия между гидроксильными группами, локальное ослабление межмоле-

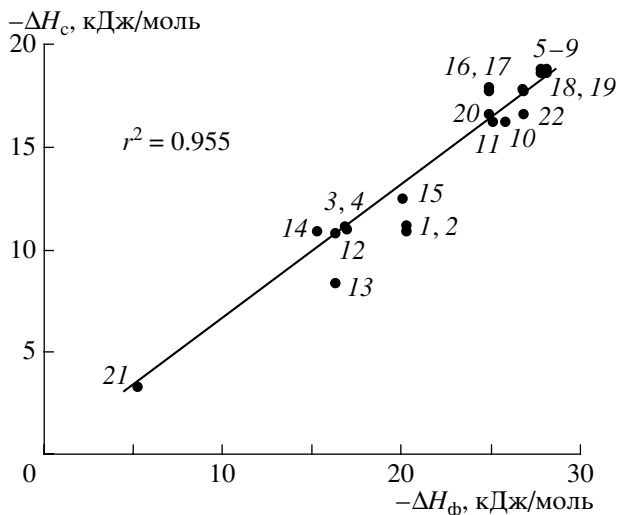


Рис. 1. Взаимосвязь между энтальпиями водородных связей в системах фенол – основание (ΔH_ϕ) и спирт – основание (ΔH_c): 1 – фенол – ТМС [13] и этанол – ТМС; 2 – фенол – ТМС [13] и изопропанол – ТМС; 3 – фенол – ТМС и этанол – ТМС; 4 – фенол – ТМС и изопропанол – ТМС; 5 – фенол – ДМСО [13] и *трет*-бутанол – ДМСО [12]; 6 – фенол – ДМСО [12] и этанол – ДМСО; 7 – фенол – ДМСО [13] и изопропанол – ДМСО; 8 – фенол – ДМСО и этанол – ДМСО; 9 – фенол – ДМСО и изопропанол – ДМСО; 10, 11 – фенол – диметилформамид [13] и RCH_2OH – диметилформамид [12]; 12, 14 – фенол – ацетонитрил [13] и RCH_2OH – ацетонитрил [12]; 13 – фенол – ацетонитрил и *трет*-бутанол – ацетонитрил; 15 – фенол – диоксан [13] и RCH_2OH – диоксан [12]; 16 – фенол – N-МП [13] и этанол – N-МП; 17 – фенол – N-МП [13] и изопропанол – N-МП; 18 – фенол – N-МП и этанол – N-МП; 19 – фенол – N-МП и изопропанол – N-МП; 20 – фенол – N-МП [13] и *трет*-бутанол – N-МП [12]; 21 – фенол – ацетон [13] и *трет*-бутанол – ацетон [12]

кулярных связей повлечет образование дефектов в структуре жидкой фазы.

Поскольку характером ММВ определяются термодинамические характеристики жидкой фазы, то согласно [16–18], были исследованы вязкостные свойства растворов этанола в N-МП, ТМС, ДМСО и определены энергия Гиббса ($\Delta G^\#$), энтальпия ($\Delta H^\#$), энтропия ($\Delta S^\#$) активации вязкого течения и средняя степень ассоциации (f) для указанных систем (табл. 2–4). Как видно, кинематическая вязкость смесей в исследованном диапазоне составов и температур монотонно уменьшается с увеличением концентрации спирта. Концентрационные зависимости энергии активации вязкого течения для систем ТМС – этанол и ДМСО – этанол также имеют монотонный характер, в то время как для системы N-МП – этанол эти функции проходят через минимум.

Как известно, характер зависимостей $\Delta G^\# = f(x)$ и $\Delta G^\# = f(T)$ определяется соотношением энтальпийной и энтропийной составляющих энергии активации вязкого течения. Анализ концентраци-

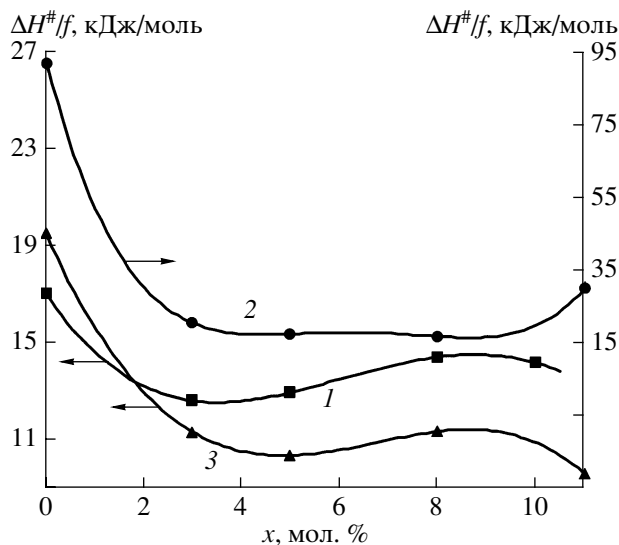


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметра $\Delta H^\#/f$ для смесей этанола с N-МП (1), ТМС (2) и ДМСО (3).

онных зависимостей величин $\Delta S^\#$ показывает, что малые добавки этанола оказывают деструктурирующее действие в отношении изучаемых апротонных растворителей.

По величине $\Delta H^\#$, отражающей суммарный эффект образования, перемещения “активированного комплекса” и затраты на образование “полости” молекулярных размеров, исследуемые системы можно расположить в следующий убывающий ряд: N-МП – этанол, ТМС – этанол, ДМСО – этанол. Однако сопоставление значений параметра $\Delta H^\#/f$ (рис. 2), представляющего собой удельное значение энтальпии активации вязкого течения, показывает, что в области разбавленных растворов наибольшими энергетическими затратами характеризуется перемещение структурной единицы ассоциата системы ТМС – этанол, а наименьшими – ДМСО – этанол. Вместе с тем при добавлении этанола в ТМС наблюдается наиболее сильное уменьшение удельной энтальпии активации вязкого течения, в то время как для N-МП влияние добавки спирта на величину $\Delta H^\#/f$ наименьшее значительно. Отмеченный факт вполне согласуется с приведенными выше данными по энергиям специфического взаимодействия в индивидуальных растворителях и их смесях с этанолом (табл. 1): наибольшее различие между энергиями ассоциативного взаимодействия апротонный растворитель – апротонный растворитель и апротонный растворитель – спирт имеет место для системы ТМС – этанол, наименьшее – для системы N-МП – этанол.

Таким образом, в области разбавленных растворов добавки низкомолекулярных спиртов способны вызывать значительные изменения в струк-

Таблица 3. Кинематическая вязкость (ν'), термодинамические характеристики активации вязкого течения и средняя степень ассоциации системы ТМС + этанол

x , мол. %	ν' , мм ² /с			ΔG^\ddagger , кДж/моль		ΔS^\ddagger , кДж/(моль К)	ΔH^\ddagger , кДж/моль	f
	30°C	40°C	60°C	30–40°C	40–60°C			
0	8.1766	6.3330	4.1453	33.56	21.05	0.42	156.0	1.7
3	6.0072	4.7507	3.2138	21.04	19.62	0.05	35.39	1.7
5	5.0767	4.0661	2.7874	20.05	19.05	0.01	30.16	1.7
8	3.6843	3.0397	2.1618	17.73	17.46	0.02	20.46	1.2
11	3.5375	2.8742	2.0573	18.92	17.17	0.04	36.60	1.2
100	1.8202	1.5187	–	16.82	–	–	–	4.4

Таблица 4. Кинематическая вязкость (ν'), термодинамические характеристики активации вязкого течения и средняя степень ассоциации системы ДМСО + этанол

x , мол. %	ν' , мм ² /с			ΔG^\ddagger , кДж/моль		ΔS^\ddagger , кДж/(моль К)	ΔH^\ddagger , кДж/моль	f
	20°C	30°C	40°C	20–30°C	30–40°C			
0	2.3720	1.9439	1.6328	17.20	16.11	0.05	33.18	1.7
3	2.2348	1.8202	1.5187	17.64	16.82	0.04	29.66	2.6
5	2.1189	1.7374	1.4563	17.15	16.47	0.03	27.12	2.6
8	1.9708	1.6209	1.3655	16.93	16.06	0.04	29.68	2.6
11	1.9042	1.5723	1.3260	16.63	15.98	0.03	26.16	2.7
100	2.2348	1.8202	1.5187	17.64	16.82	0.04	29.66	4.4

туре базового апротонного растворителя, что, по-видимому, отразится и на его экстракционных свойствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грушова Е.И., Кучук А.В. Патент РФ № 2202529 от 04.05.2001. // Б. И. 2003. № 11.
2. Юсевич А.И., Кучук А.В., Чуманевич О.С., Грушова Е.И. // Тез. XVII Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии. Т. 2. Казань, 2003. С. 456.
3. Грушова Е.И. // Кат. докл. III Междунар. конф. "Экстракция органических соединений". Воронеж, 2005. С. 227.
4. Грушова Е.И., Бондарук О.Н., Талерко Е.С. // Тр. БГТУ. Сер. Химия и технол. орг. в-в. 2001. Вып. IX. С. 73.
5. Грушова Е.И., Кириллова М.В. Патент РБ № 7235 от 01.03.2002. // Б. И. 2005. № 3.
6. Грушова Е.И., Бондарук О.Н., Юсевич А.И., Кучук А.В. Патент РБ № 6821 от 1 1.07.2001. // Б. И. 2005. № 1.
7. Грушова Е.И. Газохроматографическое исследование растворимости углеводов в бинарных полярных растворителях: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1980. 21 с.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 560 с.
9. Гордон А., Форд. Р. Спутник химика. М.: Мир, 1975. 561 с.
10. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1970. 720 с.
11. Иогансен А.В., Куркчи Г.А., Левина О.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т.18. №4. С. 676.
12. Рассадин Б.В. Инфракрасные спектры и энергии водородных связей фенола и некоторых NH-кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1969. 19 с.
13. Иогансен А.В. Интенсивности инфракрасных спектров и водородные связи: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1969. 56 с.
14. Рассадин Б.В., Иогансен А.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т.17. №5. С. 1037.
15. Смирнова Н.А. Молекулярная теория растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
16. Образцов В.И., Хрусталева А.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 4. С. 812.
17. Меринов Ю.А., Березов Л.В., Гузев В.В. и др. // Там же. 1981. Т. 55. № 1. С. 51.
18. Кийко С.М., Уржунцева В.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 9. С. 1706.