

УДК 541.8

САМОДИФФУЗИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ЦИКЛОГЕКСАН – МЕТАНОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 298 И 323 К

© 2024 г. В.А. Голубев^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*E-mail: vag@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023

После доработки 14.09.2023

Принята к публикации 18.09.2023

Представлены результаты исследования самодиффузии в бинарной системе циклогексан – метанол методом спинного эха ^1H ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля при температурах 298 К (в области ограниченной смешиваемости) и 323 К (во всем составе смешанного растворителя). Согласно полученным данным, концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии циклогексана увеличиваются с ростом концентрации метанола. Однако концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии метанола имеют минимумы. Вместе с тем, согласно данным спектроскопии ^1H ЯМР, наблюдается уменьшение величины химического сдвига протонов ОН-группы в молекуле метанола с ростом концентрации циклогексана и температуры, что указывает на уменьшение степени самоассоциации метанола в системе. В рамках уравнения Стокса – Эйнштейна проведена оценка степени влияния молекулярной ассоциации на самодиффузию метанола в бинарной системе. Показано, что концентрационные зависимости относительного эффективного гидродинамического радиуса метанола имеют максимумы.

Ключевые слова: самодиффузия, молекулярная ассоциация, циклогексан, метанол.

DOI: 10.31857/S0044453724030017, EDN: QQVBFW

ВВЕДЕНИЕ

Коэффициенты самодиффузии являются количественной характеристикой процесса самодиффузии – поступательного движения частиц системы в состоянии ее термодинамического равновесия [1, 2]. Обсуждение возможности использования других терминов, отличных от термина «самодиффузия», представлено, например, в работе [2]. Данные по коэффициентам самодиффузии необходимы при проектировании различных процессов в химической инженерии [3] и, например, фармацевтической промышленности [4, 5]. Вместе с тем данные по концентрационным зависимостям коэффициентов самодиффузии необходимы для развития молекулярно-кинетических теорий раствором путем сравнения полученных на их основе соотношений с экспериментальными данными [3].

В частности, на основе концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии компонентов системы могут быть рассчитаны коэффициенты взаимной диффузии [3, 6].

Наибольший практический и теоретический интерес представляют системы с молекулярной ассоциацией (с сильным отклонением от идеальности) [6]. Согласно теории молекулярной ассоциации [7], в системах формируется надмолекулярная структура, определяемая образованием самоассоциатов и гетероассоциатов компонентов, которая влияет на свойства данных систем, в частности на самодиффузию ее компонентов и растворенных веществ. Исследование влияния молекулярной ассоциации на самодиффузию компонентов и растворенных веществ в бинарных системах представлено в работах [6, 8–14]. Одной из разновидностей

систем с молекулярной ассоциацией являются системы с положительным отклонением от идеальности. В частности, такими системами являются системы инертный компонент — самоассоциированный компонент. Одной из систем с положительным отклонением от идеальности является бинарная система циклогексан — метанол [15]. Вместе с тем, согласно литературным данным, система циклогексан — метанол является расслаивающейся системой с верхней критической точкой около 320 К [16, 17].

Различные физико-химические свойства данной системы исследовались как в ограниченной области смешиваемости, так и выше критической точки [18–34]. Большое количество работ [18–25] посвящено исследованию вязкости, в которых, в частности, отмечается ее anomalous изменение с концентрацией (точка перегиба при критической концентрации около 0.7 мольной доли циклогексана) выше критической температуры (в том числе при температуре 323 К). При этом S-образность концентрационной зависимости вязкости уменьшается с ростом температуры. Однако, как отмечается в работе [25], данное anomalous поведение вязкости наблюдается и в системе бензол — метанол, которая является полностью смешиваемой во всем концентрационном и температурном интервале жидкого состояния. Исследование диффузии в системе циклогексан — метанол в температурном интервале 293–315 К в ограниченной области смешиваемости представлено в работах [26–28]. Предполагается, что anomalous поведения диффузии в данной области не наблюдается. Также представлены результаты исследования диффузии в тройной системе циклогексан — толуол — метанол [29, 30]. Как указано в работах [25, 27, 30], молекулярная ассоциация в бинарной системе циклогексан — метанол и тройной системе циклогексан — толуол — метанол определяется самоассоциацией метанола. Также представлены экспериментальные данные по коэффициентам самодиффузии, полученные методом дисперсии Тейлора при температуре 298 К [33] и методом ЯМР при температуре 333 К [34]. В настоящей работе представлено экспериментальное исследование самодиффузии и молекулярной ассоциации компонентов в бинарной системе циклогексан — метанол методом ЯМР при температуре 298 К в ограниченной области смешиваемости и 323 К,

близкой к критической температуре (320 К) во всем составе смешанного растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители: циклогексан (SIGMA-ALDRICH, anhydrous, 99.5%) и метанол (Fischer Scientific UK Limited, HPLC grade, 99.95%) — использовались без дополнительной очистки. Бинарные системы циклогексан — метанол готовились гравиметрическим методом на весах марки AND HR-150AZ с точностью 0.1 мг.

Данные по коэффициентам самодиффузии были получены по методике, использованной в работах [10–12] на спектрометре Bruker Avance III 500 с 5 мм датчиком TBI при использовании программы Bruker dstepp3s для подавления возможной конвекции в образце [1] при температуре 323 К. Температурная стабильность контролировалась блоками Bruker BVT-3000 и BCU-05 (± 0.1 К). Время диффузии составляло 0.1 с. Длительность градиентных импульсов варьировалась в зависимости от состава смеси. Для измерения коэффициентов самодиффузии при температуре 323 К образец предварительно перемешивался в воздушном термостате при температуре 333 К в течение 30 минут. Погрешность измерения коэффициентов самодиффузии не превышала 5%. Данные по коэффициентам самодиффузии в чистых растворителях при температуре 298 К (1.56×10^{-9} м²/с и 2.59×10^{-9} м²/с для циклогексана и метанола соответственно) согласуются с литературными данными [35, 36].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены данные по концентрационным зависимостям коэффициентов самодиффузии компонентов в бинарной системе метанол (А) — циклогексан (В). Согласно полученным данным, величина коэффициентов самодиффузии циклогексана увеличивается с ростом концентрации метанола. Вместе с тем концентрационная зависимость метанола при температуре 323 К имеет минимум в области 0.7 мольной доли циклогексана. Минимум коэффициентов самодиффузии метанола также наблюдается при температуре 298 К в области его низкой концентрации (рис. 1). Следует отметить, что в области концентраций с низким содержанием циклогексана коэффициенты

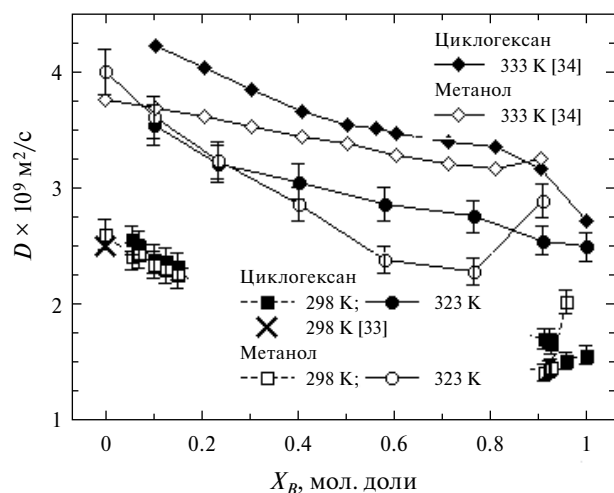


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов в бинарной системе метанол – циклогексан при температурах 298, 323 и 333 К (x_B – мольная доля циклогексана).

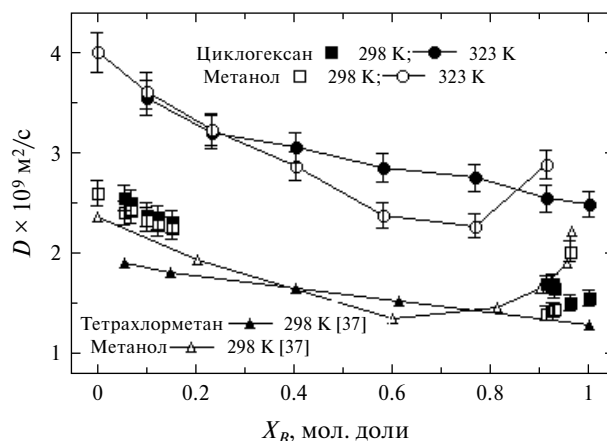


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов в бинарных системах метанол – циклогексан при температурах 298 и 323 К и метанол – тетрагидрометан при температуре 298 К; x_B – мольная доля циклогексана или тетрагидрометана.

самодиффузии компонентов имеют близкие значения. Полученный результат согласуется с литературными данными по коэффициенту самодиффузии циклогексана при его бесконечном разбавлении в метаноле $((2.5 \pm 0.03) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре 298 К) [33] (рис. 1). Схожий характер концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии (в пределах экспериментальной ошибки) представлен в работе [34] при температуре 333 К (рис. 1). Однако в данном случае наблюдается увеличение в разнице величин коэффициентов самодиффузии компонентов с ростом концентрации метанола. Как отмечено в работе [34], погрешность измерения коэффициентов самодиффузии составляла 10%. При температуре 333 К на концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии метанола также наблюдается минимум, но менее глубокий, чем при температуре 323 К. Наличие минимума на концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии метанола объясняется изменением его самоассоциации при изменении состава смеси. Таким образом, менее глубокий минимум на концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии метанола при температуре 333 К относительно 323 К может быть связан с его меньшей степенью самоассоциации.

Схожие концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов

наблюдаются, например, в системе метанол – тетрагидрометан [37] (рис.2). В частности, при описании термодинамических и транспортных свойств данную систему рассматривают как бинарную систему самоассоциированный компонент (метанол) – инертный или активный компонент (тетрагидрометан) [38–40].

Согласно уравнению Стокса – Эйнштейна, коэффициент самодиффузии частицы в жидкости равен:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta\sigma}, \quad (1)$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя, $\sigma = cfR/6$ – эффективный гидродинамический радиус частицы [41], c – числовой фактор, учитывающий разницу в размерах частиц компонентов системы, f – числовой фактор, учитывающий отклонение формы частицы от сферической формы, R – радиус сферической частицы, имеющей объем исследуемой частицы. Независимость эффективного гидродинамического радиуса молекул компонента от состава бинарной системы наблюдается, например, в неассоциированной системе тетрагидрометан – ацетон- d_6 [12].

Наличие ОН-групп в структуре молекулы метанола позволяет ему образовывать

самоассоциаты и гетероассоциаты с соразвителями (или растворенными веществами). Как видно из рис. 3, наблюдается значительное изменение химического сдвига протонов, δ , ОН-группы метанола при постоянной величине химического сдвига протонов циклогексана относительно CH_3 -группы метанола. Уменьшение химического сдвига протонов ОН-групп с ростом концентрации циклогексана и температуры указывает на увеличение доли свободных молекул метанола. Схожая концентрационная зависимость химического сдвига ОН-группы метанола наблюдается в системе метанол – тетрахлорметан [42]. Постоянство химического сдвига протонов циклогексана может указывать на отсутствие участия данного компонента в процессах молекулярной ассоциации (самоассоциации и гетероассоциации) в данной системе.

С учетом самоассоциации метанола бинарную систему метанол – циклогексан можно рассматривать как многокомпонентную систему, состоящую из свободных молекул (мономеров) компонентов и самоассоциатов метанола. Однако в эксперименте наблюдается единственный коэффициент самодиффузии компонентов, что в полидисперсных системах соответствует случаю быстрого обмена. В данном случае коэффициенты самодиффузии компонентов могут быть представлены как средние по коэффициентам самодиффузии их самоассоциатов и гетероассоциатов различного состава [1]:

$$D_{A,B} = \sum x_{A_i B_j}^{A,B} D_{A_i B_j}, \quad (2)$$

где $x_{A_i B_j}^{A,B}$ – доля молекул компонентов A и B в ассоциатах $A_i B_j$; $D_{A_i B_j}$ – коэффициенты самодиффузии ассоциатов $A_i B_j$. Применяя уравнение Стокса – Эйнштейна (1) для диффузии свободных молекул и ассоциатов, уравнение (2) запишем в виде [9]:

$$D_{A,B} = \frac{k_b T}{6\pi\eta} \sum x_{A_i B_j}^{A,B} \frac{1}{\sigma_{A_i B_j}} = \frac{k_b T}{6\pi\eta \sigma_{A,B}}, \quad (3)$$

где $\sigma_{A_i B_j}$ – эффективные гидродинамические радиусы ассоциатов $A_i B_j$, $\sigma_{A,B} = 1 / \sum x_{A_i B_j}^{A,B} / \sigma_{A_i B_j}$ – эффективные гидродинамические радиусы компонентов A и B . Эффективный гидродинамический радиус компонента может являться количественной характеристикой степени молекулярной ассоциации компонента в системе.

В данной работе полагается, что эффективный гидродинамический радиус циклогексана равен эффективному гидродинамическому радиусу его молекул (мономеров) во всем составе смешанного растворителя.

Для оценки степени молекулярной ассоциации компонента в системе (в данном случае метанола) уравнение Стокса – Эйнштейна (3) можно записать в относительной форме [41, 43]:

$$\frac{D_B}{D_A} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B}. \quad (4)$$

В ряде работ в качестве второго компонента (В), относительно которого проводится оценка степени молекулярной ассоциации компонента, предлагается использовать инертное соединение тетраметилсилан [43], которое может присутствовать в системе, в частности, в дейтерированных растворителях. В данной работе в качестве стандартного соединения использовался инертный компонент бинарной системы – циклогексан. Предполагается также, что эффективный гидродинамический радиус молекул циклогексана незначительно зависит от состава смешанного растворителя. Как видно из рис. 4, концентрационная зависимость относительного эффективного гидродинамического радиуса, как и коэффициента самодиффузии метанола, имеет экстремум (в данном случае максимум) в области 0.7 мольной доли циклогексана при температуре 323 К. При температуре 298 К максимум величины эффективного гидродинамического радиуса также наблюдается в области концентраций с низким содержанием метанола. Согласно представленным в работе [34] данным по коэффициентам самодиффузии при температуре 333 К, максимум относительного эффективного гидродинамического радиуса метанола в области 0.7 мольной доли циклогексана менее выражен, чем при температуре 323 К (рис. 4). Менее выраженный максимум при температуре 333 К может быть связан с большей разницей между величинами коэффициентов самодиффузии компонентов в области с низким содержанием циклогексана, которая определяет величину относительного эффективного гидродинамического радиуса метанола в данной области. Меньшая величина максимума при 333 К может быть также связана

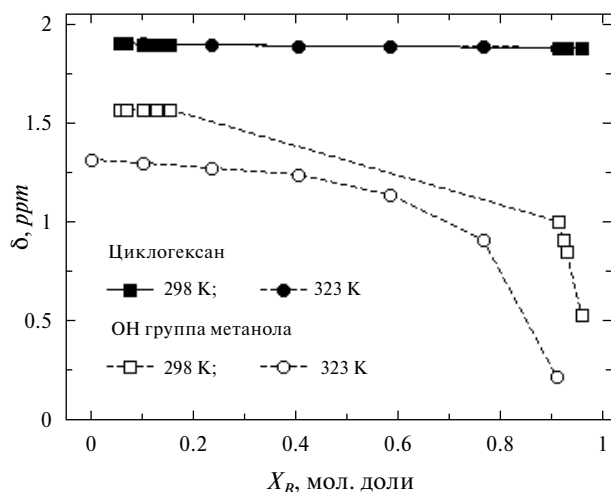


Рис. 3. Концентрационные зависимости химических сдвигов протонов ОН-группы метанола и протонов в молекуле циклогексана относительно CH_3 -группы метанола при температурах 298 и 323 К; X_B — мольная доля циклогексана.

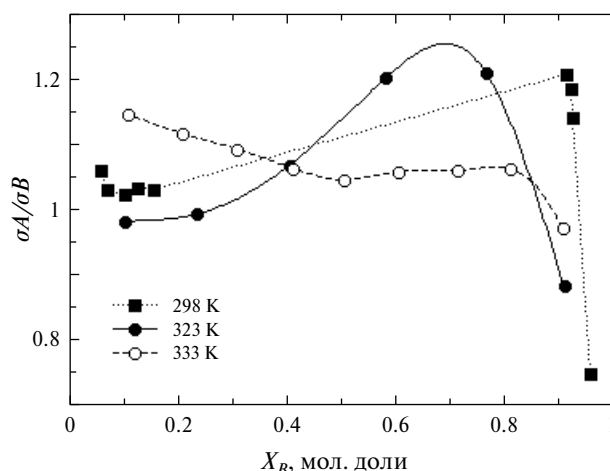


Рис. 4. Концентрационные зависимости относительного эффективного гидродинамического радиуса метанола в бинарной системе метанол — циклогексан при температурах 298, 323 и 333 К; X_B — мольная доля циклогексана.

с меньшей степенью самоассоциации метанола по сравнению с температурами 298 и 323 К.

Концентрационная зависимость относительного эффективного гидродинамического радиуса метанола, как и химического сдвига протонов ОН-групп, отражает изменение распределения самоассоциатов метанола при изменении состава системы. Однако, в отличие от изменения химического сдвига протонов ОН-групп, изменение относительного эффективного гидродинамического радиуса будет определяться не только долей самоассоциатов (определяющих долю свободных ОН-групп), но и их формой. Максимум эффективного гидродинамического радиуса метанола также наблюдается в бинарной системе метанол (метанол- d_4) — тетрахлорметан [10, 12]. Как было показано в рамках моделей ассоциированных растворов, основанных на положениях теории молекулярной ассоциации, основные вклады в самодиффузию [10], термодинамические и другие физико-химические свойства [38–40] спиртосодержащих систем с положительным отклонением от идеальности (например, метанол — тетрахлорметан) вносят цепочечные и циклические (тетрамеры) самоассоциаты метанола. При этом максимум доли молекул метанола, участвующих в образовании циклических ассоциатов, приходится на область с низким содержанием спирта в бинарной системе [39].

ВЫВОДЫ

В данной работе представлены результаты исследования самодиффузии и молекулярной ассоциации компонентов в бинарной системе циклогексан — метанол методом ^1H ЯМР и ^1H ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля при температурах 298 и 323 К. Согласно полученным данным, величина химического сдвига протонов ОН-групп метанола уменьшается с ростом концентрации циклогексана и температуры, что указывает на уменьшение степени самоассоциации метанола в бинарной системе. Вместе с тем величина химического сдвига протонов циклогексана остается постоянной, что позволяет рассматривать данный соразтворитель как инертный компонент. В отличие от концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии циклогексана, концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии метанола имеют минимум (в области 0.7 мольной доли циклогексана), что определяется его самоассоциацией. Влияние молекулярной ассоциации на самодиффузию метанола также характеризуется экстремальным (максимум в области 0.7 мольной доли циклогексана) поведением относительного эффективного гидродинамического радиуса. Схожее поведение концентрационных зависимостей обсуждаемых величин наблюдается в системе метанол — тетрахлорметан, которая также рассматривается как система инертный компонент — самоассоциированный компонент [10, 12].

Вместе с тем следует отметить, что, согласно литературным данным, в области 0.7 мольной доли циклогексана наблюдается аномальное поведение вязкости бинарной системы. Однако какие-либо другие особенности самодиффузии вблизи критической точки (323 К) для рассматриваемой системы не обнаружены. Полученные результаты могут быть использованы при анализе (интерпретации) данных по самодиффузии в других бинарных системах самоассоциированный компонент — инертный компонент.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00685, <https://rscf.ru/project/22-23-00685/>.

ЯМР-исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Price W.S. NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications. Cambridge University Press: Cambridge, 2009. 393 p.
2. Weingärtner H., Holz M. // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C. 2002. V. 98. P. 121.
3. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids. Fifth edition. McGRAW-HILL, 2001.
4. Waldeck A.R., Kuchel P.W., Lennon A.J., Chapman B.E. // Prog. NMR Spectrosc. 1997. V. 30. P. 39.
5. Blokhina S.V., Volkova T.V., Golubev V.A. et al. // Mol. Pharm. 2017. V. 14. P. 3381.
6. Wolff L., Jamali S.H., Becker T.M. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 14784.
7. Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.
8. Golubev V.A., Gurina D.L., Kumeev R.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 75.
9. Gurina D.L., Golubev V.A. // Res. Chem. 2022. V. 4. 100673.
10. Golubev V.A., Kumeev R.S., Gurina D.L. et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 241. P. 922.
11. Golubev V.A. // J. Mol. Liq. 2018. V. 264. P. 314.
12. Golubev V.A., Gurina D.L. // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 1.
13. Golubev V.A., Gurina D.L. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 447.
14. Голубев В.А., Гурина Д.Л. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. С. 247.
15. Miyano Y., Hayduk W. // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. P. 277.
16. Waldner P., Gamsjager H. // J. Solution Chem. 2000. V. 29. P. 505.
17. Matsuda H., Ochi K., Kojima K. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 184.
18. Ballaro' S., Maisano G., Migliardo P., Wanderlingh F. // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. P. 1633.
19. Behrends R., Kaatze U., Schach M. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 7957.
20. Berg R.F., Moldover M.R. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 3694.
21. Brunet J., Gubbins K.E. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 1255.
22. Campbell A.N., Anand S.C. // Canadian J. Chem. 1972. V. 50. P. 1109.
23. El Hammami N., Bouanz M., Toumi A. // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 384. P. 25.
24. Berg R.F., Moldover M.R. // Intern. J. of Thermophysics. 1986. V. 7. P. 675.
25. Kratochwill A. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1980. V. 120. P. 165.
26. Story M.J., Turner J.C.R. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 1523.
27. Janzen T., Zhang S., Mialdun A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 31856.
28. Guevara-Carrion G., Janzen T., Muñoz-Muñoz Y.M. et al. // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. P. 124501.
29. Lapeira E., Gebhardt M., Triller T. et al. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. 094507.
30. Janzen T., Vrabec J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 16508.
31. Eslamian M., Saghir M.Z. // J. Non-Equilibrium Thermodynamics. 2012. V. 37. P. 329.
32. El Hammami N., Bouanz M., Toumi A. // Indian J. Pure and Applied Phys. 2018. V. 56. P. 461.
33. Tominaga T., Tenma S., Watanabe H. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 1863.
34. Cebe M., Kaltenmeier D., Hertz H.G. // J. Chim. Phys. 1984. V. 81. P. 7.
35. Holz M., Weingartner H. // J. Magnetic Res. 1991. V. 92. P. 115.

36. *Bellaire D., Kiepfér H., Münnemann K., Hasse H.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 793.
37. *Kamei Y., Oishi Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 2437.
38. *Sarolea-Mathot L.* // Trans. Faraday Soc. 1953. V. 49. P. 8.
39. *Durov V.A., Shilov I.Yu.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 92. P. 165.
40. *Durov V.A., Tereshin O.G., Shilov I.Yu.* // J. Mol. Liq. 2004. V. 110. P. 69.
41. *Macchioni A., Ciancaleoni G., Zuccaccia C., Zuccaccia D.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 479.
42. *Czeslik C., Jonas J.* // Chem. Phys. Letters. 1999. V. 302. P. 633.
43. *Cabrita E.J., Berger S.* // Magn. Reson. Chem. 2001. V. 39. P. 142.