

УДК 544.344.015.22:537.635

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ТРИЭТИЛАМИНА. ЯМР ^1H** **С.П. Габуда¹, С.Г. Козлова^{1,2}, Н.Б. Компаньков¹, К.С. Редькина²**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: sgk@niic.nsc.ru

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия**Статья поступила 17 декабря 2016 г.*

Зарегистрированы спектры ЯМР ^1H в бинарном водном растворе триэтиламина с нижней критической точкой фазового перехода жидкость—жидкость. Обнаружено, что выше критической температуры спектры ЯМР ^1H от молекул воды и триэтиламина в фазе с преимущественным содержанием молекул триэтиламина характеризуются неоднородным уширением. Можно полагать, что обнаруженное уширение связано с особенностями распределения молекул на границе раздела двух фаз.

DOI: 10.15372/JSC20170510

Ключевые слова: водный раствор триэтиламина, фазовый переход, ЯМР ^1H .**ВВЕДЕНИЕ**

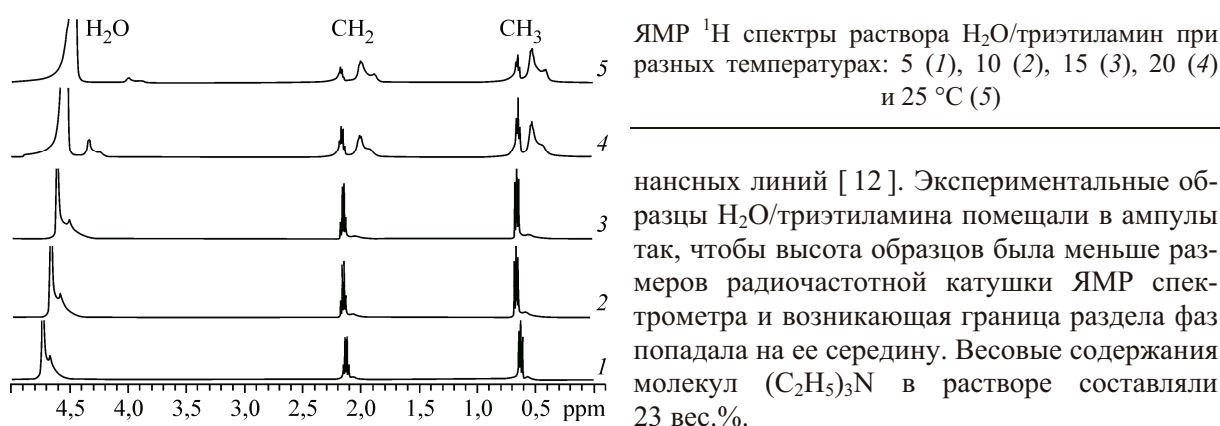
Фазовые равновесия в растворах относятся к особой области физической химии, имеют актуальное теоретическое значение и играют чрезвычайно большую практическую роль в химических, физических и биологических процессах [1—3].

Триэтиламин ((C_2H_5) $_3\text{N}$) и его растворы получили широкое применение в химии: катализируют образование пенополиуретанов и эпоксидных смол, используются в производстве гербицидов, лекарств, красок, минеральных удобрений, каучуков и др. Бинарный водный раствор триэтиламина (H_2O /триэтиламин) характеризуется фазовым переходом (ФП) второго рода с нижней критической точкой смешения $T_c = 19^\circ\text{C}$ и является предметом исследований физико-химических свойств [4—8].

В настоящей работе методом ядерного магнитного резонанса на ядрах атомов водорода (ЯМР ^1H) изучен бинарный раствор H_2O /триэтиламин в области ФП. Ожидалось, что выше T_c при возникновении линии раздела двух фаз возникнут сигналы ЯМР ^1H от молекул (C_2H_5) $_3\text{N}$, находящихся в разных фазах, анализ которых позволит получить информацию о взаимодействиях между молекулами воды и триэтиламина. Ранее подобные исследования были проведены для бинарного раствора H_2O /2,6-лутидин [9—11]. Однако были получены неожиданные данные, указывающие на влияние границы раздела двух фаз на распределение молекул воды и триэтиламина в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов H_2O /триэтиламина использовали образец (C_2H_5) $_3\text{N}$, характеризующийся спектром ЯМР ^1H с точным соотношением интегральных интенсивностей резо-



нансных линий [12]. Экспериментальные образцы H_2O /триэтиламина помещали в ампулы так, чтобы высота образцов была меньше размеров радиочастотной катушки ЯМР спектрометра и возникающая граница раздела фаз попадала на ее середину. Весовые содержания молекул $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ в растворе составляли 23 вес.%. Сигналы ЯМР ^1H регистрировали на импульсном спектрометре фирмы Bruker Avance III 500. Временной интервал между импульсами составлял 5 с, число сканов равнялось 32. Регулировку и поддержание температуры осуществляли продувкой паров азота через радиочастотную катушку с образцом. Перед регистрацией спектров температуру образца выдерживали в течение 20 мин и определяли с точностью $\pm 0,1$ К. Тетраметилсилан $((\text{CH}_3)_4\text{Si})$ использовали в качестве внешнего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке представлены спектры ЯМР ^1H растворов H_2O /триэтиламина при разных температурах. При повышении температуры обнаружено удвоение сигналов ЯМР ^1H , что свидетельствует о произошедшем ФП в области от 15 до 20 °C. В этот температурный интервал попадает температура $T_c = 19$ °C, зафиксированная для ФП в растворе H_2O /триэтиламина калориметрическими методами [4, 6, 8].

Ниже T_c спектр ЯМР ^1H представлен сигналами от групп CH_2 и CH_3 молекул $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ с характерными расщеплениями на квадруплет и триплет. Выше T_c две спектральные полосы от групп CH_2 и CH_3 соответствуют сигналам ЯМР ^1H от молекул $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, находящихся в разных фазах.

Выше T_c спектральные полосы ЯМР ^1H для каждой группы CH_2 и CH_3 в разных фазах характеризуются разными интегральными интенсивностями и уширением. В области более сильных полей спектральные полосы имеют неоднородно уширенные формы с полушириной $\approx 0,25$ м.д. (~ 100 — 120 Гц) (см. рисунок). Отношение интегральных интенсивностей неоднородно уширенных сигналов к интегральным интенсивностям узких сигналов от групп CH_2 и CH_3 выше T_c возрастает с температурой: с 1,6 и 1,8 при 20 °C до 2,6 и 2,33 при 25 °C. Очевидно, что неоднородно уширенные сигналы ЯМР ^1H относятся к фазе I, которая состоит преимущественно из молекул триэтиламина с примесью молекул воды. Это следует из того, что концентрация молекул триэтиламина в фазе I должна увеличиваться с повышением температуры, так как проходит процесс дальнейшего расслоения раствора на две фазы (вода и триэтиламин). Узкие сигналы ЯМР ^1H относятся к фазе II, которая состоит из молекул воды с примесью молекул триэтиламина. Отметим, что сигнал ЯМР ^1H от примесных молекул H_2O в фазе I также характеризуется неоднородным уширением (см. рисунок).

Во время экспериментов были обнаружены релаксационные процессы. При появлении границы раздела двух фаз спектры ЯМР ^1H приобретали формы двух широких полос с полушириной ~ 1 м.д. (~ 500 Гц), которые со временем изменялись. Временная зависимость спектральных линий исчезала после двухчасового выдерживания образца при постоянной температуре. Ранее для растворов H_2O /триэтиламин вблизи T_c были обнаружены нелинейные осцилляции различной природы, механизмы которых объясняли специфическим взаимодействием между молекулами в области ФП [7, 8].

ОБСУЖДЕНИЕ

Основным результатом проведенного исследования является обнаружение неоднородно уширенных сигналов ЯМР ^1H для жидкой фазы I выше температуры фазового перехода. Время спин-спиновой релаксации T_2 , оцененное из полуширины неоднородно уширенных сигналов, составляет $\sim 0,8 \cdot 10^{-2}$ с ($\sim 1,25 \cdot 10^2$ Гц). Такие значения T_2 являются характерными временами для вязких жидкостей [13]. В вязких жидкостях резонирующие ядра могут оказаться во множестве локальных магнитных полей, взаимодействие с которыми приводит к резонансам на разных частотах, и функция распределения резонирующих ядер, отвечающая за форму сигналов, отражает эти взаимодействия.

Исследования вязкости в области температур ниже T_c в системах триэтиламин—вода были проведены ранее [14, 15]. Показано, что при приближении к T_c с более низких температур коэффициент вязкости увеличивается. Однако как в наших экспериментах, так и в других работах [16] спектры ЯМР ^1H ниже T_c не характеризуются неоднородным уширением. Эффекты неоднородности обнаруживаются выше T_c (в фазе I), причем максимальное значение функции распределения резонирующих ядер для неоднородно уширенных сигналов находится в области слабых полей близкой к сигналам ЯМР от молекул $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ фазы II. Отсюда следует вывод, что максимум функции распределения резонирующих ядер молекул $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ в фазе I находится в области наиболее близко расположенной к границе раздела двух фаз. Можно полагать, что обнаруженное спектральное уширение является следствием особенностей межмолекулярного взаимодействия триэтиламин—вода, которое создается на границе раздела двух фаз. Это взаимодействие приводит к анизотропному распределению резонирующих ядер молекул триэтиламина и воды в фазе I, но не приводит к заметному аналогичному распределению резонирующих ядер молекул воды и триэтиламина в фазе II.

Сделанный вывод коррелирует с результатами теоретического исследования методом молекулярной динамики [17]. Показано, что на границе раздела двух фаз существует ориентационное упорядочение молекул воды и триэтиламина. Молекулы воды фазы II на границе создают электростатический положительный потенциал, примерно в 5 раз больший электростатического положительного потенциала, создаваемого молекулами триэтиламина в фазе I. Существование такого электростатического потенциала способствует тенденции скопления молекул с высокой поляризуемостью на границе раздела двух фаз [17]. Однако отметим, что поляризуемость молекул триэтиламина близка к поляризуемости молекул 2,6-лутидина (13,48 и $13,54 \text{ \AA}^3$ соответственно) [18], но подобные эффекты в спектрах ЯМР ^1H для бинарных растворов $\text{H}_2\text{O}/2,6\text{-лутидин}$ не обнаружены [11].

ВЫВОДЫ

Таким образом, спектр ЯМР ^1H в фазе, состоящей преимущественно из молекул триэтиламина с примесью молекул воды, характеризуется неоднородным асимметричным уширением. Положение максимума функции распределения резонирующих ядер указывает, что наибольшая плотность молекул триэтиламина сосредоточена у границы раздела двух фаз. Можно полагать, что этот эффект является следствием межмолекулярного взаимодействия триэтиламин—вода, которое создается у границы раздела двух фаз. Однако обнаруженный эффект не проявляется в водных растворах с 2,6-лутидином [11]. Существующее различие в спектрах ЯМР ^1H указанных бинарных растворов может быть обусловлено особенностями поведения систем в области критических явлений [1, 2, 19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Walas S.* Phase Equilibria in Chemical Engineering. – Butterworth—Heinemann, 1985.
2. *Stanley H.E.* Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. – New York: Oxford UP, 1987. Print. International Ser. of Monographs on Physics.
3. *To K., Choi H.J.* // Phys. Rev. Lett. – 1998. – **80**, N 3. – P. 536 – 539.
4. *Thoen J., Bloemen E., Van Dael W.* // J. Chem. Phys. – 1978. – **68**. – P. 735 – 744.

5. *Bloemen E., Thoen J., Van Dael W.* // J. Chem. Phys. – 1980. – **73**, N 9. – P. 4628 – 4635.
6. *Flewelling A.C., DeFonseka R.J., Khaleeli N., Partee J., Jacobs D.T.* // J. Chem. Phys. – 1996. – **104**. – P. 8048 – 8057.
7. *Hobley J., Kajimoto S., Takamizawa A., Ohta K., Tran-Cong Q., Fukumura H.* // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**. – P. 11411 – 11418.
8. *Ismailova O.B., Akhmedov T.Kh., Igamberdiev Kh.T., Mamatkulov Sh.I., Saidov A.A., Tursunov Sh.O., Khabibullaev P.K.* // J. Eng. Phys. Thermophys. – 2005. – **78**, N 5. – P. 1040 – 1045.
9. *Balevicius V., Weiden N., Weiss A.* // Z. Naturforsch. – 1992. – **47A**. – P. 583 – 587.
10. *Aidas K., Marsalka A., Gdaniec Z., Balevicius V.* // Lith J. Phys. – 2007. – **47**. – P. 443 – 449.
11. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Kompankov N.B., Redkina K.S.* // Appl. Magn. Reson. – 2016. – **47**. – P. 149 – 157.
12. SDBSWeb, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi
13. *Попл Д., Шнейдер В., Бернштейн Г.* Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. – М.: ИИИ, 1962.
14. *Behrends R., Telgmann T., Kaatze U.* // J. Chem. Phys. – 2002. – **117**. – P. 9828 – 9837.
15. *Toumi A., Hafaiedh N., Bouanz M.* // Fluid Phase Equilib. – 2009. – **278**. – P. 68 – 75.
16. *Hayes C.E., Carr H.Y.* // Phys. Rev. Lett. – 1977. – **39**. – P. 1558 – 1561.
17. *Kajimoto S., Yoshii N., Hobley J., Fukumura H., Okazaki S.* // Chem. Phys. Lett. – 2007. – **448**. – P. 70 – 74.
18. *Bosque R., Sales J.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2002. – **42**. – P. 1154 – 1163.
19. *Gabuda S.P., Kozlova S.G., Kompankov N.B., Redkina K.S.* // Fluid Phase Equilib. – 2017. – **443**. – P. 9 – 13.