На правах рукописи

003058062

Логинова Дарья Викторовна

Гидрофобная и гидрофильная гидратация в водных растворах электролитов по данным СВЧ-диэлектрической спектроскопии.

02 00 04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2007

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Научный руководитель доктор химических наук
Лилеев Александр Сергеевич

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор
Валяшко Владимир Михайлович

доктор химических наук, профессор
Щербаков Владимир Васильевич

Ведущая организация

Институт химии растворов РАН

Защита состоится "15" мая 2007 г в 11 часов на заседании Диссертационного Совета К 002 021 01 при Институте общей и неорганической химии им Н С Курнакова РАН по адресу 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр ,31, ИОНХ РАН

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической литературы РАН 119991 Москва, Ленинский пр ,31, ИОНХ РАН

Автореферат разослан "13" апреля 2007г

Ученый секретарь Диссертационного Совета
кандидат химических наук, доцент Л И Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Водные растворы электролитов широко распространены в природе, используются в различных областях науки и техники (в химии, химических технологиях, биологии, геохимии и т д), при этом, именно структура жидкой воды и гидратация ионов в значительной мере определяют важнейшие макроскопические свойства растворов электролитов в широкой области концентраций Исследование структурных и молекулярно-кинетических свойств растворов электролитов имеет важное значение для понимания комплексообразования, фазовых равновесий, процессов разделения веществ и получения материалов

Сравнение различных физико-химических и молекулярных свойств растворов неэлектролитов и электролитов, исследуемых как теоретическими, так и экспериментальными методами, показывает, что имеются различия поведения растворов при гидрофобной и гидрофильной гидратации Структурные модели предполагают, что явление гидрофобной гидратации связано с усилением тетраэдрической упорядоченности сетки Н-связей в водных растворах под действием неполярных групп молекул и ионов Эффекты гидрофобной гидратации в случае ионов все еще изучены недостаточно

Цель и задачи работы Методом СВЧ-диэлектрической спектроскопии исследовать молекулярно-кинетические характеристики водных растворов электролитов разной природы и установить их принципиальные различия при гидрофильной и гидрофобной гидратации катионов и анионов

Первая задача заключалась в исследовании влияния анионов с разным взаимодействием, так как до сих пор изучение гидрофильной гидратации преимущественно осуществлялось в ряду катионов

До настоящего времени был известен лишь один ряд катионов содержащих неполярные группы с гидрофобной гидратацией - ряд тетраалкиламмониевых солей. Поэтому вторая задача состояла в том, чтобы найти новые ряды катионов и анионов, содержащих неполярные группы, вызывающих гидрофобную гидратацию

Диссертационная работа выполнялась в Лаборатории Структуры водных растворов ИОНХ РАН по программам РАН и проектам РФФИ №01-03-32041, №05-03-32100

Методы исследования Для решения поставленных задач был выбран метод СВЧ диэлектрической спектроскопии в области частот, отвечающей максимуму дисперсии диэлектрической проницаемости воды Это один из немногих прямых экспериментальных методов, позволяющих судить о гидратации ионов из статической диэлектрической проницаемости ε_s и об изменении молекулярно-кинетической подвижности молекул воды под действием растворенных ионов из времени диэлектрической релаксации τ В модели А К Лященко изменение релаксационных параметров оп-

ределяется уменьшением или увеличением тетраэдрической упорядоченности воды растворов Из температурных зависимостей τ определяются активационные характеристики процесса диэлектрической релаксации, необходимые для заключений об изменении степени связанности и структурированности сетки Н-связей К сожалению, большая часть имеющихся литературных экспериментальных диэлектрических данных получена при одной температуре (298К) Такие данные не позволяют найти активационные характеристики процесса диэлектрической релаксации Кроме того, использование разных релаксационных моделей для описания неполных спектров и различных способов расчета приводит к невозможности корректного сопоставления молекулярно-кинетических изменений в ряду систем Ограничен круг химически значимых веществ, для которых изучены СВЧ-диэлектрические свойства Это определяет необходимость проведения систематического исследования растворов в рамках одной работы

Научная новизна. Впервые проведено исследование СВЧ-диэлектрических свойств для 15 водно-электролитных систем в диапазоне частот 7,7-25ГГц в интервалах температур и концентраций и определены время и активационные характеристики процесса диэлектрической релаксации Для водных растворов соляной кислоты, фторидов калия и цезия впервые исследование осуществлялось в температурном интервале В изученных системах определены значения статической диэлектрической проницаемости ε_s растворов Обнаружено отсутствие температурной зависимости ε_s в концентрированных растворах

На основе закономерностей изменения времени и активационных параметров процесса диэлектрической релаксации установлен новый критерий отличия гидрофобной и гидрофильной гидратации ионов Впервые найдена гидрофобная гидратация анионов – пропионата, валерата и триметилацетата Обнаружена гидрофобная гидратация для трех катионов· диаллиламмония, диаллилметиламмония и диаллилдиметиламмония

Практическая значимость. Полученные диэлектрические данные могут быть использованы и применяются для направленного подбора и оптимизации составов реакционной среды для получения полимерных электролитов (растворы солей диаллиламмония), для расчета поглощения электромагнитного излучения водно-электролитными системами (растворы хлорида и гидроксида калия, соляной кислоты) и анализа его биологических и медицинских эффектов Кроме того, полученные СВЧ-диэлектрические данные представляют собой самостоятельную ценность, как справочный материал, используемый в разных отраслях науки и техники

На защиту выносятся следующие положения:

1 экспериментальные данные по комплексной диэлектрической проницаемости и параметрам диэлектрической релаксации для 16 водно-электролитных систем,

2 критерий отличия гидрофобной и гидрофильной гидратации по данным СВЧ-диэлектрической релаксации,

3 новые классы ионов с гидрофобной гидратацией,

Личный вклад автора. Диссертантом собрана установка для измерений СВЧ диэлектрических свойств водных растворов методом цилиндрического стерженька в волноводе в интервале частот 7 5 – 10 5 ГГц, самостоятельно получены и обработаны экспериментальные результаты Постановка задач, анализ и интерпретация полученных данных осуществлены совместно с в н с , д х н А С Лилеевым и проф , д х н А К Лященко

Апробация работы. Результаты диссертации были представлены на VIII, IX Международных конференциях "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Иваново, 2001, Плес, 2004 гг), на Международной конференции «Физико-химический анализ жидкофазных систем» (Саратов, 2003 г), IXth International seminar on Inclusion Compounds (ISIK-9) (Novosibirsk, 2003), 28-th, 29-th International Conference IUPAC on Solution Chemistry (Debrecen, Hungary, 2003, Portoroz, Slovenia, 2005), 13 Российском симпозиуме "Миллиметровые волны в биологии и медицине" (Звенигород, 2003 гг), 3 International Conference on Dielectric Spectroscopy in Physical, Chemical and Biological Applications, (Delft, Netherlands, 2004), Euro-polymer congress-2005, Moscow, а также на ежегодных конференциях ИОНХ РАН (2001) и ИНХС РАН(2003)

Публикации Содержание диссертации отражено в 10 статьях в научных журналах и в 11 тезисах докладов в сборниках международных и российских конференций

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 частей (глав) 1-ая глава –Литературный обзор, 2-ая глава – Техника и методика эксперимента, 3-ая глава – Диэлектрические свойства водных растворов с гидрофильной гидратацией, 4-ая глава – Диэлектрические свойства водных растворов с гидрофобной гидратацией, выводов, списка литературы (206 ссылок) и Приложения Диссертация изложена на 161 странице текста, содержит 16 таблиц и иллюстрирована 61 рисунком

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, выбран метод исследования, изложены научная новизна и практическая значимость

В первой главе (литературном обзоре) рассмотрены современные представления о строении жидкой воды и водных растворов электролитов Проанализированы основные результаты экспериментального и теоретического исследования структуры и динамики растворов электролитов Рассмотрены особенности гидратации ионов ближней и дальней, отрицательной и положительной, гидрофобной и гидрофильной Показано, что эффективным методом исследования молекулярно-кинетического состояния воды является метод СВЧ-диэлектрической спектроскопии Изложены основные положения теории поляризации водных диэлектриков и рассмот-

рены теоретические модели для описания их спектров Рассмотрены различные релаксационные модели, используемые для описания молекулярно-кинетических свойств жидкостей и растворов Проведен анализ имеющихся литературных данных по диэлектрическим свойствам воды и водных растворов электролитов. Показана их недостаточность для того, чтобы охарактеризовать молекулярно-кинетические различия гидрофильной и гидрофобной гидратации в рядах различных систем В исследованиях по диэлектрической релаксации, представленных в литературе, основное внимание было уделено влиянию катионов на структуру растворителя, однако наблюдается недостаток информации о воздействии анионов, пренебрегать которым нельзя В случае катионов в литературе имеются данные о гидрофобной гидратации только в ряду тетраалкиламмониевых солей

Вторая глава посвящена описанию методов исследования, техники и методики эксперимента Среди многих методов измерения комплексной диэлектрической проницаемости (ε*) растворов на СВЧ была использована одна из разновидностей частичного заполнения волновода, а именно метод тонкого цилиндрического диэлектрического стерженька Метод обеспечивает достаточную точность при сравнительной простоте проведения измерений и расчетов Погрешность измерений ε' составляла не более 1,5–2% и ε"-2,5–3% Выбор этого метода обусловлен возможностью изучения жидкостей с большими потерями, которыми являются растворы электролитов средних и высоких концентраций из-за их высокой электропроводности Он основан на измерении параметров стоячей волны (интенсивности и фазы), возбуждаемой в закороченном волноводе в присутствии и отсутствии образца Измерения СВЧ-диэлектрических свойств были проведены на установках лаборатории Структуры водных растворов ИОНХ РАН, созданных А С Лилеевым На базе генератора Г4-83 была собрана новая установка для измерений в интервале частот 7 5-10 5 ГГц Использовался волноводный тракт сечением 28 5x12 мм Измерения проводились на частотах 7 71, 9 37, 9 45, 10 00, 10 25, 12 17, 13 00, 16 00, 18 90, 19 20, 22 00, 25 00 ГГц Блок-схема установки представлена на рис 1.

Таблица 1 Основные узлы установок и марки приборов

Частота, ГГц	Генератор	Измерительная линия	Регистрирующий прибор
7 5-10.5	Г4-83	Р1-27	В8-7
13-16	Г4-108	Р1-29	В8-7
18-25	Г4-156	Р1-30	В8-7

Измерения проводились в температурных интервалах 283-313К или 288-308К Температура в секции образца поддерживалась с точностью 0,1° помощью термостата

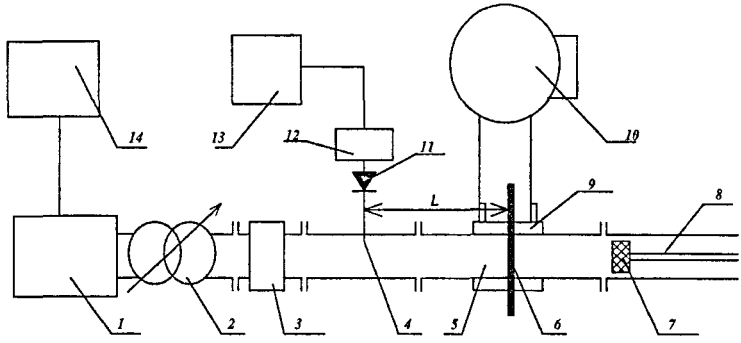

Рис 1 Блок-схема установки для измерения ε' и ε" на СВЧ методом цилиндрического стерженька, 1- генератор, 2- аттенюатор, 3- вентиль, 4- зонд отбора мощности, 5- волновод, 6- образец, 7- поршень, 8- микрометрический винт, 9- термостатирующая рубашка, 10- термостат, 11- детектор, 12- фильтр СВЧ, 13- измеритель отношений напряжений 14- частотомер

Удельная электропроводность (к) растворов электролитов, необходимая для учета ионной составляющей диэлектрических потерь, определялась в U-образной ячейке с платиновыми электродами с использованием автоматического мостового измерителя Е7-8 на частоте 1 кГц Ячейки термостатировали с точностью ±0,1°, погрешность измерений к не превышала ±0,5%

Комплексная диэлектрическая проницаемость равна

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\ \varepsilon'' \qquad (1)$$

где ε` - высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ε" – полные потери

$$\varepsilon'' = \varepsilon_d + \varepsilon_i \qquad (2)$$

Учет ионной составляющей потерь производили по формуле $\varepsilon''_i = к/\varepsilon_0\omega$, где ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, ω - круговая частота, на которой выполнены измерения ε* Проведенный в работе анализ показал, что в выбранном диапазоне частот для изученных систем достаточно ограничиться моделью Коула-Коула, описывающей релаксационный процесс наиболее вероятным временем релаксации с симметричным распределением

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\tau\omega^{(1-\alpha)}} \qquad (3)$$

где ε_s - низкочастотный предел области дисперсии (статическая диэлектрическая константа), τ- время диэлектрической релаксации, α- параметр распределения времен релаксации, ε_∞- высокочастотный предел для

рассматриваемой области дисперсии Значение ε_∞ для воды и растворов, как и в других работах, принимали равным 5

Уравнение (3) при разделении ε* на действительную и мнимую части приобретает вид

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{1+(\tau\omega)^{1-\alpha}\sin\frac{\pi\alpha}{2}}{1+(\tau\omega)^{2(1-\alpha)}+2(\tau\omega)^{(1-\alpha)}\sin\frac{\pi\alpha}{2}}(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty) \qquad (4)$$ и

$$\varepsilon_d'' = \frac{(\tau\omega)^{1-\alpha}\cos\frac{\pi\alpha}{2}}{1+(\tau\omega)^{2(1-\alpha)}+2(\tau\omega)^{(1-\alpha)}\sin\frac{\pi\alpha}{2}}(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty) \qquad (5)$$

Статическая диэлектрическая константа (ε_S) определялась по диаграммам Коула-Коула круговой экстраполяцией на нулевую частоту Пример такой диаграммы приведен на рис 2

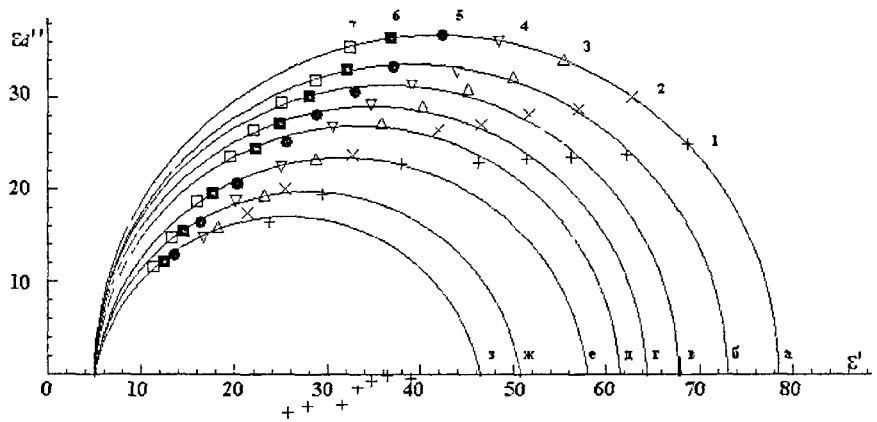

Рис 2 Диаграммы Коула-Коула водных растворов трифторацетата диаллиламмония при 298 К 1 – 7 5 ГГц , 2 – 10 ГГц , 3 - 13 ГГц, 4 – 16 ГГц, 5 – 18 9 ГГц, 6 – 22 ГГц, 7 – 25 ГГц а – вода, б – 0 25 М, в – 0 50 М, г – 0 75М, д – 1 00 М, е – 1 50 М, ж – 2 00 М, з – 2 50 М

Определение времени релаксации в растворах проводилось графическим способом по уравнению Коула-Коула из частотной зависимости функции

$ln[((\varepsilon_S-\varepsilon')^2+(\varepsilon'')^2)/((\varepsilon'-\varepsilon_\infty)^2+(\varepsilon'')^2)]=ln(\omega)$, которая представляет собою прямую линию с угловым коэффициентом (1-α), а точка пересечения с осью абсцисс отвечает частоте максимума дипольных потерь $\omega_{макс}=1/\tau$ Пример способа расчета времени диэлектрической релаксации приведен на рис 3 Водные растворы карбоксилатов тетрабутиламмония были приготовлены в Лаборатории клатратов ИНХ СО РАН Тримегилацетат калия

синтезирован в Лаборатории химии комплексных соединений платины ИОНХ РАН Растворы алллилзамещенных солей аммония были приготовлены в Лаборатории полиэлектролитов ИНХС РАН Тетрахлорпалладоаты калия и аммония и тетрахлорплатоат калия были синтезированы в Лаборатории биокоординационной химии платиновых металлов ИОНХ РАН В остальных случаях для приготовления растворов использовали готовые реактивы квалификации "х ч или "ос ч" без дополнительной очистки Растворы готовили весовым способом на бидистилляте

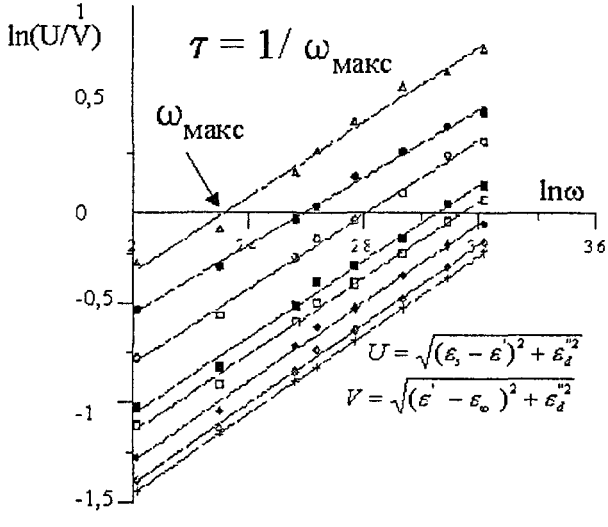

Рис 3 Зависимость $\ln[((\varepsilon_s-\varepsilon')^2+(\varepsilon'')^2)/((\varepsilon'-\varepsilon_\infty)^2+(\varepsilon'')^2)]=\ln(\omega)$ для водных растворов диаллилметиламмония трифторацетата при 298 К

Третья глава посвящена изучению СВЧ-диэлектрических свойств растворов с гидрофильной гидратацией В исследовании в рядах водно-электролитных систем с гидрофильной и гидрофобной гидратацией в большинстве случаев "фиксировали" катион, а анионы замещали, таким образом, изучали влияние анионов на сетку Н-связей воды В ряде случаях "меняли" катион при постоянном анионе Исследовались не только разбавленные, но и концентрированные растворы В диссертации проведено исследование комплексной диэлектрической проницаемости и параметров диэлектрической релаксации растворов электролитов с гидрофильной гидратацией для 9 двойных систем, представленных в табл 2 Там же указаны частоты и температуры, при которых проводились измерения

Эти растворы можно разделить следующим образом

1 растворы солей, с однозарядными ионами, отличающимися взаимодействием с молекулами воды (на примере KCl, KF, CsF)

2 растворы сильных кислот и оснований (на примере HCl, KOH)

3 растворы электролитов с анионами сложного строения (на примере KH_2PO_4)

4 растворы солей, с комплексными ионами ($(NH_4)_2[PdCl_4]$, $K_2[PtCl_4]$, $K_2[PdCl_4]$)

Таблица 2 Растворы электролитов, для которых изучены СВЧ диэлектрические свойства и электропроводность

Электролит	Концентрации	Температура, К	Частоты, ГГц
KCl	0 51, 1 03, 1 58, 2 02, 2 70, 3 32, 3 95, 4 61 m	283, 288, 298, 308, 313	12,17, 13 00, 16 00, 19 20, 22 00, 25 00
KF	0 5, 1, 2, 3, 4, 5 m	288, 298, 308	13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
CsF	0 5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 m	288, 298, 308	13 00, 14 00,16 00, 18 90, 22 00, 25 00
KOH	0 52, 1,03, 1 55, 2 08, 2 64, 3 22 m	288, 298, 308	13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
HCl	0 25, 0 5, 1, 1 5, 2 M	278, 288, 298, 308, 323	9 37, 13 00, 14 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
KH_2PO_4	0 5, 1, 1 5, 1.8 m	288, 298, 308	13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
$(NH_4)_2[PdCl_4]$	0 2, 0 3, 0 4 m	298, 313	13 00, 16 00, 18.90, 22 00, 25 00
$K_2[PtCl_4]$	0 2, 0 3, 0 4 m	298, 313	12 17, 13 00, 16 00, 18 90, 22.00, 25 00
$K_2[PdCl_4]$	0 3, 0 5, 0 75, 1 m	298, 313	13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00

Наиболее простой системой в рассмотренных рядах являются растворы хлорида калия Данная система в литературе была изучена разными методами, в том числе и диэлектрическим Поэтому в качестве калибровочных растворов были выбраны растворы хлорида калия Кроме того, данная система может быть использована в качестве точки отсчета для сравнения с другими системами, так как отрицательно гидратированные ионы калия и хлора обычно не образуют ни гидратных, ни ионных комплексов Нами было проведено подробное систематическое исследование данной системы при пяти температурах (чего раннее не делалось)

Релаксация молекул воды во всех изученных системах при всех изученных температурах и концентрациях соли описывается уравнением Коула-Коула На рис 4 представлен пример диаграмм Коула-Коула для водных растворов CsF при 298К, построенных по собственным и литературным данным

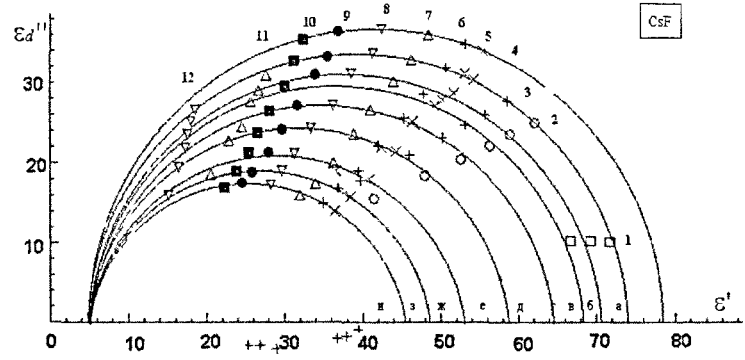

Рис 4 Диаграммы Коула-Коула водных растворов фторида цезия при 298К 1 – 2 5 ГГц , 2 – 8 262 ГГц , 3 - 10 015 ГГц, 4 – 11 88 ГГц, 5 – 13 00 ГГц, 6 – 14 00 ГГц, 7 – 16 00 ГГц , 8 – 18 90 ГГц , 9 – 22 00 ГГц , 10 – 25 00 ГГц , 11 – 27 20 ГГц , 12 – 33 00 ГГц Измерения на частотах 2 5, 8 262, 10 015, 11 88, 27 2, 38 5 ГГц [литературные данные] а – вода, б – 0 50 т (моль/кг H_2O), в – 1 00 т, г – 1 5т, д – 2 00 т, е – 3 00 т, ж – 4 00 т, з – 5 00 т, и – 6 00 т, к – 8 00 т

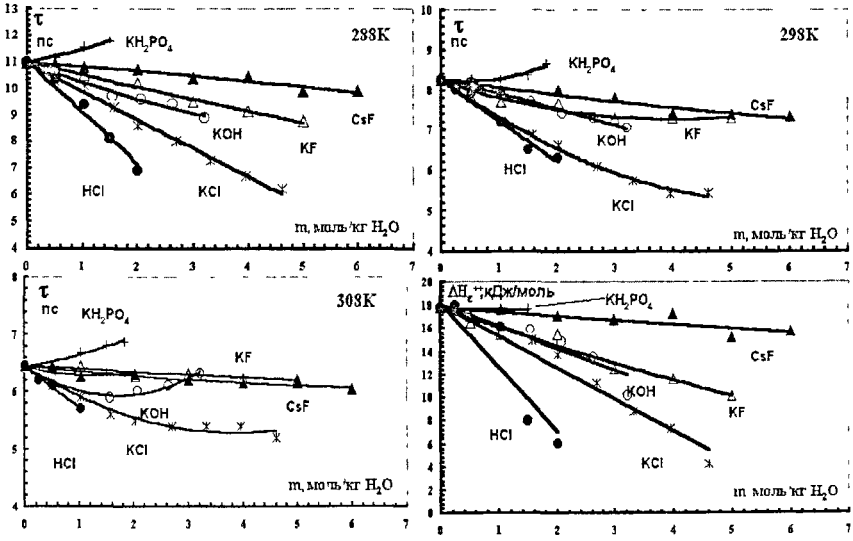

Рис 5 Концентрационные зависимости времени τ и энтальпии активации $\Delta H_\varepsilon^{++}$ диэлектрической релаксации водных растворов

На рис 5 суммированы данные по концентрационным зависимостям τ и $\Delta H_\varepsilon^{++}$ растворов с гидрофильной гидратацией С ростом концентрации солей происходит уменьшение времени диэлектрической релаксации τ

растворов KF, CsF и KCl, что свидетельствует об увеличении ориентационной подвижности молекул воды под действием ионов Зависимость τ от концентрации является более выраженной при 288К, так как структура менее разрушена тепловым движением молекул и сильнее проявляется действие ионов на структуру воды Значения τ при 288 и 298К растворов KF ниже, чем растворов CsF. При 308К значения τ различаются в пределах погрешности, то есть различия исчезают из-за усилившегося теплового движения Как видно из рис 5, величина $\Delta H_\varepsilon^{++}$, которая характеризует связанность сетки водородных связей воды, в данных растворах уменьшается с ростом концентрации соли по сравнению с чистой водой Таким образом, уменьшение τ и $\Delta H_\varepsilon^{++}$ свидетельствует о нарушении сетки Н-связей воды растворенными ионами в исследованных растворах В растворах фторидов, где ион фтора образует сильные связи с молекулами воды, дестабилизация исходной структуры воды менее выражена

В отличие от ионов галогенидов в растворах KH_2PO_4 наблюдается иное поведение τ и $\Delta H_\varepsilon^{++}$ Имеет место небольшое увеличение значений τ с ростом концентрации соли Зависимость τ от концентрации более сильная при 288К Значения $\Delta H_\varepsilon^{++}$ растворов KH_2PO_4 в первом приближении не зависят от концентрации раствора и в пределах погрешности равны значению $\Delta H_\varepsilon^{++}$ воды Полученные результаты свидетельствуют о замедлении вращательной подвижности молекул воды, что, по-видимому, связано с тем, что ион $H_2PO_4^-$ образует с молекулами воды более сильные водородные связи, чем связи вода-вода Он имеет тетраэдрическую форму и может комплементарно встраиваться в сетку Н-связей При этом направление образуемых водородных связей не нарушает исходную структуру воды

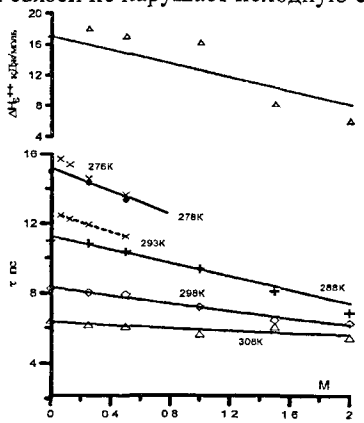

Рис 6 Концентрационные зависимости времени τ и энтальпии активации $\Delta H_\varepsilon^{++}$ диэлектрической релаксации водных растворов HCl При 276К и 293К литературные данные

Особый случай представляют водные растворы сильных кислот и оснований, в которых H^+ и OH^- обладают аномальной проводимостью Величины τ для растворов HCl уменьшаются по сравнению с чистой водой

Изменения τ сильнее при низких температурах, когда структура воды разрушена тепловым движением молекул в меньшей степени Для соляной кислоты наблюдается наиболее сильный эффект нарушения сетки в ряду рассмотренных растворов В растворах гидроксида калия также происходит разрушение сетки водородных связей воды, однако, не столь сильное как в случае HCl и KCl

Для рассмотренных солей с гидрофильной гидратацией наблюдаются следующие ряды изменений для τ $KH_2PO_4 > H_2O > CsF \geq KF > KOH > KCl \geq HCl$ и для $\Delta H_\varepsilon^{++}$. $KH_2PO_4 \approx H_2O > CsF > KF \geq KOH > KCl > HCl$.

В литературе отсутствуют данные по диэлектрическим свойствам растворов с комплексными анионами, поэтому ставилась задача выяснить отличие их действия на воду по сравнению с простыми ионами Релаксация молекул воды в водных растворах тетрахлорпалладоатов калия и аммония и тетрахлорплатоата калия наблюдается в той же частотной области, что и в растворах электролитов с простыми ионами (галогенидов щелочных металлов) Времена диэлектрической релаксации данных растворов падают с увеличением концентрации Энтальпия активации, также как и τ, снижается по мере увеличения концентрации растворов Уменьшение времени и энтальпии активации диэлектрической релаксации свидетельствует о разрушающем воздействии комплексных ионов платины и палладия на сетку водородных связей воды, причем данное нарушение сильнее, чем в большинстве других систем Данные растворы представляют типичный пример гидрофильной гидратации

Можно сделать заключение, что в растворах с гидрофильной гидратацией возможны два случая поведения релаксационных характеристик

1 $\tau_{p-p} < \tau_{вода}$ и $\Delta H^{++}_{p-p} < \Delta H^{++}_{вода}$

2 $\tau_{p-p} > \tau_{вода}$ и $\Delta H^{++}_{p-p} \leq \Delta H^{++}_{вода}$

Эти соотношения определяют критерий гидрофильной гидратации ионов в растворе по данным СВЧ-диэлектрической спектроскопии

С ростом концентрации раствора значения ε_s уменьшаются для всех рассмотренных растворов с гидрофильной гидратацией Примеры таких зависимостей представлены на рис 7

Понижение ε_s , как неоднократно объяснялось в литературе, в растворах электролитов по сравнению с чистой водой обусловлено рядом причин исключением из процесса релаксации части молекул воды, составляющих оболочку ионов под действием их электростатического поля, заменой молекул воды ионами с низкой диэлектрической проницаемостью (поляризуемостью), диэлектрическим трением и др Характер температурных зависимостей ε_s изучен в литературе в меньшей степени При анализе температурной зависимости ε_S исследованных систем нами установлено, что возможны два варианта ее изменения В первом случае, с ростом концентрации раствора коэффициент наклона температурных зависимостей ε_s фактически не меняется Характерным примером этому служат водные

растворы фторида калия Во втором случае в разбавленных растворах, также как в чистой воде, ε_S с ростом температуры уменьшается С ростом концентрации соли зависимость ε_s от температуры становится слабее и практически исчезает в высоко концентрированных растворах, в некоторых случаях наблюдается небольшой рост Характерные примеры представлены на рис 8

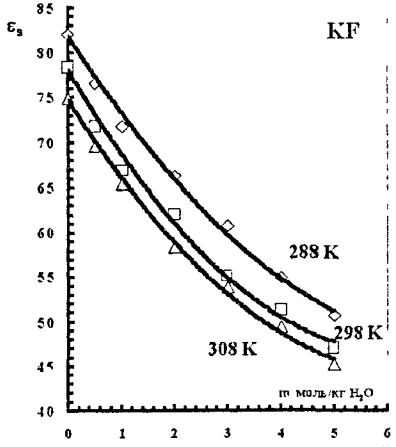

Рис 7 Изменения статической диэлектрической проницаемости ε_S в растворах с гидрофильной гидратацией

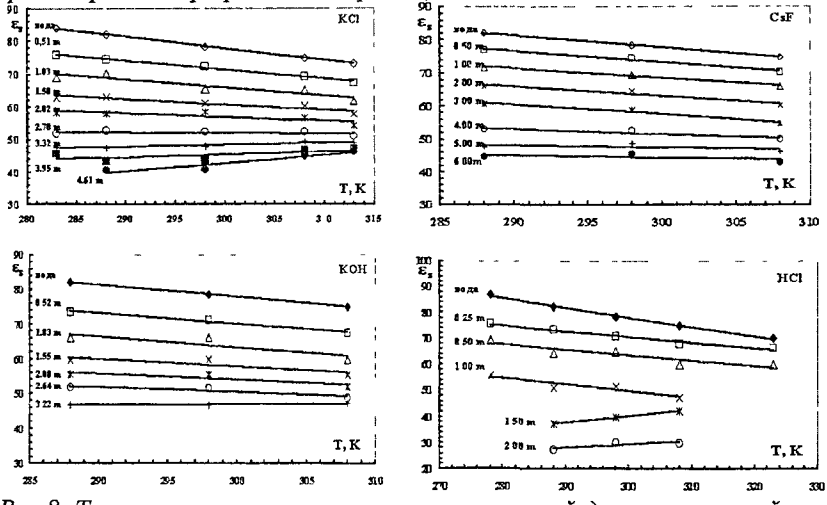

Рис 8 Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ε_S водных растворов с гидрофильной гидратацией

Четвертая глава В данной части работы изучены растворы электролитов, ионы которых содержат разное количество углеводородных неполярных групп Были выбраны растворы на основе карбоксилатов и аллилзамещенных солей аммония (пропионаты калия и цезия, триметилаце-

тат калия, формиат, ацетат, пропионат, валерат тетрабутиламмония, трифторацетаты диаллиламмония и диаллилметиламмония, хлорид диаллилдиметиламмония) Они указаны в табл 3

Таблица 3 Растворы электролитов, для которых изучены СВЧ диэлектрические свойства и электропроводность

Электролит	Концентрации	Температура, К	Частоты, ГГц
C_2H_5COOK	0 52, 1 07, 2 33, 3 82, 5 56, 6 65 m	288, 298, 308	10 25, 12,17. 13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
C_2H_5COOCs	0 53, 1 1, 2 41, 3 87, 5 91,8 58 m	288, 298, 308	10 25, 12,17, 13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
$(CH_3)_3CCOOK$	0 25, 0 47, 0 65, 0 75, 1 m	288, 298, 308	13.00, 16.00, 18 90, 22 00, 25 00
$HCOO(C_4H_9)_4N$	0 40, 1 23, 4 56 m	288, 298, 308	7 71, 9 45, 13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
$CH_3COO(C_4H_9)_4N$	0 42, 1 12, 2 48, 4 69 m	288, 298, 308	7 71, 9 45, 13 00, 16 00, 18 90 22 00, 25 00
$C_2H_5COO(C_4H_9)_4N$	0 38, 1 08, 3 74 m	288, 298, 308	7 71, 9 45, 13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
$C_4H_9COO(C_4H_9)_4N$	0 33, 0 95, 4 15 m	288, 298, 308	7 71, 9 45, 13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
$CF_3COOCH_3(C_3H_5)_2NH$	0 25, 0 5, 0 75, 1, 1 5, 2, 2 5 M	288, 298, 308	7 71, 10 00, 12,17, 13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
$CF_3COO(C_3H_5)_2NH_2$	0 25, 0 5, 0 75, 1, 1 5, 2, 2 5 M	288, 298, 308	7 71, 10 00, 12 17, 13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25 00
$(CH_3)_2(C_3H_5)_2NCl$	0 25, 0 5, 1, 1 5, 2, 2 5 M	288, 298, 308	7 71, 10 00, 12,17, 13 00, 16 00, 18 90, 22 00, 25.00

Для этих растворов также как для растворов с гидрофильной гидратацией по тем же методикам были определены значения проницаемости и

потерь Показано, что частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости описываются релаксационной моделью Коула-Коула Были рассчитаны статическая диэлектрическая проницаемость, время и энтальпия диэлектрической релаксации растворов

Для всех изученных растворов определены значения статической диэлектрической проницаемости ε_S Так же как в случае растворов с гидрофильной гидратацией с ростом концентрации значения ε_s уменьшаются для всех данных растворов Установлено, что возможны два варианта изменения температурной зависимости ε_S, которые наблюдаются как в растворах с гидрофильной гидратацией, так и в растворах приведенных в табл 3. В первом случае, с ростом концентрации раствора температурный коэффициент ε_s фактически не меняется Во втором случае с ростом концентрации соли зависимость ε_s от температуры становится слабее и практически исчезает в высоко концентрированных растворах Характерные примеры представлены на рис 9.

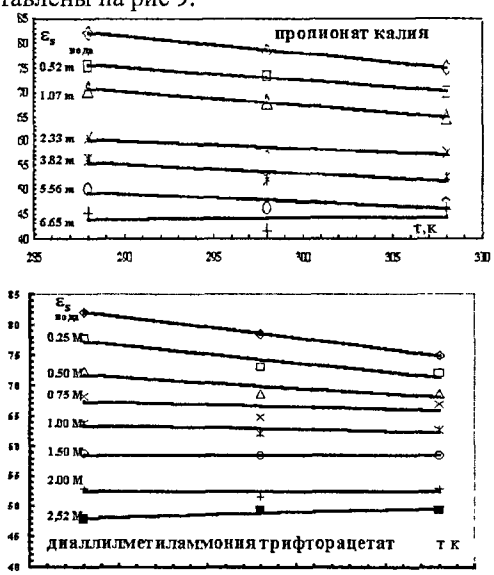

Рис 9 Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости ε_S водных растворов с гидрофобной гидратацией

На примере карбоксилатов калия и цезия были изучены растворы, в которых анион имеет углеводородные неполярные группы, а катион гидрофильно гидратирован Для растворов пропионатов калия и цезия с ростом концентрации значения времени релаксации τ возрастают (рис 10) Полученные результаты были сопоставлены с данными для растворов формиата калия и цезия, где роль неполярных групп невелика и τ уменьшается при повышении концентрации Как видно из рис 10 значения $\Delta H_\varepsilon^{++}$

для растворов пропионатов калия и цезия увеличиваются с ростом концентрации

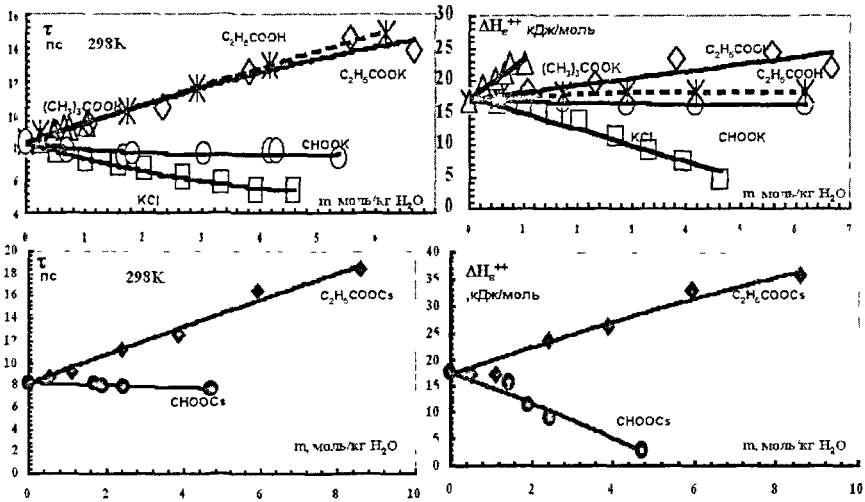

Рис 10 Концентрационные зависимости времени τ и энтальпии активации $\Delta H_\varepsilon^{++}$ диэлектрической релаксации водных растворов CH00K, CHOOCs, C_2H_5COOH – литературные данные

В то же время для растворов формиата калия и цезия значения $\Delta H_\varepsilon^{++}$ уменьшаются по сравнению с чистой водой Таким образом, наблюдается противоположное изменение релаксационных характеристик в растворах пропионатов и формиатов при одном и том же катионе Такие же разнознаковые изменения τ и $\Delta H_\varepsilon^{++}$ наблюдаются при переходе от муравьиной к пропионовой кислоте и в растворах электролитов при переходе от растворов с гидрофильной гидратацией ионов (KCl) к растворам с гидрофобной гидратацией катионов (Bu_4NCl) Формиат- и пропионат- ионы имеют одинаковую полярную группу, но разные неполярные группы Поэтому, увеличение τ и $\Delta H_\varepsilon^{++}$ в растворах пропионатов калия и цезия определяется влиянием неполярной части иона $C_2H_5COO^-$ Таким образом, структурирующее влияние ионов $C_2H_5COO^-$ на сетку водородных связей воды обусловлено гидрофобной гидратацией этих ионов Увеличение числа неполярных групп усиливает гидрофобную гидратацию

Изменения молекулярно-кинетических свойств водных растворов карбоксилатов при увеличении неполярной части аниона были рассмотрены в ряду пропионат калия→ триметилацетат калия Время диэлектрической релаксации триметилацетата калия возрастает с увеличением концентрации При 288K значения времени релаксации водных растворов триметилацетата калия выше, чем пропионата калия При 298 и 308K величины τ различаются в пределах погрешности Значения $\Delta H_\varepsilon^{++}$ для растворов триметилацетата калия превышают значения $\Delta H_\varepsilon^{++}$ пропионата калия Поэтому можно говорить о гидрофобной гидратации триметилацетата и о более

сильном его структурирующем воздействии на сетку водородных связей воды по сравнению с пропионат-ионом

Другой случай, где катион гидрофобно гидратирован, а гидратация аниона меняется от гидрофильной к гидрофобной был рассмотрен на примере водных растворов карбоксилатов тетрабутиламмония (ТБА) Были изучены СВЧ-диэлектрические свойства водных растворов формиата, ацетата, пропионата и валерата ТБА и найдены их молекулярно-кинетические характеристики

В растворах карбоксилатов ТБА наблюдается рост времени релаксации τ (рис 11) и энтальпии активации $\Delta H_{\varepsilon}^{++}$ Полученные данные сопоставлены с релаксационными параметрами для водных растворов формиатов и пропионатов калия и цезия и хлоридом тетрабутиламмония Наблюдается следующий порядок изменения τ хлорид калия < формиат калия< вода < пропионат калия < хлорид Bu_4N< формиат Bu_4N< ацетат Bu_4N< пропионат Bu_4N <валерат Bu_4N Тем самым, время релаксации возрастает при увеличении неполярных групп анионов карбоксилатов Увеличение τ и $\Delta H_{\varepsilon}^{++}$ в растворах пропионата и валерата ТБА указывает на гидрофобную гидратацию катиона и аниона

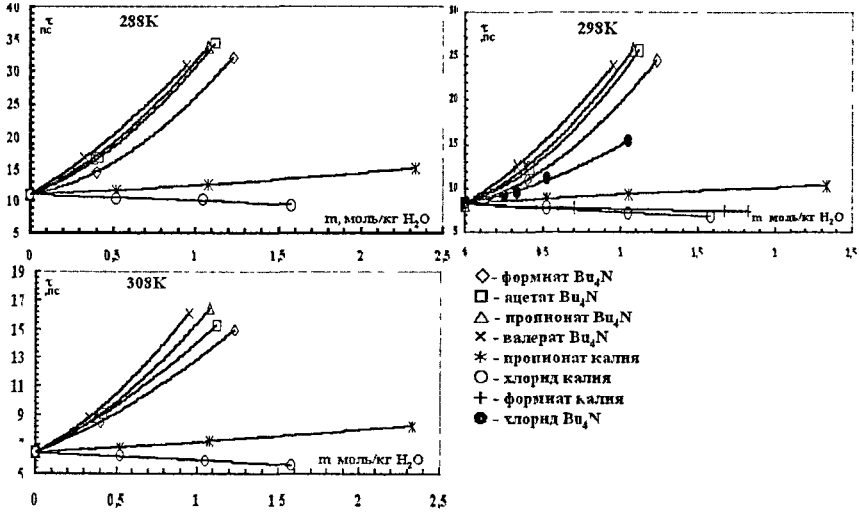

Рис 11 Зависимости времени диэлектрической релаксации τ водных растворов Формиат калия, хлорид Bu_4N – литературные данные

Близкими к тетраалкиламмониевым солям являются аллилзамещенные соли аммония Наличие ненасыщенной двойной связи C=C в углеводородном радикале может сказываться на характере гидратации этих ионов В настоящей работе их гидратация была исследована на примере водных растворов трифторацетатов диаллиламмония (ДААТФА - $CF_3COO(C_3H_5)_2NH_2$)и диаллилметиламмония (ДАМАТФА - $CF_3COOCH_3(C_3H_5)_2NH$) и хлорида диаллилдиметиламмония (ДАДМАХ - $(CH_3)_2(C_3H_5)_2NCl$).

Значения τ для водных растворов данных солей возрастают по сравнению с чистой водой (рис 12) То есть аллилзамещенные ионы вызывают замедление вращательной подвижности молекул воды в растворе При всех трех рассматриваемых температурах наблюдается следующий ряд увеличения τ ДАДМАХ< ДААТФА< ДАМАТФА В растворах ДАДМАХ наблюдаются наименьшие изменения τ, несмотря на то, что среди рассматриваемых аллилзамещенных аммониевых катионов ДАДМА имеет наибольшее число неполярных групп По-видимому, в данном случае сказывается сильное разрушающее воздействие иона хлора Характер гидратации аллилзамещенных солей легко проследить в ряду растворов хлоридов Примеры концентрационных зависимостей τ представлены на рис 12 ($KCl < H_2O < (CH_3)_4NCl <$ ДАДМАХ $< (C_4H_9)_4NCl$) В случае растворов хлоридов самый сильный эффект возникает благодаря $(C_4H_9)_4N^+$- иону, так как он обладает наибольшими углеводородными радикалами Анализ температурных зависимостей τ данных растворов показывает, что значения $\Delta H_\varepsilon^{++}$ увеличиваются с ростом концентрации солей Поэтому так же как в случае ТБА можно сделать вывод о гидрофобной гидратации ионов диаллиамония, диаллилметиламмония и диаллилдиметиламмония

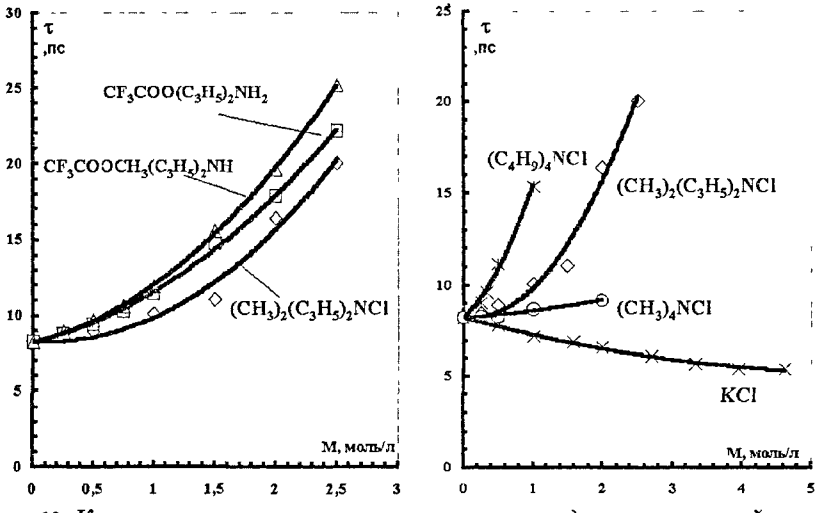

Рис 12 Концентрационные зависимости времени диэлектрической релаксации τ растворов диаллиламмониевых солей при 298К $(C_4H_9)_4NCl$, $(CH_3)_4NCl$ – литературные данные

Во всех исследованных растворах с гидрофобной гидратацией наблюдается следующее поведение релаксационных характеристик

$$\tau_{p-p} > \tau_{вода} \text{ и } \Delta H^{++}_{p-p} > \Delta H^{++}_{вода}$$

Таблица 4 Изменение диэлектрических характеристик водных растворов по сравнению с водой

Электролит	$\tau_{р\text{-}ра}$- $\tau_{воды}$	$\Delta H_{р\text{-}ра}^{++}$-$\Delta H_{воды}^{++}$	Электролит	$\tau_{р\text{-}ра}$- $\tau_{воды}$	$\Delta H_{р\text{-}ра}^{++}$-$\Delta H_{воды}^{++}$
KCl хлорид калия	<0	<0	C_2H_5COOK пропионат калия	>0	>0
KF фторид калия	<0	<0	C_2H_5COOCs пропионат цезия	>0	>0
CsF фторид цезия	<0	<0	$(CH_3)_3CCOOK$ триметилацетат калия	>0	>0
KOH гидроксид калия	<0	<0	$HCOO(C_4H_9)_4N$ формиат тетрабутиламмония	>0	>0
HCl хлорид водорода	<0	<0	$CH_3COO(C_4H_9)_4N$ ацетат тетрабутиламмония	>0	>0
KH_2PO_4 дигидрофосфат калия	>0	≈0	$C_2H_5COO(C_4H_9)_4N$ пропионат тетрабутиламмония	>0	>0
$K_2[PdCl_4]$ тетрахлорпалладоат калия	<0	<0	$C_4H_9COO(C_4H_9)_4N$ валерат тетрабутиламмония	>0	>0
$K_2[PtCl_4]$ тетрахлорплатоат калия	<0	<0	$CF_3COOCH_3(C_3H_5)_2NH$ трифторацетат диаллилметиламмония	>0	>0
$(NH_4)_2[PdCl_4]$ тетрахлорпалладоат аммония	<0	<0	$CF_3COO(C_3H_5)_2NH_2$ трифторацетат диаллиламмония	>0	>0
			$(CH_3)_2(C_3H_5)_2NCl$ хлорид диаллилдиметиламмония	>0	>0

В результате проведенных исследований методом СВЧ-диэлектрической спектроскопии мы установили закономерности изменения молекулярно-кинетических характеристик в растворах с гидрофобной и гидрофильной гидратацией ионов Сопоставление всех полученных данных представлено в табл 4 Они позволяют ввести достаточно общий критерий отличия гидрофильной и гидрофобной гидратации ионов в растворе по данным диэлектрической релаксации

При гидрофильной гидратации

$$\tau_{p-p} < \tau_{вода} \text{ и } \Delta H^{++}_{p-p} < \Delta H^{++}_{вода} \text{ или } \tau_{p-p} > \tau_{вода} \text{ и } \Delta H^{++}_{p-p} \leq \Delta H^{++}_{вода}$$

при гидрофобной гидратации

$$\tau_{p-p} > \tau_{вода} \text{ и } \Delta H^{++}_{p-p} > \Delta H^{++}_{вода}$$

ВЫВОДЫ

1 Создана установка для измерений СВЧ диэлектрических свойств водных растворов методом цилиндрического стерженька в волноводе в интервале частот 7 5 – 10 5 ГГц

2 Исследованы диэлектрическая проницаемость и потери для 19 водно-электролитных систем в диапазоне частот 7 5-25ГГц, отвечающем максимуму дисперсии диэлектрической проницаемости воды и водных растворов, в интервале температур 288-308 (283-313)К Изучена низкочастотная электропроводность, необходимая для определения ионных потерь на высоких частотах Показано, что во всех изученных растворах в указанном диапазоне частот наблюдается один релаксационный процесс с небольшими значениями параметра распределения времени релаксации Определены параметры процесса диэлектрической релаксации молекул воды время диэлектрической релаксации τ, энтальпия и энтропия активации процесса релаксации исследованных растворов

3 Обнаружено увеличение подвижности молекул воды и нарушение сетки водородных связей воды в растворах хлорида и гидроксида калия, фторидов калия и цезия, соляной кислоты Наименьшее нарушение происходит в растворах фторида цезия, а наибольшее в растворах соляной кислоты. В растворах дигидрофосфата калия установлено слабое замедление молекулярно-кинетической подвижности молекул воды Оно объясняется тем, что дигидрофосфат ион комплементарно встраивается в сетку Н-связей воды и образует сильные водородные связи с ее молекулами

4 Показано наличие гидрофильной гидратации комплексных ионов на примере комплексных ионов двухвалентных платины и палладия тетрахлорпалладоата и тетрахлорплатоата калия и тетрахлорпалладоата аммония Нарушение сетки Н-связей в них более сильное, по

сравнению с большинством других рассмотренных выше ионов с гидрофильной гидратацией

5 Установлено, что гидрофобная гидратация ионов усиливается с ростом числа неполярных групп катионов и анионов Впервые обнаружена гидрофобная гидратация анионов пропионата и валерата, триметилацетата и катионов диаллиламмония, диаллилметиламмония и диаллилдиметиламмония В растворах валерата тетрабутиламмония наблюдается самое сильное из известных замедление вращательной подвижности молекул воды и стабилизация структуры воды под действием обоих ионов

6 Найден критерий отличия гидрофобной и гидрофильной гидратации по данным СВЧ-диэлектрической релаксации При гидрофильной гидратации

$$\tau_{p-p} < \tau_{вода} \text{ и } \Delta H^{++}_{p-p} < \Delta H^{++}_{вода} \text{ или } \tau_{p-p} > \tau_{вода} \text{ и } \Delta H^{++}_{p-p} \leq \Delta H^{++}_{вода}$$

при гидрофобной гидратации $\tau_{p-p} > \tau_{вода}$ и $\Delta H^{++}_{p-p} > \Delta H^{++}_{вода}$

7 Для всех изученных растворов определены значения статической диэлектрической проницаемости ε_S Установлено, что возможны два варианта изменения температурной зависимости ε_S, которые имеют место как в растворах с гидрофильной гидратацией, так и в растворах с гидрофобной гидратацией В первом случае, с ростом концентрации раствора температурный коэффициент ε_s фактически не меняется Во втором случае с ростом концентрации соли зависимость ε_s от температуры становится слабее, практически исчезает в высоко концентрированных растворах и в ряде случаев наблюдается небольшой рост

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Логинова Д В , Лилеев А С , Лященко А К Температурная зависимость диэлектрических свойств водных растворов хлорида калия // Журн неорган химии. 2002. Т 47 №9 С 1558 - 1565
2 Логинова Д В , Лилеев А С , Лященко А К , Харькин В С Диэлектрические свойства водных растворов пропионата калия в интервале температур // Журн неорган химии 2003 Т 48 №2 С 335 - 340
3. Loginova D V , Lileev A S , Lyashchenko A K , Kharkin V S. Hydrophobic hydration of the propionate ion // Mendeleev Communications 2003 №2 P 68 - 70
4 Логинова Д В , Лилеев А С , Лященко А К , Харькин В С Гидрофобная гидратация анионов на примере растворов пропионатов щелочных металлов // в сб «Успехи в химии и химической технологии» М РХТУ им Д И Менделеева, 2003 т 17 № 7 С 26 - 29
5 Логинова Д В , Лилеев А С , Лященко А К , Харькин В С , Иванова К С Диэлектрическая проницаемость и релаксация в водных раство-

рах формиата и пропионата цезия // Журн неорган химии 2003 Т 48 №10 С 1686 - 1691
6. Логинова Д В , Лилеев А С , Аладко Л С , Харькин В С , Лященко А К. СВЧ-диэлектрические свойства водных растворов формиатов калия и тетрабутиламмония // в сб «Успехи в химии и химической технологии» М РХТУ им Д И Менделеева 2004. т. 18 № 4. С 94 - 98
7 Loginova D V , Lileev A S Lyashchenko A K , Aladko L S The high frequency dielectric spectroscopy of the aqueous solutions of tetrabutilammonium carboxylates // Journ of Non-Cryst Sol 2005. 351 P 2882 - 2887
8 Тимофеева Л М , Клещева Н А , Логинова Д В , Лилеев А С , Лященко А К Влияние диэлектрических и структурных свойств растворов на полимеризационную способность мономеров ряда диаллиламмония // Докл Академ Наук 2006 Т 406 №6 С 780 - 783
9 Логинова Д В , Лилеев А С , Лященко А К СВЧ-диэлектрические свойства водных растворов фторидов калия и цезия // Журн физ химии 2006 Т 80 №10 С 1830 -1838
10 Lileev A. S , Loginova D V , Lyashchenko A. K , Timofeeva L M , Kleshcheva N A The hydrophobic hydration in aqueous solutions of allyl-substituted salts // Journ of Mol liquids 2007 V 131-132 №1 P 101
11. Логинова Д В , Лилеев А С , Лященко А. К Диэлектрические свойства водных растворов хлорида калия в интервале температур VIII Межд конф «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах » // Тез. докл. Иваново 2001 ИГХТУ С 199
12 Логинова Д В , Лилеев А С , Лященко А К , Харькин В С , Иванова К С Гидрофобная гидратация в растворах карбоксилатов щелочных металлов , Межд конф «Физико-химический анализ жидкофазных систем» // Саратов 2003 Тез докл С 64
13 Loginova D V , Lileev A S , Lyashchenko A K , Charkin V S , Ivanova K S The hydrophobic hydration in aqueous solutions of alkali metal propionates // 28th Intern Conf on Solution Chemistry , Debrecen Hungary 2003 Book of Abstracts P 153
14 Логинова Д В , Лилеев А С , Аладко Л С , Лященко А К Диэлектрические свойства водных растворов карбоксилатов тетрабутиламмония IX Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах » // Плес. 2004 Тез докл С 260
15 Loginova D V , Lileev A S , Lyashchenko A K , Aladko L S The high fre-quency dielectric properties of the potassium and tetrabutilammonium carboxylates // 3rd Intern Conf Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications Delft, Netherlands, 2004 Book of Abstracts P 57
16 Timofeeva L M , Kleshcheva N A , Loginova D V , Lileev A S , Lyashchenko A K Influence of dielectric and structural properties of medium on main polymarization characteristics of diallylammonium series

monomers. // Euro-polymer congress-2005 Moscow Russia Book of Abstracts P 48
17 Lyashchenko A K, Lileev A S, Loginova D V. Dielectric relaxation and structural changes of water in salt solutions with hydrophobic and hydrophilic hydration // 29th Intern Conf on Solution Chemistry, Portoroz Slovenia 2005 Book of Abstracts P 96
18 Lileev A S, Loginova D V, Lyashchenko A K, Timofeeva L M, Kleshcheva N A The hydrophobic hydration in aqueous solutions of allyl-substituted ammonium salts // 29th Intern Conf on Solution Chemistry Portoroz Slovenia 2005 Book of Abstracts P 92

Подписано в печать 10 04 2007 г
Исполнено 11 04 2007 г
Печать трафаретная

Заказ № 273
Тираж 100 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш , 36
(495) 975-78-56
www autoreferat ru