

2000-98

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ
Д 02.99.90

На правах рукописи
УДК 546.78:661.8...621.8+621.789.1

БЕЙШЕКЕЕВ ЖЕКШЕН ЖУМАЛИЕВИЧ

**КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ
КОЭФФИЦИЕНТОВ САМОДИФФУЗИИ,
СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ И
ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ В РАСТВОРАХ
С СИЛЬНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМО-
ДЕЙСТВИЕМ И МЕЗОМОРФНЫХ ФАЗАХ**

02.00.04 — физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек — 2000

Работа выполнена в Кыргызском государственном национальном университете и в Институте химии и химической технологии НАН КР

Научные руководители: член-корр. НАН КР,
доктор химических наук,
профессор Жоробекова Ш.Ж.
доктор химических наук,
профессор Сатывалдиев А.С.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Аденов Ж.А.
кандидат химических наук,
доцент Джунушалиева Т.Ш.

Ведущая организация: Кыргызский Государственный Педагогический Университет им. И.Арабаева

Защита состоится " 29 " 09 2000 года в 9⁰⁰ часов на заседании Межведомственного диссертационного совета Д.02.99.90 в Институте химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики по адресу: 720071, Бишкек, проспект Чуй, 267.

Отзывы направлять по адресу: 720071, Бишкек, пр. Чуй, 267, ИХ и ХТ НАН Кыргызской Республики Ученому секретарю диссертационного совета

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке НАН Кыргызской республики (г. Бишкек, пр. Чуй, 265а).

Автореферат разослан " " 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

И. Ф. Стрельцова

Общая характеристика работы

Актуальность работы: Важное место в экспериментальных исследованиях молекулярного движения в растворах занимают импульсные методы ядерного магнитного резонанса. Определяемые этими методами физические величины, такие как время спин-решеточной релаксации и коэффициент самодиффузии непосредственно связаны с вращательными и поступательными диффузионными движениями молекул растворенных веществ или растворителя. Так измеряемый методом ЯМР коэффициент самодиффузии является мерой истинного случайного перемещения молекул, невозмущенных наличием градиентов температуры, концентрации и других факторов, вызывающих появление направленных потоков вещества.

В связи с этим возникает необходимость комплексного исследования молекулярного движения в растворах: движение всех молекул, включая и макромолекулы, движение ее участков и движение молекул растворителя.

Движение этих молекул зависит от их формы и взаимного расположения. Поэтому для определения структуры молекулы рассматривались еще и химические сдвиги.

Необходимость подобного рода исследований определяется с одной стороны научными значениями этих результатов для развития молекулярно-кинетической теории растворов цепных молекул, а также физико-химии жидкого состояния. С другой стороны, установление количественной связи между молекулярным строением и свойствами растворов определяется задачами прикладной физико-химии растворов. Растворы с сильным химическим взаимодействием широко применяются в промышленности в качестве сред для проведения разнообразных реакций синтеза и катализа. Сопоставление данных по коэффициентам самодиффузии и временем корреляции переориентационного движения отдельных групп цепных молекул в растворах с резко отличным характером межмолекулярного взаимодействия позволяет изучать зависимость коэффициентов поступательного и вращательного трения цепных молекул от размера и формы молекулы растворителя, структуры раствора и эффектов сольватации.

Цель и задачи исследования.

Целью настоящей работы является установление концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии, спиновой релаксации и химических сдвигов в растворах с сильным химическим взаимодействием и мезоморфных фаз методом ЯМР. Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- изучение концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии алифатических спиртов, карбоновых кислот и эфиров в растворах тетрагалогенидов олова;

- исследование закономерностей изменения коэффициентов самодиффузии некоторых спиртов, карбоновых кислот и эфиров в растворах четыреххлористого углерода;

- установление концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии воды в мезоморфных фазах и в белковых растворах:

- изучение особенности химических сдвигов ядер C^{13} в растворах с сильным химическим взаимодействием;
- изучение химических сдвигов ядер H^1 в растворах со слабым химическим взаимодействием;
- исследование спиновой релаксации в растворах с сильным химическим взаимодействием и в мезоморфных фазах.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ.

Исследования являются частью тематического плана бывшей кафедры АСУ и программирования в настоящее время кафедры кибернетики Кыргызского государственного национального университета и Института химии и химической технологии национальной академии наук Кыргызской республики, связанного с изучением динамических характеристик многокомпонентных и многофазных сред, и физико-химических свойств этих систем.

Работа выполнена на кафедре кибернетики Факультета математики, информатики и кибернетики Кыргызского государственного национального университета и в Институте химии и химической технологии национальной академии наук Кыргызской республики в период с 1973 по 2000 гг., по госбюджетным темам: "Математическое моделирование и автоматизация управления сложными объектами на базе использования вычислительных систем" №01860128834 государственной регистрации. Экспериментальная часть работы в основном выполнена в физическом институте ЛГУ.

Научная новизна: Проведены систематические исследования коэффициентов самодиффузии, химических сдвигов и времени спин-решеточной релаксации ядер H^1 и C^{13} цепных молекул гомологов алифатических спиртов, карбоновых кислот и их эфиров в растворах $SnCl_4$, $SnBr_4$, $SnCl_2$ методом ЯМР.

Изучены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии кислород содержащих лиганд-растворителей в растворах хлорида и бромидола (IV).

Изучены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии воды в растворах белковых молекул.

На основе экспериментальных данных о химическом сдвиге ядер C^{13} донорных молекул (спиртов, кислот и сложных эфиров) проведена качественная оценка о степени переноса заряда с донора на акцептор в растворах кислот Льюиса и определено место локализации донорно-акцепторной связи.

Изучена концентрационная зависимость времени спин-решеточной релаксации в системах с сильным химическим взаимодействием и подтверждена их антибатность к концентрационной зависимости вязкости.

Исследована структурная зависимость времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в мезоморфных фазах систем: соли жирных кислот - вода и белковые молекулы - вода.

Практическое значение: Результаты исследования могут быть использованы для изучения микроструктуры цепных молекул, последовательности мономерных звеньев, конформации макромолекул в растворе, строения растворов с кислотно-основным типом взаимодействия и для анализа начальных стадий реакции полимеризации, инициируемых по способу гомогенного катализа. Результаты экспериментальных данных по изучению самодиффузии воды в растворах солей жирных кислот и белковых веществ можно использовать в биологии и в медицине для изучения строения мембран в клетке.

На защиту выносятся:

- закономерности в концентрационных зависимостях коэффициентов самодиффузии кислородсодержащих лиганд-растворителей в растворах с сильным химическим взаимодействием;

- особенности в концентрационных зависимостях коэффициентов самодиффузии воды в растворах белковых молекул и солей жирных кислот;

- экспериментальные данные по химическому сдвигу ядер C^{13} отдельных отнесенных групп молекул гомологов алифатических спиртов, карбоновых кислот, сложных эфиров в растворах кислот Льюиса;

- данные о зависимости времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксации в мезоморфных фазах от их структуры;

- данные о концентрационных зависимостях коэффициентов самодиффузии воды в мезоморфных фазах, и в белковых растворах.

Апробация работы: Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всесоюзной конференции по физике жидкого состояния (г. Самарканд 1974г.), на XX-й научной конференции профессорско-преподавательского состава механико-математического факультета (г. Фрунзе 1978г.), в городском семинаре по ЯМР-спектроскопии (г. Ленинград 1976г.), на конференции профессорско-преподавательского состава факультета химии и технологии КГНУ (Бишкек - 1996г.).

Публикации: Материалы диссертации отражены в десяти научных статьях и двух тезисах конференции.

Объем работы: Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, изложенных на 119 страницах машинописного текста, включая 18 рисунков и 6 таблиц, а также библиографии из 149 наименований.

Содержание работы

Во введении изложено обоснование выбора темы и ее актуальность, формулируется цель и основные положения, выносимые на защиту, обсуждается научная новизна, практическая значимость работы.

В первой главе приведен литературный обзор по исследованию коэффициентов самодиффузии, химических сдвигов и спиновой релаксации в растворах. Рассмотрено применение метода ЯМР - спектроскопии для изучения диффузии в растворах. Нами были изучены трансляционные и вращательные диффузии в растворах с импульсными методами ЯМР на ядрах H^1, C^{13} , поэтому подробнее рассмотрена теория диффузии. Излагаются теории Лемма и Млеса, Макколл - Дугласа. Диффузия молекул воды в растворах солей, кислот и оснований исследовались Макколом и Дугласом и установлено, что ионы в растворе диффундируют медленнее, чем молекулы воды. Далее рассматриваются основные результаты аналитических теорий различных авторов. Дана краткая характеристика химических сдвигов в растворах, рассмотрены теоретические и экспериментальные данные спиновой релаксации в растворах.

Во второй главе описаны объекты исследования и методика измерения D, δ, T_1, T_2 растворов с сильным химическим взаимодействием и мезоморфных фаз методом ЯМР спектроскопии. Дано краткое описание самодельного импульсного спектрометра, и Фурье - спектрометра. В самодельном импульсном спектрометре измерения проводились относительно ядер H^1 , а в Фурье - спектрометре измерения проводились относительно ядер C^{13} .

Объектами исследования являются следующие бинарные системы:

- растворы алифатических спиртов в тетрагалогениде олова;
- растворы карбоновых кислот в тетрагалогениде олова;
- растворы эфиров ряда алифатических спиртов в тетрагалогенидах олова и в тетрахлорметане;
- растворы солей жирных кислот в тяжелой воде;
- белковых молекул в воде.

Для получения растворов солей жирной кислоты в тяжелой воде нами дополнительно были синтезированы I - моноглицерид лауриновой кислоты. Для синтеза I - моноглицерида лауриновой кислоты использовалась измененная методика Квина. Чистота исходной лауриновой кислоты проверялась методом газофазной хроматографии. Чистоту синтезированного вещества контролировали методом тонкослойной хроматографии, определением точки плавления $t = 60.5^\circ C$ и рентгеноструктурным анализом.

Спектры высокого разрешения C^{13} были сняты на частоте 22.63 МГц. Химические сдвиги измерялись относительно внешнего эталона ТМС (тетраметилсилана). Погрешность измерения химических сдвигов не превышала 0.2 м.д.

Времена спин - решеточной релаксации T_1 измерялись с использованием последовательности 180° и 90° импульсов. Время повторения импульсов выбиралось не менее $5 T_1$. Спад прецессии после 90° -го импульса анализировался Фурье - анализатором и регистрировался в виде частично выбранной частоты от релаксированного спектра. Температура измерений $25^\circ \pm 1^\circ C$ и $30^\circ \pm 1^\circ C$. Измерение коэффициентов самодиффузии проводилось методом спиновой эха на ядрах H^1 при двух температурах: $25^\circ \pm 0.5^\circ$ и $50^\circ \pm 0.5^\circ C$. Погрешность измерения относительных коэффициентов самодиффузии D/D_0 составляла 3 - 5 %, в растворах с большим содержанием комплексообразователя - 10%.

Все растворы готовились из реактивов марки «ХЧ» в условиях исключаяющих попадания влаги воздуха. Только хлорное олово подвергалось дополнительной очистке посредством перегонки под вакуумом.

В третьей главе описаны коэффициенты самодиффузии ряда алифатических спиртов, карбоновых кислот, и их эфиров в растворах хлорного и бромного олова. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии спиртов, кислот и эфиров в $SnCl_4$ и $SnBr_4$ (рис.1) характеризуются наличием глубоких минимумов. В растворах со слабым межмолекулярным взаимодействием подобные минимумы отсутствуют (рис.1, кривая б).

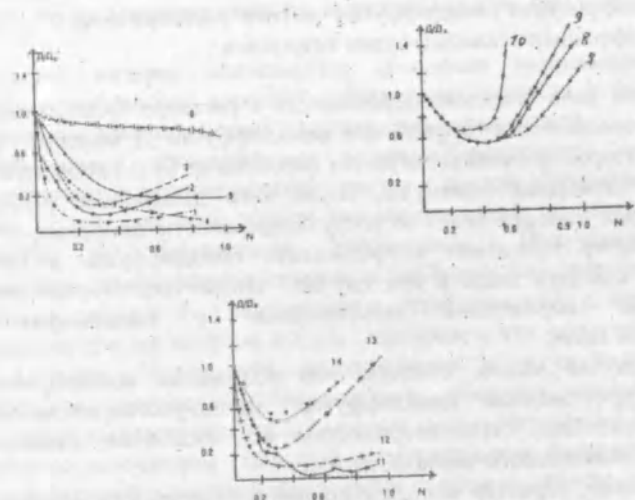


Рис. 1. Зависимость относительного коэффициента самодиффузии D/D_0 донорных молекул в тетрахлориде олова (1,2,3,7,8,9,10), в тетрабромиде олова (4,5,11,12,13,14) от мольной доли (N) акцепторного растворителя при $25^\circ C$. Лиганд-растворители:

1-этилацетат, 2-амилацетат, 3-октилацетат, 4-этилацетат, 5-октилацетат, 6-пропацетат в CCl_4 , 7-пентанол, 8-гептанол, 9-деканол, 10-пеларгиновая кислота, 11-бутанол, 12-пентанол, 13-деканол, 14-валерьяновая кислота.

Образование глубоких концентрационных минимумов самодиффузии спиртов, эфиров и карбоновых кислот связано с образованием в растворе молекулярных соединений донорно-акцепторного типа между молекулами галогенидов олова и этих веществ. Молекулы SnCl_4 и SnBr_4 в данном случае выступают в роли типичных кислот Льюиса, являясь акцепторами не поделенных пар электронов, поставляемых атомами кислорода донорных молекул спиртов, кислот и эфиров.

Добавление галогенида олова к донорному растворителю сопровождается образованием лабильных донорно-акцепторных комплексов. Быстрый межмолекулярный обмен свободных молекул с молекулами, входящими в координационную сферу акцептора, приводит к тому, что за время измерения диффузионного пути (60 м/с) молекула лиганда – растворителя успевает побывать много раз, как в свободном, так и в связанном состоянии. В этом случае коэффициент самодиффузии донорной молекулы при мольной доле галогенида олова $X \leq 0,05$ будет определяться выражением (1)

$$D = XD_1 + (1-X)D_0 \quad (1)$$

где D_0 – коэффициент самодиффузии чистого растворителя;

D_1 – коэффициент самодиффузии комплекса.

Увеличение доли комплексообразователя в растворе будет приводить к дальнейшему понижению коэффициента самодиффузии D молекул лиганд-растворителя, которое продолжается до тех пор, пока не будут координированы все свободные донорные молекулы, после чего дальнейшее разбавление раствора кислотой Льюиса ведет к росту подвижности донорных молекул. Подобный характер поведения коэффициента самодиффузии в бинарной системе можно ожидать лишь в том случае, когда акцепторная молекула обладает четко выраженной способностью к насыщению своей координационной связи.

В этом случае можно считать, что положение концентрационных минимумов коэффициентов самодиффузии лиганд-растворителя должно отвечать определенным стехиометрическим соотношениям, связанным с величиной координационного числа акцептора.

Действительно, характер концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии спиртов и некоторых карбоновых кислот указывает на образование в растворах продуктов присоединения вида $\text{SnBr}_4 \cdot 2D$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2D$, где D – донорная молекула.

На изотерме самодиффузии бутилового спирта в SnBr_4 (рис.1), можно заметить два минимума, происхождение которых обусловлено образованием двух соединений состава $\text{SnBr}_4 \cdot D$ и $\text{SnBr}_4 \cdot 2D$, находящихся в равновесии друг

с другом. На концентрационных зависимостях коэффициентов самодиффузии амилового, гептилового и децилового спиртов в SnBr_4 можно выявить лишь один минимум, из положения и формы которого можно предположить существование в растворе продуктов типа $\text{SnBr}_4 \cdot D$. При переходе к системам с хлорным оловом в растворах доминируют соединения состава $\text{SnCl}_4 \cdot 2D$.

Из экспериментальных данных следует, что эфиры уксусной кислоты с хлорным оловом образуют соединения вида $\text{SnCl}_4 \cdot 2D$, а с бромным оловом, в основном, соединения $\text{SnBr}_4 \cdot D$, причем при увеличении алкильного радикала склонность к образованию соединений состава $\text{SnBr}_4 \cdot D$ у эфиров возрастает. По-видимому, крупные размеры донорных молекул стерически затрудняют одновременное нахождение двух лигандов в одной координационной сфере, этому же способствуют большие размеры атомов брома в SnBr_4 , экранирующих атом олова при нуклеофильной атаке молекул эфиров.

При одинаковом размере молекул величина донорно-акцепторного взаимодействия существенно зависит от вида функциональной группы, входящей в нее. Исходя из глубины концентрационных минимумов и скорости нарастания самодиффузии при разбавлении акцепторным агентом, можно сказать, что наиболее сильные основные свойства проявляют спирты и эфиры. Интересно отметить, что карбоновые кислоты в растворах галогенидов олова тоже выступают в качестве оснований, образуя соединения стехиометрического состава 1:2, но их основные свойства выражены слабее, чем у спиртов и эфиров (рис. 1).

Большой интерес представляет сравнение микроподвижности при бесконечном разбавлении молекул органических веществ в растворителях с разной степенью взаимодействия с растворенным веществом.

Коэффициент самодиффузии молекул амилового, гептилового и децилового спиртов экспоненциально растет с ростом концентрации хлорного олова (рис.1), что дает возможность экстраполировать эту концентрационную зависимость на бесконечное разбавление. Полученные значения коэффициентов самодиффузии спиртов в SnCl_4 при бесконечном разбавлении приведены в таблице 1. Сопоставление этих значений с коэффициентами самодиффузии тех же спиртов в CCl_4 показывает, что они совпадают друг с другом. Отсюда следует, что самодиффузия молекул спиртов в SnCl_4 осуществляется посредством броуновского движения отдельных молекул спирта, а не их комплексов с SnCl_4 . Быстрый межмолекулярный обмен является единственным источником большой поступательной подвижности спирта в SnCl_4 при большой энергии образования самого комплекса. И коэффициент самодиффузии донорных молекул можно рассчитывать по обычным критериям принятых для бинарных систем с малой величиной межмолекулярного взаимодействия.

Таблица 1
Значения относительного коэффициента самодиффузии D/D_0
спиртов в хлорном олове при 25° С.

Мольная доля	Спирты				
	Амилловый	Гексилловый	Гептиловый	Ноиловый	Дециловый
0,05	0,65	0,6	0,7	0,6	0,55
0,1	0,44	0,2	0,3	0,3	0,4
0,15	0,15	-	0,13	0,17	0,15
0,2	0,1	-	0,09	0,12	-
0,3	0,3	-	-	-	-
0,35	0,04	-	-	0,1	0,1
0,4	0,06	0,06	0,1	0,15	-
0,5	0,1	0,12	0,2	0,22	0,22
0,6	0,15	0,21	0,23	0,4	0,35
0,65	-	-	-	-	0,55
0,7	0,32	0,32	0,5	0,7	-
0,75	0,65	-	0,9	1,0	1,0
0,8	0,85	-	1,0	-	1,40
0,85	1,15	-	1,48	-	2,0
0,9	-	-	2,17	-	3,34
0,95	-	-	-	-	5,0
1,0	4,5	-	4,5	-	-

Таким образом, изучение самодиффузии в неводных средах с донорно-акцепторным взаимодействием между компонентами позволяет получить более детальную информацию о характере микроподвижности в этих системах, от знания которого во многом зависит ясность понимания таких явлений, как вязкость, электропроводность, кинетика обменных реакций, и других процессов переноса в неводных электролитах.

В четвертой главе изучены коэффициенты самодиффузии воды в растворах макромолекул методом спинового эха, т.е. изучены процессы самодиффузии амфифильных молекул в водных растворах мыла и определены коэффициенты трансляционной самодиффузии молекулы D_2O в мезоморфных фазах. Рассмотренная система $CH_3(C_2H_5)_{10}COOK-D_2O$ имеет следующую фазовую диаграмму (рис.2).

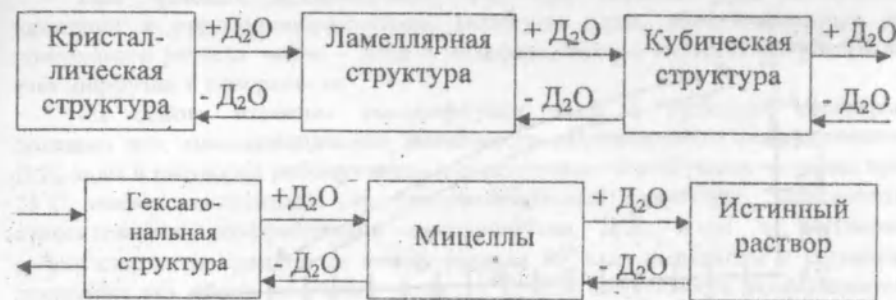


Рис.2. Фазовая диаграмма системы $CH_3(C_2H_5)_{10}COOK-D_2O$

Вращение вектора амфифильных молекул жестко связано с вращением структурных образований (ламеллярных, кубических, гексагональных, мицеллярных), а вращение образований определяется макроскопической вязкостью системы, т.е. $1/\Gamma \approx \tau \approx \eta$. В данном случае текстуры диффундируют или амфифильные молекулы, коллективно двигаются с вращением. Если коррелирование домена велико, тогда вязкость системы имеет большое значение, а коэффициент диффузии растёт медленно. На границах перехода структурообразований эти зависимости скачкообразно изменяются с изменением концентрации D_2O (рис.3).

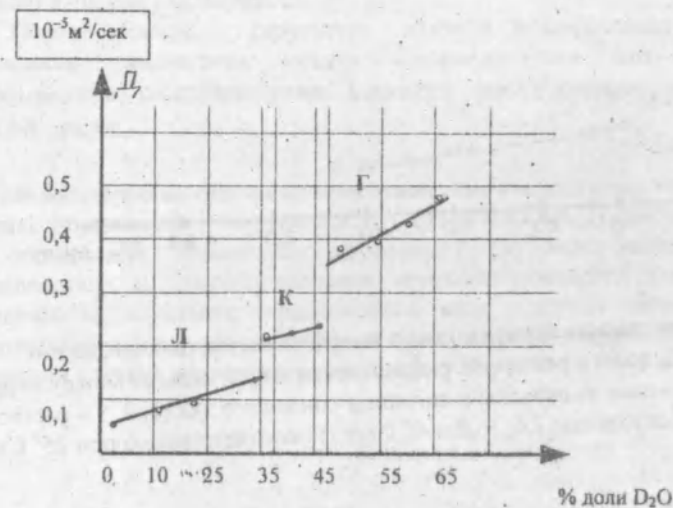


Рис.3. Зависимость коэффициентов самодиффузии амфифильных молекул от концентрации D_2O в системе $CH_3(C_2H_5)_{10}COOK - D_2O$ при 80° С.

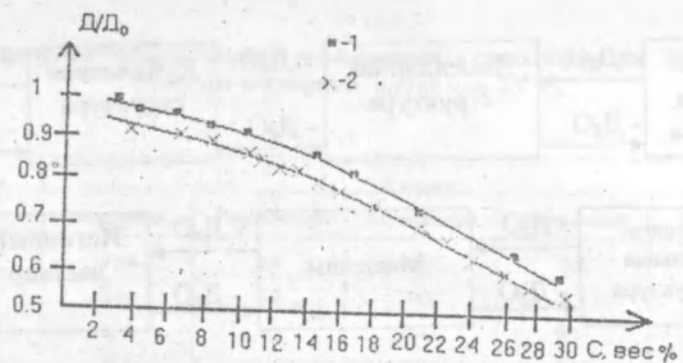


Рис. 4. Концентрационная зависимость относительных коэффициентов самодиффузии D/D_0 воды в растворах рибонуклеазы (1) и сывороточного альбумина человека (2) при 25°C .

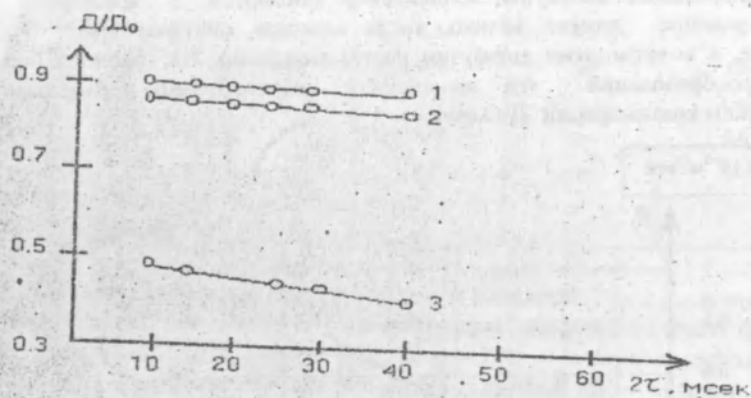


Рис. 5. Зависимость относительных коэффициентов самодиффузии D/D_0 воды в растворах рибонуклеазы от времени 2τ между первым 90° -ным импульсом и сигналом спиновой эха (1, 2, 3 – растворы рибонуклеазы 7,6, 16,0 и 41,0 вес. % соответственно при 25°C).

При фазовых превращениях, т.е. при переходе от хаотически движений к структурообразованию, молекулы воды, абсорбированные на поверхности раздела мыло – вода в мезофазе, быстро переориентируются за счет диффузии к поверхности.

На основе изучения самодиффузии воды в белковых растворах показано что, концентрационная зависимость относительных коэффициентов D/D_0 воды в растворах рибонуклеозы и сывороточного альбумина человека при 25°C имеет нелинейный (не экспоненциальный) характер. Зависимость относительных коэффициентов самодиффузии D/D_0 воды в растворах рибонуклеозы от времени 2τ между первым 90° -ным импульсом и сигналом спиновой эха имеет линейный характер. (рис.5) Зависимость коэффициентов самодиффузии от 2τ является следствием так называемой ограниченной диффузии. Время наблюдению 2τ в методе спиновой эха в 10^7 - 10^8 раз больше характеристического времени молекулярного трансляционного движения в жидкостях, поэтому значения коэффициентов самодиффузии измеренные этим методом не отличаются от значений, полученных методом меченных атомов. При большом времени 2τ молекулы воды успевают многократно изменить свой диффузионный путь, отразившись от крупных частиц, как от препятствий. С уменьшением времени наблюдения становится короче и может наступить такая ситуация, при которой часть молекул уже "не замечает" препятствий, т.к. среднее расстояние между частицами больше чем средняя длина смещения диффундирующей молекулы. При этом, очевидно, что измеряемый коэффициент самодиффузии будет приближаться к своему значению в чистом растворителе.

Таким образом, результаты данного исследования показывают возможность применение метода спиновой эха для определения коэффициентов самодиффузии молекул растворителя в растворах макромолекул.

В пятой главе изучены изменения химических сдвигов в процессе комплексообразования в системе $\text{SnCl}_4 - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ методом ЯМР ^{13}C . При образовании комплексов происходит глубокое кислотно-основное взаимодействие, и перераспределение зарядовой плотности в молекуле, что отражается на константе экранирования ядер углерода молекул лиганда, следовательно изменяется химический сдвиг ядер ^{13}C . Результаты измерения химических сдвигов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Изменение химических сдвигов $\Delta\delta_i$ ядер C^{13} этилацета в $SnCl_4$ в зависимости от мольной доли комплексообразователя N при 30° С

N	$\Delta\delta_1$ м.д.	$\Delta\delta_2$ м.д.	$\Delta\delta_3$ м.д.	$\Delta\delta_4$ м.д.
0	170.3	59.5	19.4	13.1
0.1	171.5	59.9	19.7	13.2
0.2	172.7	61.3	20.6	13.4
0.3	176.6	63.4	20.9	13.6
0.4	181.4	67.4	23.4	14.9
0.6	180.8	67.3	23.5	15.0
0.7	181.0	67.0	23.4	15.1
0.8	181.3	67.2	22.9	14.9

Изменения химических сдвигов соответствуют следующим атомам углерода групп этилацета: $\Delta\delta_1$ -карбонильной, $\Delta\delta_2$ -метиленовой группы этилена, $\Delta\delta_3$ -метильная группа ацильного радикала и $\Delta\delta_4$ -метильная группа этила. Из таблицы 2 видно, что с увеличением концентрации $SnCl_4$ до 0.4 сигналы поглощения всех ядер C^{13} этилацета смещаются в сторону слабого поля. При дальнейшем увеличении концентрации комплексообразователя $\Delta\delta_i$ не изменяется, что связано с полным координированием всех молекул лиганда с образованием комплекса $SnCl_4 \cdot 2L$ (L- этилацетат), по уравнению:



В спектрах ЯМР C^{13} растворов этилацетата в $SnCl_4$ наблюдается только одиночные сигналы резонанса C^{13} каждого из атомов углерода в отдельности, что подтверждает протекание быстрого химического обмена между лигандами.

Наибольшее изменение химического сдвига испытывает атом углерода карбонильной группы, а наименьшее атом углерода метильной группы этильного радикала. Эти изменения связаны с понижением электронной плотности при образовании донорно-акцепторной связи не только на ядрах

участвующих в образовании связи групп, но и на ядрах остальных групп молекулы лиганда. Результаты измерения химических сдвигов в процессе комплексообразования в системах приведены в таблицах 3,4.



Таблица 3.

Изменение химических сдвигов $\Delta\delta_i$ ядер C^{13} амилового спирта в $SnCl_4$, в зависимости от мольной доли комплексообразователя N при 30 С.

N	$\Delta\delta_1$ м.д.	$\Delta\delta_2$ м.д.	$\Delta\delta_3$ м.д.	$\Delta\delta_4$ м.д.	$\Delta\delta_5$ м.д.
0	62.3	33,1	28,7	23,3	14,3
0.1	62.9	33,8			
0.2	63.8	31,7	28,3	22,7	14,3
0.3	66.5	31,3	28,2	23	14,8
0.4	68.4	31,2	28,1	23,1	14,7
0.6	68.7	31,4	28,3	23,3	15
0.7	68.8	31,6			
0.8	68.7	31,7	28,5	23,5	15,5

Таблица 4.

Изменение химических сдвигов $\Delta\delta_i$ ядер C^{13} этилового спирта в $SnCl_4$, в зависимости от мольной доли комплексообразователя N при 30 С.

N	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8
$\Delta\delta_1$	56,2	56,5	57,3	58,4	59,5	60,9	61,4	60,8
$\Delta\delta_2$	16,4	16,6	16,7	16,9	17,6	18	18,3	18,2

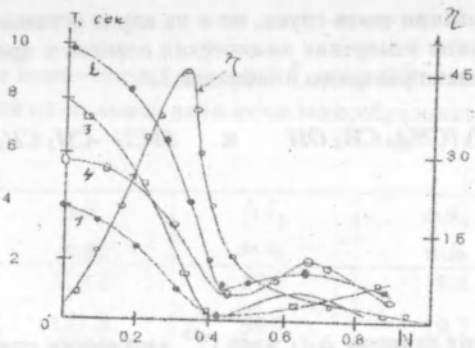


Рис.6. Зависимость вязкости η при 25°C и времени спин-решеточной релаксации T_1 ядра C^{13} этилацетата (1,2,3,4) от мольной доли $SnCl_4$ в системе при 30°C: 1-карбонильная группа, 2-метильная группа этила, 3-метильная группа ацильного радикала, 4-метиленовая группа этила.

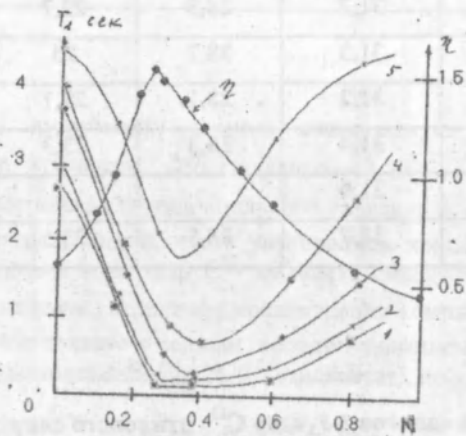


Рис.7. Зависимость вязкости η при 40°C и времени спин-решеточной релаксации T_1 ядер C^{13} амилового спирта (1,2,3,4,5) от мольной доли $SnCl_4$ в системе при 50°C: 1-карбонильная группа, 2,3,4-метиленовые группы, 5-метильная группа.

Изменения химического сдвига C^{13} амилового спирта в $SnCl_4$, в основных чертах остается таким же, но его отличие состоит в том, что для метиловых групп спирта наблюдается некоторый сдвиг в сторону высокого поля в области малых концентраций $SnCl_4$ (таблица 3).

Химический сдвиг всех ядер C^{13} этилового спирта в $SnCl_4$ смещен в сторону слабого поля во всем концентрационном интервале (таблица 4).

Система $C_3H_7OH - SnCl_4$ представляет собой пример бинарной системы, в которой комплексообразование не ведет к полному уничтожению водородных связей между молекулами спирта.

В шестой главе изучены времена спин-решеточной релаксации ядер C^{13} этилацета и амилового спирта в $SnCl_4$ (рис. 6,7).

Изучение времен спин-решеточной релаксации ядер C^{13} позволяет получить данные о влиянии комплексообразования на молекулярное движение в растворе. Комплексообразование влияет на подвижность лиганда, и это в свою очередь, обуславливает изменения времен спин-решеточной релаксации T_1 . Изучение времен спин-решеточной релаксации C^{13} дает возможность судить о характере вращательной подвижности молекулярных групп, вступающих в донорно-акцепторное взаимодействие. В случае полного подавления спин-решеточного взаимодействия между ядрами C^{13} и H^1 спин-решеточная релаксация ядер C^{13} описывается формулой (2);

$$A = A_0 \left(1 - 2 \exp \left(-\frac{t}{T_1} \right) \right) \quad (2)$$

где t -временной интервал между 180° и 90° импульсами; A и A_0 - амплитуды сигналов резонанса выбранного ядра C^{13} при фиксированном t и $t \rightarrow \infty$.

Скорость спин-решеточной релаксации $1/T_1$ определяется несколькими вкладками: диполь-дипольным взаимодействием ядер C^{13} с протонами, спин-вращательным взаимодействием, релаксацией за счет анизотропии химического сдвига, релаксацией от парамагнитных примесей, в частности, от растворенного кислорода воздуха, но доминирующий вклад вносит диполь-дипольная релаксация с ближайшими протонами. На рисунках 6, 7 видно что, увеличение мольной доли $SnCl_4$ от 0.4 до 1 сопровождается уменьшением макровязкости системы и соответствующим ростом времени T_1 . Такое поведение времени релаксации говорит об увеличении подвижности молекул лигандов при избытке $SnCl_4$ и может быть объяснено ослаблением водородных связей между молекулами спирта при растворении спирта в хлорном олове.

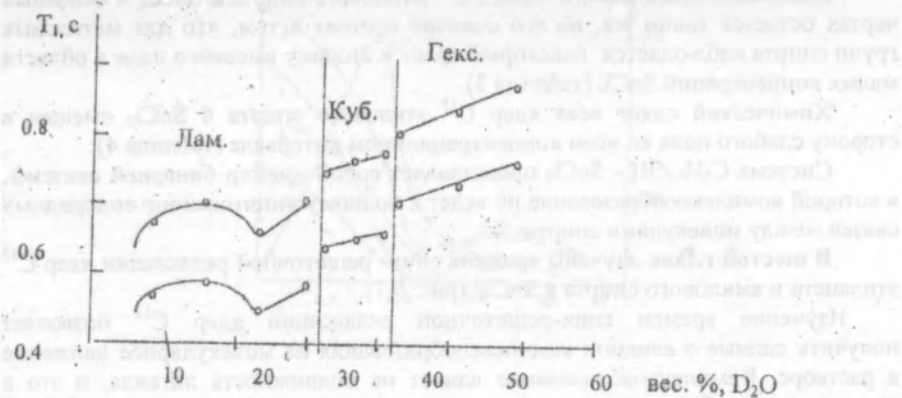


Рис. 8. Изменение спин-решеточной релаксации T_1 от концентрации D_2O в системе $CH_3(CH_2)_{10}COOK-D_2O$ при $t=80^\circ C$ (1) $t=50^\circ C$ (2)

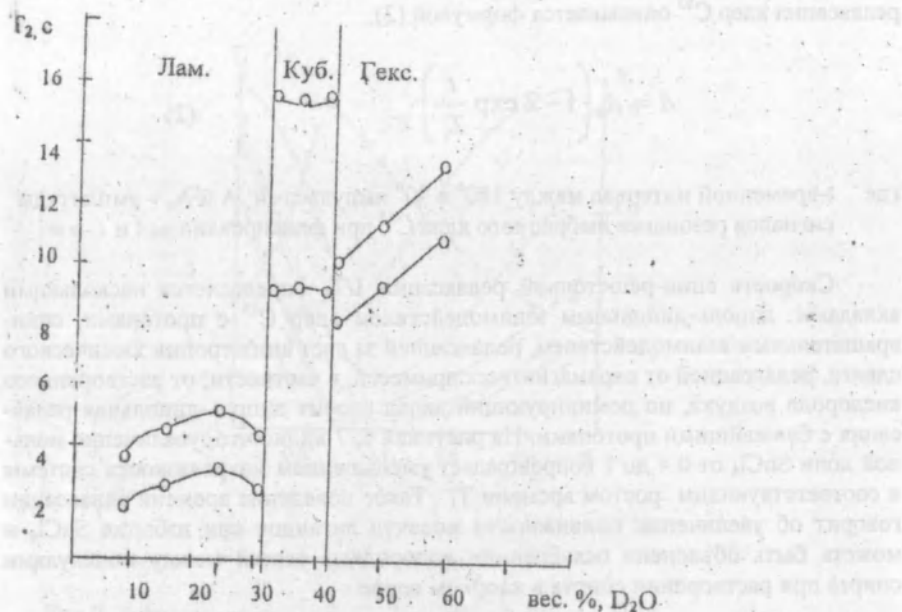


Рис. 9. Зависимость спин-решеточной релаксации T_2 от концентрации D_2O в системе $CH_3(CH_2)_{10}COOK-D_2O$ при $t=90^\circ C$ (1) $t=50^\circ C$ (2)

Изучена спиновая релаксация в мезоморфных фазах. В системе $CH_3(CH_2)_{10}COOK-D_2O$ вращение вектора амфифильных молекул жестко связано с вращением структурных образований (ламеллярных, кубических, гексагональных, мицеллярных), а вращение образований определяется макроскопической вязкостью системы, т.е. $\frac{1}{T_1} \sim \tau \sim \eta$. Если коррелирование обмена велико, то

гда вязкость системы имеет большое значение, а спин-решеточная релаксация растет медленно (рис. 8, 9). На границах перехода структурных образований эти зависимости скачкообразно изменяются с изменением концентрации D_2O . В области ламеллярных образований на графиках зависимости спин-решеточных релаксации T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 от концентрации D_2O имеются минимумы и максимумы, которые связаны с коллективной ориентацией амфифильных молекул с образованием цитообразных структур. В процессах T_1 -релаксации обычно доминирует магнитное диполь-дипольное взаимодействие спина ядра с флуктуирующими дипольными магнитными моментами окружающих ядер решетки. Причиной флуктуаций магнитных дипольных моментов ядер является их тепловое движение, причем T_1 -релаксацию индуцирует только тот компонент, который соответствует частоте ларморовой прецессии ядер. Случайные движение малых молекул обычно характеризуются намного большими частотами, чем частота ларморовой прецессии, и поэтому значение T_1 обычно находится в диапазоне нескольких секунд (например: для воды $T_1 \approx 3c$). Если малая молекула связано с макромолекулой, то скорость ее вращения уменьшается, релаксационные процессы становятся более эффективными и значение T_1 уменьшается. В нашей системе существуют дополнительные релаксационные механизмы, которые вносят вклад в T_2 -релаксацию и не вносят в T_1 -релаксацию. Такие механизмы возникают, когда подвижность молекулы недостаточно велика для соседних спинов. Нарушение фазовых соотношений между намагниченностью разных ядер в плоскости X Y, происходит так же из-за не однородности статического магнитного поля, которое необходимо учитывать при измерении времени T_2 . Эти фазовые нарушения видим на фазовых переходах из зависимостей T_1 и T_2 от концентрации D_2O в системе $CH_3(CH_2)_{10}COOK-D_2O$. (рис. 8,9) Если сравнить оба рисунка, то видно, что при переходе из одной фазы в другую T_2 совершает большой скачок. Это подтверждается неоднородностью статистического магнитного поля в этих границах фаз.

Основные результаты и выводы

1. Методом ЯМР на ядрах H^1 проведено исследование концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии гомологов алифатических спиртов $C_n H_{2n+1} OH$ (где $n=2-10$), кислот $C_n H_{2n+1} COOH$ (где $n=2-8$) и их эфиров в растворах CCl_4 , $SnCl_4$, $SnBr_4$ при $25^\circ C$ и $50^\circ C$.

При этом установлено, что концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии спиртов, кислот и эфиров в $SnCl_4$, $SnBr_4$ имеет глубокий концентрационный минимум в самодиффузии кислородсодержащих лиганд растворителей в результате образования в растворе молекулярных соединений донорно-акцепторного типа между молекулами галогенидов олова и донорных растворителей.

2. Концентрационная зависимость относительных коэффициентов самодиффузии D/D_0 воды в растворах белковых молекул показывает, что уменьшение коэффициентов самодиффузии связано с «эффектом препятствий», зависящих не только от объемной доли растворенного вещества, но и от степени его дисперсности.

3. На основе измерения коэффициентов самодиффузии в одном растворе солей жирных кислот установлено, что молекулы воды, адсорбированные на поверхности раздела мыло-вода, в мезофазе системы $C_n H_{2n+1} COOK-D_2O$ быстро переориентируются во время диффузии по поверхности.

4. Методом Фурье-спектроскопии ЯМР изучены химические сдвиги ядра C^{13} отдельных групп молекул гомологов спиртов $C_n H_{2n+1} OH$, жирных кислот $C_n H_{2n+1} COOH$ сложных эфиров $C_n H_{2n+1} COOC_m H_{2m+1}$ в растворах кислот Льюиса $SnCl_4$, $SnBr_4$ в зависимости концентрации при $30^\circ C$ и $50^\circ C$.

5. Установлено образование в растворах лабильных ДА комплексов состава $Sn \Gamma_4$ и подтверждено образование и место локализации донорно-акцепторной связи, выяснены степени переноса заряда с донора на акцептор. Показано, что концентрационное изменение локальной электронной плотности ядер C^{13} донорных молекул описывает зависимость химического сдвига от концентрации образующихся в растворе комплексов.

6. Определение времени спин-решеточной релаксации (T_1) ядер C^{13} в бинарных системах $C_n H_{2n+1} OH-Sn \Gamma_4$, $C_n H_{2n+1} COOH-Sn \Gamma_4$, $C_n H_{2n+1} COOC_m H_{2m+1}-Sn \Gamma_4$, $C_n H_{2n+1} COOK-D_2O$ показывает протекание глубокого кислотно-основного взаимодействия в этих системах

с образованием продуктов присоединения комплексов. Установлено, что изменение времени спин-решеточной релаксации лигандов обусловлено уменьшением подвижности лигандов в результате комплексообразования.

7. На основе времени спин-решеточной релаксации T_1 установлен характер вращательной подвижности молекулярных групп, вступающих в донорно-акцепторное взаимодействие. Показано, что в изученных бинарных системах зависимость T_1 от концентрации растворов лиганда концентрационной зависимости вязкости ($1/T_1 \sim \tau - \eta$).

8. Измерены спин-решеточная и спин-спиновая релаксация в мезоморфных фазах и экспериментально показано, что если коррелирование домена велико, тогда вязкость системы имеет большое значение, а T_1 растет медленно. В области ламеллярных образований зависимость спин-решеточной релаксации T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 от концентрации D_2O имеет минимум и максимум, связанные с молекулярной ориентацией амфифильных молекул с образованием шитообразных структур.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Безруков О.Ф., Бейшекеев Ж.Ж., Николаев Б.П. и др. Исследование коэффициентов самодиффузии в бинарных системах с сильным химическим взаимодействием. //Вестник Ленинградского Университета, 1978, №22, -С. 73-78.
2. Безруков О.Ф., Бейшекеев Ж.Ж., Николаев Б.П. и др. Исследование коэффициентов самодиффузии в бинарных системах с сильным химическим взаимодействием. //Тезисы и доклады 10 - Всесоюзный конфер. по физике жидкого состояния вещества. - Самарканд.: 1974, -С. 91-98.
3. Бейшекеев Ж.Ж., Сатывалдиев А., Жоробекова Ш.Ж. Самодиффузия и спиновая релаксация в мезоморфных фазах. //ИАН КР институт химии и химической технологии. Сборник научных трудов. Бишкек.: Илим, 1996, часть 2, - С. 67-70.
4. Бейшекеев Ж.Ж., Сатывалдиев А., Жоробекова Ш.Ж. Спиновая релаксация в системе хлоридолова (IV)-этилацетат. //ИАН КР институт химии и химической технологии. Сборник научных трудов. - Бишкек.: Илим, 1996, часть 2, - С. 70-73.
5. Бейшекеев Ж.Ж., Сатывалдиев А., Жоробекова Ш.Ж. Изучение химических сдвигов в системе хлоридолова (IV)-этилацетата методом ЯМР C^{13} . //КГНУ тезисы научно-теоретической конференции профессорско-

ки. - Бишкек: 1996, -С. 16-17.

6. Бейшекеев Ж.Ж., Сатывалдиев А., Жоробекова Ш.Ж. Моделирование диффузии в бинарных системе в Гауссовских полях скоростей. //Вестник КГНУ. Естественно-технические науки. - Бишкек.: 1997, выпуск 1, часть 2, -С. 60-73.
7. Бейшекеев Ж.Ж., Сатывалдиев А., Жоробекова Ш.Ж. Изучение коэффициентов самодиффузии воды в растворах макромолекул методом спинового эха. //Вестник КГНУ. Естественно-технические науки. - Бишкек.: 1997, вып. 1, часть 1, -С. 67-70.
8. Бейшекеев Ж.Ж. Система наблюдения ядерной индукции безрадиочастотного импульса. //НАН КР Институт автоматизи. Проблемы авт-ки и упр-я. - Бишкек.: Илим 1997, -С.166-171.
9. Бейшекеев Ж.Ж., Сатывалдиев А., Жоробекова Ш.Ж., Осмонканова Г.Н., Медетбекова Ж. Синтез 1-моноглицерида лауриновой кислоты. //Вестник КГНУ Естественно-технические науки. - Бишкек.: 1997, вып. 2, часть 1, -С. 10-15.
10. Бейшекеев Ж.Ж., Жадилов Б.М., Дечкач Ю. И др. Ряд Фурье и распределение Гаусса в компьютерной технологии. //Вестник КГНУ. Естественно-технические науки. - Бишкек.: 1997, вып. 1, часть 1, -С. 188-193.
11. Бейшекеев Ж.Ж., Жадилов Б.М., Таникулов А.Б. Релаксационные изменения в конденсированной среде. //Вестник КГНУ. Естественно-технические науки.-Бишкек.: 1999, вып.1, часть 1, -С.77-83.
12. Бейшекеев Ж.Ж., Таникулов А.Б., Жадилов Б.М. Нахождение движения частиц по троекториям. //Вестник КГНУ: Естественно-технические науки.- Бишкек.: 1999, вып 1, часть 2, -С.29-33.

Диффузиялык коэффициенттин, спиный релаксациянын жана химиядагы жыштыгы боюнча өзгөрүшүнүн эритмедеги закондорун мезоморфтук фазада жана химиянын күчтүү бирикмелеринде түшүндүрүү

АННОТАЦИЯ

Өздүк-диффузиянын коэффициентинин өзгөрүшү спирттердин, карбоникалык кислоталардык эфирлердин, жаңа анын туздарынын тетрагалогенидкалай, дагы эритмесинде спиный эхо методу менен эсептелинип табылган. Бул 25⁰С жана 50⁰С жылуулугунда каралган. Берилген заттардагы өздүк-диффузиянын коэффициентинин концентрациядан көз карандылыгынын тез азайышы донор-акцептордук комплекстеринин SnCl₄*2D, SnBr₄*2D, SnBr₄*D түзүлүшүнө байланыштуу. Бул өзгөчө формадагы концентрациядан болгон структуралык байланышы көрсөтүлгөн. Донордук молекула менен акцептордук эриткичтердин ортосундагы бат алмашуу кыймылдарынын раствордогу закондору, молекулалардын ортосундагы күчтүү эмес бири-бирине кылган аракетине байланыштуу. Айтылган эритмелеринде концентрациялык көз-карандылыктын жардамы менен өздүк диффузиялык коэффициенттин илээшкичтиктен болгон көз-карандылыгы кадимки Вандер-Ваальстык молекулалардын ортосундагы күчтөр менен чектелгени көрсөтүлгөн.

Лаураткалий – D₂O мезофаза системасында молекулалардын кыймылы каралган. Мында өздүк-диффузиялык коэффициентти табуу карбондук спиный эхо методуна негизделген. Пайда болгон аномалдык эффектилер, ар кандай врээтелген коллективдүү терминдер жана изотроптук суюктуктардын флуктуациясы менен түшүндүрүлгөн. Диффузиялык өзгөчөлүктөн келип чыккан спин-решоткалык релаксациянын теориясы, диффузиялык өзгөрүштөрдүн биринен пайда болгон спиный релаксациянын убактысынын касиеттери менен кеңейтилген.

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии, спиновой релаксации и химических сдвигов в растворах с сильным химическим взаимодействием и мезоморфных фазах.

АННОТАЦИЯ

Диссертация посвящена исследованию концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии, спиновой релаксации и химических сдвигов в растворах с сильным химическим взаимодействием и мезоморфных фазах методом ЯМР.

Методом ЯМР на ядрах H¹ установлено, что концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии гомологов алифатических спиртов, кислот и их эфиров в растворах SnCl₄, SnBr₄ имеет глубокий минимум, связанный

с образованием соединений донорно-акцепторного типа между молекулами галогенидов олова и донорных растворителей.

На основе изучения концентрационной зависимости относительных коэффициентов самодиффузии воды в растворах белковых молекул показано, что уменьшение коэффициентов самодиффузии связано с «эффектом препятствий», зависящих от объемной доли и степени дисперсности растворенного вещества, а в мезофазах от быстрой переориентации молекул воды к поверхности.

Методом фурье-спектроскопии ЯМР изучена концентрационная зависимость химических сдвигов ядер C^{13} отдельных групп молекул спиртов, кислот и сложных эфиров в растворах кислот Льюиса и установлены образование лабильных ДА комплексов, место локализации донорно-акцепторной связи, степень переноса заряда с донора на акцептор.

На основе измерения времени спин-решеточной релаксации ядер C^{13} в растворах с сильным химическим взаимодействием и мезоморфных фазах подтверждено образование комплексов. В области ламелярных образований на зависимость спин-решеточной и спин-спиновой релаксации от концентрации D_2O влияет ориентация амфифильных молекул с образованием шитообразных структур.

Concentration depends on self-diffusion coefficients,
spin relaxation's, chemical displacements in solutions
With strong chemical interactions and mesophases.

ABSTRACT

Self-diffusion coefficients in different alcohol's, carbonic acids, ethers and their solutions in tinted tetrahalogenides have been measured by means of spin-echo technique at $25^{\circ}C-50^{\circ}C$. Sharp decrease in the concentration dependence of self-diffusion of these substances is in acceptance of due to the formation of donor acceptor complexes $SnCl_4 \cdot 2D, SnBr_4 \cdot 2D, SnBr_4 \cdot D$ has been observed concentrations corresponding to these particularities are related to rapid exchangeable donor molecules in excess of acceptor solvent obeys the same rules as the behavior of solutions with week intermolecular interactions.

Concentration dependence's of viscosity corrected self-diffusion coefficient in these solutions greatly differs from the behavior of this parameter in solutions with the usual Van-der-Vaals intermolecular interactions studied the molecular motions in the mesophases of potassium laurate- D_2O system, molecule movement was considered. Self-diffusion coefficients were determined by carbon spin-echo method. The anomalous effects are found interpreted in terms of collective long-range-order fluctuations in the nomadic region and a residual order in the isotropic liquid. Theory relating spinlattice relaxation times to diffusion rates has been extended to include the relation of spin-spin relaxation times diffusion rates.

Сдано в печать 14.07.2000. Формат бумаги 60x84 1/16.
Объем 1.5 п.л. Заказ №183. Тираж 100.

Бишкек, тип. КГНУ