

## ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.13

**СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В  
ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНЕ**

© 2002 С.М.Кийко, А.А.Гужва, В.В.Уржунцева, В.И.Ларин

Исследованы ИК-спектры диэтиленгликоля (ДЭГ), диэтилентриамина (ДЭТА) и их растворов в четыреххлористом углероде. Проведено разложение полос поглощения амино- и ОН-групп на составляющие. В случае ДЭГ, выделено три полосы, соответствующие трем типам водородной связи. Выделенные две полосы ДЭТА относятся к симметричным и ассиметричным колебаниям аминогрупп. Сделан вывод о более низкой способности ДЭТА образовывать Н-связи. Результаты теоретических расчетов энергии водородной связи хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии.

Известно много работ, посвященных изучению тонкой структуры и свойств гликолей, аминов и двойных систем на их основе [1-4]. Это естественно, поскольку данные классы соединений представляют интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения. Особое внимание уделяется исследованию низкомолекулярных олигомеров этиленгликоля и этилендиамина. Появление в молекуле оксиэтиленгликолов нескольких эфирных атомов кислорода очень усложняет общую картину межмолекулярных взаимодействий в этих веществах за счет образования целого ряда внутри- и межмолекулярных водородных связей. Природа всех возможных типов Н-связей в ДЭГ надежно не установлена, но огромный литературный материал по спиртам и гликолям [5-7] позволяет выделить, по крайней мере, 5 типов водородных связей, которые могут образовываться в оксиэтиленгликолях (табл.1)

*Таблица 1.* Возможные типы водородных связей, образующихся в ДЭГ.

| <i>Тип водородной связи</i>  | <i>Частота максимума поглощения, см<sup>-1</sup></i> |
|--|--|
| Свободная ОН-группа  | 3625   |
| ОН-группа в пятичленном цикле<br>(внутrimолекулярная Н-связь, тип ОН...О<) | 3600   |
| ОН-группа, связанная межмолекулярно с эфирным кислородом, тип ОН...О<      | 3500-3480  |
| ОН-группа в циклическом димере, тип ОН...ОН                                | 3420-3400  |
| ОН-группа, связанная межмолекулярно, тип ОН...ОН                           | 3400-3360  |

Исходя из полной геометрической аналогии между соответствующими молекулами оксиэтиленгликолов и полиэтилендиаминов, а также близких спектральных характеристик  $-OH$  и  $-NH_2$  групп, можно ожидать проявление аналогичных свойств и для полиэтилендиаминов. Такой подход используется в целом ряде работ [8,9]. Однако проведение прямой аналогии может оказаться неудачным из-за существенных различий в электронодонорных и электроноакцепторных свойствах диаминов и оксиэтиленгликолов. Имеющиеся литературные сведения по физико-химическим свойствам этих соединений явно недостаточны для обоснованного подтверждения либо опровержения сделанных ранее выводов [8,9] о наличии в диаминах каких-либо водородных связей.

В данной работе нами предпринята попытка выяснить вклад гидроксо- и аминогрупп в образование Н-связи в диэтиленгликоле и диэтилентриамине, как простейших представителях этих классов соединений.

### Экспериментальная часть

Для исследования были взяты реагенты диэтиленгликоля, диэтилентриамина и четыреххлористого углерода марки "ч", которые очищались по известным методикам [10]. Методом исследования выбрана ИК-спектроскопия, позволяющая судить о характере межмолекулярных взаимодействий в изучаемых объектах. Измерения ИК-спектров сильно разбавленных растворов ДЭГ в  $\text{CCl}_4$  (при концентрациях  $2.5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  моль/ л) и ДЭТА в  $\text{CCl}_4$  (при  $2.5 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-1}$  моль/ л) проводились на спектрофотометре "Specord -75 IR" в области  $4000$ - $1000$   $\text{cm}^{-1}$  при температуре  $298 \pm 2$  К в кювете толщиной 1 см. Спектры чистых веществ снимались при помощи тонкослойной кюветы.

### Обсуждение результатов

Как видно из представленных на рис.1 спектров, для растворов ДЭГ характерна узкая полоса с максимумом при  $3605$ - $3615$   $\text{cm}^{-1}$  и широкая интенсивная полоса связанных OH-групп, сложный контур которой отражает факт существования нескольких типов H-связей. С разбавлением относительная интенсивность полос поглощения связанных OH-групп уменьшается и увеличивается интенсивность полосы  $3605$ - $3615$   $\text{cm}^{-1}$ . При этом максимумы полос сдвигаются в высокочастотную область.

Нами было проведено разложение полос поглощения OH-групп на составляющие с помощью программы Peakfit (рис.2). Удалось выделить только три составляющие: низкочастотную полосу  $3360$ - $3400$   $\text{cm}^{-1}$  (III), полосу  $3480$ - $3500$   $\text{cm}^{-1}$  (II) и высокочастотную полосу поглощения в интервале  $3605$ - $3615$   $\text{cm}^{-1}$  (I). Выделение меньшего количества полос, по сравнению с теоретически возможными (табл.1), может быть следствием малого вклада некоторых из предполагаемых H-связей или поглощением различно связанных OH-групп при частотах столь близких, что выделение их в индивидуальном виде невозможно.

Полагаясь на выводы Брунера [4] и Кана [9] мы относим низкочастотную полосу III к валентным колебаниям OH-групп, включенных в межмолекулярную H-связь типа OH...OH. Интенсивная полоса II, по-видимому, соответствует колебаниям OH-групп, связанных с эфирным кислородом межмолекулярно >O...OH.

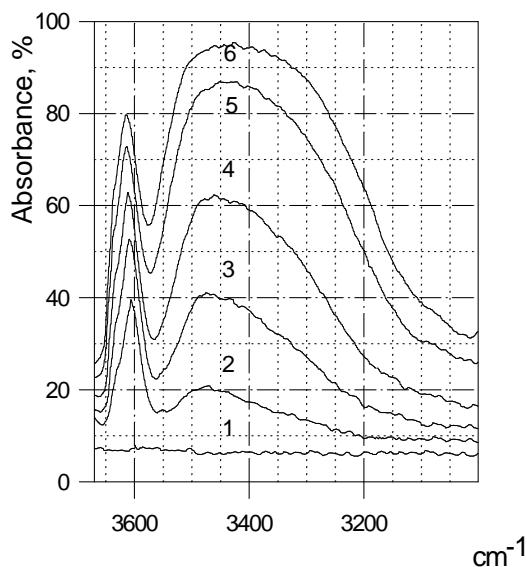


Рис.1. ИК-спектры растворов ДЭГ в  $\text{CCl}_4$ : 1 – 0 ; 2 – 0.0001; 3 – 0.00025; 4 – 0.0005; 5 – 0.001; 6 – 0.0025 моль/ л ДЭГ.

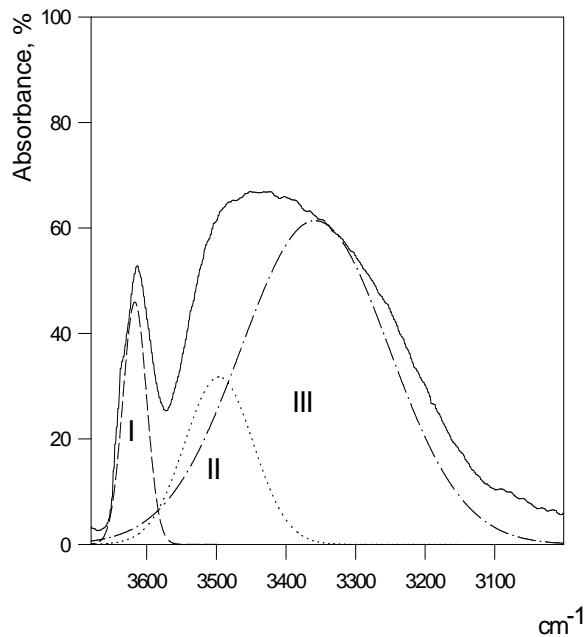


Рис.2 ИК-спектр ДЭГ в  $\text{CCl}_4$  ( $C=0.001$  моль/ л), представленный в виде суммы кривых Гаусса.

Принимая во внимание литературные данные (табл.1), полосу поглощения I можно отнести к колебаниям OH-групп, включенных в пятичленный цикл, а не к свободной OH-

группе. Это обусловлено тем, что с разбавлением положение максимума этой полосы не-значительно смешается, и при сильном разбавлении начинает проявляться высокочастотное плечо  $3625 \text{ см}^{-1}$ , отвечающее, по-видимому, колебаниям свободной OH-группы, характерной для алифатических спиртов и этиленгликоля [11].

Вторым доводом, свидетельствующим в пользу отнесения этой полосы к колебаниям OH-групп в пятичленном цикле, является тот факт, что при добавлении к растворам ДЭГ в  $\text{CCl}_4$  электронодонорных растворителей, таких как диэтиловый эфир, образующих со свободными OH-группами H-связи, не наблюдается изменения ее интенсивности и положения максимума.

Для оценки количественного вклада каждого типа H-связей мы воспользовались следующей обнаруженной закономерностью. При сильном разбавлении растворов ДЭГ в  $\text{CCl}_4$  ( $\approx 2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/ л) в ИК-спектре наблюдается только одна полоса I. По мере увеличения концентрации ДЭГ появляется полоса II ( $\approx 1 \cdot 10^{-1}$  моль/ л). Полюширина полосы I остается практически постоянной (рис.1) и изменяется только ее интенсивность. Исходя из этого мы сочли возможным непосредственно установить прямую связь между ее интенсивностью и концентрацией.

Концентрацию OH-групп, приписываемую полосе III, определяли простым вычитанием концентраций предыдущих видов OH-групп из суммарной концентрации. Результаты расчетов вклада различных видов H-связей представлены в таблице 2. Из этой таблицы следует, что в разбавленных растворах ДЭГ существует, возможно, в виде 5-членных циклов за счет образования внутримолекулярной водородной связи по типу OH...O<. В более концентрированных растворах в  $\text{CCl}_4$  ДЭГ, вероятно, образует большие циклы за счет внутримолекулярной водородной связи OH...OH или ассоциаты за счет межмолекулярной связи OH...OH.

Эти выводы также подтверждаются результатами проведенного теоретического расчета устойчивости ассоциатов ДЭГ за счет внутри- и межмолекулярной водородной связи по программе HyperChem\*. Показано существование трех видов ассоциатов ДЭГ со следующими значениями энергий водородных связей: внутримолекулярная в виде пятичленного цикла ДЭГ ( $-14.98 \text{ кДж/ моль}$ ); внутримолекулярная между концевыми OH-группами ( $-25.94 \text{ кДж/ моль}$ ); межмолекулярные связи между концевыми OH-группами ( $-36.89 \text{ кДж/ моль}$ ) и концевой OH-группой и эфирной группой ( $-33.61 \text{ кДж/ моль}$ ) двух молекул ДЭГ.

**Таблица 2.** Данные расчета концентраций OH-групп в каждом из типов водородных связей в растворах ДЭГ в  $\text{CCl}_4$  при разных концентрациях ДЭГ<sup>a</sup>.

| $C_{общ} \cdot 10^2$<br>моль/ л | III       |                             |         | II       |                             |         | I     |                             |         |
|---------------------------------|-----------|-----------------------------|---------|----------|-----------------------------|---------|-------|-----------------------------|---------|
|                                 | $v_{III}$ | $C \cdot 10^2$ ,<br>моль/ л | $\beta$ | $v_{II}$ | $C \cdot 10^2$ ,<br>моль/ л | $\beta$ | $v_I$ | $C \cdot 10^2$ ,<br>моль/ л | $\beta$ |
| 0.0025                          | —         | —                           | —       | —        | —                           | —       | 3606  | 0.0025                      | 1.0     |
| 0.01                            | —         | —                           | —       | 3486     | 0.0013                      | 0.13    | 3608  | 0.0087                      | 0.87    |
| 0.025                           | 3353      | 0.009                       | 0.36    | 3487     | 0.0023                      | 0.09    | 3610  | 0.014                       | 0.56    |
| 0.05                            | 3357      | 0.031                       | 0.62    | 3501     | 0.0034                      | 0.07    | 3613  | 0.016                       | 0.32    |
| 0.1                             | 3358      | 0.078                       | 0.78    | 3496     | 0.0041                      | 0.04    | 3617  | 0.018                       | 0.18    |
| 0.25                            | 3400      | 0.23                        | 0.92    | 3507     | 0.0092                      | 0.04    | 3617  | 0.015                       | 0.06    |

<sup>a)</sup>  $v$  – частота максимума поглощения,  $\text{см}^{-1}$ ;  $C$  – концентрация молекул ДЭГ, участвующих в образовании H-связи;  $\beta$  – вклад каждой из форм ассоциации в общую концентрацию гидроксильных групп, рассчитанный по формуле  $\beta = C_{связ} / C_{общ}$ .

ИК-спектры чистого ДЭТА и его растворов в  $\text{CCl}_4$  (рис.3) имеют всего две четко выраженные полосы с максимумами при  $3397$  и  $3319 \text{ см}^{-1}$ , которые с разбавлением изменя-

\*Выражаем благодарность ст.науч.сопр. НИИ химии при ХНУ Рошалю А.Д. за помощь при проведении расчётов.

ют только свою интенсивность, но не изменяют своего положения. Это позволяет отнести их к ассиметричным и симметричным колебаниям свободных аминогрупп, как в чистом ДЭТА, так и в его растворах в  $\text{CCl}_4$ . Об этом свидетельствует соотношение между положением их максимумов

$$\nu_{\text{сим}} = 345 + 0.876 \nu_{\text{ассим}},$$

которое совпадает с аналогичной зависимостью, известной для однозамещенных аминов [11]. Полуширина выделенных полос при низких концентрациях ДЭТА в четыреххлористом углероде остается неизменной. С ростом концентрации полуширина полос начинает увеличиваться, что указывает на ассоциацию молекул ДЭТА, вероятно, за счет универсальных взаимодействий. Теоретический расчет показал, что в случае ДЭТА энергетически наиболее выгодными ассоциатами являются линейные и кольцевые димеры, однако энергия связи в них составляет всего ( $-11.62$  кДж/ моль), что меньше, чем в случае самой слабой Н-связи в ДЭГ

Все высказанное указывает, что ассоциация ДЭТА за счет водородных связей малохарактерна. Это позволяет предполагать, что и в чистом ДЭТА межмолекулярное взаимодействие существенно слабее, чем в чистом ДЭГ, и носит преимущественно универсальный характер.

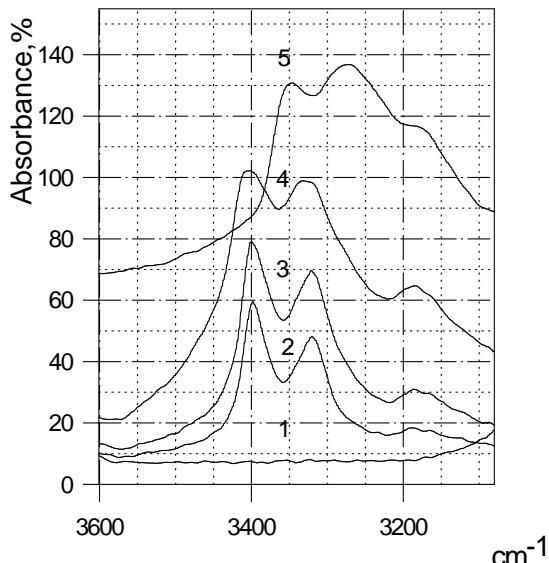


Рис.3 ИК-спектры ДЭТА и его растворов в  $\text{CCl}_4$ : 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.05; 4 – 0.025 моль/ л; 5 – 100% ДЭТА (тонкослойная кювета).

### Литература

- Щербина А.Э., Башун Т.В.Э, Щербина Е.И. Журн. общей химии. 1984. Т.54. № 4. С.728-733.
- Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Гураиль Л.Л., Башун Т.В. Химия и технология топлив и масел. 1973. №10. С.14-17.
- Ikada E. Bull. Inst. Chem. Res. 1967. V.45. №4-5. P.352-362.
- Oberth A.E., Brunner R.S. J. Phys. Chem. 1968. V.72. №.3. P.845-855.
- Новикова Т.И., Бакало Л.А., Липатова Т.Э. В сб. “Физико-химические свойства и структура полимеров”. Киев, 1977. С.71-77.
- Kuhn L.P. J. Amer. Chem. Sos. 1954. V.76. No.18. P.4323-4326.
- Van. Nees H.S., van Winkle J., Richtol H.H. J. Phys. Chem. 1967. V.1. No.5. P.1483-1486.
- Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Дудникова К.Т., Маркова В.Г. Журн. структ. химии. 1986. Т.27. № 4. С.187-189.
- Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Дудникова К.Т. Журн. физ. химии. 1984. Т.58. № 11. С.2687.
- Органические растворители. Физические свойства. / А. Вайсбергер, Э.Проксауэр, Дж.Риддик, Э. Тупс. М.: ИЛ, 1958. 518 с.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963. 592 с.

Поступила в редакцию 1 июля 2002 г.

Infrared spectra of diethyleneglycol (DEG), diethylenetriamine (DETA) and their solutions in carbon tetrachloride have been investigated. The bands of amino- and OH-groups have been decomposed into components. As for DEG, three bands, corresponding to three types of hydrogen bonds, have been separated. Two DETA separated bands are referred to symmetrical and assymetrical vibrations of free aminogroups. It has been concluded that DETA is less capable to form hydrogen bonds. The results of theoretical computations of H-bond energy are in full agreement with data obtained by infrared spectroscopy.