

УДК.541.8

ОСОБЕННОСТИ ИК-СПЕКТРОВ СМЕСЕЙ ЭТИЛЕНДИАМИНА И МОНОЭТАНОЛАМИНА С АПРОТОННЫМИ НЕЭЛЕКТРОЛИТАМИ В СРЕДЕ CCl_4

© 2003 Н.В. Архипенко, С.М. Кийко, Е.Ф. Иванова

Получены инфракрасные спектры смесей этилендиамина с ацетонитрилом, диметилсульфоксидом и диметилацетамидом, а так жеmonoэтаноламина с ацетонитрилом и диметилакетамидом в четыреххлористом углероде при содержании двойной смеси в растворе приблизительно 0.05 моль/ л. По данным ИК спектроскопии сделан вывод, что смеси этилендиамина с ацетонитрилом близки к физическим, в то время как в смесях этилендиамина с диметилсульфоксидом и monoэтаноламина с ацетонитрилом и диметилацетамидом обнаружены довольно сильные межмолекулярные специфические взаимодействия между компонентами.

За последнее десятилетие двойные смешанные растворители получили большое распространение в теории и практике научных исследований и промышленных технологий. Это связано с тем, что исследователи и практики, варьируя состав смешанного растворителя и выбирая компоненты с определенными физико-химическими свойствами, могут получить растворитель с заданными химическими и макрофизическими характеристиками, которые в значительной степени определяются взаимодействием между его компонентами.

Однако эти вопросы разработаны в известной мере только для гидроксилсодержащих растворителей и смешанных растворителей на их основе. Для других классов растворителей, в частности аминов и аминоспиртов, а тем более для смешанных растворителей на их основе, такие сведения практически отсутствуют, по причине отсутствия данных об их физико-химических свойствах.

Между тем, амины и аминоспирты, в частности этилендиамин (ЭТДА) и monoэтаноламин (МЭА), широко используются в различных отраслях промышленности: в производстве лекарственных препаратов, моющих средств, эмульгаторов, смягчающих реагентов и т.д. [1, 2].

В литературе имеются крайне разрозненные и несистематизированные данные о физико-химических свойствах смесей аprotонных растворителей различной природы с ЭТДА и МЭА, практически не изучено влияние температуры, концентрации и природы компонентов на их свойства.

Ранее на кафедре неорганической химии ХНУ им. В.Н. Каразина были изучены объемные свойства бинарных смесей ЭТДА ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) и МЭА ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) с аprotонными растворителями различной природы (ацетонитрилом ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$), диметилсульфоксидом ($(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$), метилформамидом ($\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$), диметилформамидом ($\text{H}-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$), диметилацетамидом ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$)) во всей области составов, от чистого первого компонента до чистого второго компонента, в интервале температур 278.15–338.15 К с шагом 10 К [3, 4]. Для большинства систем не наблюдается существенных различий между парциальными молярными объемами компонентов и их молярными объемами. Это указывает на то, что изученные системы по своим свойствам приближаются или к физическим механическим смесям без специфического взаимодействия между компонентами (отсутствие H-связей), или же в этих системах практически отсутствуют изменения в упаковке молекул при образовании гетероассоциатов. Последнее является весьма маловероятным из-за существенных различий в свойствах вторых компонентов.

Однако объемные свойства не дают достоверной информации о химическом взаимодействии в бинарных смесях неэлектролитов и о составе образующихся ассоциатов. Для выяснения вопроса о составе ассоциатов нами был выбран метод изомолярных серий, суть которого заключается в том, что реагирующие компоненты смешивают в различных соотношениях, но их суммарная концентрация остается постоянной. Концентрация всех остальных веществ, присутствующих в растворе, а также pH и другие условия должны быть

постоянными. После измерения определенного свойства каждого раствора серии (оптической плотности в определенном участке спектра), изучают его взаимосвязь с составом смеси. Методом изомолярных серий были исследованы ИК-спектры смесей ЭТДА с ацетонитрилом, диметилсульфоксидом и диметилацетамидом, а так же МЭА с ацетонитрилом и диметилацетамидом в четыреххлористом углероде (CCl_4) при содержании двойной смеси в растворе приблизительно 0.05 моль/ л.

Экспериментальная часть

Методы очистки веществ взяты из [4, 5]. Для приготовления смешанных растворов неэлектролитов использовали только свежеочищенные компоненты. Растворы двойных смесей в CCl_4 готовили весовым методом на аналитических весах.

ИК спектры снимали на спектрофотометре «Specord IR-75» в интервале частот 3800-2700 cm^{-1} при температуре 298±2 К. Измерения ИК-спектров и последующую обработку полученных результатов производили по методике, описанной ранее [6]. Спектры растворов бинарных смесей в CCl_4 исследовали в стандартной кювете из CaF_2 с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Обсуждение результатов

В случае растворов смесей ЭТДА с ацетонитрилом (АН) в CCl_4 (рис.1), веществом, которое относительно плохо взаимодействует даже с водой [7], независимо от состава бинарной смеси ЭТДА-АН, ИК-спектры имеют вид, характерный для растворов чистого ЭТДА в CCl_4 с абсолютно одинаковым расположением всех полос. Единственное отличие заключается в проявлении в спектрах первого обертона интенсивной полосы CN -группы в области 3180-3200 cm^{-1} .

Но поскольку ЭТДА и АН являются преимущественно электроно-донорными растворителями $\text{DN}_{\text{ЭТДА}}=50$, а $\text{DN}_{\text{АН}}=14.1$, то в данной бинарной системе вряд ли можно ожидать значительного донорно-акцепторного взаимодействия. Учитывая довольно высокие значения дипольных моментов ($\mu_{\text{ЭТДА}}=1.89$, $\mu_{\text{АН}}=3.4$) следует предположить, что это взаимодействие диполь-дипольное, однако оно не приводит к образованию устойчивых ассоциатов между компонентами. Об этом же свидетельствует и зависимость $\Delta G_{\eta}^{\#E}$ от состава системы (для систем с химически не взаимодействующими компонентами $\Delta G_{\eta}^{\#E} \leq 0$) [8]. Отсутствие новых полос в ИК-спектрах и их смещения при смешении компонентов, также говорит об отсутствии специфического гетеромолекулярного взаимодействия между ЭТДА и АН или это взаимодействие очень незначительно.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что систему ЭТДА-АН следует относить к системам в которых преобладают универсальные взаимодействия между компонентами, тогда как специфическое взаимодействие весьма незначительно. То данную бинарную систему можно отнести к механическим смесям, которые характеризуются независимым поведением компонентов при образовании электролитных растворов.

В то же время ИК-спектры смесей ЭТДА с диметилацетамидом (ДМАА) и диметилсульфоксидом (ДМСО) в CCl_4 (рис. 2, 3) имеют существенные отличия, как от ИК-спектров чистого ЭТДА в CCl_4 , так и от ИК-спектров смесей ЭТДА-АН в CCl_4 . Особенностью этих спектров является наличие полосы, проявляющейся в более высокочастотной области спектра (~3470 cm^{-1}), чем полоса антисимметричных колебаний несвязанных NH_2 -групп. Эта высокочастотная полоса отсутствовала в ИК-спектрах как растворов чистого ЭТДА, так и растворов смесей ЭТДА с АН в CCl_4 .

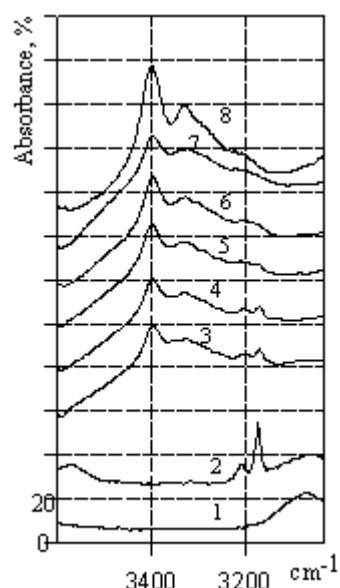


Рис.1 ИК-спектры бинарных смесей ЭТДА-АН в CCl_4 ($C_{\text{смеси}} \approx 0.05$ моль/ л.)
1- CCl_4 ; 2- АН- CCl_4 ; 3- 0.72; 4- 0.61; 5- 0.39; 6- 0.20; 7- 0.10 мол. доля АН в бинарной смеси;
8- ЭТДА- CCl_4 .

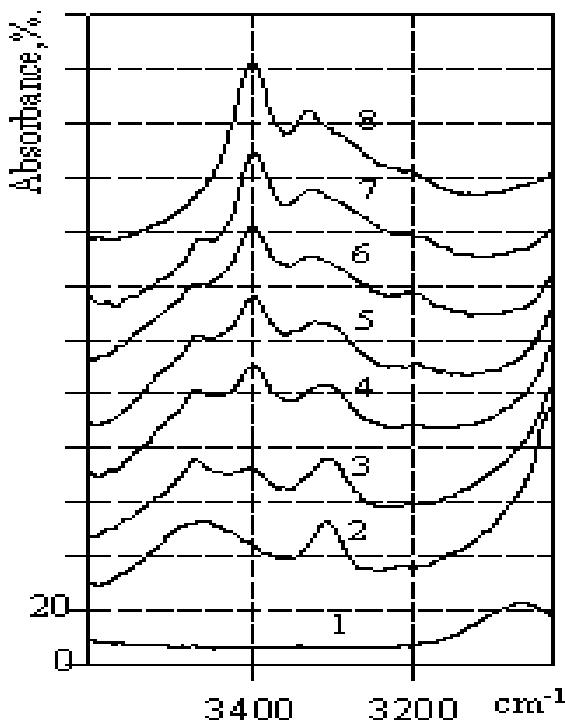


Рис.2 ИК-спектры бинарных смесей ЭТДА-ДМАА в CCl_4 ($C_{\text{смеси}} \approx 0.05$ моль/л.)
1 - CCl_4 ; 2 - ДМАА- CCl_4 ; 3 - 0.81; 4 - 0.58; 5 - 0.40; 6 - 0.21; 7 - 0.10 мол. доля ДМАА в бинарной смеси; 8 - ЭТДА- CCl_4 .

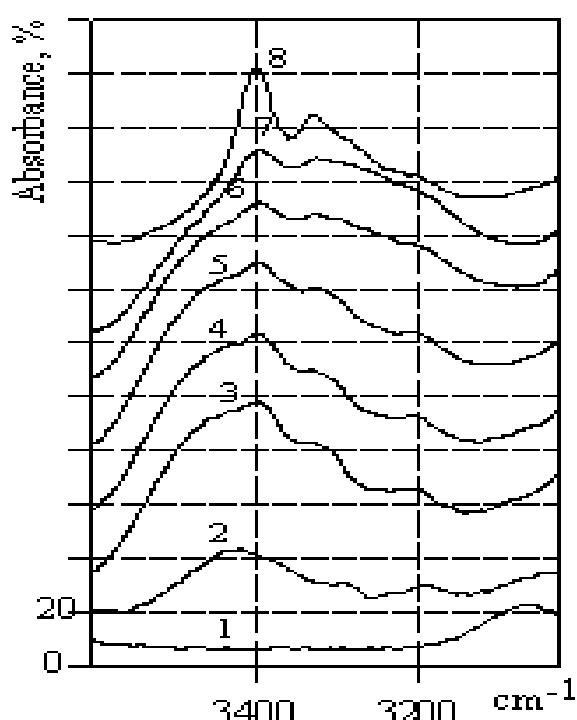


Рис.3 ИК-спектры бинарных смесей ЭТДА-ДМСО в CCl_4 ($C_{\text{смеси}} \approx 0.05$ моль/л.)
1 - CCl_4 ; 2 - ДМСО- CCl_4 ; 3 - 0.90; 4 - 0.80; 5 - 0.63; 6 - 0.31; 7 - 0.10 мол. доля ДМСО в бинарной смеси; 8 - ЭТДА- CCl_4 .

Сопоставление вышеуказанных ИК-спектров со спектрами водных смесей ДМАА и ДМСО в CCl_4 [7] показало, что эти полосы соответствуют валентным колебаниям связанных OH-групп воды в ее ассоциатах с ДМАА и ДМСО. В случае растворов смесей ЭТДА с ДМАА и ДМСО в CCl_4 вода присутствует в очень малых концентрациях, как неизбежная примесь.

Если учесть, что для растворов смесей ЭТДА с ДМАА в CCl_4 полоса с максимумом при 3320 cm^{-1} относится к обертону полосы валентных колебаний CO-группы ДМАА, то можно также констатировать, что и система ЭТДА-ДМАА также является преимущественно механической смесью без специфических взаимодействий между компонентами.

На основании ИК-спектров растворов смесей ЭТДА с ДМСО в CCl_4 аналогичный вывод для бинарной смеси сделать нельзя. Даже менее, чем при 10%-ом содержании ДМСО в бинарной смеси ЭТДА-ДМСО, ИК-спектры уже существенным образом отличаются от таковых для чистого ЭТДА. Основное отличие заключается в проявлении размытой, плохо разрешенной полосы в области $3400-3100\text{ cm}^{-1}$. Несмотря на явную тенденцию к ее разделению на составляющие с увеличением содержания ДМСО в бинарной смеси, эта полоса остается плохо разрешенной. В связи с этим мы склонны приписать эту полосу 3200 cm^{-1} к колебаниям свободных и связанных NH_2 -групп как в гомоассоциатах ЭТДА, так и в гетероассоциатах ЭТДА с ДМСО.

В ИК-спектрах системы ЭТДА- CCl_4 с содержанием ЭТДА более $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, так же проявляться полоса с максимумом при 3200 cm^{-1} , увеличение интенсивности соответствующей полосы говорит об гомоассоциации ЭТДА в виде цепочечных или кольцевых димеров [9].

Возможность образовывать ассоциаты ЭТДА с ДМСО может быть обусловлена наличием частичного положительного заряда на атоме серы в молекуле ДМСО и неподеленной пары электронов у атома азота в ЭТДА. В этом случае возможно образование межмолекулярных связей между молекулами ЭТДА и ДМСО по типу донорно-акцепторного взаимодействия без участия подвижных протонов, т.е. без образования H-связей [10].

Взаимодействие ЭТДА с ДМСО по атому кислорода молекулы ДМСО маловероятно по причине полного отсутствия аналогичного взаимодействия в смесях ЭТДА с ДМСО.

Совершенно иная картина наблюдается в ИК-спектрах в случае растворов смесей МЭА с АН и ДМАА в CCl_4 (рис. 4, 5). Уже первые добавки аprotонного компонента к МЭА вызывают существенные изменения спектра в области колебаний свободных и связанных OH- и NH_2 -групп МЭА. Наблюдаются существенное уменьшение интенсивности полосы колебаний свободных OH-групп МЭА 3650 cm^{-1} и проявление дополнительной размытой полосы в области $3400\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$. При этом интенсивность полосы связанных OH-групп МЭА (3520 cm^{-1}) также уменьшается, но в меньшей степени по сравнению с полосой свободных OH-групп МЭА.

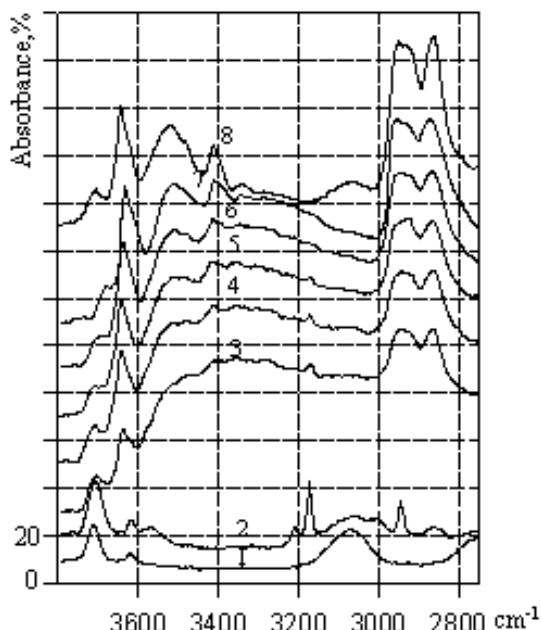


Рис.4 ИК-спектры бинарных смесей МЭА-АН в CCl_4 ($C_{\text{смеси}} \approx 0.05 \text{ моль/л.}$)
1- CCl_4 ; 2- АН- CCl_4 ; 3- 0.81; 4- 0.62; 5- 0.41; 6- 0.21; 7- 0.10 мол. доля АН в бинарной смеси; 8- МЭА- CCl_4 .

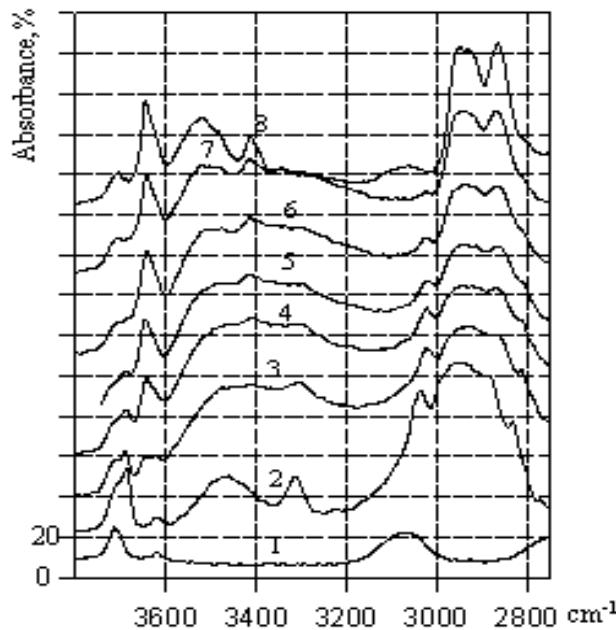


Рис.5 ИК-спектры бинарных смесей МЭА-ДМАА в CCl_4 ($C_{\text{смеси}} \approx 0.05 \text{ моль/л.}$)
1- CCl_4 ; 2- ДМАА- CCl_4 ; 3- 0.80; 4- 0.60; 5- 0.41; 6- 0.21; 7- 0.10 мол. доля ДМАА в бинарной смеси; 8- МЭА- CCl_4 .

Таким образом, вместо четырех полос, характерных для растворов МЭА в CCl_4 , мы получаем одну обширную, размытую полосу ($3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$) в растворах смесей МЭА с АН и ДМАА в CCl_4 , что является одним из признаков образования Н-связей. Следовательно, в отличие от систем на основе ЭТДА, системы на основе МЭА характеризуются наличием существенного гетеромолекулярного взаимодействия между МЭА и аprotонными компонентами за счет специфического взаимодействия с образованием межмолекулярных Н-связей между OH-группами МЭА и полярными группировками аprotонных компонентов. Есть все основания предполагать, что в жидком МЭА и его смесях трехмерная сетка Н-связей сохраняется и Н-связи выравниваются по энергии. Результаты квантово-механических расчетов внутримолекулярной связи в МЭА, говорят о равнозначности Н-связей, образованных аминным и гидроксильным протонами [11, 12].

Список литературы

1. Машковский В.Д. Лекарственные средства. – Харьков: Торсинг. Т.1,2 1997. 824 с.
2. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения: – Л.: Химия. 1991. 726 с.

3. Архипенко Н.В., Кийко С.М. - Плотность и объемные свойства бинарных смесей на основе этилендиамина. - Харьков, 2002. - 14с. - Рукопись представлена ХНУ. Деп. в ГНТБ Украины 22 июля 2002, №113-Ук 2002.
4. Архипенко Н.В., Кийко С.М. - Плотность и объемные свойства бинарных смесей на основеmonoэтаноламина. - Харьков, 2002. - 13с. - Рукопись представлена ХНУ. Деп. в ГНТБ Украины 22 июля 2002, №111-Ук 2002.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. - М.: Изд-во Иностранной литературы. 1958. С. 518.
6. Кийко С.М., Уржунцева В.В., Иванова Е.Ф., Суров Ю.Н. Вестник ХГУ. Химия. 1998. №2. С. 182-187.
7. Кийко С.М., Уржунцева В.В., Иванова Е.Ф., Суров Ю.Н. Вестник ХГУ. Химия. 2002. №477. С. 145-148.
8. Кругляк А.И., Иванова Е. Ф., Клепикова Л. П., Марченко О.Н. – Физико-химический анализ двойных жидких систем на основе этилендиамина. 5. Ацетонитрил. – Харьков, 1984. – 27 с. – Рукопись представлена ХГУ деп. УкрНИИНТИ 21 октября 1984, № 1996 Ук – 84 Деп.
9. Фиалков Ю.Я., Чвиркук О.В., Басс С.И. Укр. хим. журнал. 1966. Т.33. № 10. С. 1003-1007.
10. Rinart M., Rinart J., Skulski L. Polish J. Chemistry. 1986. V. 60. № 2. P. 779-899.
11. Родникова М.Н., Носова Т.А., Маркова В.Г., Дудникова К.Т. Доклады АН. 1992. Т. 327. № 1. С. 96-99.
12. Королевич В.С., Сивчик В.В., Матвеева Н.А. ЖПС. 1987. Т. 46. № 4. С. 620-624.

Поступила в редакцию 2 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). Arhipenko N.V., Kiyko S.M. Peculiarities of infrared spectra of mixtures of ethylenediamine and monoethanolamine with aprotic nonelectrolytes in CCl_4 .

The infrared spectra of mixtures of ethylenediamine with acetonitrile, dimethylsulfoxide, and dimethylacetamide, as well as of monoethanolamine with acetonitrile and dimethylacetamide were obtained in carbon tetrachloride, at concentrations of double mixtures ca. 0.05 mole/liter. The IR-spectroscopic data allowed to conclude that ethylenediamine – acetonitrile systems are liquid mixtures close to 'physical' ones. Contrary to this, rather strong intermolecular specific interactions between the components are revealed in ethylenediamine – dimethylsulfoxide, monoethanolamine – acetonitrile, and monoethanolamine – dimethylacetamide mixtures.