

УДК 541.13

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛИКОЛЕЙ РЯДА $\text{H-[-OCH}_2\text{CH}_2\text{-]}_n\text{-OH}$ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2005 Сытник О. Ю., Красноперова А. П., Суров Ю. Н., Юхно Г. Д., Лебедева Л. Т.

Методами ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии исследованы растворы перхлоратов и хлоридов натрия и цезия в ряду оксиэтилированных гликолей при 298 К, а также твердые комплексы солей цезия с гликолями. Обсуждается влияние природы катиона и аниона солей щелочных металлов на спектры гликолей.

Высокая растворяющая и экстракционная способность оксиэтилированных гликолей различных молекулярных масс обусловлена тем, что полиэтиленгликоли, являясь открытоцепочечными аналогами краун-эфиров, способны координировать катионы металлов [1]. Это позволяет широко применять их в технологиях очистки объектов окружающей среды от тяжелых металлов и радионуклидов, в качестве эффективных экстрагентов в аналитической химии, а также в составе современных химических источников тока [2-5]. Поэтому исследованию межчастичных взаимодействий полиэтиленгликоль (ПЭГ) - соль уделяется большое внимание, а основными объектами таких исследований являются, как правило, соли лития [6-9]. В тоже время, природа катиона и аниона соли существенным образом сказывается на характере взаимодействия ПЭГ - соль, что подтверждается рядом работ [10-13]. Для более детального выяснения влияния числа оксиэтильных групп гликолей, радиуса катиона и природы аниона на характер межчастичных взаимодействий между солями и гликолями ряда $\text{H-[-OCH}_2\text{CH}_2\text{-]}_n\text{-OH}$ методами ИК- и ЯМР-спектроскопии исследованы растворы перхлоратов и хлоридов натрия и цезия.

Экспериментальная часть

Исследования ИК-спектров растворов NaCl , NaClO_4 , CsCl , CsClO_4 (0.1 моль/л) в этиленгликоле (ЭГ), диэтиленгликоле (ДЭГ), триэтиленгликоле (ТЭГ), тетраэтиленгликоле (ТТЭГ), полиэтиленгликоле-300 и -400 (ПЭГ-300, ПЭГ-400) проводили в капиллярных слоях между пластинами из CaF_2 . Спектры записывали на спектрофотометре Specord IR-75. Исследования проводили при 298 К. Погрешность в определении волнового числа (ν) оставляла 5 см^{-1} .

Спектры ПМР чистых гликолей и в присутствии солей записаны на спектрофотометре Tesla BS-487В (80 МГц), внутренний стандарт — тетраметилсилан, погрешность определения химического сдвига составляла 0.01 м. д.

Дериватограммы кристаллосольватов гликоль-соль были получены с помощью дериватографа Паулик Эрдей Q-1000. Навеска исследуемого вещества составляла 80 мг, скорость нагрева $5^\circ/\text{мин}$.

NaCl квалификации хч прокаливали в течение 5 часов при 500°C . CsCl квалификации хч сушили при 300°C в течение 7 часов. CsClO_4 синтезировали из CsCl (хч) и HClO_4 (хч) в водном растворе, осадок отфильтровывали, неоднократно перекристаллизовывали из водного раствора и сушили при 150°C до постоянной массы. NaClO_4 квалификации хч сушили при 150°C в течение 5 часов.

ДЭГ, ТЭГ, ТТЭГ, ПЭГ-300, ПЭГ-400 марки "Merck", Германия, дополнительной очистке не подвергали. Этиленгликоль очищали обезвоживанием сульфатом натрия и многократной перегонкой под вакуумом в соответствии с методикой [14].

Твердые комплексы CsCl и CsClO_4 с гликолями получали из растворов в хлороформе. ИК-спектры твердых комплексов снимали в таблетках КВг.

Обсуждение результатов

Известно [15, 16], что связь между ионами металлов и молекулами ПЭГ осуществляется в результате их донорно-акцепторного взаимодействия с образованием координационной связи. Акцептором служит ион металла, донором – атом кислорода, входящий в состав оксиэтильных

групп или терминальных гидроксильных групп, предоставляющий пару электронов для образования связи. Поэтому с точки зрения межчастичных взаимодействий наиболее информативными колебаниями являются валентные колебания связей в оксиэтильных группах СОС ($1079-1132 \text{ см}^{-1}$) и валентные колебания концевых ОН-групп ($3320-3446 \text{ см}^{-1}$) гликолей.

Как видно из таблицы 1, добавки солей к гликолям приводят, как к понижению, так и повышению частот ν (-ОН). Это свидетельствует о сложном характере взаимодействия молекул ПЭГ с вводимыми солями. Наличие в молекулах гликолей как донорных, так и акцепторных групп: двух гидроксильных групп и оксиэтильных групп, обуславливает существование помимо свободной ОН-группы, как минимум, пяти типов водородных связей, которые могут образовываться в оксиэтиленгликолях [17]. Однако, как показано в [18], в чистых гликолях внутримолекулярная Н-связь почти отсутствует и молекулы ассоциируются посредством межмолекулярных водородных связей, поэтому в ИК-спектрах жидких гликолей обнаружены только широкие полосы ν (-ОН) в области $3340-3446 \text{ см}^{-1}$ [19]. При растворении солей в оксиэтилированных гликолях, с одной стороны происходит ослабление межмолекулярных водородных связей за счет внедрения ионов, а с другой стороны имеет место связывание молекул гликолей ионами, т. е. образование сольватов. Оба процесса приводят к противоположным изменениям в спектрах.

Таблица 1. Волновые числа (ν (ОН), см^{-1}) валентных колебаний ОН-группы и сдвиг полосы поглощения ОН-группы ($\Delta \nu = \nu_{\text{инд}} - \nu_{\text{раств}}$, где $\nu_{\text{инд}}$ — волновое число полосы поглощения ОН-группы в индивидуальном гликоле, $\nu_{\text{раств}}$ — волновое число поглощения ОН-группы гликоля в присутствии соли)

Гликоль	ν (ОН), см^{-1}				$\Delta \nu$ (ОН), см^{-1}				
	гли- коль	NaCl	NaClO ₄	CsCl	CsClO ₄	NaCl	NaClO ₄	CsCl	CsClO ₄
ЭГ	3340	3320	3361	3350	3345	20	-21	-10	-5
ДЭГ	3367	3335	3390	3365	3370	32	-23	2	-3
ТЭГ	3387	3380	3415	3390	3399	7	-28	-3	-12
ТТЭГ	3435	3420	3418	3391	3410	15	17	44	25
ПЭГ- 300	3435	3430	3445	3382	3438	5	-10	53	-3
ПЭГ- 400	3446	3417	3463	3445	3438	29	-17	1	8

При сравнении данных, полученных для перхлоратов и хлоридов (табл. 2), видно, что изменение частоты $\Delta \nu$ (ОН) для хлоридов выше, чем для перхлоратов. Растворение перхлоратов в гликолях приводит, как правило, к смещению полосы валентных колебаний ОН-группы в более высокочастотную область, а растворение хлоридов — в низкочастотную. Это может быть следствием более существенного ослабления перхлоратами самоассоциации молекул ПЭГ и менее выраженного взаимодействия ПЭГ - MeClO₄, по сравнению с хлоридами. Известно [20], что сольватация анионов протонными растворителями уменьшается с увеличением их радиусов (Cl^- (0.181 нм) < ClO_4^- (0.200 нм) [21]). Это связано с повышенной способностью молекул растворителя образовывать водородные связи с малыми анионами. Поэтому, в процессах сольватации небольшого слабополяризуемого хлорид-аниона основную роль играет образование водородной связи концевых гидроксильных групп ПЭГ [20], что приводит к значительному смещению полосы колебаний ОН-группы в сторону меньших частот для хлоридов. В тоже время, как отмечается в [20] ClO_4^- -ион образует менее прочную водородную связь с гидроксильной группой, чем хлорид-ион, а взаимодействие ClO_4^- -иона с гидроксильной группой носит во многом электростатический характер, что слабо проявляется в спектрах.

Интересно отметить, что добавка солей в большинстве случаев вызывает увеличение ширины ассоциатов ПЭГ в ИК-спектрах (табл. 2). Это дополнительно свидетельствует об образовании ассоциатов растворитель - соль.

Таблица 2. Полуширины полосы поглощения ОН-группы ($\Delta\nu_{1/2}(\text{OH})$, см^{-1})

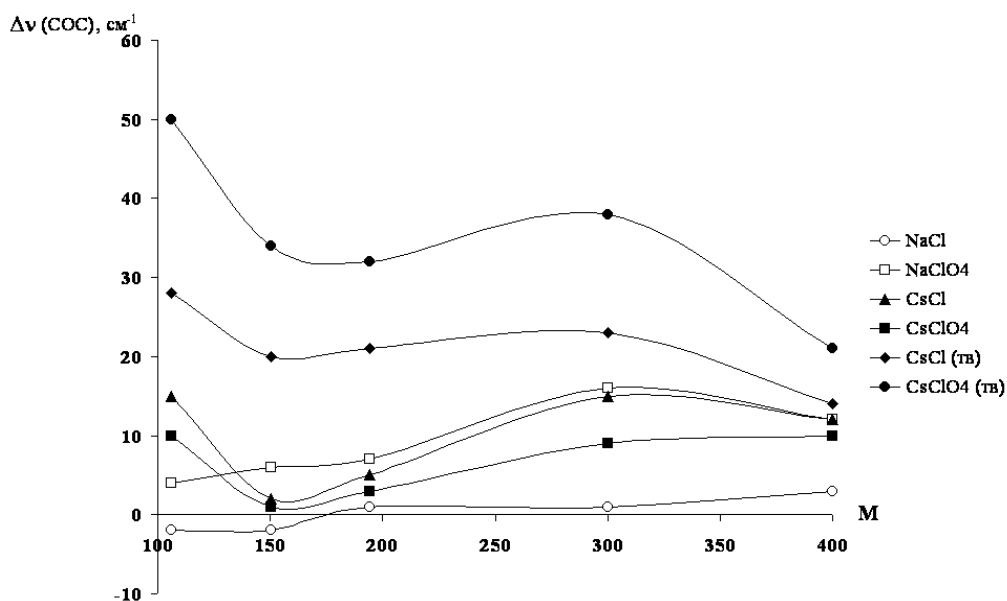
Гликоль	$\Delta\nu_{1/2}(\text{OH})$, см^{-1}				
	гликоль	NaCl	NaClO ₄	CsCl	CsClO ₄
ЭГ	300	385	344	355	360
ДЭГ	300	372	340	342	337
ТЭГ	300	325	318	315	306
ТТЭГ	280	386	297	315	296
ПЭГ-300	300	278	273	326	270
ПЭГ-400	290	288	261	262	269

Анализ ИК-спектров индивидуальных гликолей, растворов солей в гликолях и продуктов их взаимодействия свидетельствует об изменении частоты валентных колебаний СОС-группы при растворении исследуемых солей в гликолях (табл. 3).

Понижение частоты сильной полосы в ПЭГ-CsCl, ПЭГ-NaClO₄, ПЭГ-CsClO₄, вероятно связано с уменьшением электронной плотности С-О связи, т. е. переносом заряда от кислорода к иону Na⁺ (Cs⁺) в результате донорно-акцепторного взаимодействия оксиэтильных групп гликолей с катионами металлов. Как видно из рис. 1, как для перхлората, так и для хлорида взаимодействие Cs⁺ с ПЭГ приводит к более значительному батохромному эффекту в спектрах гликолей, чем в случае солей Na. Действительно, по данным Бектурова Е. А. и сотр. [22] с ростом размеров катионов степень связывания солей с ПЭГ увеличивается, поскольку при увеличении радиуса растет число атомов кислорода, способных непосредственно координироваться катионом.

Таблица 3. Волновые числа ($\nu(\text{СОС})$, см^{-1}) валентных колебаний СОС-группы оксиэтилированных гликолей

Гликоль	$\nu(\text{СОС})$, см^{-1}						
	Гликоль	NaCl	NaClO ₄	CsCl	CsClO ₄	CsCl (тв)	CsClO ₄ (тв)
ДЭГ	1130	1132	1126	1115	1120	1102	1080
ТЭГ	1120	1122	1114	1118	1119	1100	1086
ТТЭГ	1123	1122	1116	1118	1120	1079	1091
ПЭГ-300	1121	1120	1105	1106	1112	1098	1083
ПЭГ-400	1116	1113	1104	1104	1106	1102	1095


Рис. 1. Зависимость $\Delta\nu(\text{СОС})$ гликолей с добавками солей натрия и цезия (0.1 моль/л) от молекулярной массы гликоля (M) при 298 К.

Об этом же свидетельствует и тот факт, что в отличие от солей натрия в случае солей цезия удалось получить твердые комплексы ПЭГ - соль цезия, которые были подвергнуты термическому анализу. На дериватограммах комплексов гликоль - CsCl и гликоль - CsClO₄ во всех случаях обнаружены два экзотермических процесса, сопровождающихся потерей массы. Это связано, по-видимому, с окислением чистого гликоля, а при более высокой температуре — с окислением гликоля в кристаллосольвате. Кроме того, $\Delta\nu(\text{СОС})$ твердых комплексов солей цезия с ПЭГ (рис. 1) существенно отличается от спектров как ПЭГ, так и растворов солей в ПЭГ. В комплексах происходит значительный bathochromный сдвиг валентных колебаний СОС-групп по сравнению с растворами. Следует отметить, что образование твердых комплексов сопровождается исчезновением полос валентных колебаний ассоциированной гидроксильной группы ПЭГ.

Результаты ИК-спектроскопии подтверждаются данными ПМР спектроскопии гликолей ряда $\text{H-}[-\text{ОСН}_2\text{СН}_2-]_n\text{-ОН}$ и растворов в них исследуемых солей (табл. 4).

Смещение сигнала протонов ОН-групп преимущественно в область слабых магнитных полей (до 0.3 м.д.) указывает на образование комплексов солей с молекулами гликолей. Однако, перхлораты проявляют более слабое влияние на положение сигнала протонов, а их добавки к низкомолекулярным гомологам ПЭГ приводят к смещению сигналов в область сильных полей (до 0.13 м.д.). Это связано с различной природой взаимодействия анионов с концевыми гидроксильными группами ПЭГ.

Таблица 4. Химические сдвиги протонов ОН-групп ($\delta_{\text{ОН}}$, м.д.) гликолей и растворов солей щелочных металлов

Гликоль	Химические сдвиги, $\delta_{\text{ОН}}$				
	Гликоль	NaCl	NaClO ₄	CsCl	CsClO ₄
ЭГ	5.28	5.24	5.03	5.18	5.14
ДЭГ	4.85	4.89	4.73	4.84	4.79
ТЭГ	4.60	4.66	4.51	4.65	4.59
ТТЭГ	4.37	4.52	4.36	4.50	4.42
ПЭГ-300	4.20	4.41	4.20	4.34	4.26
ПЭГ-400	4.03	4.33	4.16	4.29	4.23

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о влиянии природы аниона, размера катиона, а также молекулярной массы оксигетилированного гликоля на характер взаимодействия ПЭГ – соль щелочного металла. Оптимальный подбор этих параметров позволит создать на основе ПЭГ новые эффективные химические источники тока и экстракционные системы.

Литература

1. Крон Т. Е., Цветков Е. Н. Нейтральные ациклические аналоги краун-эфиров, криптанов и их комплексообразующие свойства. Успехи химии. 1990. Вып. 3. С. 483-507.
2. Смирнов И. В., Ефремова Т. И., Шадрин А. Ю., Баулин В. Е., Цветков Е. Н. Замещенные полиэтиленгликоли в процессах экстракции продуктов деления и актиноидов. II. Экстракция европия и америция фосфорилсодержащими подандами. Радиохимия. 1993. № 1. С. 56-61.
3. Kikuko H., Etsuo A., Toshinori B., Yuichi A. ¹H, ⁷Li, and ¹⁹F nuclear magnetic resonance and ionic conductivity studies for liquid electrolytes composed of glymes and polyethenylene glycol dimethyl ethers of CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₃ (n=3-50) doped with LiNa(SO₂CF₃)₂. J. Chem. Phys. 2002. V. 117: № 12. P. 5929 – 5939.
4. Зварова Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. Я. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли — водный раствор полиэтиленгликоля. Доклады Академии наук СССР. 1983. т. 273. № 1. С. 107-110.
5. Гетьманчук Ю. П., Мальцева-Верес А. Л., Присяжний В. Д., Старенька В. М. Електропровідність комплексів олігомер етиленгліколю — тїоціанат натрію. Доповіді Національної академії наук України. 1997. №12. С. 133-135.

6. Wieczorek W., Raducha D., Zalewska A., Stevens R. J. Effect of salt concentration on the conductivity of PEO-based composite polymeric electrolytes. *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 8725-8731.
7. Исмагулова С. С., Джумадилов Т. К., Бектуров Е. А. О взаимодействии полиэтиленгликоля с литиевыми солями. *Высокомолекул. соед.* 1989. т. Б31. №3. С. 209-211.
8. Mark S., Meizhen X., Edward M.; Petrucci S. Molecular Structure and Dynamics of Li-ClO₄-Polyethylene Oxide-400 (Dimethyl Ether and Diglycol Systems) at 25°C *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98: № 33. P. 8234-8244.
9. Do Kun Cha, Su-Moon Park Electrochemical characterization of polyethylene glycols as solid polymer electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* 1998. V. 459. № 1. P. 135 – 144.
10. Horikoshi K., Hata K., Kawabata N., Ikawa S., Konaka S. Vibrational spectra and conformation of polyethylene glycol complexed with calcium and magnesium chlorides. *J. Mol. Struct.* 1990. V. 239. P. 33-42.
11. Ona K, Konami H., Murakami K. Conductometric studies of ion binding to polyoxyethylene in organic solvents. *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1979. V. 20. № 1. P. 1015-1016.
12. Ono K., Konami H., Murakami K. Conductometric studies of ion binding to poly(oxyethylene) in methanol. *J. Phys. Chem.* 1979. V. 83. № 20. P. 2665-2669.
13. Mos B., Verkerk P., Pouget S., Zon A. et al. The dynamics in polyethyleneoxide-alkali iodide complexes investigated by neutron spin-echo spectroscopy and molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 1. P. 4-7
14. Вайсберггер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во Ин. лит. 1958. 543 стр.
15. Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия. 1973. 687 стр.
16. Wieczorek W., Raducha D., Zalewska A., Stevens J. R. Effect of salt cocentration on the conductivity of PEO-based composite polymeric electrolytes. *J. Phys. Chem B.* 1998. V. 102. P. 8725-8731.
17. Кийко С. М., Гужва А. А., Уржунцева В. В., Ларин В. И. Спектральные исследования водородных связей в диэтиленгликоле и диэтилентриамине. *Вестник Харьковского национального университета.* 2002. №549. Химия. Вып. 8(31). С. 93-97.
18. Красноперова А. П., Суров Ю. Н., Пивненко Н. С. ЯМР ¹H и ИК спектры растворов полиэтиленгликолей. *Журнал общей химии.* 1995. Т. 65. вып. 12. С. 2053-2058.
19. Стрелкова Л. Ф., Гинзбург И. М. ИК спектры и конформации молекул этиленгликоля в в растворах. *Журнал общей химии.* 1986. т. 56. вып. 8. С. 1884-1887.
20. Крестов Г. А., Новоселов Н. П., Перелыгин И. С., Колкер А. М. и др. Ионная сольватация. М.: Наука. 1987. 320 стр.
21. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: «Химия». 1973. 304 стр.
22. Джумадилов Т. К., Исмагулова С. С., Бектуров Е. А. Твердые электролиты на основе неионогенных полимеров. в кн.: Синтез и исследование мономеров и полимеров. Алма-Ата: Наука. 1989. 204 стр.

Поступила в редакцию 17 августа 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). Sytnik O. Yu., Krasnopyrova A. P., Surov Yu. N., Yukhno G. D., Lebedeva L. T. Spectral characteristics of the glycols of $\text{H}[-\text{OCH}_2\text{CH}_2-]_n\text{-OH}$ series in the presence of alkali metal salts.

The sodium and cesium perchlorat and chloride solutions in series of oxyethylenized glycols were investigated by methods of IR-spectroscopy and NMR-spectroscopy at 298 K. Solid complexes of cesium salts with glycols were investigated also. The influence of the nature of cation and anion of alkaline metal salts on the spectra of glycols is discussed.