

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА
В МОНОЭТАНОЛАМИНЕ© 2019 г. И. А. Солонина^а, Д. М. Макаров^б, Г. И. Егоров^б, М. Н. Родникова^{а,*}^а Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия^б Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново, Россия

* e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 16.07.2018 г.

После доработки 06.08.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

С помощью вибрационного плотномера измерена плотность растворов диметилсульфоксида (ДМСО) в моноэтанолamine (МЭА) в интервале концентраций 0–0.5 мол. доли ДМСО и температур 5–65°C. Рассчитаны избыточные мольные объемы смеси, кажущиеся мольные объемы ДМСО и МЭА, парциальные мольные объемы и избыточные парциальные мольные объемы ДМСО в смеси в исследованном температурном интервале. Полученные концентрационные и температурные зависимости рассчитанных величин обсуждены с позиции наличия сольвофобных эффектов в исследованных растворах. Результаты сравнены с сольвофобными эффектами в водных и этиленгликолевых растворах ДМСО. Сделан вывод о более слабом проявлении сольвофобных эффектов ДМСО в МЭА, чем в воде и этиленгликоле, и о возможном протекании химической реакции в исследованной системе.

Ключевые слова: плотность растворов, диметилсульфоксид, моноэтанолamin, избыточные мольные объемы смеси, вибрационный плотномер, сольвофобные эффекты

DOI: 10.1134/S0044453719050273

Диметилсульфоксид – широко применяемый полярный ($\mu = 3.96\text{D}$ [1]) и сильно донорный растворитель ($DN_{\text{SbCl}_5} = 29.8$ [2]), молекула которого амфифильна: группа $>\text{S}=\text{O}$ составляет сольвофильную часть молекулы, две группы $-\text{CH}_3-$ – сольвофобную. Он имеет значительный температурный интервал жидкой фазы – $T_{\text{пл}} = 18^\circ\text{C}$ – $T_{\text{кип}} = 189^\circ\text{C}$ и является участником и реакционной средой синтеза многочисленных металлоорганических и неорганических соединений. Смешивается с водой во всех соотношениях, сильно понижая температуру замерзания водного раствора, поэтому широко используется как криопротектор в криобиологии [3]. Фазовая диаграмма системы вода–ДМСО [4] показывает конгруэнтно плавящееся соединение ДМСО · 3Н₂О ($T_{\text{пл}} = -63^\circ\text{C}$) и два инконгруэнтно плавящиеся ДМСО · 2Н₂О и ДМСО · Н₂О с одинаковыми $T_{\text{пл}} = -70^\circ\text{C}$. Гидрофобные эффекты в разбавленных водных растворах неэлектролитов [5] мы связываем с наличием пространственной сетки Н-связей в жидкой воде.

Представляло научный и прикладной интерес исследовать сольвофобные эффекты растворов ДМСО в других растворителях с пространственной сеткой водородных связей – например, в ди-

олах и аминспиртах. В работе [6] были исследованы объемные свойства этиленгликолевых растворов ДМСО. Обнаружены сольвофобные эффекты при меньших концентрациях ДМСО, чем в водных растворах [7] и другая температурная зависимость их. Мы объясняем это сильной температурной зависимостью вязкости этиленгликоля, чья сетка Н-связей проявляет себя лучше при некоторой повышенной температуре. По сравнению с водной системой сольвофобный эффект сравнительно мал: меньший минимум кажущегося объема ДМСО и при меньшей концентрации ДМСО. Укажем, что фазовая диаграмма системы ЭГ–ДМСО [8] показывает конгруэнтно плавящееся соединение ДМСО·2ЭГ ($T_{\text{пл}} = -60^\circ\text{C}$).

Настоящая работа посвящена исследованию растворов ДМСО в другом растворителе с пространственной сеткой Н-связей – в МЭА. Молекула МЭА – первого представителя аминспиртов, имеет также как и ЭГ, две активные группы. Но в отличие от ЭГ эти группы разные –ОН и –NH₂. Именно поэтому ее сетка Н-связей в жидком МЭА более лабильна и менее устойчива [9, 10].

Фазовая диаграмма системы МЭА–ДМСО имеет простую эвтектику при соотношении ком-

Таблица 1. Плотности моноэтанолминовых растворов диметилсульфоксида (ρ , г/см³) в интервале температур 5–65°C

X_1 МЭА, мол. доли	X_2 ДМСО, мол. доли	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
1	0	1.02779	1.01968	1.01176	1.00377	0.99578	0.98776	0.97965
0.99515	0.00485	1.02824	1.02013	1.01220	1.00420	0.99620	0.98816	0.98004
0.99327	0.00673	1.02842	1.02032	1.01238	1.00438	0.99637	0.98832	0.98020
0.98791	0.01209	1.02893	1.02083	1.01288	1.00487	0.99685	0.98877	0.98064
0.96885	0.03115	1.03076	1.02269	1.0147	1.00664	0.99856	0.99042	0.98222
0.95305	0.04695	1.03232	1.02425	1.01622	1.00810	0.99997	0.99176	0.98355
0.91820	0.08180	1.03578	1.02764	1.01948	1.01127	1.00304	0.99474	0.98642
0.87172	0.12828	1.04036	1.03208	1.02378	1.01546	1.00706	0.99865	0.99017
0.83242	0.16758	1.04423	1.03581	1.02736	1.01891	1.01040	1.00187	0.99327
0.65986	0.34014	1.06016	1.05126	1.04236	1.03345	1.02452	1.01556	1.00655
0.50270	0.49730	1.07373	1.06444	1.05520	1.04595	1.03668	1.02740	1.01806
0	1			1.09580	1.08581	1.07581	1.06583	1.0558

понентов МЭА : ДМСО = 1 : 1 с $T_{пл} = -10^\circ\text{C}$. При быстром охлаждении система стеклется. Средняя температура расстекловывания $\sim -120^\circ\text{C}$ [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МЭА (ACROS) чистоты 99% применяли без дополнительной очистки. Диметилсульфоксид (Chemical Line), с содержанием основного вещества 99.5%, очищали по методикам [12, 13] и хранили под вакуумом. Содержание воды в обоих растворителях, не превышало 0.02 мас. %. Смеси готовили гравиметрическим способом из дегазированных растворителей без их контакта с атмосферным воздухом. Измерения плотностей индивидуальных веществ и их смесей проводили с помощью вибрационного плотномера Anton Paar DMA-4500. Методика эксперимента описана ранее [6, 7, 14]. Измерения проводили при атмо-

сферном давлении 0.1 МПа в интервале температур от 5°C до 65°C. Погрешность в приготовлении растворов не превышала 2×10^{-5} мол. доли, погрешность в измерении температуры – 0.01°C, воспроизводимость измерений плотности составляла 2×10^{-5} г/см³. Полученные результаты приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных по плотности были рассчитаны: избыточные мольные объемы системы МЭА–ДМСО (V_m^E) – табл. 2, кажущиеся мольные объемы ДМСО ($V_{\phi 2}$) – табл. 3 и МЭА ($V_{\phi 1}$) – табл. 4, парциальный мольный объем ДМСО (\bar{V}_2) – табл. 5 и избыточный парциальный мольный объем ДМСО (\bar{V}_2^E) – табл. 6. Расчеты проводились по тем же формулам, что и для систем Н₂О–ДМСО [7] и ЭГ–ДМСО [6]. Разница в температурных интервалах расчетов связана с температурами кристаллизации исходных веществ +10.5°C МЭА и +18.4°C ДМСО [15].

Концентрационные зависимости кажущегося мольного объема ДМСО ($V_{\phi 2}$) и избыточного парциального мольного объема (\bar{V}_2^E) в исследованных температурных интервалах приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Таблица 2. Концентрационные зависимости избыточного мольного объема системы МЭА–ДМСО (V_m^E , см³/моль) в интервале концентраций $x_2 = 0-0.5$ и температур 25–65°C. Коэффициент a_1 уравнения
$$V_m^E = a_1 x_2$$

Коэффициент	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
a_1 , см ³ /моль	0.2246	0.2587	0.2948	0.3283	0.3682

Таблица 3. Кажущиеся молярные объемы ДМСО в МЭА (V_{ϕ_2} , см³/моль) в интервале температур 5–65°C

x_1 этг, мол. доли	x_2 ДМСО, мол. доли	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
0.99515	0.00485	70.64	71.16	71.80	72.45	73.12	73.92	74.62
0.99327	0.00673	70.60	71.03	71.72	72.33	73.05	73.88	74.54
0.98791	0.01209	70.55	71.02	71.68	72.30	72.99	73.85	74.53
0.96885	0.03115	70.47	70.91	71.56	72.22	72.93	73.72	74.47
0.95305	0.04695	70.39	70.85	71.50	72.20	72.91	73.72	74.42
0.91820	0.08180	70.28	70.82	71.50	72.19	72.91	73.67	74.40
0.87172	0.12828	70.22	70.81	71.50	72.18	72.91	73.65	74.40
0.83242	0.16758	70.17	70.79	71.49	72.19	72.92	73.66	74.41
0.65986	0.34014	70.18	70.83	71.52	72.21	72.92	73.65	74.39
0.50270	0.49730	70.19	70.85	71.53	72.22	72.92	73.63	74.36
0	1			71.30	71.95	72.62	73.30	74.00

Избыточные молярные объемы системы МЭА–ДМСО (V_m^E), кажущиеся молярные объемы МЭА (V_{ϕ_1}) и парциальные молярные объемы ДМСО (\bar{V}_2) в интервале концентраций $x_2 = 0–0.5$ и изучаемом интервале температур имеют линейные зависимости от концентрации. Они могут быть описаны функциями от состава раствора. Соответствующие уравнения представлены в табл. 2, 4 и 5 вместе с коэффициентами.

Анализ полученных результатов показывает, что

1) избыточный молярный объем системы МЭА–ДМСО монотонно возрастает с увеличением концентрации ДМСО до $x_2 = 0.5$ в растворе (наибольший наклон зависимости (V_m^E) от концентрации ДМСО при 65°C),

2) кажущиеся молярные объемы ДМСО и МЭА имеют пологие минимумы на концентрационных

зависимостях (V_{ϕ_2}) и (V_{ϕ_1}) от молярной доли ДМСО, выходящие на линейность при ~0.15 мол. доли ДМСО при 5°C и при ~0.05 мол. доли ДМСО при 65°C.

Из этих данных трудно сделать вывод о сольвофобных эффектах, даже слабых, в этой системе. Данные по парциальным молярным объемам ДМСО показывают очень слабую концентрационную зависимость при всех исследованных температурах.

Избыточный парциальный молярный объем ДМСО сильно зависит от концентрации и температуры, проходит через максимум при ~0.33 мол. доли ДМСО при 35°C и при ~0.08 мол. доли ДМСО при 65°C.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных и расчетных данных показывает, что делать выводы о сольвофобных эффектах в данной системе весьма трудно. Если они и есть, то очень слабые. Но создается впечатление, что к ним примешивается другой процесс – это, возможно, химическая реакция с переносом заряда между молекулами ДМСО и МЭА. Именно поэтому мы не видим явных сольвофобных эффектов в разбавленных растворах ДМСО в МЭА.

Авторы благодарят к.х.н. Л.Г. Клапшину за обсуждение взаимодействия МЭА с ДМСО.

Таблица 4. Концентрационные зависимости кажущегося молярного объема МЭА в растворах ДМСО (V_{ϕ_1} , см³/моль) в интервале температур 25–65°C. Коэффициенты a_i уравнения $V_{\phi_1} = a_0 + a_1x_2$

Коэффициенты	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
a_0 , см ³ /моль	60.36	60.84	61.33	61.83	62.34
a_1 , см ³ /моль	0.4254	0.4852	0.5569	0.6352	0.6821

Таблица 5. Концентрационные зависимости парциальных мольных объемов ДМСО в МЭА (\bar{V}_2 , см³/моль) в интервале температур 5–65°C. Коэффициенты a_i уравнения $\bar{V}_2 = a_0 + a_1x_2$

Коэффициенты	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
a_0 , см ³ /моль	70.22	70.77	71.47	72.15	72.90	73.65	74.40
a_1 , см ³ /моль	-0.0296	0.2577	0.1748	0.1971	0.0454	-0.0541	-0.1471

Таблица 6. Избыточные парциальные мольные объемы ДМСО в МЭА (\bar{V}_2^E , см³/моль) в интервале температур 25–65°C

X_1 МЭА, мол. доли	X_2 ДМСО, мол. доли	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
1	0	0.168	0.179	0.259	0.336	0.390
0.99515	0.00485	0.171	0.183	0.262	0.338	0.392
0.99327	0.00673	0.172	0.184	0.263	0.338	0.392
0.98791	0.01209	0.174	0.188	0.265	0.340	0.394
0.96885	0.03115	0.180	0.200	0.271	0.341	0.397
0.95305	0.04695	0.183	0.208	0.276	0.344	0.398
0.91820	0.08180	0.193	0.225	0.285	0.344	0.400
0.87172	0.12828	0.203	0.241	0.294	0.344	0.400
0.83242	0.16758	0.210	0.254	0.300	0.344	0.400
0.65986	0.34014	0.238	0.274	0.301	0.330	0.363
0.50270	0.49730	0.252	0.261	0.282	0.305	0.313

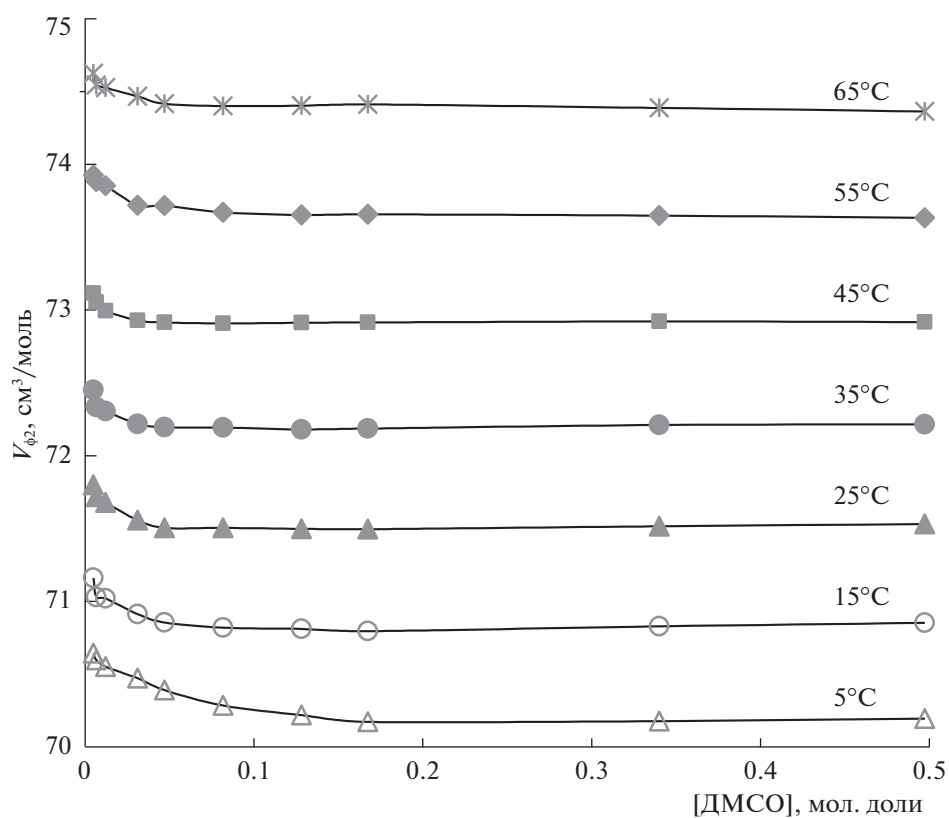


Рис. 1. Концентрационные зависимости кажущегося мольного объема ДМСО в моноэтаноламиновых растворах в интервале температур 5–65°C.

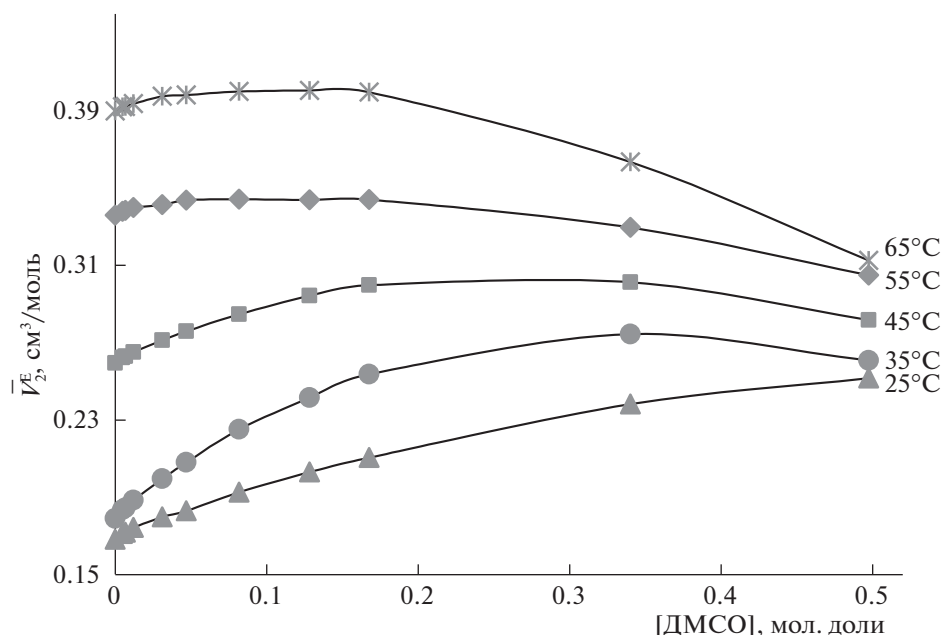


Рис. 2. Концентрационные зависимости избыточного парциального мольного объема ДМСО в моноэтаноламиновых растворах в интервале температур 25–65 °C.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00897).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Осипов О.Я., Минкин В.И., Грановский А.Д. “Справочник по дипольным моментам”. М.: изд-во Высш. школа, 1971.
- Гутман В. Химия координационных соединений. М.: Мир, 1971.
- Жмакин А.И. // Успехи физ. наук. 2008. Т. 178. № 3. С. 243 doi 10.3367/UFNr.0178.200803b.0243
- Rasmussen D.H., Mackenzie A.P. // Nature (London). 1968. 220. P. 1315
- Родникова М.Н. Об упругости пространственной сетки водородных связей в жидкостях и растворах: Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз [Текст] / М.Н. Родникова. Москва: Изд-во ЛКИ, 2008. 544 с. 1000 экз. ISBN: 978-5-382-00796-0.
- Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 10. С. 1982.
- Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Там же. 2009. Т. 83. № 5. С. 805.
- Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р. и др. // Там же. 2018. Т. 92. № 5. С. 751. doi 10.7868/S0044453718050138
- Родникова М.Н., Солонина И.А., Троицкий В.М., Широкова Е.В. // Там же. 2015. Т. 80. С. 513. doi 10.7868/S0044453715030255
- Родникова М.Н. Особенности растворителей с пространственной сеткой водородных связей. Дис ... докт. хим. наук. М.: 1998.
- Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р. и др. // Тез. Докл. “XIII Международная научная конференция “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”, Суздаль. 2018. С. 56.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541с.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители. Под ред. Я.М. Варшавского. М.: Изд-во Иностран. лит., 1958. 520 с.
- Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 3481–3488.
- Acros Organics. Catalogue of Fine Chemicals. 2002–2003. 280 с.