

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.162-791.2

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ МОНОЭТАНОЛАМИН–  
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ  
СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2019 г. И. А. Солонина<sup>1</sup>, М. Н. Родникова<sup>1, \*</sup>, М. Р. Киселев<sup>2</sup>, А. В. Хорошилов<sup>1</sup>, С. В. Макаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Россия, 119071 Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4

\*E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 19.12.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована фазовая диаграмма системы моноэтанолламин (МЭА)–диметилсульфоксид (ДМСО) в интервалах температур от +25 до –140°C и от –140 до +40°C. Получена фазовая диаграмма МЭА–ДМСО эвтектического типа (температура плавления эвтектического состава –10°C при концентрации ~50 мол. % ДМСО), которая характеризуется сильным переохлаждением жидкой фазы и расстекловыванием при температуре около –120°C. Проведено сравнение с литературными данными результатов исследования фазовых диаграмм вода (H<sub>2</sub>O)–ДМСО и этиленгликоль (ЭГ)–ДМСО. Возможность сильного переохлаждения жидкой фазы в системах МЭА–ДМСО, ЭГ–ДМСО, H<sub>2</sub>O–ДМСО и их тенденция к стеклованию объясняются устойчивостью пространственных сеток водородных связей самих растворителей.

**Ключевые слова:** моноэтанолламин, диметилсульфоксид, фазовая диаграмма, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.1134/S0044457X19080154

## ВВЕДЕНИЕ

Моноэтанолламин (МЭА) – простейший представитель класса аминспиртов. Наличие в молекуле аминной и гидроксильной групп позволяет образовывать пространственную сетку водородных связей в конденсированных фазах. Конформации его молекулы в газообразном, жидком и твердом состоянии были исследованы методами квантовой химии [1–3], колебательной спектроскопии [4–6], рентгеноструктурного анализа [7, 8] и молекулярной динамики [9–12]. Была показана предпочтительность *gosh*-конформации [1] в газовой фазе, легкость конформационного перехода при переходе в жидкую фазу [9, 10] и превалирование *транс*-конформации в кристаллическом состоянии МЭА [7].

Широкая область применения объясняется особыми свойствами МЭА, связанными в основном с существованием пространственной сетки водородных связей в жидком МЭА. Наличие пространственной сетки в жидком МЭА обуславливает его переохлаждение, трудность кристаллизации и легкость стеклообразования [13]. С этими

свойствами связано и его применение в криобиологии [14, 15].

Диметилсульфоксид (ДМСО) имеет высокую практическую значимость. Помимо широкого применения в органическом синтезе [16] он успешно применяется в медицине в качестве транспорта лекарственных веществ в ткани в форме водных и этиленгликолевых растворов ДМСО, в биологии – в качестве криоагента биологических систем [17–22].

Фазовая диаграмма H<sub>2</sub>O–ДМСО, изученная авторами [23, 24], имеет конгруэнтно плавящееся при –63°C соединение состава ДМСО · 3H<sub>2</sub>O и два инконгруэнтно плавящихся при более низкой температуре (–70°C) соединения состава ДМСО · 2H<sub>2</sub>O и ДМСО · H<sub>2</sub>O.

Фазовая диаграмма этиленгликоль (ЭГ)–ДМСО, полученная в [25], характеризуется сильным переохлаждением жидкой фазы, стеклованием при –125°C и образованием соединения состава ДМСО · 2ЭГ с температурой плавления ~ –60°C, достаточно близкой к температуре плавления соседних эвтектик (–75 и –70°C). Заметим, что в си-

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики исследуемых веществ [26–33]

Параметр	МЭА	ЭГ	H <sub>2</sub> O	ДМСО
<i>M</i> [26]	61	62	18	78
$\mu$ , D [27]	2.27	2.88	1.83	3.96
$DN_{\text{SbCl}_5}$ [28]	41 [29]	18.5 [29]	18	29.8
$\Delta_{\text{vap}}H$ , кДж/моль [30]	49.83	50	40.66	54.39
Постоянная Трутона $\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$ , кал/моль К	26.9	25.5	26.05	–
$T_{\text{пл}}$ , °C [26]	10.3	–12.9	0	18.5
$T_{\text{кип}}$ , °C [26]	170	197	100	189
$\rho^{(25^\circ\text{C})}$ , кг/м <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup> [26]	1.012	1.113	0.99707	1.0955
$\eta^{(25^\circ\text{C})}$ , Па с × 10 <sup>–3</sup>	18.95 [31]	16.16 [32]	0.8903 [32]	2.194 [33]

стеме зарегистрировано падение базовой линии при температуре +8...–5°C в интервале концентраций 5–50 мол. % ДМСО, что позволяет предположить существование расслаивания в этой области.

Представляло интерес исследовать фазовую диаграмму системы МЭА–ДМСО и сравнить ее с фазовыми диаграммами H<sub>2</sub>O–ДМСО и ЭГ–ДМСО, чтобы выявить влияние особенностей пространственных сеток H<sub>2</sub>O, ЭГ и МЭА на фазовые диаграммы их систем.

Физико-химические характеристики исследуемых МЭА и ДМСО представлены в табл. 1 [26–33]. В обоих веществах отмечается близкий интервал жидкой фазы, близкие значения плотности, но колоссальная разница в вязкости – вязкость МЭА почти в 9 раз больше, чем ДМСО (наличие пространственной сетки Н-связей). Следует отметить большой дипольный момент молекулы ДМСО. Молекула ДМСО амфифильна: сольвофобную часть составляют две СН<sub>3</sub>-группы, сольвофильную – >S=O группа. Пирамидальное строение молекулы ДМСО с атомом S в вершине показано в [34]. Радиус молекулы достаточно большой, расчет пор в жидком МЭА методом молекулярной динамики показал меньший радиус [35]. Но сетка МЭА лабильна и способна образовывать достаточно большие пустоты [36].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы ДМСО в МЭА готовили гравиметрически в безводной атмосфере в токе азота. Для приготовления образцов использовали МЭА марки “Асрос” (99%) без дополнительной очистки и свежеперегнанный ДМСО марки “Асрос”. Чистоту растворителей определяли хроматографически. Содержание воды в образцах не превышало 0.1% (по методу Фишера). Отбор проб и заполнение кювет проводили в сухой камере в токе азота.

Термическое поведение образцов системы МЭА–ДМСО исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установках TA Instruments Q100 DSC (при температурах от +25 до –90°C и от –90 до +40°C, скорость сканирования 3 град/мин, измерения в токе аргона высокой чистоты, погрешность измерений ±1°C) и METTLER TA4000 (Швейцария) в режиме DSC30 (быстрое охлаждение образца парами жидкого азота и нагревание со скоростью 3 град/мин в интервале температур от –140 до +40°C, погрешность измерений ±5°C).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температуры фазовых переходов в системе МЭА–ДМСО представлены в табл. 2, величины изменения энтальпии (в кДж/моль) в системе МЭА–ДМСО в зависимости от мольной концентрации ДМСО – в табл. 3. Полученные термограммы использованы для построения фазовой диаграммы системы МЭА–ДМСО (рис. 1).

На термограммах при охлаждении образцов со скоростью 3 град/мин (TA Instruments Q100) зарегистрированы экзотермические пики, отвечающие кристаллизации переохлажденных образцов ( $T_{\text{кр}}\downarrow$ ).

С увеличением концентрации ДМСО до ~42 мол. % экзотермический пик кристаллизации переохлажденных образцов смещается в сторону меньших температур ( $T_{\text{кр}}\downarrow$  от –33 до –60°C), площадь экзотермического пика с увеличением концентрации ДМСО уменьшается по абсолютной величине ( $\Delta H_{\text{кр}}\downarrow$  от –10.13 до –7.63 кДж/моль).

Начиная с ~42 мол. % ДМСО, в области отрицательных температур фиксируются два экзотермических пика кристаллизации переохлажденных образцов:  $T_{\text{кр}}\downarrow$  и  $T_{\text{кр}2}\downarrow$  (табл. 2), площадь которых с увеличением концентрации ДМСО  $\Delta H_{\text{кр}}\downarrow$  уменьшается, а  $\Delta H_{\text{кр}2}\downarrow$  увеличивается (табл. 3).

**Таблица 2.** Температуры фазовых переходов (°С) в системе МЭА–ДМСО в зависимости от концентрации ДМСО

ДМСО, мол. %	$T_{кр\downarrow}$	$T_{кр2\downarrow}$	$T_{расстекл\uparrow}$	$T_{кр\uparrow}$	$T_{кр2\uparrow}$	$T_{пл\uparrow}$	$T_{эвт\uparrow}$
0		-33	-127				10
0.61	-33		-119			9	
2.77	-35		-121			8	
5.12	-30		-121			10	-10
6.47	-32		-92			10	-10
8.33	-33		-117			9	-9
10.00	-38		-120	-55		6	-10
11.93	-36		-113	-67		8	-10
14.67	-41		-112	-66		6	-12
19.96	-44		-112	-72		5	-9
25.00	-48		-118	-58	-47	3	-11
29.55	-60		-113	-73	-40	1	-9
33.17	-60		-114	-72		1	-9
41.87	-40	-35	-118	-55	-41		-9
50.61	-39	-32	-114	-43			-8
61.66	-44	-19	-118	-56		-3	-11
69.71	-51	-7	-118	-62		3	-12
79.96	-50	-5	-119	-55		7	-12
90.05	-40	2	-119	-53		11	-11
100		10					19

Примечание.  $T_{кр\downarrow}$  – температура кристаллизации (°С) образца при его охлаждении со скоростью 3 град/мин (TA Instruments Q100),  $T_{расстекл\uparrow}$  – температура расстекловывания (°С) быстро охлажденного образца (Mettler TA4000),  $T_{кр\uparrow}$  – температура кристаллизации (°С) образца при его нагревании со скоростью 3 град/мин (Mettler TA4000),  $T_{пл\uparrow}$  – температура плавления (°С) образца при его нагревании со скоростью 3 град/мин (TA Instruments Q100, Mettler TA4000).

При нагревании быстро охлажденных образцов (Mettler TA4000) со скоростью 3 град/мин на термограммах зарегистрировано падение базовой линии при низких температурах (в области ~ -120°С), которое соответствует температуре превращения стекла в переохлажденную жидкость ( $T_{расстекл1} - T_{расстекл2}$  – линия расстекловывания, табл. 2, рис. 1). При последующем увеличении температуры отмечены экзотермические пики кристаллизации переохлажденной жидкости на этапе нагрева ( $T_{кр\uparrow}$  и  $T_{кр2\uparrow}$ , табл. 2).

При дальнейшем повышении температуры со скоростью 3 град/мин зафиксированы эндотермические пики ( $T_{пл\uparrow}$  и  $T_{эвт\uparrow}$ , табл. 2), которым соответствует температура плавления образцов эвтектического состава ( $T_{эвт1} - E - T_{эвт2}$  – эвтектическая линия) и температура плавления образцов ( $T_{пл1} - E - T_{пл2}$  – линия ликвидуса) – рис. 1.

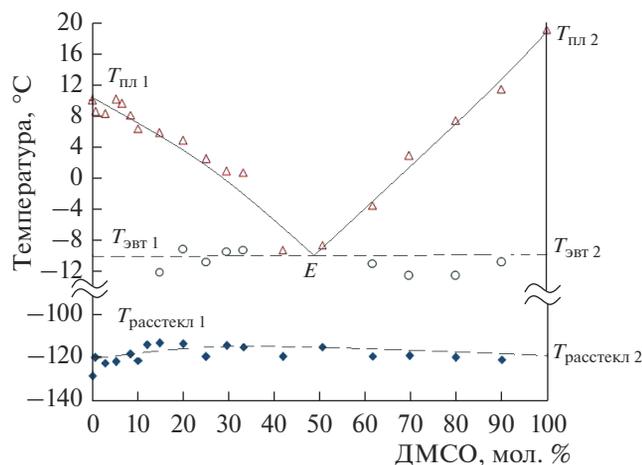
Максимум площади эндотермического пика при плавлении эвтектик приходится на ~50 мол. % ДМСО ( $\Delta H_{эвт}$  ~ 13.62 кДж/моль). Площадь эндотермических пиков при плавлении образцов ( $\Delta H_{пл\uparrow}$ ) уменьшается от 0 до 33 мол. % ДМСО и начинает увеличиваться от 60 до 100 мол. % ДМСО (табл. 3).

На линии ликвидуса имеется стабильная эвтектика при температуре ~ -10°С и концентрации

**Таблица 3.** Величины изменения энтальпии (кДж/моль) в системе МЭА–ДМСО в зависимости от концентрации ДМСО

ДМСО, мол. %	$\Delta H_{кр\downarrow}$	$\Delta H_{кр2\downarrow}$	$\Delta H_{пл\uparrow}$	$\Delta H_{эвт\uparrow}$
0		-10.13		11.53
0.61	-6.11		6.84	
2.77	-8.79		10.33	
5.12	-11.51		12.06	0.19
6.47	-11.36		11.92	0.31
8.33	-10.92		9.92	0.62
10.00	-10.28		10.09	1.13
14.67	-10.67		6.79	2.48
19.96	-10.95		9.47	6.37
25.00	-10.57		10.96	3.65
29.55	-7.33		4.82	8.32
33.17	-7.40		2.73	10.93
41.87	-7.63	-3.75		13.62
50.61	-6.68	-4.73		13.50
61.66	-2.64	-5.08	2.43	9.79
69.71	-3.21	-6.63	2.91	3.64
79.96	-1.57	-8.06	5.30	1.64
90.05	-0.99	-10.38	8.85	1.30
100		-12.17		12.32

Примечание.  $\Delta H_{кр\downarrow}$  – изменение энтальпии кристаллизации образца (кДж/моль) при его охлаждении со скоростью 3 град/мин,  $\Delta H_{пл\uparrow}$  и  $\Delta H_{эвт\uparrow}$  – изменение энтальпии плавления образца (кДж/моль) при его нагревании со скоростью 3 град/мин.



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма системы МЭА–ДМСО:  $T_{пл1}-E-T_{пл2}$  – линия ликвидуса;  $T_{эвт1}-E-T_{эвт2}$  – эвтектическая линия;  $T_{расстекл1}-T_{расстекл2}$  – линия расстекловывания,  $E$  – точка эвтектики.

~50 мол. % ДМСО. Положение линии ликвидуса ( $T_{пл1}-E-T_{пл2}$ ) и эвтектических точек ( $T_{эвт1}-E-T_{эвт2}$ ) на диаграмме состояний системы МЭА–ДМСО (рис. 1) в пределах погрешности измерений хорошо совпадает с результатами, полученными на двух установках (ТА Instruments Q100 и Mettler TA4000) с использованием двух способов охлаждения образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена фазовая диаграмма системы МЭА–ДМСО. Она обладает простой эвтектикой при ~50 мол. % ДМСО. Фазовая диаграмма системы  $H_2O$ –ДМСО имеет три гидрата:  $DMCO \cdot 3H_2O$ ,  $DMCO \cdot 2H_2O$  и  $DMCO \cdot H_2O$ , а фазовая диаграмма системы ЭГ–ДМСО – соединение состава  $DMCO \cdot 2ЭГ$  и область расслаивания от 5 до 50 мол. % ДМСО при температуре +8...–5°C. В системе МЭА–ДМСО не отмечено ни соединений, ни расслаивания, во всяком случае в исследованном нами интервале температур и давлений.

Различие фазовых диаграмм указанных диметилсульфоксидных систем можно объяснить характеристиками молекул растворителей –  $H_2O$ , ЭГ и МЭА и их способностью образовывать водородные связи. Наибольшая энергия межмолекулярных Н-связей – в МЭА [37]. Сходство физических состояний систем МЭА–ДМСО, ЭГ–ДМСО и  $H_2O$ –ДМСО на основе растворителей с пространственной сеткой водородных связей – это возможность сильного переохлаждения жидкой фазы в этих системах и тенденция систем к стеклованию, что определяется устойчивостью пространственных сеток водородных связей самих растворителей.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00215.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novakovskaya Yu.V., Rodnikova M.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 11. P. 1290. [*Новаковская Ю.В., Родникова М.Н.* // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1534.] <https://doi.org/10.1134/S0036023614110175>
2. *Vorobyov I., Yappert M.C., DuPre D.B.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 668. <https://doi.org/10.1021/jp013211e>
3. *Silva C.F.P., Duarte M.L.T.S., Fausto R.* // J. Mol. Struct. 1999. V. 482/483. P. 591. [https://doi.org/10.1016/s0022-2860\(98\)00794-7](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(98)00794-7)
4. *Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н. и др.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 4. С. 917.
5. *Krueger P.J., Mettee H.D.* // Can. J. Chem. 1965. V. 43. P. 2970.
6. *Lane J.R., Schroder S.D., Saunders G.C. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. № 32. P. 6371. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b05898>
7. *Rodnikova M.N., Solonina I.A., Solovei A.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 12. P. 1461. [*Родникова М.Н., Солонина И.А., Соловей А.Б. и др.* // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1628.] <https://doi.org/10.1134/S0036023613120176>
8. *Mootz D., Brodalla D., Wiebcke M.* // Acta Crystallogr. 1989. V. 45. P. 754.
9. *Novakovskaya Yu.V., Rodnikova M.N.* // Dokl. Phys. Chem. 2016. V. 467. № 2. P. 60. [*Новаковская Ю.В., Родникова М.Н.* // Докл. АН. 2016. Т. 467. № 6. С. 679.] <https://doi.org/10.1134/S0012501616040047>
10. *Gubskaya A.V., Kusalik P.G.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 7151. <https://doi.org/10.1021/jp0489222>
11. *Alejandre J., Rivera J.L., Mora M.A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 1332. <https://doi.org/10.1021/jp993101w>
12. *da Silva E.F., Kuznetsova T., Kvamme B. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 3695. <https://doi.org/10.1021/jp068227p>
13. *Solonina I.A., Rodnikova M.N., Kiselev M.P. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 5. P. 910. [*Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.П. и др.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 882.] <https://doi.org/10.1134/S0036024415050301>
14. *Грищенко В.И.* // Проблемы криобиологии. 2005. Т. 15. № 3. С. 231.
15. *Baudot A., Sacela C., Duarte M.L. et al.* // Cryobiology. 2002. V. 44. P. 150. [https://doi.org/10.1016/s0011-2240\(02\)00017-2](https://doi.org/10.1016/s0011-2240(02)00017-2)
16. *Martin D., Weise A., Niclas H.-J.* // J. Angew. Chem., Int. Engl. Ed. 1967. V. 6. № 4. P. 318.

17. *Martin D., Hanthals H.G.* Dimethyl Sulfoxide. N.Y.: Wiley, 1975. 401 p.
18. *Slade L., Levine H.* // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 1991. V. 30. P. 115.
19. *Buera M.P., Roos Y., Levine H. et al.* // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. № 8. P. 1567.  
<https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-07-02>
20. *Clegg J.S.* // Comp. Biochem. Physiol. 2001. V. 128. P. 613.
21. *Shalaev E., Franks F.* // Amorphous Food and Pharmaceutical Systems / Ed. Levine H. RSC Publishing, Cambridge, UK, 2002. P. 200–215.
22. *Pichugin Yu., Fahy G.M., Morin R.* // Cryobiology. 2006. V. 52. P. 228.
23. *Rasmussen D.H., Mackenzie A.P.* // Nature (London). 1968. 220. P. 1315.
24. *Murthy S.S.N.* // Cryobiology. 1998. V. 36. P. 84.  
<https://doi.org/10.1006/cryo.1997.2064>
25. *Solonina I.A., Rodnikova M.N., Kiselev M.R. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 5. P. 918. [*Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 751.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036024418050291>
26. Aldrich. Handbook, 1989.
27. *Осипов О.Я., Минкин В.И., Грановский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971.
28. *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
29. *Родникова М.Н.* Особенности растворителей с пространственной сеткой водородных связей Дис. д-ра ...хим. наук. М., 1998.
30. CRC Handbook of Chem. Phys. 85th ed. 2004.
31. *Maham Y., Liew C.-N., Mather A.E.* // J. Solution Chem. 2002. V. 31. № 9. P. 743.  
<https://doi.org/10.1023/A:1021133008053>
32. *Quijada-Maldonado E., Meindersma G.W., de Haan A.B.* // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 57. P. 500.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.024>
33. *Palaiologou M.M., Molinou I.E., Tsierekos N.G.* // J. Chem. Eng. Data. 2002. 47. № 5. P.1285.  
<https://doi.org/10.1021/je020063s>
34. *Thomas R., Shoemaker C.B., Eriks K.* // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. № 1. P. 12.  
<https://doi.org/10.1107/s0365110x66002263>
35. *Belashchenko D.K., Rodnikova M.N., Balabaev N.K. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 1. P. 100. [*Белащенко Д.К., Родникова М.Н., Балабаев Н.К. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 1. С. 64.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036024416010052>
36. *Rodnikova M.N., Solonina I.A., Troitskii V.M. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 3. P. 512. [*Родникова М.Н., Солонина И.А., Троицкий В.М. и др.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 513.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036024415030255>
37. *Balabaev N.K., Belashchenko D.K., Rodnikova M.N. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 3. P. 398. [*Балабаев Н.К., Белащенко Д.К., Родникова М.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 401.]  
<https://doi.org/10.1134/S003602441503005X>