

УДК 541.8

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИАМИНОВ****А.Г. Титова¹, М.А. Крестьянинов², А.М. Зайчиков¹**¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия*

E-mail: zam@fromru.com

²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия**Статья поступила 15 ноября 2014 г.*

Рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов диаминов, полученных путем замещения гидроксильной группы аминспиртов аминогруппой. Выявлены закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—диамин с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов исследованных диаминов. Вид концентрационных зависимостей структурно-термодинамических характеристик в исследуемых системах оказался симбатен данным для смесей воды с апротонными амидами. Причины этого обсуждены путем сопоставления полученных результатов с нашими ранее опубликованными данными для водных растворов апротонных амидов.

DOI: 10.15372/JSC20160115

Ключевые слова: внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, термодинамические и структурные характеристики водных растворов диаминов, вода, апротонные амиды.

Диамины находят широкое применение в органической химии и промышленности [1]. Однако физико-химическая изученность их водных смесей долгое время оставалась достаточно низкой [2—6], и только недавно появилось еще несколько работ, посвященных исследованию индивидуальных диаминов и их растворов [7—10]. Несмотря на это, выявление и использование термодинамических характеристик, которые эффективно отражают параметры межмолекулярных взаимодействий и структурные изменения в таких системах, до сих пор представляет важную задачу химии растворов. Ранее нами было показано, что структурно-термодинамические свойства водных растворов неэлектролитов, образующих сетки Н-связей и не образующих их, имеют существенное различие [11—14]. Как известно, для образования пространственной сетки Н-связей в органических растворителях необходимо, чтобы в их молекулах было не меньше двух центров доноров и двух центров акцепторов протонов [15]. Диамины, полученные путем замещения гидроксильной группы аминспиртов аминогруппой, удовлетворяют этому условию и могут образовывать сетки водородных связей. В этой связи представляется актуальным на основе внутреннего давления рассчитать термодинамические свойства индивидуальных диаминов и их водных смесей во всей области составов для выявления особенностей их структурной организации.

Внутреннее давление p_{int} редко используется для анализа структурных свойств растворов. Величина p_{int} характеризует изменение внутренней энергии раствора в процессе небольшого изотермического расширения [16, 17] и может быть рассчитана из соотношения:

$$p_{\text{int}} = -(\partial U / \partial V)_T = p - T(\partial p / \partial T)_V \approx -T\alpha / \beta_T, \quad (1)$$

где V — мольный объем; α и β_T — коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной p (атмосферное давление) в соотношении (1) представляется допустимым, поскольку дает погрешность в расчет p_{int} менее 0,1 % [18]. Коэффициенты термического расширения и изотермической сжимаемости при наличии данных по физико-химическим свойствам растворов можно вычислить из уравнений:

$$\alpha = 1/V(\partial V / \partial T)_p, \quad (2)$$

$$\beta_T = 1/(u^2 \rho) + \alpha^2 \cdot V \cdot T / C_p, \quad (3)$$

где u — скорость ультразвука; ρ — плотность; C_p — теплоемкость бинарных систем. Для расчета этих коэффициентов в исследуемых системах использовали данные работ [3, 6, 9].

В работе [19] отмечено, что хотя температурный коэффициент внутреннего давления ($\partial p_{\text{int}} / \partial T$) позволяет различать жидкости с разной молекулярной ассоциацией (с участием Н-связей и без их участия), его использование для изучения надмолекулярной организации жидких систем затруднено из-за неоднозначной связи этого параметра со структурой жидкости и ее состоянием. Нами показано [20, 21], что различие поведения зависимостей $p_{\text{int}}(T)$ и коэффициентов $\partial p_{\text{int}} / \partial T$, отнесенных к их структурным характеристикам [16, 19], проявляется при расчете мольных величин специфической U_{sp} и неспецифической U_{nsp} составляющих полной энергии межмолекулярного взаимодействия, использование которых для анализа структурных и термодинамических свойств индивидуальных и смешанных растворителей более корректно.

На рис. 1 представлены политермы внутреннего давления, рассчитанные из данных по коэффициентам объемного расширения и изотермической сжимаемости, а на рис. 2 приведены температурные зависимости вкладов U_{nsp} и U_{sp} в полную энергию межмолекулярного взаимодействия в исследуемых диаминах. С ростом температуры неспецифические составляющие ослабевают симбатно (см. рис. 2), что ранее было установлено для апротонных амидов [20]. Для диаминов, полученных путем замещения гидроксильной группы аминоспиртов аминогруппой, такое поведение политерм (см. рис. 1, 2) было трудно предполагать. Все это указывает на отсутствие сеток Н-связей в исследуемых диаминах, что *a priori* установить невозможно. В этой связи представляется интересным найти подтверждение отсутствия сеток Н-связей в исследуе-

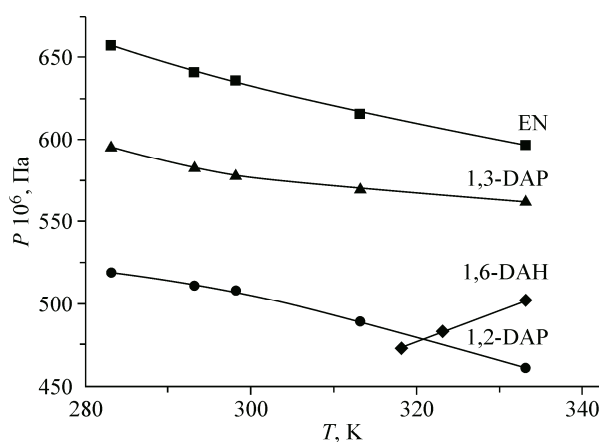


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего давления индивидуальных диаминов: EN — этилендиамин, 1,2-DAP — 1,2-диаминопропан, 1,3-DAP — 1,3-диаминопропан, 1,6-DAH — 1,2-диаминогексан (здесь и далее)

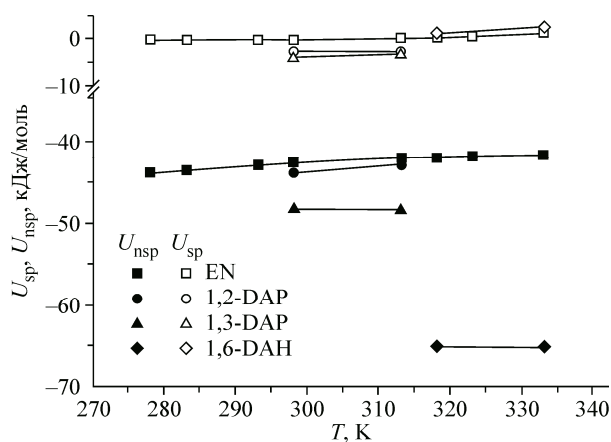


Рис. 2. Температурная зависимость вкладов U_{nsp} (темные символы) и U_{sp} (светлые символы) в полную энергию межмолекулярного взаимодействия диаминов

Рис. 3. Зависимость внутреннего давления (темные символы) и производной энтропии по объему (светлые символы) от состава водных растворов диаминов при 298,15 К

мых диаминах на структурно-термодинамических характеристиках их водных растворов, к обсуждению которых будут привлечены соответствующие параметры водных растворов апротонных амидов.

Полученные нами концентрационные зависимости внутреннего давления водных растворов диаминов и апротонных амидов (на рис. 3 не представлены) имеют односторонний характер, причем с ростом молярного объема диаминов экстремумы функций $p_{\text{int}}(X)$ смещаются в сторону чистой воды (рис. 3). Аналогичным образом с ростом концентрации диаминов изменяется энтропия растворов в процессе изотермического расширения [18], которую рассчитывали из соотношения

$$(\partial S/\partial V)_T = \alpha/\beta_T. \quad (4)$$

В водных растворах неэлектролитов эти энтропийные характеристики имеют экстремумы, соответствующие минимуму свободного объема или максимально плотной упаковке растворов, на которую указывают экстремумы функций $p_{\text{int}}(X)$. Говоря иначе, эти составы отражают концентрации растворов, при которых энтропия и, следовательно, упорядоченность водных систем наиболее чувствительна к изотермическому расширению. С другой стороны, установлено, что увеличение концентрации органических растворителей в воде всегда приводит к разрушению ее сетки водородных связей [22]. Например, в водных растворах ДМФА это происходит при мольной доле амида 0,3 [22]. В этой связи представляет интерес выявить и другие термодинамические характеристики, которые указывали бы на структурные изменения в исследуемых смесях.

В рамках модели [17] неспецифическая составляющая U_{nsp} полной энергии межмолекулярного взаимодействия U_{tot} в одном моле раствора оценивается как

$$U_{\text{nsp}} = p_{\text{int}}V_m, \quad (5)$$

а соответствующая специфическая составляющая рассчитывается из

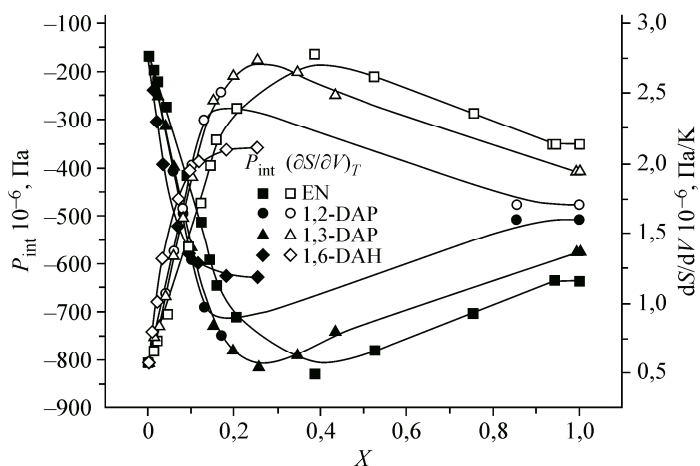
$$U_{\text{sp}} = U_{\text{tot}} - U_{\text{nsp}} = -\Delta H_v + RT + TV_m\alpha/\beta_T. \quad (6)$$

Энтальпия испарения растворов вычисляется из соотношения:

$$\Delta H_v = [(1-X)\Delta H_v^1 + X\Delta H_v^2] - H^E, \quad (7)$$

где ΔH_v^1 и ΔH_v^2 — энтальпии испарения компонентов растворов; H^E — их энтальпии смешения, численные значения которых заимствованы в работах [23—25].

В водных растворах диаминов, так же как, например, в растворах апротонных амидов, при повышении концентрации органического компонента абсолютная величина специфической составляющей существенно уменьшается вследствие разрушения сетки Н-связей воды (рис. 4, а). Неспецифические составляющие в изучаемых смесях (см. рис. 4, б) представляют функции, которые вогнуты вниз. С добавлением к воде диаминов, так же как в системах вода—апротонный амид, неспецифические взаимодействия в растворах усиливаются, в противоположность специфическим взаимодействиям, которые ослабляются. При повышении температуры значения $|U_{\text{sp}}|$ уменьшаются во всем диапазоне составов (см. рис. 4, а), а вклад $|U_{\text{nsp}}|$ в области с высоким содержанием воды, наоборот, усиливается, как это показано для водных растворов 1,2-диаминопропана в области $X \leq 0,4$ (см. рис. 4, б). Это указывает на сохранение сетки Н-связей воды в этой области составов, вследствие ослабления связанности которой с повышением тем-



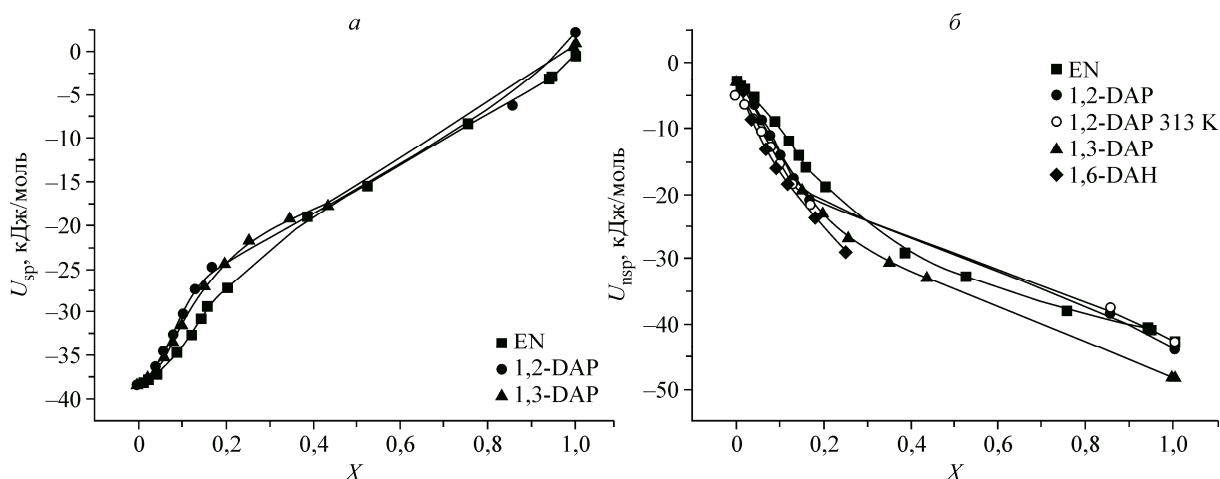


Рис. 4. Вклады U_{sp} (а) и U_{nsp} (б) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий в водных растворах диаминов при 298,15 К (светлые символы — 313,15 К)

пературы наблюдается усиление неспецифических взаимодействий. По данным компьютерного моделирования водных растворов апротонных амидов, сетка Н-связей воды в таких системах разрушается при $X \sim 0,3$ [22]. При дальнейшем понижении содержания воды в смесях наблюдается ослабление неспецифической составляющей $|U_{nsp}|$ с увеличением температуры, что характерно для индивидуальных апротонных неэлектролитов.

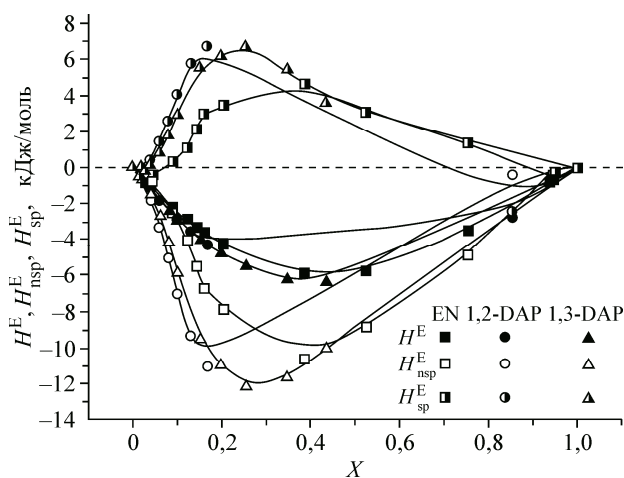
В работах [26, 27] показано, что при наличии данных по внутреннему давлению соответствующие количественные вклады в H^E , обусловленные неспецифическими взаимодействиями, могут быть рассчитаны из соотношения

$$H_{nsp}^E = U_{nsp} - (1-X)U_{nsp}^1 - XU_{nsp}^2, \quad (8)$$

после вычисления неспецифических составляющих межмолекулярного взаимодействия в смесях и индивидуальных компонентах по уравнению (5). Вклады неспецифических взаимодействий в энтальпии смешения могут быть вычислены при наличии экспериментальных данных по энтальпиям смешения или расчетных величин специфических составляющих в смесях и индивидуальных растворителях из соотношения

$$H_{sp}^E = H^E - H_{nsp}^E = U_{sp} - (1-X)U_{sp}^1 - XU_{sp}^2. \quad (9)$$

Нами из данных по $U_{nsp}(X)$ и $U_{sp}(X)$ определены соответствующие количественные вклады в H^E , обусловленные неспецифическими взаимодействиями, в трех исследуемых системах (рис. 5). Причиной отрицательных величин (экзотермичности) энтальпий смешения воды со



всеми из рассмотренных диаминов, так же как, например, в системе вода—ДМФА, являются неспецифические взаимодействия, вопреки гидрофильному характеру диаминов, обладающих двумя полярными группами. Это указывает на то, что экзотермический эффект от образующихся за счет Н-связей гетероассоциатов диаминов с водой не компенсирует эндоэффект от разрушения ее сетки водородных связей. На рис. 5 видно,

Рис. 5. Вклады H_{sp}^E и H_{nsp}^E в энтальпии смешения воды диаминами при 298,15 К

что с ростом мольного объема диаминов от этилендиамина к 1,3-диаминопропану в том же направлении усиливается экзотермичность вкладов H_{nsf}^E , чему способствует увеличение площади алкильных групп, которая доступна для взаимодействия с окружающими молекулами воды. С другой стороны, вследствие увеличения диспергирующей способности диаминов с ростом их мольного объема наблюдается последовательное увеличение вкладов H_{sp}^E . Однако в результате компенсации вкладов H_{nsf}^E и H_{sp}^E энтальпии смешения в этих смесях мало отличаются друг от друга. Поскольку во всех исследуемых смесях отрицательные величины энтальпий смешения обусловлены неспецифическими взаимодействиями, то представляется важным провести сравнение данных по вкладам H_{nsf}^E в смесях, представленных выше, с относительными избыточными коэффициентами упаковки (y^E/y^{id}), предложенными в работе [28] в качестве характеристики структурных изменений в растворах, не связанных с образованием гетерокомпонентных ассоциатов за счет водородной связи.

В соответствии с определением, коэффициент упаковки y рассчитывается из соотношения физического объема одного моля молекул растворителя (V_0) к его мольному объему (V):

$$y = V_0/V = \pi N_A \sigma^3 / 6V. \quad (10)$$

Здесь σ — диаметр молекулы растворителя; N_A — число Авогадро. Известно несколько методов расчета коэффициента y . Например, для апротонных диполярных растворителей он рассчитывался в рамках теории масштабных частиц из данных по коэффициентам изотермической сжимаемости. Идеальный коэффициент упаковки в бинарной системе в работе [28] предложено рассчитывать из объемных долей (ϕ) и коэффициентов упаковки компонентов смесей:

$$y^{\text{id}} = \phi_1 y_1 + \phi_2 y_2, \quad (11)$$

а отклонение коэффициента y от вычисленного из аддитивной зависимости можно рассчитать из данных по избыточным объемным свойствам смесей

$$y^E = y - y^{\text{id}} = -y^{\text{id}} V^E / V. \quad (12)$$

Как видно из этого соотношения, полученного в работе [28], объемные свойства смесей определяются геометрическим упаковочным эффектом.

На рис. 6 представлены относительные избыточные коэффициенты упаковки в водных растворах исследуемых диаминов. Эти данные указывают на то, что максимально плотная упаковка растворов находится в диапазоне составов $X \sim 0,3$. Это ранее было установлено для водных растворов апротонных амидов [29]. Из рис. 6 видно, что координаты минимумов H_{nsf}^E в смесях воды с диаминами и апротонными амидами находятся в области растворов с их максимальной упаковкой; на то же указывают изменения энтропии растворов в процессе изотермического расширения (см. рис. 3).

Корреляция этих параметров во всей области составов (см. рис. 6) указывает на то, что упаковка является доминирующим фактором, который определяет величину вкладов H_{nsf}^E . Можно предполагать, что величины относительных избыточных коэффициентов упаковки, так же

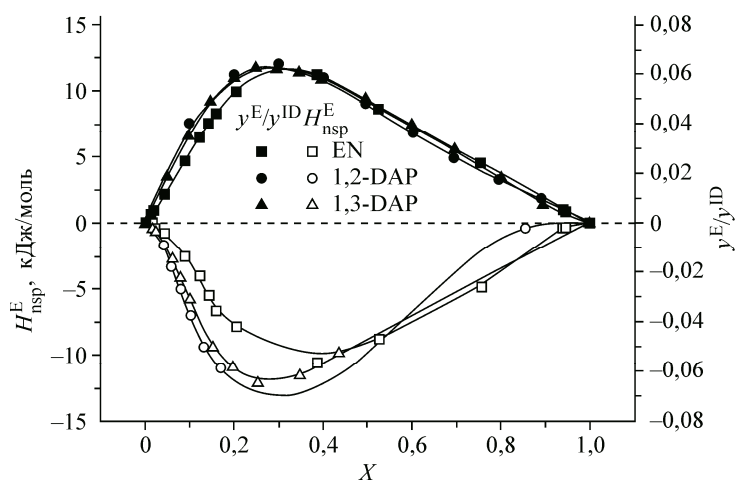


Рис. 6. Зависимость от состава относительных избыточных коэффициентов упаковки y^E/y^{id} и вкладов H_{nsf}^E в энтальпии смешения воды с диаминами при 298,15 К

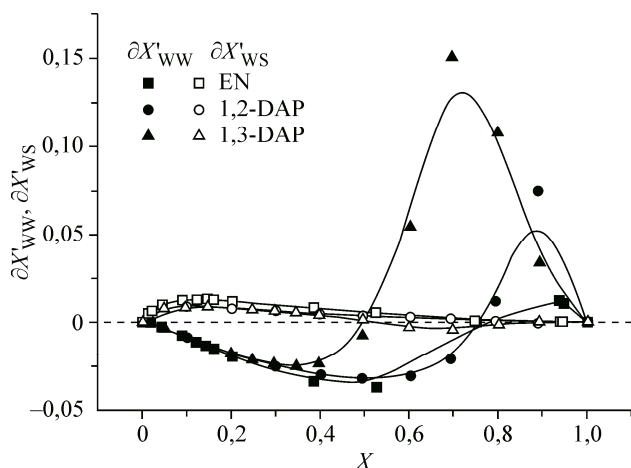


Рис. 7. Параметры предпочтительной сольватации $\delta\chi'_{WW}$ и $\delta\chi'_{WA}$ в первой сольватной оболочке компонентов системы вода—диамин при 298,15 К

деляется малыми размерами молекулы воды. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—диамин с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов исследуемых диаминов.

Как показано в работе [31], в водных растворах неэлектролитов на переход от одной структурной области к другой указывают точки перегиба функций взаимодействия компонентов. Появление участков (рис. 7), где величины $H_{w-w}^E \leq 0$, ранее были обнаружены нами для водных растворов апротонных амидов [32], указывающие на самоассоциацию воды. Подтверждение ее самоассоциации в этой области растворов, например, в системе вода—ДМФА, было получено нами путем расчета уточненных параметров предпочтительной сольватации $\delta\chi'_{WW}$ и $\delta\chi'_{WA}$. В настоящей работе эти параметры для систем вода—диамин были вычислены так же, как в работе [32], с привлечением данных [10] и представлены на рис. 7.

Параметры предпочтительной сольватации в системе вода—диамин дополняют набор термодинамических характеристик, представленных выше. Здесь видно, что в широкой области составов этих систем наблюдается разрушение структуры воды ($\delta\chi'_{WW} < 0$). При этом вода преимущественно сольватирует диамины ($\delta\chi'_{WA} > 0$). В области растворов с низким содержанием воды проявляется ее тенденция к самоассоциации ($\delta\chi'_{WW} > 0$) при отсутствии предпочтительной сольватации диаминов ($\delta\chi'_{WA} \sim 0$). Вид зависимостей $\delta\chi'_{WW}(X)$ и $\delta\chi'_{WA}(X)$ симбатен соответствующим кривым для водных растворов ДМФА. Велика вероятность того, что при концентрации воды в растворе ($X < 0,7$) гетероассоциаты вода—диамин способны к ассоциации за счет молекул воды с образованием водных димеров и тримеров. Ранее подобный характер самоассоциации воды был установлен в водных растворах ДМФА [11, 33].

Таким образом, в представленной работе рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов диаминов, полученных путем замещения гидроксильной группы аминоксипиров аминогруппой и не образующих сетки водородных связей. Это позволило выявить закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. Структурно-термодинамические характеристики этих растворов оказались симбатны соответствующим зависимостям в водных растворах апротонных амидов. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—диамин с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства исследуемых водных растворов.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки России при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00251а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agostinelli E., Marques M.P., Calheiros R. et al. // *Amino Acids*. – 2010. – **38**, N 3. – P. 393.
2. Messerly J.F., Finke H.L., Osborn A.G. et al. // *J. Chem. Thermod.* – 1975. – **7**, N 7. – P. 1029.
3. Карцев В.Н., Цепулин В.В., Родникова М.Н. и др. // *Журн. физ. химии*. – 1988. – **62**, № 8. – С. 2233.
4. Карцев В.Н., Цепулин В.В., Родникова М.Н. и др. // *Журн. структур. химии*. – 1986. – **27**, № 4. – С. 187.
5. Kapadi U.R., Hundiwale D.G., Patil N.B. et al. // *Fluid Phase Equil.* – 2003. – **205**, N 1. – P. 267.
6. Islam M.N., Ali M.A., Islam M.M. et al. // *Phys. Chem. Liq.* – 2003. – **41**, N 3. – P. 271.
7. Goralski P., Tkaczyk M. // *J. Chem. Eng. Data*. – 2010. – **55**, N 6. – P. 953.
8. Domanska U., Marciniak M. // *Fluid Phase Equil.* – 2005. – **235**, N 1. – P. 30.
9. Saleh M.A., Akhtar S., Ahmed M.S. // *J. Mol. Liq.* – 2005. – **116**, N 1. – P. 147.
10. Ahmed N.C., Negadi L., Mokbel I. et al. // *J. Chem. Thermod.* – 2011. – **43**, N 5. – P. 719.
11. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // *Журн. структур. химии*. – 2008. – **49**, № 2. – С. 289.
12. Зайчиков А.М. // *Журн. структур. химии*. – 2006. – **47**, Приложение. – С. S77.
13. Зайчиков А.М. // *Журн. общ. химии*. – 2006. – **76**, № 4. – С. 660.
14. Кундий О.С., Зайчиков А.М. // *Изв. вузов. Хим. хим. технол.* – 2013. – **56**, № 6. – С. 24.
15. Родникова М.Н. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. – М.: ЛКИ, 2008. – С. 151 – 186.
16. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й. и др. // *Журн. физ. химии*. – 2002. – **76**, № 6. – С. 1016.
17. Dack M.R.J. // *Chem. Soc. Rev.* – 1975. – **4**, N 1. – P. 211.
18. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
19. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // *Журн. структур. химии*. – 2004. – **45**, N 1. – С. 99.
20. Зайчиков А.М. // *Журн. структур. химии*. – 2012. – **53**, № 5. – С. 924.
21. Зайчиков А.М., Макаров С.В. // *Журн. общ. химии*. – 2012. – **82**, № 7. – С. 1071.
22. Бушуев Ю.Г., Королев В.П. Концентрированные и насыщенные растворы / Ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003. – С. 255 – 313.
23. Pozdeev V.A., Verevkin S.P. // *J. Chem. Thermod.* – 2011. – **43**, N 10. – P. 1791.
24. Родникова М.Н., Клатшин Ю.П., Цветков В.Г. и др. // *Координац. химия*. – 1993. – **19**, N 1. – P. 78.
25. Вальковская Т.М., Родникова М.Н., Цветков В.Г. и др. // *Координац. химия*. – 1994. – **20**, N 11. – P. 815.
26. Bagley E.B., Nelson T.P., Scigliano J.M. // *J. Phys. Chem.* – 1973. – **77**, N 23. – P. 2794.
27. Costas M., Bhattacharyya S.N., Patterson D. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*. – 1985. – **81**, N 1. – P. 387.
28. Balankina E.S., Lyashchenko A.K. // *J. Mol. Liq.* – 2006. – **103-104**, N 1. – P. 211.
29. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // *Журн. структур. химии*. – 2013. – **54**, Приложение. – С. S155.
30. Takatiku T., Matsuo D., Tabata M. et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – **107**, N 25. – P. 6070.
31. Koga Y. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**, N 13. – P. 5172.
32. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // *Журн. структур. химии*. – 2009. – **50**, № 4. – С. 676.
33. Ohtaki H., Niwa Y., Ozutsumi K. et al. // *J. Mol. Liq.* – 2006. – **129**, N 1. – P. 49.