

УДК 541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ САМОАССОЦИИРОВАННЫХ АМИНОСПИРТОВА.Г. Титова¹, М.А. Крестьянинов², А.М. Зайчиков¹¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия

E-mail: zam@fromgu.com

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Статья поступила 27 октября 2013 г.

С доработки — 27 февраля 2014 г.

Рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов самоассоциированных аминок спиртов, способных образовывать сетки водородных связей. Установлены корреляционные зависимости термодинамических свойств со структурой этих растворов. Выявленная корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—аминос спирт с избыточными упаковочными коэффициентами указывает на то, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов исследуемых аминок спиртов. Структурно-термодинамические характеристики водных растворов самоассоциированных аминок спиртов оказались подобными полученным нами ранее параметрам водных растворов диолов и оксиэтилированных гликолей.

Ключевые слова: внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, термодинамические и структурные характеристики растворов, самоассоциированные аминок спирты, вода, диолы.

В работе [1] нами были исследованы растворы не самоассоциированных аминок спиртов. В настоящей статье представлены структурно-термодинамические характеристики водных растворов аминок спиртов, которые в состоянии индивидуальных жидкостей являются растворителями, самоассоциированными за счет Н-связей. Выявление и использование термодинамических характеристик, эффективно отражающих структурные изменения и параметры межмолекулярных взаимодействий в этих системах, до сих пор представляет актуальную задачу химии растворов. Ранее нами было установлено, что структурно-термодинамические свойства водных растворов неэлектролитов, образующих сетки Н-связей, существенно отличаются от соответствующих характеристик смесей воды с неэлектролитами, их не образующими [2—6]. Растворители с сеткой Н-связей обладают целым рядом уникальных физико-химических свойств, что позволило выделить их в отдельный класс растворителей с пространственной сеткой водородных связей [7]. Как известно, для образования такой сетки в аминок спиртах необходимо, чтобы в их молекулах было не меньше двух центров доноров и двух центров акцепторов протонов [7]. Все рассмотренные в настоящей работе аминок спирты, а именно: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА), этилдиэтаноламин (ЭДЭА), триэтаноламин (ТЭА), 3-амино-1-пропанол (АП) и 1-амино-2-пропанол (МИПА) удовлетворяют этому условию и могут образовывать сетки водородных связей [8].

На рис. 1 изображены рассчитанные нами температурные зависимости неспецифических составляющих ($U_{\text{нсп}}$) полной энергии межмолекулярного взаимодействия в исследуемых аминок спиртах [9]. С ростом температуры величины $U_{\text{нсп}}$ во всех аминок спиртах усиливаются

Рис. 1. Температурная зависимость вкладов $U_{\text{нсп}}$ в полную энергию межмолекулярного взаимодействия аминокспиртов и диэтиленгликоля

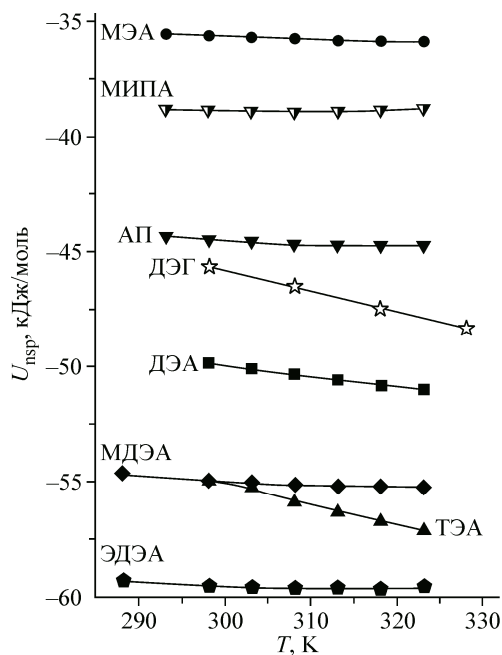
(см. рис. 1), что ранее нами было установлено для формамида, диолов и оксиэтилированных гликолей, имеющих сеточную структуру [10, 11]. В аминокспиртах не образующих сетки Н-связей составляющие $U_{\text{нсп}}$ с ростом температуры, наоборот, уменьшаются по абсолютной величине [9]. Вклад неспецифических (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий возрастает по абсолютной величине при повышении температуры во всех исследованных в настоящей работе аминокспиртах вследствие ослабления самоассоциации, обусловленной межмолекулярными водородными связями. Наиболее заметно усиление неспецифических взаимодействий с ростом температуры для диэтанол- и триэтанол-аминов, имеющих более одной гидроксильной группы. Такое характерное поведение зависимости $U_{\text{нсп}}(T)$ для этих аминокспиртов, подобное ранее установленной нами [3, 11], например, для диэтиленгликоля (см. рис. 1), можно было бы предполагать. Для остальных аминокспиртов (см. рис. 1) наклон функций $U_{\text{нсп}}(T)$ выражен слабее. Представляется интересным найти подтверждение наличия сеток Н-связей в исследуемых аминокспиртах на структурно-термодинамических характеристиках их водных растворов, к обсуждению которых будут привлечены соответствующие параметры водных растворов диолов, полученные нами ранее [2, 4].

Для этого нами проведена оценка величин внутреннего давления (p_{int}) в исследуемых водных растворах, которые были рассчитаны на основе коэффициентов изобарного (объемного) расширения (α) и изотермического сжатия (β_T). Соответствующие коэффициенты α и β_T вычислялись из температурных зависимостей плотности, скорости ультразвука и теплоемкости так же, как в наших предыдущих работах [12, 13]. Для расчета этих коэффициентов в исследуемых системах использовали данные работ [14–20].

Полученные нами концентрационные зависимости внутреннего давления водных растворов самоассоциированных аминокспиртов и диолов (здесь в качестве примера представлена система этандиол (ЭД)—вода) имеют однопиковый характер, причем с ростом молярного объема аминокспиртов экстремумы функций $p_{\text{int}}(X)$ смещаются в сторону чистой воды (рис. 2). Аналогичным образом с ростом концентрации аминокспиртов изменяется энтропия растворов в процессе изотермического расширения [4], которая рассчитывалась из соотношения

$$(\partial S / \partial V)_T = \alpha / \beta_T. \quad (1)$$

В водных растворах неэлектролитов эти энтропийные характеристики имеют экстремумы, соответствующие минимуму свободного объема или максимально плотной упаковке растворов, на которую указывают экстремумы функций $p_{\text{int}}(X)$ [21]. Говоря иначе, эти составы отражают концентрации исследуемых 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]. Тем не менее, растворители с сеточной структурой способны встраиваться в сетку Н-связей воды без ее разрушения в области растворов с низким содержанием органического неэлектролита [23, 24]. В этой связи представляет интерес выявить и другие термодинамические характеристики, которые указывали бы на структурные изменения в исследуемых смесях.



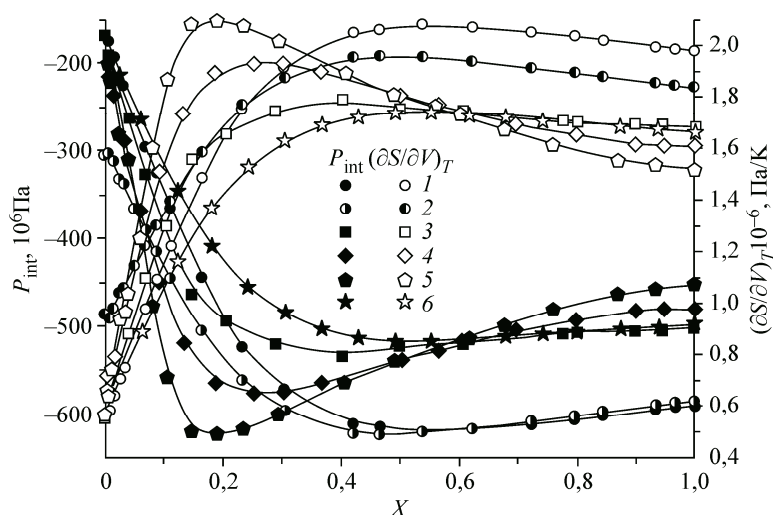


Рис. 2. Зависимость внутреннего давления (темные символы) и производной энтропии по объему (светлые символы) от состава водных растворов аминокспиртов и этандиола при 298,15 К: МЭА (1, 2) (2 — 318,15 К), ДЭА (3), МДЭА (4), ЭДЭА (5), ЭД (6). (X — здесь и далее мольная доля органического неэлектролита)

Нами в рамках модели Дэка [25] определены неспецифическая $U_{\text{nsр}}$ и специфическая составляющие U_{sp} полной энергии межмолекулярного взаимодействия U_{tot} . Их величины рассчитывались так же, как в наших работах [12, 13] с привлечением данных по энтальпиям испарения компонентов растворов и их энтальпиям смешения, численные значения которых заимствованы в работах [26—32].

В водных растворах самоассоциированных аминокспиртов, так же как, например, в растворах этандиола, при повышении концентрации органического компонента абсолютная величина специфической составляющей существенно уменьшается, поскольку добавки компонентов бинарных систем друг к другу рушат их сеточные образования (рис. 3, а). Такое же влияние на специфическую составляющую полной энергии межмолекулярного взаимодействия оказывает повышение температуры (см. рис. 3, а). Неспецифические составляющие в изучаемых смесях (см. рис. 3, б) представляют функции, которые вогнуты вниз. Это указывает на то, что с добавлением аминокспиртов к воде неспецифические взаимодействия в растворах усиливаются, в противоположность специфическим взаимодействиям, которые ослабляются. Во всех представленных водных растворах аминокспиртов с ростом температуры вклад $|U_{\text{nsр}}|$ увеличивается (показано на водных растворах МЭА и ДЭА), аналогично его росту в системе вода—этанediол, вследствие разрыва части водородных связей, что характерно для чистой воды и диолов. На создание совместной сетки водородных связей в водных растворах линейных диолов указывают также данные компьютерного моделирования и дифракционных методов исследования [23, 33]. Это является дополнительным подтверждением пространственной ассоциированности исследуемых растворов во всей области составов смесей.

В работах [34, 35] показано, что при наличии данных по внутреннему давлению могут быть рассчитаны соответствующие количественные вклады в H^E , обусловленные неспецифическими взаимодействиями, а вклады специфических взаимодействий в энтальпии смешения могут быть вычислены при наличии экспериментальных данных по энтальпиям смешения или расчетных величин специфических составляющих в смесях и индивидуальных растворителях.

Нами из данных по $U_{\text{nsр}}(X)$ и $U_{\text{sp}}(X)$ в исследуемых системах (рис. 4) определены соответствующие количественные вклады в H^E , обусловленные специфическими и неспецифическими взаимодействиями, расчет которых выполнен как в предыдущих работах [12, 13]. Причиной отрицательных значений (экзотермичности) энтальпий смешения воды со всеми из рассмот-

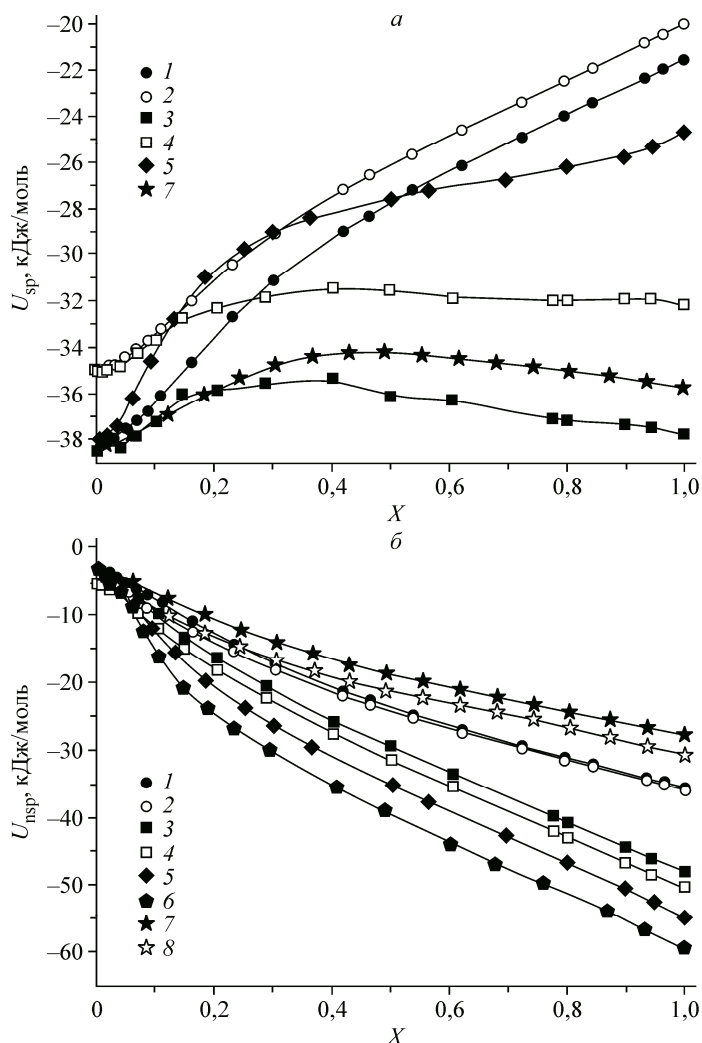


Рис. 3. Вклады U_{sp} (а) и U_{nsp} (б) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий в водных растворах аминокспиртов и этандиола при 298,15 К: МЭА (1, 2) (2 — 318,15 К), ДЭА (3, 4) (4 — 318,15 К), МДЭА (5), ЭДЭА (6), ЭД (7, 8) (8 — 318,15 К)

ренных аминокспиртов, так же как, например, в водно-диольных смесях, являются неспецифические взаимодействия, вопреки гидрофильному характеру аминокспиртов, имеющих несколько полярных групп. Образование совместной сетки водородных связей в исследуемых водных растворах не может быть причиной отрицательных энтальпий смешения вследствие эквивалентности энергий Н-связей в индивидуальных растворителях и гетерокомпонентных ассоциатах [3, 4]. На рис. 4 видно, что экзотермичность вкладов H_{nsp}^E усиливается от двух относительно компактных аминокспиртов (МЭА и ДЭА) к тем аминокспиртам, у которых протон аминогруппы замещен алкильными радикалами (МДЭА и ЭДЭА). Этому способствует увеличение площади поверхности алкильных групп, которая доступна для взаимодействия с окружающими молекулами воды. С другой стороны, вследствие увеличения диспергирующей способности аминокспиртов с ростом их мольного объема, наблюдается последовательное увеличение вкладов H_{sp}^E . В результате компенсации вкладов H_{nsp}^E и H_{sp}^E энтальпии смешения в этих смесях мало отличаются друг от друга (см. рис. 4). Поскольку во всех водных смесях отрицательные величины энтальпии смешения обусловлены неспецифическими взаимодействиями, то представляется важным провести сравнение данных по вкладам H_{nsp}^E в смесях, представленных выше,

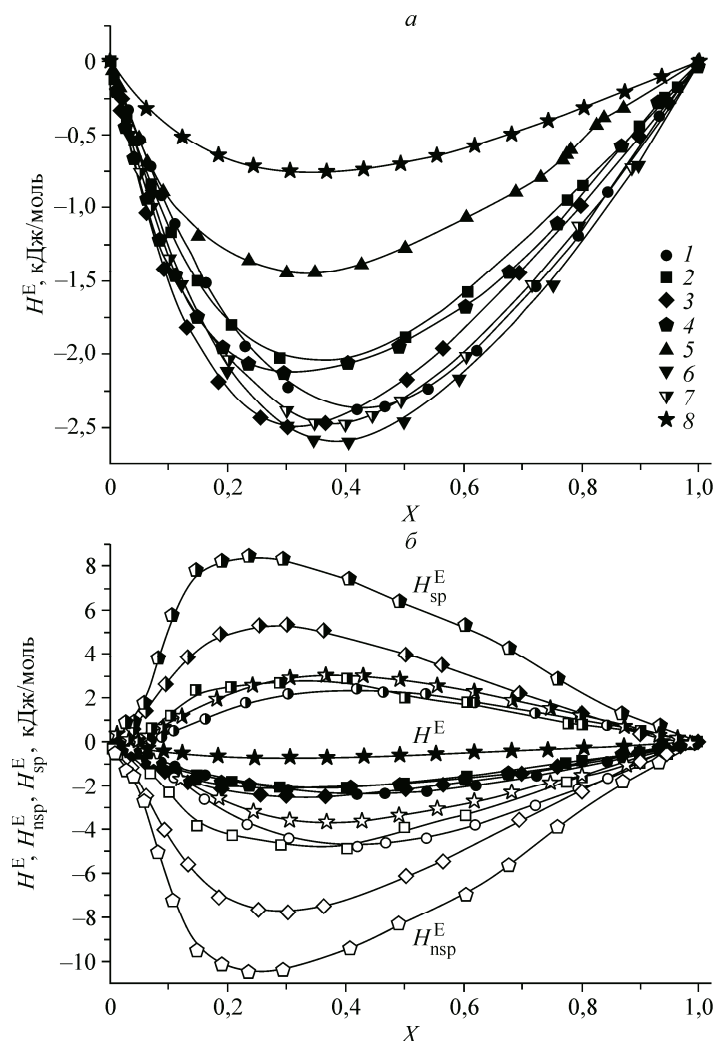
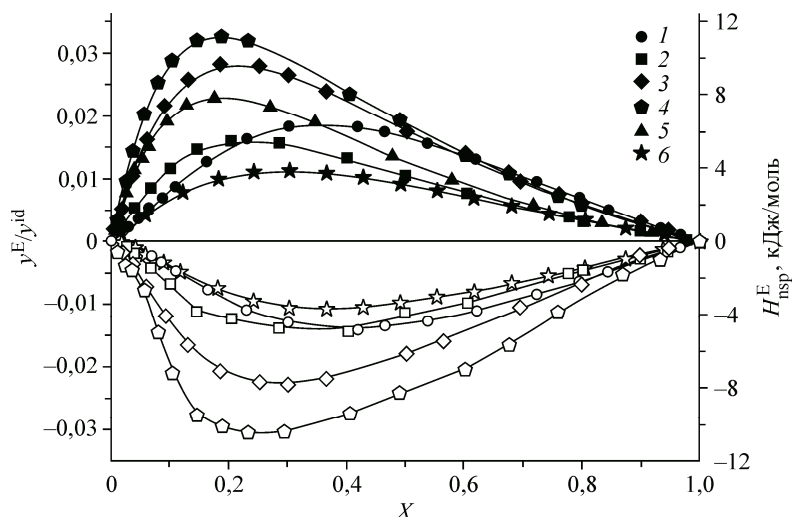


Рис. 4. Энтальпии смешения H^E воды с аминспиртами и этандиолом (а) и вклады H_{sp}^E и H_{nsp}^E (б) в величины H^E при 298,15 К: МЭА (1), ДЭА (2), МДЭА (3), ЭДЭА (4), ТЭА (5), АП (6), МИПА (7), ЭД (8)

с относительными избыточными коэффициентами упаковки (y^E/y^{id}), предложенными в работе [36] в качестве характеристики структурных изменений в растворах, не связанных с образованием гетерокомпонентных ассоциатов за счет водородной связи.

Относительные избыточные коэффициенты упаковки (y^E/y^{id}) в исследуемых системах рассчитывались из их объемных свойств, как в наших предыдущих работах [12, 13], и представлены на рис. 5. Из него видно, что наиболее плохо упаковываются водные растворы ЭД, ДЭА, МЭА и ТЭА. Говоря иначе, создание совместной сетки Н-связей, доминирование сеточных структур компонентов в области растворов с их высокой концентрацией препятствует плотной упаковке этих растворов. Плохая упаковка этих смесей отражается на слабо отрицательных вкладах H_{nsp}^E , которые едва достигают -5 кДж/моль (см. рис. 5). Существенно лучше упакованы водные растворы МДЭА и ЭДЭА, алкильные радикалы которых начинают препятствовать возникновению сеточных образований. Это приводит к возрастанию величин $|H_{nsp}^E|$, достигающих -10 кДж/моль. На рис. 5 видно, что координаты максимумов функций $y^E/y^{id}(X)$ и $H_{nsp}^E(X)$ с ростом углеводородного остова аминспиртов последовательно смещаются в сторону чистой воды, а, кроме того, наблюдается абсолютный рост обоих термодинамических параметров. Корре-

Рис. 5. Зависимость от состава вкладов H_{nsr}^E в энтальпии смешения (светлые символы) и относительных избыточных коэффициентов упаковки y^E/y^{id} (темные символы) в системах вода—аминоспирт и вода—этандиол при 298,15 К: МЭА (1), ДЭА (2), МДЭА (3), ЭДЭА (4), ТЭА (5), ЭД (6)



ления энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—аминоспирт с относительными избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов самоассоциированных аминоспиртов.

Как показано в работе [37], в водных растворах неэлектролитов на переход от одной структурной области к другой указывают точки перегиба энтальпийных функций взаимодействия компонентов. Например, энтальпийная функция взаимодействия неводного компонента имеет вид:

$$H_{A-A}^E = (1 - X_A)(H_A^E / \partial X_A). \quad (2)$$

Здесь H_A^E — избыточная парциальная молярная энтальпия второго компонента (аминоспирта). При этом отрицательные значения H_{A-A}^E (H_{W-W}^E) показывают, что взаимодействие А—А (W—W) является притягивательным, а положительные величины указывают на то, что взаимодействие молекул компонента является отталкивательным в энтальпийных терминах. На рис. 6 представлены энтальпийные функции взаимодействия вода—вода H_{W-W}^E (см. рис. 6, а) и аминоспирт—аминоспирт H_{A-A}^E (см. рис. 6, б) при 298,15 К. Точки перегиба на соответствующих зависимостях (частично приведены для системы вода—МДЭА) разделяют весь концентрационный диапазон на несколько областей. Согласно подходу [37], в этих системах можно выделить три концентрационные области (I, II, III) и переходный участок $Z < X < Y$, в границах которого начинается разрушение структуры воды $H_{W-W}^E > 0$. Дальнейшее ее разрушение происходит во II структурной области, где также $H_{W-W}^E > 0$. На рис. 6, б видно, что имеется достаточно широкая область III, в которой доминирует структура индивидуальных аминоспиртов. Область растворов, в которой доминирует структура воды ($0 < X < Z$), занимает существенно меньший концентрационный интервал. Для более тщательной проработки концентрационных областей необходимо провести более подробные экспериментальные измерения энтальпий смешения в исследуемых смесях. Для сравнения с величинами энтальпийных функций взаимодействия нами оценены параметры предпочтительной сольватации, которые вычислялись так же, как в работе [5] с привлечением данных [38—40], и представлены на рис. 7 вместе с зависимостями, полученными для водных растворов этандиола.

Параметры предпочтительной сольватации в водных растворах МЭА, ДЭА, МДЭА и ТЭА (см. рис. 7) дополняют набор термодинамических характеристик, представленных выше. Здесь видно, что в широкой области составов этой системы наблюдается разрушение структуры воды ($\delta X'_{WW} < 0$), как это ранее было установлено для водных растворов диолов. При этом вода пре-

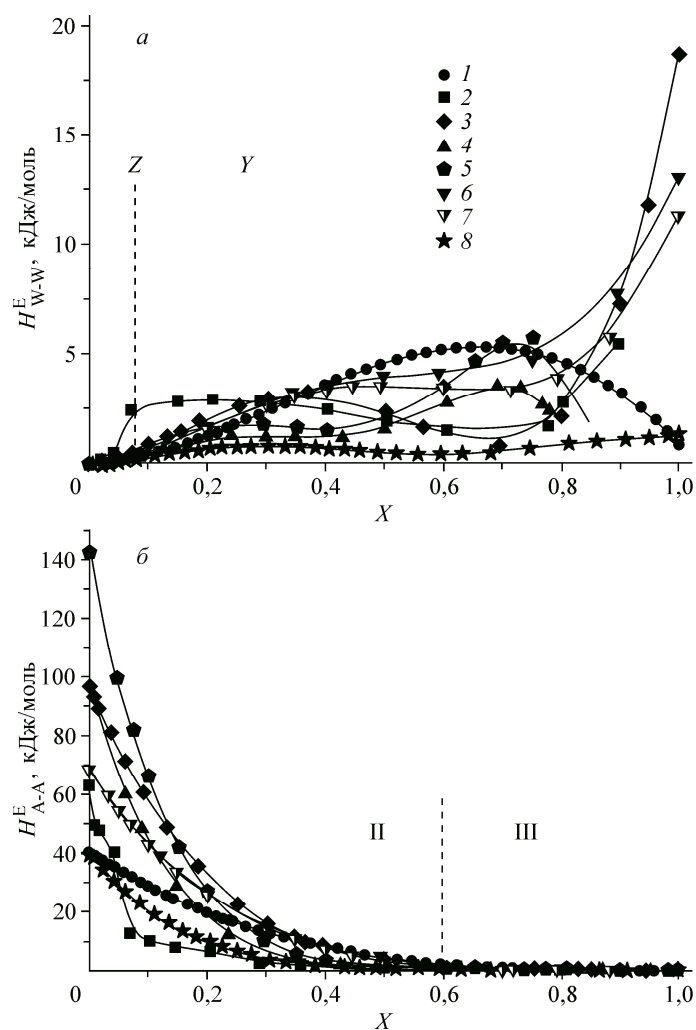


Рис. 6. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H_{W-W}^E (а) и H_{A-A}^E (б) в водных растворах аминоспиртов и этандиола при 298,15 К: МЭА (1), ДЭА (2), МДЭА (3), ТЭА (4), ЭДЭА (5), АП (6), МИПА (7), ЭД (8)

имущественно сольватирует аминоспирты ($\delta X'_{WA} > 0$). В области растворов с низким содержанием воды при 313 К проявляется ее тенденция к самоассоциации ($\delta X'_{WW} > 0$) при отсутствии предпочтительной сольватации МЭА ($\delta X'_{WA} \sim 0$). При 298 К подобная тенденция в системе вода—МЭА на функциях $H_{W-W}^E(X)$ и $\delta X'_{WW}$ не обнаружена, но ранее это было установлено для водных растворов 1,3-пропандиола [2]. Сопоставление функций $H_{W-W}^E(X)$ и $\delta X'_{WW}$, а также $H_{A-A}^E(X)$ и $\delta X'_{AA}$ ($\delta X'_{AA} = -\delta X'_{WA}$) указывает на наличие корреляции (высокой степени антибатности) в водных растворах исследуемых аминоспиртов, что ранее было обнаружено, например, в смесях воды с диолами [2].

Таким образом, в представленной работе рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов самоассоциированных аминоспиртов, способных образовывать сетки водородных связей. Это позволило выявить закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. Структурно-термодинамические характеристики этих растворов оказались симбатны соответствующим зависимостям в водных растворах диолов. Корреляция энтропийных

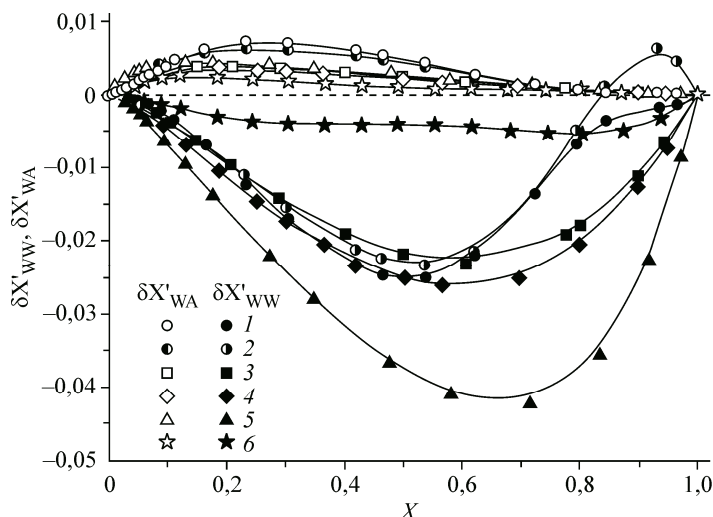


Рис. 7. Параметры предпочтительной сольватации $\Delta X'_{WW}$ (темные символы) и $\Delta X'_{WA}$ (светлые символы) в первой сольватной оболочке компонентов систем вода—аминоспирт и вода—этандиол при 298,15 К: МЭА (1, 2) (2 — 313,15 К), ДЭА (3), МДЭА (4), ТЭА (5), ЭД (6)

и энтальпийных характеристик систем вода—аминоспирт с относительными избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства исследуемых водных растворов. Вид концентрационных зависимостей структурно-термодинамических характеристик в исследуемых системах оказался симбатен соответствующим функциям для смесей воды с диолами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований — грант № 13-03-00251а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титова А.Г., Крестьянинов М.А., Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 1. – С. 65.
2. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А., Левочкина Г.Н. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1154.
3. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. общ. химии. – 2007. – **77**, № 7. – С. 1134.
4. Зайчиков А.М., Макаров С.В. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 3. – С. 475.
5. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 2. – С. 299.
6. Кундий О.С., Зайчиков А.М. // Изв. вузов. Хим. хим. технол. – 2013. – **56**, № 6. – С. 24.
7. Родникова М.Н. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. – М.: ЛКИ, 2008. – С. 151 – 186.
8. Naufa K., Czarnecki M.A. // Appl. Spectroscop. – 2010. – **64**, N 3. – P. 351.
9. Zaichikov A.M., Antonova O.A., Krestyaninov M.A. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – **115**, N 2. – P. 1857.
10. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 5. – С. 924.
11. Зайчиков А.М., Макаров С.В. // Журн. общ. химии. – 2012. – **82**, № 7. – С. 1071.
12. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. № 2. – С. S341.
13. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 2. – С. 274.
14. Maham Y., Teng T.T., Hepler L.G et al. // Thermochim. Acta – 2002. – **386**, N 1. – P. 111.
15. Maham Y., Teng T.T., Hepler L.G et al. // J. Solut. Chem. – 1994. – **23**, N 2, – P. 195.
16. Maham Y., Teng T.T., Mather A.E. et al. // Canad. J. Chem. – 1995. – **73**, N 9. – P. 1514.
17. Chan. C., Maham Y., Mather A.E. et al. // Fluid Phase Equil. – 2002. – **198**, N 1. – P. 239.
18. Hawrylak B., Burke S.E., Palepu R. // J. Solut. Chem. – 2000. – **29**, N 6. – P. 575.
19. Zhang K., Hawrylak B., Palepu R. et al. // J. Chem. Thermodyn. – 2002. – **34**, N 5. – P. 679.
20. Chiu L.-F., Li M.-H. // J. Chem. Eng. Data. – 1999. – **44**, N 6. – P. 1396.
21. Marcus Y. // Chem. Rev. – 2013. – **113**, N 12. – P. 9524.

22. Бушурев Ю.Г., Королев В.П. Концентрированные и насыщенные растворы / Ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003. – С. 255 – 313.
23. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**, N 35. – P. 7165.
24. Matsugami M., Takamuku T., Otomo T. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, N 25. – P. 12372.
25. Dack M.R.J. // Chem. Soc. Rev. – 1975. – **4**, N 1. – P. 211.
26. Maham Y., Mather A.E., Hepler L.G. // J. Chem. Eng. Data. – 1997. – **42**, N 5. – P. 988.
27. Maham Y., Mather A.E., Hepler L.G. // J. Chem. Eng. Data. – 1997. – **42**, N 5. – P. 993.
28. Mundhwa M., Henni A. // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – **52**, N 2. – P. 491.
29. Kapteina S., Slowik K., Verevkin S.P. et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – **50**, N 2. – P. 398.
30. Minadakis C., Sabbah R. // Thermochim. Acta. – 1982. – **55**, N 1. – P. 147.
31. Chickos J.S., Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2010. – **39**, N 4. – P. 043101/1.
32. Stephenson R.M., Malanowski S. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. – New York: Elsevier, 1987.
33. Takamuku T., Tsutsumi Y., Matsugami M. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**, N 42. – P. 13300.
34. Bagley E.B., Nelson T.P., Scigliano J.M. // J. Phys. Chem. – 1973. – **77**, N 23. – P. 2794.
35. Costas M., Bhattacharyya S.N., Patterson D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1985. – **81**, N 1. – P. 387.
36. Balankina E.S., Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liq. – 2006. – **103-104**, N 1. – P. 211.
37. Koga Y. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 13. – P. 5172.
38. Touhara H., Okazaki S., Okino F. et al. // J. Chem. Thermodyn. – 1982. – **14**, N 1. – P. 145.
39. Chang H.-T., Posey M., Rochelle G.T. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1993. – **32**, N 10. – P. 2324.
40. Belabbaci A., Razzouk A., Mokbel I. et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – **54**, N 8. – P. 2312.