

Химия

УДК 541,64:542.952

Е. А. КАЗОЯН, А. М. АСАТРЯН, Э. Р. САРУХАՅԱՆ

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ АКРИЛОНИТРИЛА

Исследование межмолекулярных взаимодействий и сольватационных процессов в растворах акрилонитрила (АН) с диметилсульфоксидом (ДМСО) с помощью физико-химических (вискозиметрия, электропроводность) и спектроскопических методов (спектроскопия диэлектрической релаксации, УФ, ИК) выявило, что под действием АН происходит разрушение ассоциатов молекул ДМСО, которое сопровождается частичной ионизацией молекул АН и образованием новых ассоциатов между молекулами ДМСО и АН. Был установлен, что в диметилсульфоксидных растворах АН до 0,6 мольной доли ДМСО преобладают димерные ассоциаты АН. С увеличением концентрации сульфоксида (от 0,6 до 0,8 мольной доли) образуются новые ассоциаты между ДМСО и АН с составом 2ДМСО:АН. В более концентрированных сульфоксидом растворах ($X_{\text{ДМСО}} > 0,8$) преобладают циклические димеры ДМСО. Межмолекулярные взаимодействия в ассоциатах АН-АН, АН-ДМСО и ДМСО-ДМСО имеют главным образом диполь-дипольный характер.

Межмолекулярные взаимодействия и сольватационные процессы, происходящие в реакционных системах, можно рассматривать как химические факторы влияния на реакционную способность реагирующих частиц. Кроме того, сольватационные характеристики веществ в жидких растворителях широко используются с целью получения количественных характеристик растворителя и растворов, позволяющих подобрать их для осуществления целесообразных химических процессов. В этом аспекте диметилсульфоксид (ДМСО) и его ближайшие гомологи отличаются от других растворителей тем, что они являются также реагентами, способными влиять на ход процессов. Этим и обусловлен их подбор в качестве растворителей в полимеризационных процессах.

Ранее нами была показана практическая важность диметилсульфоксидных растворов солей при проведении полимеризации акрилонитрила (АН) [1]. Основное в этой работе было то, что межмолекулярное взаимодействие, которое может иметь место между мономером и раство-

рителем при полимеризации АН, а также сольватация ионов определенным образом влияют как на процесс полимеризации, так и на выход и качество полимерного продукта [2].

Поэтому целью настоящей работы является исследование межмолекулярных взаимодействий между АН и ДМСО, а также сольватационных эффектов в системах АН–ДМСО–соль с применением различных физико-химических методов и соответствующих компьютерных программ.

Экспериментальная часть. Вязкость чистых растворителей (ДМСО, диэтилсульфоксид (ДЭСО), дипропилсульфоксид (ДПСО) и диметилформамид (ДМФА)) и АН определяли методом вискозиметрии. Характеристическую вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелодде с висязчим уровнем при 30, 40 и 50°C. Регистрировали время течения отдельных растворителей и воды. Общий объем измеряемых жидкостей составлял *бмл*.

Для изучения межмолекулярных взаимодействий и динамики диметилсульфоксидных растворов АН применяли спектроскопию диэлектрической релаксации (СДР) по методике, описанной в [3]. Для диэлектрических исследований были приготовлены образцы растворов ДМСО–АН при соотношении 0,2–0,9 мольной доли по ДМСО.

Для экспериментальных расчетов параллельно измерялись электропроводность, показатель преломления, вязкость и плотность вышеуказанных растворов.

Электропроводность измерялась на кондуктометре *Jenway 4340*. Ошибка составляла 0,5%, а разрешение – 0,01 μS для области 0–19,99 μS .

Относительную вязкость измеряли в вискозиметре Освальда.

Для показателей преломления использовали рефрактометр марки ИРФ-454БМ с ошибкой измерения $\pm 0,0001$.

Плотность растворов определялась на капиллярных аэрометрах. Все вышеуказанные измерения проводились при температуре 20°C.

Для ИК-спектроскопических исследований межмолекулярных взаимодействий в системах АН–ДМСО были приготовлены образцы этих растворов, в которых содержание ДМСО составляет 0,2–0,9 мольной доли. Для сравнения итогов исследования сопровождалось ИК-спектральными измерениями систем АН– CCl_4 при одинаковых соотношениях. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре FT-IR *NEXUS / Nicolet*. Разложение спектральных полос осуществляли с помощью компьютерной программы «*Linkfit*», использовали смешанную функцию Лоренца–Гаусса.

С помощью метода УФ-спектроскопии исследовались межмолекулярные взаимодействия АН в растворах, а также комплексообразование АН с используемыми солями. Для этой цели были анализированы АН и насыщенные растворы нитратов алюминия и цинка в АН, ДМСО и воде (для нитрата цинка $c=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Электронные спектры поглощения растворов солей записывались на спектрофотометре *Specord 50 PC* по программе «*UV-Vis*».

Результаты и их обсуждение. В изучении сульфоксидных растворов АН в качестве характеристики смеси АН–диалкилсульфоксид (ДАСО)

нами выбрано время течения этих растворов, зависящее от их объемного состава, которое пропорционально относительной вязкости смеси (t_0/t_1-1) . Ранее (см. [4]) сравнивались только изотермы вязкости. Отклонение этих изотерм от тех, которые рассчитаны в предположении отсутствия взаимодействия составляющих раствора, показывает наличие этого взаимодействия. Но, по всей вероятности, этот подход не очень убедителен. По нашему мнению, более целесообразно рассчитать значения $\Delta[\eta]=[\eta]_{\text{экспер.}}-[\eta]_{\text{адд.}}$ и определить экстремум изотермы, который более точно указывает область стехиометрического соотношения растворителей:

$$[\eta]_{\text{адд.}} = [\eta]_1\phi_1 + [\eta]_2\phi_2,$$

где ϕ_1 и ϕ_2 – объемные доли компонентов бинарной смеси.

Таблица 1

Вискозиметрические характеристики АН и растворителей (ДАСО)

Соединение	$\lg 1/t_{\text{тек.}}+3$			$E_{\text{ак}}$ кДж / моль
	$1/T \cdot 10^3=3,3K^{-1}$	$1/T \cdot 10^3=3,195K^{-1}$	$1/T \cdot 10^3=3,096K^{-1}$	
АН	1,3	1,35	1,38	9,614
ДМСО	0,70	0,76	0,83	11,077
ДЭСО	0,71	0,79	0,81	11,077
ДПСО	0,56	0,59	0,68	12,791

На основании полученных экспериментальных данных (см. табл. 1) рассчитывали величины вязкости бинарных систем АН–сульфоксид во всем интервале составов. Значения энергии межмолекулярного взаимодействия АН и сульфоксидов могут быть оценены по экспоненциальному соотношению

$$\eta = A \exp(E_{\text{ак}}/RT),$$

где A – постоянная величина, не зависящая от температуры, но являющаяся функцией состава смеси, $E_{\text{ак}}$ – энергия активации вязкого течения. Зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ для чистых жидкостей прямолинейные, $E_{\text{ак}}$ для АН и сульфоксидов почти одинаковые и составляют величины порядка 9–13 кДж/моль, что характеризует межмолекулярные взаимодействия главным образом как диполь-дипольные, но и не отрицает наличие слабовыраженных водородных связей. Это соответствует результатам проведенных недавно исследований [5, 6], которые подтвердили, что ассоциации между молекулами ДМСО и между его гомологами в чистом состоянии и в растворах могут происходить не только по диполь-дипольному механизму, но и посредством водородной связи типа $>S=O \dots HC$. Именно по этой причине следует рассматривать ДМСО и его гомологи как апротонные растворители [7].

Указанный факт исключает возможность образования прочных комплексов между АН и растворителями. Как известно, форма изотермы вязкого течения бинарной системы в жидкой фазе в значительной

степени является функцией степени данных взаимодействий в этой системе [8]. Полученные нами изотермы вязкости бинарной системы АН–сульфоксид во всех случаях имеют монотонный ход зависимости, и выпуклость направлена к оси абсцисс (состав смеси). Они не отличаются от изотерм химически не взаимодействующих между собой компонентов. Поэтому нами представлены графики $\Delta\eta-V(\text{ДАСО})$ (где $V(\text{ДАСО})$ – объем сульфоксидов в смеси), которые дают возможность не только установить факт межмолекулярного взаимодействия, но и определить состав образовавшегося ассоциата (рис. 1).

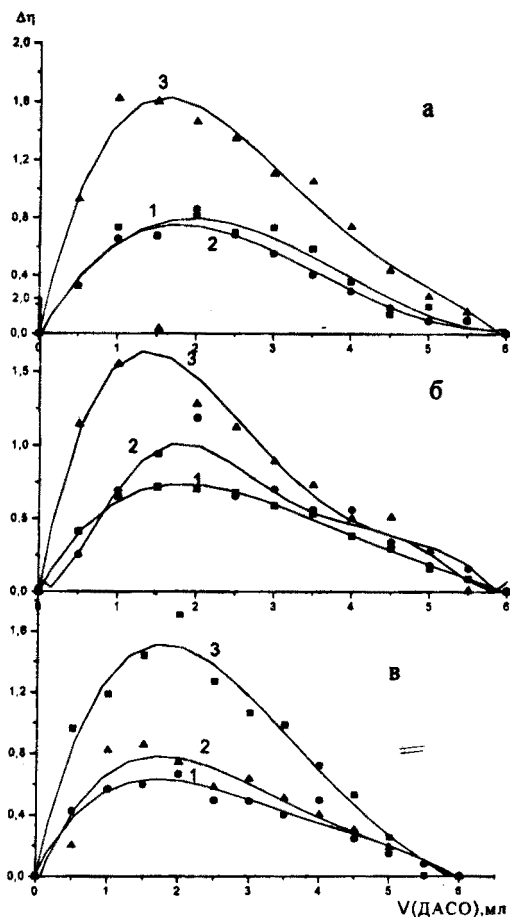


Рис. 1. Зависимости $\Delta\eta$ от $V(\text{ДАСО})$ в смеси АН–сульфоксид для различных сульфоксидов: 1 – ДМСО, 2 – ДЭСО, 3 – ДПСО при 30° (а), 40° (б) и 50°С (в).

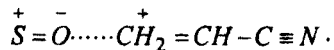
которые совпадают с составом образовавшихся ассоциатов.

Сольватационные эффекты проявляются также и в УФ-спектрах изучаемых систем АН–ДАСО–соль.

На рис. 2 приведены УФ-спектры растворов нитратов цинка и алюминия в воде, АН и ДМСО. Максимумы полос поглощения нитрат-аниона в воде и АН появляются в областях 301 и 292нм соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [9]. В случае нитрата

в смеси), которые дают возможность не только установить факт межмолекулярного взаимодействия, но и определить состав образовавшегося ассоциата (рис. 1).

Образование ассоциатов между молекулами АН и ДАСО можно объяснить следующим образом. Молекулы растворителей, а также АН обладают значительными дипольными моментами (АН – 3,88Д, диалкилсульфоксиды – 3,9–4,0Д), поэтому их молекулы в чистом виде находятся в состоянии ассоциации. А в бинарных системах под действием полярных молекул АН разрушаются ассоциаты ДАСО и образуются новые – между молекулами АН и сульфоксидов по диполь-дипольному взаимодействию согласно схеме



А молекулы растворителя, в свою очередь, возбуждают молекулы АН, частично ионизируя их.

Полученные нами зависимости имеют по одному максимуму при составах (рис. 1), ко-

цинка, как видно из рис. 2, а, полоса поглощения нитрат-аниона в ДМСО появляется в более коротковолновых областях спектра.

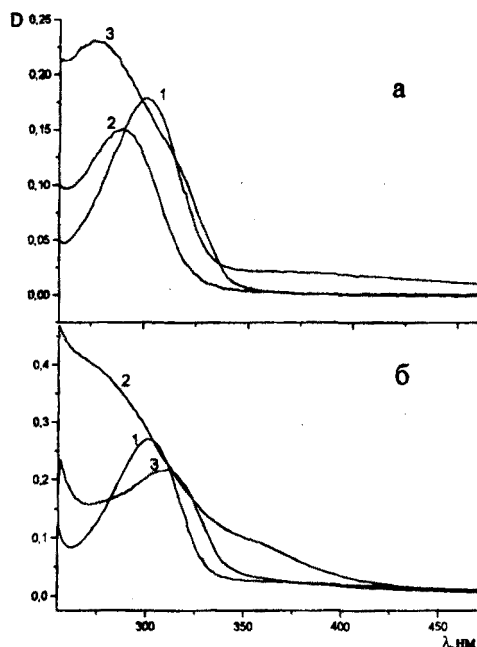


Рис. 2. УФ-спектры $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (а) и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (б) в воде (1), АН (2) и ДМСО (3).

в воде происходит смещение максимума полосы поглощения перехода $p \rightarrow \pi^*$ в сторону коротких волн. Этот гипсохромный сдвиг объясняется тем, что образование водородной связи $NO_3^- \cdots HOH$ приводит к стабилизации (понижению энергии) p -орбитали, и в результате увеличивается энергия перехода $p \rightarrow \pi^*$ [10]. Однако в случае нитрата алюминия картина обратная (рис. 2, б).

Здесь следует отметить определенную зависимость электронного распределения молекулы ДМСО в комплексах $DMCO \cdots M^+$ от природы катиона [11]. Согласно работе [12], Al^{3+} катион сильнее сольватируется молекулами ДМСО уже при их малом содержании в смеси ДМСО–вода и даже взаимодействие ДМСО–вода не может конкурировать с взаимодействием Al^{3+} –ДМСО. Поэтому взаимодействие между Al^{3+} и ДМСО снижает эффективность сольватации нитрат-аниона молекулами ДМСО и его поглощение в ДМСО появляется в более длинноволновых областях. Следовательно, увеличивается реакционная способность нитрат-аниона, которая и проявляется в полимеризационных процессах АН [13].

Приведенные выше объяснения о характере межмолекулярных взаимодействий АН–растворитель подтверждаются и на основании данных анализов СДР.

Для расчета времени релаксации и эффективных радиусов рассчитаны

В этом случае надо отметить, что в сульфоксидных растворах солей в процессах сольватации ионов необходимо учитывать и взаимодействие аниона с молекулами сульфоксидов [10]. При этом последнее значительным образом зависит от типа аниона. Известно, что координация анионов молекулами ДМСО осуществляется через атом водорода метильной группы ДМСО, находящейся в *gosh*-положении по отношению к связи $S=O$. Равновесной конфигурации отвечает такое положение аниона, когда он находится на прямой, соответствующей связи $C-H$. Такая конфигурация является более выгодной с энергетической точки зрения [11].

Изучение электронных спектров NO_3^- в различных растворителях обнаружило, что при переходе от органических растворителей к

основные физико-химические параметры растворов АН–ДМСО (плотность (ρ), вязкость (η), электропроводность (k) и показатель преломления (n_D^{20})), которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические параметры растворов АН–ДМСО при 20°C

$X_{\text{ДМСО}}$	$\rho, \text{г/см}^3$	n_D^{20}	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	$k \cdot 10^6, \text{См/см}$
0,2	0,8759	1,4166	0,5348	5,7
0,3	0,9096	1,4255	0,6234	1,5
0,4	0,9469	1,434	0,7414	1,5
0,5	0,97	1,4415	0,9014	3,4
0,6	0,9976	1,4505	1,1022	2,9
0,7	1,0254	1,4567	1,3663	2,9
0,8	1,0543	1,463	1,62	2,8
0,9	1,0781	1,471	1,8625	5,6

ДР-спектры бинарных систем АН–ДМСО при низких концентрациях ДМСО ($X_{\text{ДМСО}} < 0,6$) (рис. 3, а) описываются одной функцией Коуля–Девидсона ($\beta=0,8$), которая обусловлена ассоциатами АН, так как рассчитанный

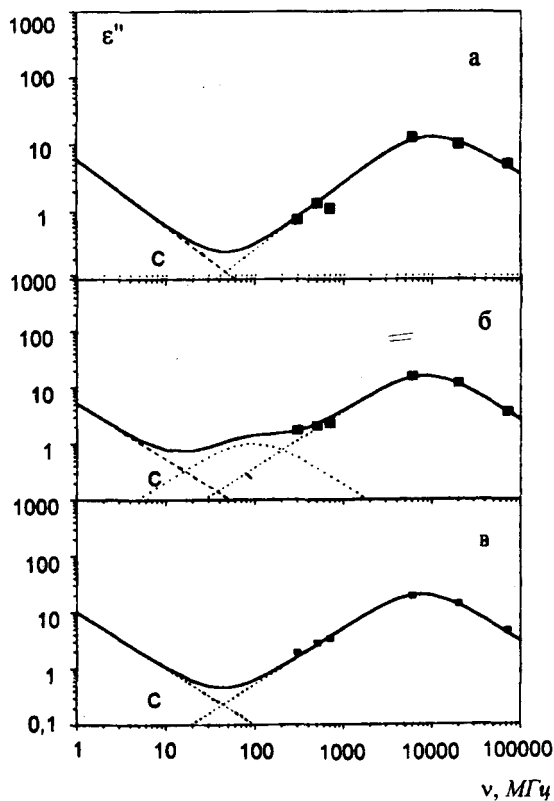


Рис.3. ДР-спектры смеси ДМСО–АН: $X_{\text{ДМСО}}=0,5$ (а), $X_{\text{ДМСО}}=0,7$ (б) и $X_{\text{ДМСО}}=0,9$ (в) при 20°C.

из экспериментальных данных эффективный радиус ассоциатов ($r_{\text{эфф}}$) намного больше, чем молекулярный радиус АН ($r_{\text{эфф}} \approx 0,37 \text{ нм}$, $r = 0,23 \text{ нм}$).

Этот результат согласуется с литературными данными [14]. С увеличением концентрации сульфоксида (от 0,6 до 0,8 мольной доли) при низких частотах в спектрах появляется вторая кривая, обусловленная ассоциатами между ДМСО и АН с составом 2ДАСО:АН. В этом случае обе кривые описываются функцией Дебая, и $r_{\text{эфф}}$ соответствует теоретически рассчитанному радиусу ($r_{\text{эфф}} \approx 0,68 \text{ нм}$, $r = 0,684 \text{ нм}$) (рис. 3, б). В ДР-спектрах растворов, более концентрированных сульфоксидом ($X_{\text{ДМСО}} > 0,8$), появляется только одна кривая

Дебая, которая обусловлена существованием ассоциатов, состоящих только из молекул ДМСО ($r_{эфф} \approx 0,35 \text{ нм}$, $r = 0,25 \text{ нм}$) (рис. 3, в). С помощью программы «HyperChem™ 6.0» представлены возможные пространственные структуры этих образований (рис. 4).

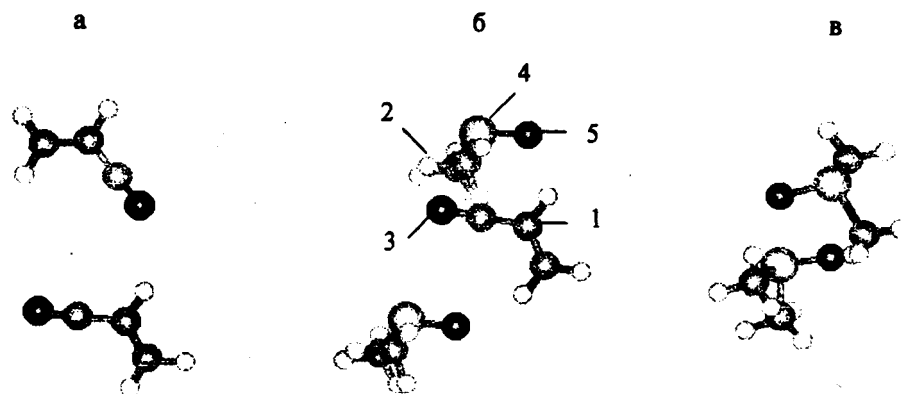


Рис. 4. Пространственные структуры образований типа АН–АН (а), 2ДМСО–АН (б) и ДМСО–ДМСО (в), где 1 – атомы углерода, 2 – водорода, 3 – азота, 4 – серы и 5 – кислорода.

Более конкретную информацию на счет межмолекулярных взаимодействий и ассоциативного характера АН и его сульфоксидных растворов дают ИК-спектроскопические измерения различных смесей АН (АН–ДМСО и АН– CCl_4). На рис. 5 показаны полосы поглощения $-\text{C}\equiv\text{N}$ группы АН при разных соотношениях АН–ДМСО. С помощью компьютерной программы «Linkfit» также подтверждается, с одной стороны, наличие димерных ассоциативных форм АН, как это проявляется и в кристаллическом состоянии [15], с другой стороны, образование новых типов ассоциатов. В отличие от системы АН– CCl_4 , где не наблюдается четко выраженных пиков, в случае АН–ДМСО в расчетах программы «Linkfit» проявляются два пика (рис. 6).

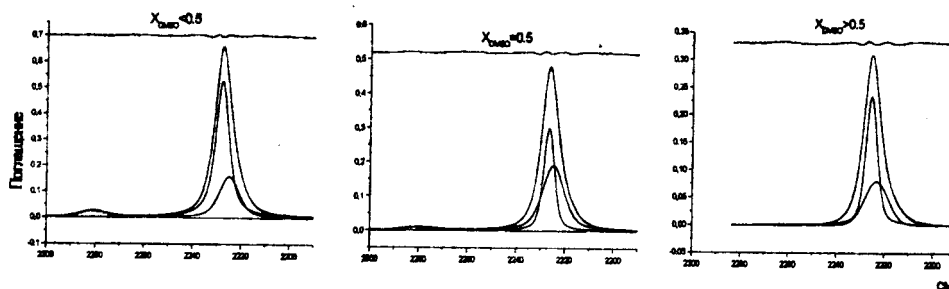


Рис. 5. ИК-спектроскопические полосы поглощения $-\text{C}\equiv\text{N}$ группы АН при разных соотношениях бинарной системы АН–ДМСО.

Проявление этих пиков указывает на наличие двух типов ассоциации. То есть в растворах ДМСО происходит образование новых ассоциатов

АН–сульфоксид в пропорции один к одному при 0,5 мольной доли ДМСО. Механизм образования этих типов ассоциатов такой же, как в случае смеси ацетонитрил–сульфоксид [16].

Таким образом, с помощью спектральных методов было установлено,

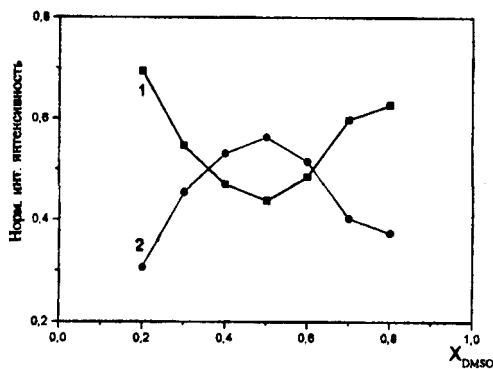


Рис. 6. Зависимости нормированных интегральных интенсивностей ИК-спектральных полос от мольной доли ДМСО в системе АН–ДМСО при частотах 2227 см^{-1} (1) и 2225 см^{-1} (2).

что в диметилсульфоксидных растворах АН до 0,6 мольной доли ДМСО преобладают димерные ассоциаты АН, хотя при 0,5 мольной доли ДМСО уже появляются ассоциаты типа АН–ДМСО. С увеличением концентрации сульфоксида (0,6–0,8 мольной доли), как это выяснилось с помощью метода СДР, образуются новые ассоциаты между ДМСО и АН с составом 2ДМСО–АН. В более концентрированных сульфоксидом растворах ($X_{\text{DMSO}} > 0,8$) преобладают ассоциаты, состоя-

щие только из молекул ДМСО, причем они представляют из себя циклические димеры [16]. Характер межмолекулярных взаимодействий в образованиях АН–АН, АН–ДМСО и ДМСО–ДМСО главным образом диполь-дипольный.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 17.12.2003

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркарян Ш.А., Саруханян Э.Р., Казоян Е.А. – ВМС, серия Б, 1995, т. 37, № 1, с. 163–165.
2. Letcher T.M., Naicker P.K. – J. Chem. Thermodynamics, 2002, v. 34, p. 651–656.
3. Галстян А.С., Габриелян Л.А., Амирян А.С., Маркарян Ш.А. – Ученые записки ЕГУ, 2001, № 3, с. 3–17.
4. Чесноков В.Ф., Хазова И.В., Нилов О.В. – ЖОрХ, 1971, т. 42, вып. 8, с. 1671–1675.
5. Martens W.N., Frost R.L., Kristof J., Kloprogge J.Th. – J. Raman Spectroscopy, 2002, v. 33, p. 84–91.
6. Markarian Sh.A., Gabrielian L.S., Bonora S., Fagnano C. – Spectrochimica Acta, Part A, 2003, v. 59, p. 575–577.
7. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991, с. 594.
8. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.Я. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973, с. 133.
9. Tomisic V., Simeon V. – Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, v. 1, p. 299–302.
10. Габриелян Л.С., Маркарян Ш.А. – Ж. физ. химии, 2001, т. 75, № 10, с. 1792–1794.
11. Перелыгин И.С., Шатохин С.А. – Ж. неорг. химии, 1995, т. 40, № 7, с. 1221–1224.
12. Маркарян Ш.А., Галстян А.С. – Ж. неорг. химии, 1997, т. 42, № 3, с. 510–512.
13. Саруханян Э.Р., Казоян Е.А., Маркарян Ш.А. – Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, № 3/4, с. 20–23.
14. Abd-El-Messieh S.L. – J. of Molecular Liquids, 2002, v. 95, p. 167–182.

15. Yokoyama Y., Ohashi Y. – Bull. Chem. Soc. Jpn., 1998, v. 71, № 2, p. 345–348.
 16. Fawcett W.R., Kloss A.A. – J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, v. 92, p. 3333–3337.

Հ. Հ. ՂԱԶՈՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԻՈՆՆԵՐԻ
 ՍՈԼՎԱՏԱՑԻԱՆ ԱԿՐԻԼԱՆԻՏՐԻԼԻ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԱՅԻՆ
 ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ամփոփում

Ֆիզիկաքիմիական (մածուցիկաչափություն, էլեկտրահաղորդականություն) և սպեկտրալ (ՌԻՄ, ԻՄ, դիէլեկտրիկ ռելաքսացիոն) հետազոտման մեթոդներով ակրիլանիտրիլի (ԱՆ) դիմեթիլսուլֆօքսիդային (ԴՄՍՕ) լուծույթներում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների և սոլվատացիոն պրոցեսների ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ակրիլանիտրիլի ազդեցությամբ տեղի է ունենում ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլների ասոցիատների տրոհում, որն ուղեկցվում է ԱՆ-ի մասնակի իոնացմամբ և ԱՆ-ի ու ԴՄՍՕ-ի մոլեկուլների միջև նոր ասոցիատների առաջացմամբ: Հաստատվել է, որ ԱՆ-ի և ԴՄՍՕ-ի (մինչև 0,6 մոլային բաժին) լուծույթներում գերակշռում են ԱՆ-ի դիմերային ասոցիատները: Սուլֆօքսիդի կոնցենտրացիայի մեծացմանը զուգընթաց (ԴՄՍՕ-ի 0,6-ից մինչև 0,8 մոլային բաժին) ԴՄՍՕ-ի և ԱՆ-ի միջև գոյանում են նոր ասոցիատներ՝ 2ԴՄՍՕ: ԱՆ կազմով: Սուլֆօքսիդով ավելի հագեցած լուծույթներում ($X_{\text{ԴՄՍՕ}} > 0,8$) գերակշռում են ԴՄՍՕ-ի ցիկլիկ դիմերները: Միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները ԱՆ–ԱՆ, ԱՆ–ԴՄՍՕ և ԴՄՍՕ–ԴՄՍՕ գոյացություններում ունեն հիմնականում դիպոլ–դիպոլային բնույթ:

E. A. GHAZOYAN, A. M. ASATRYAN, E. R. SARUKHANYAN

INTERMOLECULAR INTERACTIONS AND SOLVATION OF IONS IN
 DYMETHYLSULFOXIDE SOLUTIONS OF ACRYLONITRILE

Summary

The intermolecular interactions and solvation processes in solutions of acrylonitrile (AN) with dymethylsulfoxide (DMSO) using spectral (IR, UV, DRS) and physicochemical (viscometry, electroconductimetry) methods have been investigated. It was shown that under the action of AN occurs destruction of associations of molecules DMSO, which is accompanied by partial ionizing the molecules AN and formation of new associations between molecules DMSO and AN. There is installed that in dymethylsulfoxide solutions AN up to 0,6 mole fraction of DMSO dominate associations AN. With the increase of concentrations of sulfoxide (from 0,6 up to 0,8 mole fraction) new associations between DMSO and AN with composition 2DMSO:AN are formed. In more concentrating sulfoxide solutions ($X_{\text{DMSO}} > 0,8$) dominate round-robin dimers of DMSO. Intermolecular interactions between AN–AN, AN–DMSO and DMSO–DMSO, mainly, have dipole-dipolar nature.