

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК: 541.8

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА
В МОНОЭТАНОЛАМИНЕ**

© 2020 г. Е. Г. Кононова^а, М. Н. Родникова^{б,*}, И. А. Солонина^б, Е. В. Широкова^б^а Институт элементоорганических соединений им. Н.А. Несмеянова, Российская академия наук, Москва, Россия^б Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.

После доработки 12.12.2019 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Методом ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре Bruker “Tensor 37” в области частот 900–4000 см⁻¹ исследованы растворы диметилсульфоксида (ДМСО) в моноэтанолamine (МЭА). Интервал концентраций 2–66 мол. % ДМСО. Подробно исследованы область валентных колебаний ОН и NH₂-групп, связанных водородной связью (2800–4000 см⁻¹), и область колебаний S=O-группы ДМСО (900–1100 см⁻¹). Полученные результаты сравнены с ИК-спектрами этиленгликолевых растворов ДМСО в области валентных колебаний ОН и S=O. Обсуждается влияние NH₂-группы в молекуле МЭА на взаимодействие в системе ДМСО-МЭА и физико-химические свойства этой системы по сравнению с этиленгликолевыми растворами ДМСО.

DOI: 10.31857/S0044453720110151

Водные растворы ДМСО и МЭА широко применяются в криобиологии. Обе водные системы имеют низкую температуру замерзания, что позволяет хранить в них биологические объекты [1, 2]. Самая низкая температура замерзания в системе H₂O-ДМСО ~ -72°C при соотношении компонентов 2 : 1 [1], в системе H₂O-МЭА – при -50°C (3 : 1) [3]. Водный раствор ДМСО может индуцировать слияние клеток [4], действовать как криопротектор для мембран и белков [5, 6]. Водный раствор МЭА может быть использован как криопротектор для стеклования биологических материалов [2].

Молекула ДМСО представляет собой искаженную пирамиду с атомом S в вершине. Она была исследована как методом электронографии [7], так и квантовой химии [8]. Геометрические данные молекулы в газовой фазе, полученные методом микроволновой спектроскопии, представлены на рис. 1 и в табл. 1 [7]. Дипольный момент молекулы в жидкой фазе составляет 3.96D, донорная способность – 29.8 [3]. ИК-спектр жидкого ДМСО представлен на рис. 2 в области наиболее чувствительной к взаимодействиям валентной полосы S=O (область колебаний 900–1100 см⁻¹).

Молекула МЭА (HO-CH₂-CH₂-NH₂) может существовать в 10 разных конформерах. *Гаш*-конформеры предпочтительны в газовой фазе, *транс*- в кристаллической (зависимость от диэдрального угла (O-CH₂-CH₂-N)). Конформеры в

жидкости зависят от температуры и легко переходят друг в друга [9, 10]. Молекула имеет три центра донорности и два центра акцепторности протона, поэтому молекулы МЭА в жидкости образуют пространственную сетку водородных связей [11], которая во многом определяет физико-химические свойства этого растворителя.

Физико-химические свойства ДМСО и МЭА представлены в табл. 2. (Для сравнения приведены свойства ЭГ и H₂O) [12]. Из приведенной таблицы можно сделать следующие выводы.

Молекула МЭА обладает наибольшей электронодонорной способностью из рассматриваемых нами растворителей, но меньшим по сравнению с ЭГ и большим, чем у молекулы воды, дипольным моментом. Из-за наличия в молекуле NH₂-группы молекула МЭА имеет значительную

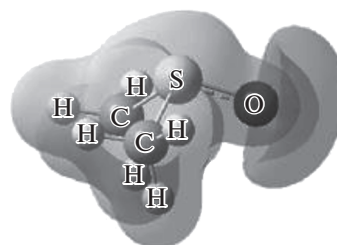


Рис. 1. Модель молекулы ДМСО, полученная квантово-химическими расчетами [8].

Таблица 1. Расчетные и микроволновые геометрические данные (длина связи в Å и угол связи в °) для мономера ДМСО

Параметр	Расчет [8]	Эксперимент [7]
SO	1.53	1.49
SC	1.81	1.80
OSC	105.2	106.4
CSC	96.5	96.5

константу ионизации $pK_b = 4.75$ [13]. Играет роль с одной стороны наличие NH_2 -группы, с другой – внутримолекулярной H-связи в молекуле МЭА, которая сильнее, чем у молекулы ЭГ [14]. Энергия межмолекулярных H-связей почти одинакова во всех трех растворителях.

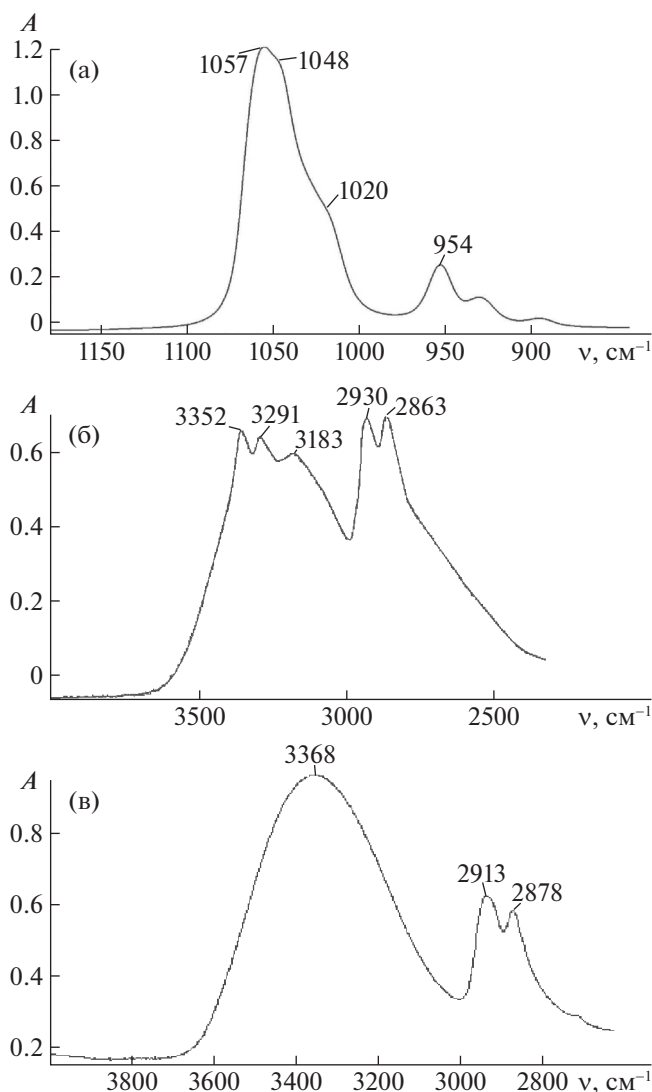


Рис. 2. Спектры жидких веществ : (а) ДМСО, (б) МЭА, (в) ЭГ.

Меньшая, чем в ЭГ плотность, но большая вязкость и меньший коэффициент самодиффузии [3, 12]. Меньше температурный интервал жидкой фазы, но больше температура ее переохлаждения [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр чистого МЭА представлен на рис. 2. Наиболее чувствительна к взаимодействиям в растворе область валентных колебаний ОН- и NH-групп ($2800-4000\text{ см}^{-1}$). Она характеризуется наличием широкой интенсивной полосы, которая представляет собой комбинацию валентных колебаний ОН- и NH-групп, связанных водородной связью. Полоса характеризуется наличием трех максимумов при 3356 , 3292 и 3189 см^{-1} , отвечающих трем видам H-связей. Сделать точное отнесение полос довольно трудно. Для сравнения на этом же рисунке представлен спектр ЭГ в области валентных колебаний ОН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим сначала область малых концентраций ДМСО (рис. 3). При содержании 2 мол. % ДМСО в моноэтанолаmine наблюдается небольшое уменьшение интенсивности полосы 3189 см^{-1} (разрыв самых прочных H-связей в МЭА) и появление полосы 3481 см^{-1} , что указывает на изменение строения раствора МЭА при добавлении незначительного количества ДМСО. Это свидетельствует об уменьшении доли прочных H-связей в МЭА (вероятно, $OH\cdots NH$) и увеличении доли слабых H-связей.

Последующее увеличение содержания ДМСО в растворе МЭА приводит к почти полному исчезновению полос 3189 и 3292 см^{-1} при содержа-

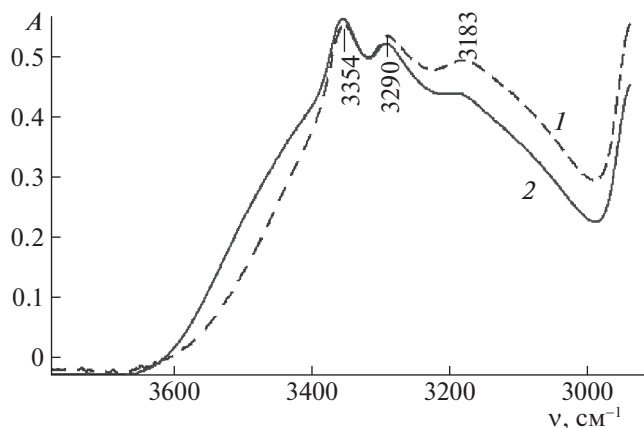


Рис. 3. Спектр раствора 2 мол. % ДМСО в МЭА в области частот $2800-4000\text{ см}^{-1}$; 1 – МЭА, 2 – 2 мол. % МЭА – ДМСО.

Таблица 2. Физико-химические характеристики исследуемых веществ 298 К [12]

Параметр	МЭА	ЭГ	H ₂ O	ДМСО
<i>M</i>	61	62	18	78
μ , D	2.27	2.88	1.83	3.96
DN_{SbCl_5}	41	18.5	18	29.8
$\Delta_{\text{вар}}H$, кДж/моль	49.83	50	40.66	54.39
$\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$, кал/(моль К)	26.9	25.5	26.05	—
$T_{\text{пл}}$, °С	10.3	−12.9	0	18.5
$T_{\text{кип}}$, °С	170	197	100	189
pK_a [13]	4.75	—	7	—
$\rho^{(25^\circ\text{C})}$, кг/(м ³ 10 ³)	1.012	1.113	0.99707	1.0955
$\eta^{(25^\circ\text{C})} \times 10^{-3}$, Па с	18.95	16.16	0.8903	2.194
$D \times 10^5$, см ² /с [3]	0.055	0.083	2.25	0.72

Обозначения: $\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$ – постоянная Трутона.

нии 66 мол. % ДМСО. Исчезновение этих полос происходит не монотонно. Наибольшая интенсивность полосы 3189 см^{−1} наблюдается при содержании 12 мол. % ДМСО и смещении этой полосы до 3179 см^{−1}, а полосы 3292 см^{−1} – при 5 мол. % ДМСО и смещении полосы до 3288 см^{−1}. Полоса 3353 см^{−1} продолжает сохраняться при всех концентрациях, немного смещаясь до 3356 см^{−1}. Наибольшая интенсивность ее при 33 мол. % ДМСО (ДМСО : МЭА = 1 : 2).

Появление новых полос поглощения в этой области спектра не наблюдается. Это значит, что при взаимодействии МЭА с ДМСО разрыву подвергаются только два типа водородных связей, имеющих в чистом МЭА и происходит практически полное разрушение пространственной сетки Н-связей чистого МЭА. Сопоставление соотношений интенсивностей полос 3356 и 1600 см^{−1}

(С–N-связи в МЭА) при различных мольных долях ДМСО указывает на перекачку интенсивности исчезающих полос в полосу 3356 см^{−1}, что означает новый тип Н-связи, образующийся при взаимодействии МЭА с ДМСО, который характеризуется частотой поглощения ОН-группы, близкой к 3356 см^{−1}, что и приводит к росту ее интенсивности (рис. 4 и 5).

Сравнение изменений в области ОН-связей в смесях ЭГ с ДМСО и МЭА с ДМСО указывает на значительное различие. Так в случае этиленгликолевых смесей при увеличении мольной доли ДМСО наблюдается небольшое изменение полуширины и положения максимума полосы, соответствующей валентным колебаниям ОН групп. Напротив, для МЭА изменения комбинированной полосы ОН- и NH₂-групп при увеличении доли ДМСО очень значительны (рис. 6).

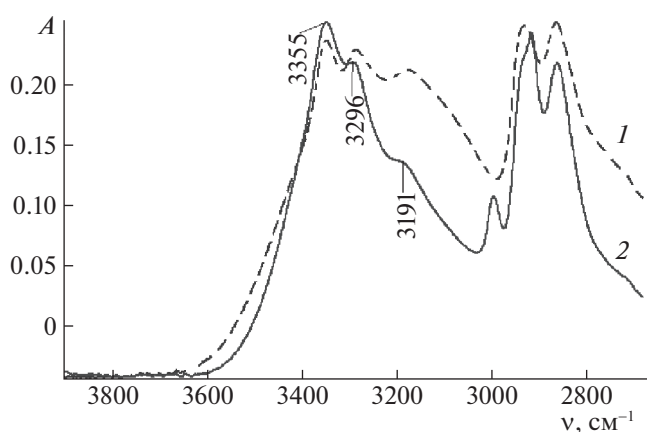


Рис. 4. Спектр раствора 50 мол. % ДМСО в МЭА в области частот 2800–4000 см^{−1}; 1 – МЭА, 2 – 50 мол. % МЭА – ДМСО.

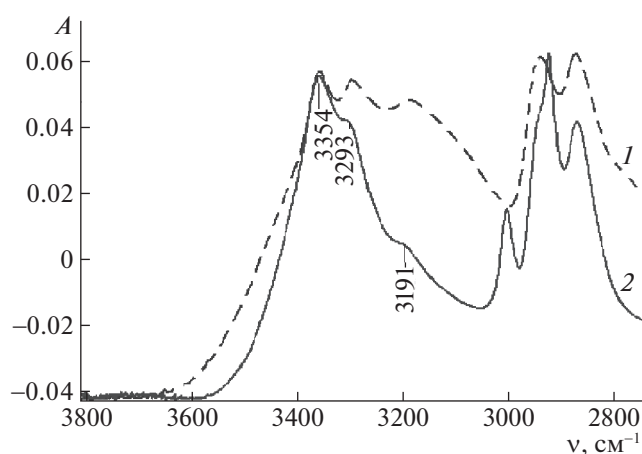


Рис. 5. Спектр раствора 66 мол. % ДМСО в МЭА в области частот 2800–4000 см^{−1}; 1 – МЭА, 2 – 66 мол. % МЭА – ДМСО.

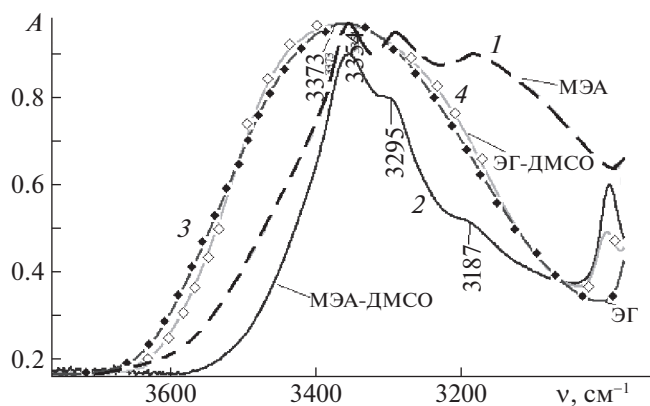


Рис. 6. Спектры сравнения систем ДМСО-ЭГ и ДМСО-МЭА в области частот 2800–4000 см^{-1} ; 1 – МЭА, 2 – 66 мол.% МЭА – ДМСО; 3 – ЭГ, 4 – 50 мол.% ЭГ – ДМСО.

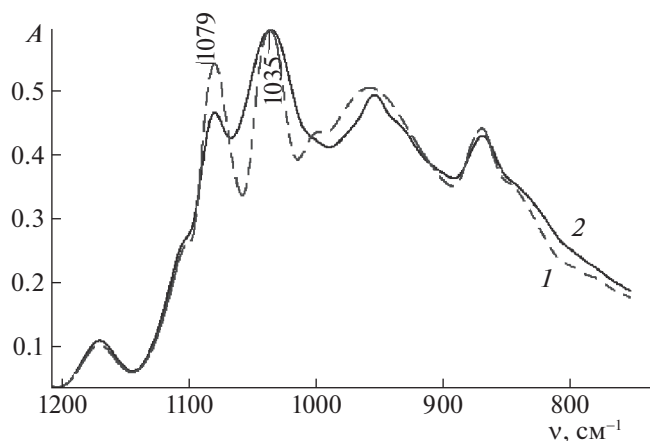


Рис. 7. Спектр раствора 12 мол.% ДМСО в МЭА в области частот 900–1100 см^{-1} ; 1 – МЭА, 2 – 12 мол.% МЭА – ДМСО.

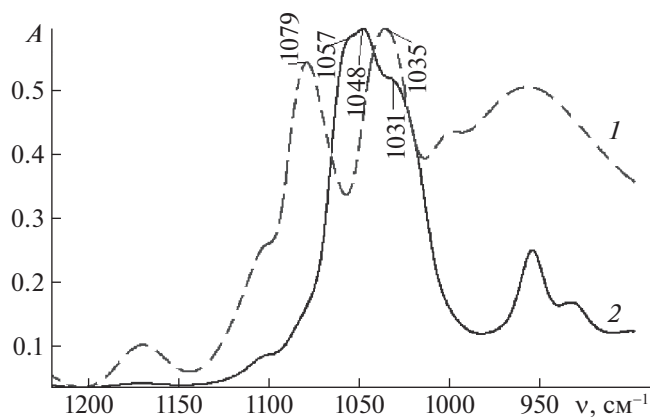


Рис. 8. Спектр раствора 66 мол.% ДМСО в МЭА в области частот 900–1100 см^{-1} ; 1 – МЭА, 2 – 66 мол.% МЭА – ДМСО.

Рассмотрим область валентных колебаний $S=O$ группы в ДМСО. Изучение характера изменения спектра смеси МЭА-ДМСО в зависимости от содержания ДМСО в области валентных колебаний $S=O$ -группы (900–1100 см^{-1}) осложняется наличием полосы с максимумом при 1037 см^{-1} в спектре чистого МЭА, поэтому нельзя избежать перекрывания этой полосы с полосой валентного колебания $S=O$ -группы ДМСО. Тем не менее, видно, что вплоть до 12 мол.% ДМСО полоса МЭА при 1037 см^{-1} практически не изменяется.

Начиная с 12 мол.% ДМСО эта полоса расширяется, и ее максимум смещается в сторону более низких частот. Это может происходить вследствие наложения на исходную полосу МЭА как полосы, связанной $S=O$ -группы (комплекс 1), так и одновременное появление более высокочастотной полосы $S=O$ -группы, максимум которой достоверно установить не удалось. Она может относиться или к комплексу 2 или к небольшому количеству свободного ДМСО (рис. 7).

Дальнейшее увеличение концентрации ДМСО в смеси его с МЭА приводит к дальнейшему расширению полосы валентных колебаний $S=O$ (900–1100 см^{-1}) как в сторону высоких, так и низких частот. Контур этой полосы позволяет выделить три ее составляющих, кроме полосы 1037 см^{-1} , имеющейся в чистом МЭА. Анализ контура показывает, что в смеси МЭА-ДМСО, начиная с 25 мол.% ДМСО, присутствуют три типа молекул ДМСО: в составе комплекса 1 (максимум ~ 1015 –1020 см^{-1}), в составе комплекса 2 (максимум ~ 1040 –1045 см^{-1}) и несвязанный ДМСО (максимум ~ 1057 см^{-1}) рис. 8.

Таким образом, сочетание наблюдаемых спектральных изменений в двух частотных диапазонах (валентных колебаний $S=O$ -группы и OH - и NH_2 -групп) указывает на образование как минимум двух типов комплексов МЭА-ДМСО, приводящих к исчезновению водородных связей МЭА, характеризующихся полосами с максимумами 3189 и 3292 см^{-1} . Поскольку это самые прочные связи, то их предположительно можно отнести к $OH \cdots NH$ взаимодействиям, которые заменяются на $OH \cdots O=S$. Одновременно, начиная с 25 мол.% ДМСО происходит накопление несвязанного ДМСО.

Сопоставление спектральных изменений в зависимости от мольной доли ДМСО в двух различных системах (ДМСО-ЭГ и ДМСО-МЭА) позволяет предположить, что в обеих системах образуются комплексы $S=O \cdots H-O$, характеризующиеся близкими значениями частот колебаний $O-H$ групп, включенных в аналогичные водородные связи.

В случае чистого ЭГ, где H -связи осуществляются за счет $OH \cdots OH$ -контактов, они постепенно

заменяются на S=O...HO-водородные связи. Частоты колебаний OH-групп в обоих вариантах, по-видимому, близки; поэтому не наблюдается значительного изменения спектрального контура в области 2800–3400 см⁻¹.

Для МЭА спектральный контур в области 2800–4000 см⁻¹ обусловлен наличием OH...OH- и NH...OH-водородных связей, для которых частоты колебаний OH-групп отличаются. При добавлении ДМСО происходит разрушение NH...OH- и OH...OH-связей и замена их на S=O...HO, для которых частота колебаний OH-групп близка к частоте OH- в OH...OH-водородных связях. Это объясняет перекачку интенсивностей полос 3189 и 3292 см⁻¹ (NH...OH) в интенсивность полосы 3354 см⁻¹.

Появление свободного ДМСО в обеих системах наблюдается приблизительно при одинаковой мольной доле ДМСО (около 25 мол. %).

Однако, в отличие от ЭГ, где пространственная сетка H-связей сохраняется при частичном изменении составляющих ее звеньев, сетка МЭА разрушается практически полностью и замена ее на новую не происходит.

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. *Rasmussen D.H., Mackenzie A.P.* // Nature 1968. V. 220. P. 1315.
2. *Baudot A., Cacela M.L., Duarte M.L., Fausto R.* // *Criobiology*. 2002. V. 44. P. 150.
3. *Родникова М.Н.* Особенности растворителей с пространственной сеткой водородных связей. Дисс. ... докт. хим. наук. М., 1998.
4. *Ahkong Q.F., Fischer D., Tompion W., Lucy J.A.* // Nature. 1975. V. 253. P. 194.
5. *Lovelock J.E., Bishop M.W.Y.* // *Ibid.* 1959. V. 183. P. 1394.
6. *Anchordoguy T.J., Ceccini C.A., Crowe J.N., Crowe L.M.* // *Cryobiology*. 1991. V. 28. P. 467.
7. *Fader H., Dreizer H.D., Rudolph V., Typke Z.* // *Z. Naturforsch.* 1969. B. 244. S. 266.
8. *Fazaeli Reza, Solimantjad Mohammad* // *Iran. Chem. Commun.* 2014. V. 2. P. 244.
9. *Novakovskaya Yu.V., Rodnikova M.N.* // *Structural Chemistry*. 2015. V. 26. P. 177.
10. *Новаковская Ю.В., Родникова М.Н.* // *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59. С. 1534.
11. *Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии*. 1993. Т. 67. С. 275.
12. *Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2019. Т. 64. № 8. С. 889.
13. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
14. *Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н. и др.* // *Докл. АН СССР*. 1989. Т. 304. № 4. С. 917.
15. *Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р., Хорошилов А.В.* // *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89. № 5. С. 882.