

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8

ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ ЭТИЛЕНДИАМИНА И 1,3-ДИАМИНОПРОПАНА

© 2022 г. И. А. Солонина^а, В. В. Высоцкий^б, Т. М. Вальковская^а, М. Н. Родникова^{а,*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Методом динамического рассеяния света изучены жидкие водные системы этилендиамина (ЭД) и 1,3-диаминопропана (ЗДП) разных концентраций при 15 и 25°C. Обнаружены дисперсные фазы в обеих системах. Их образование объяснено наличием достаточно стабильных аквакомплексов и протонированных форм диаминов в водных растворах. Сильное взаимодействие диаминов с водой подтверждено большой отрицательной энтальпией смешения и сильным возрастанием вязкости водных растворов с увеличением концентрации диамина до образования ассоциатов ЭД·*n*H₂O и ЗДП·*n*H₂O.

Ключевые слова: этилендиамин, 1,3-диаминопропан, жидкие водные системы, метод динамического рассеяния света, дисперсные фазы

DOI: 10.31857/S004445372212024X

Алифатические диамины – классические лиганды в химии комплексных соединений [1]. Они находят применение и как сильно основные растворители, например, для активации полимеров, коллоидно-химического полирования кремниевых пластин и монокристаллов [2]. Работа с чистыми диаминами трудна из-за их значительной реакционной способности, поэтому используются их водные растворы.

Физико-химические свойства первых диаминов алифатического ряда – этилендиамина и 1,3-диаминопропана – вместе с физико-химическими свойствами воды представлены в табл. 1. Подчеркнем большую электроно-донорную способность диаминов, благодаря которой в водных растворах этих диаминов образуются довольно устойчивые ассоциаты, на что указывают и квантово-химические расчеты [3].

Фазовые диаграммы водных систем H₂O–ЭД и H₂O–ЗДП [4] приведены на рис. 1. На них видны соединения в твердой фазе. На сильные взаимодействия диаминов с водой и ассоциаты в жидкой фазе указывают большие отрицательные значения энтальпий смешения (рис. 2) [2] и концентрационные зависимости вязкости водных растворов ЭД и ЗДП (рис. 3) [2, 5]. Это подтверждает также и таблица констант протонирования молекул ЭД и ЗДП в интервале температур 273–303 К [6, 7] (табл. 2). Из табл. 2 видно различие в константах протонирования первой и второй амин-

ных групп наших диаминов, что указывает на существование в растворах разных протонированных и замкнутых групп типа ЭД·2H₂O, ЭД·H₂O и ЗДП·3H₂O, ЗДП·H₂O.

Исследовать ассоциаты в жидких растворах весьма трудно. В работе [8] для этой цели был применен молекулярный метод рассеяния света. Рассмотрены температурные и концентрационные зависимости разных вкладов в интенсивность молекулярного рассеяния света – от флуктуаций анизотропии, флуктуаций плотности и флуктуаций концентрации. Сделан вывод о необходимости учета вклада, обусловленного взаимодействием флуктуаций концентрации и анизо-

Таблица 1. Физико-химические характеристики ЭД и ЗДП [2]

Характеристика	H ₂ O	ЭД	ЗДП
<i>M</i>	18	60	74
<i>T</i> _{пл} , °C	0	8.5	–12
<i>T</i> _{кип} , °C	100	118	140
$\rho^{(25^\circ\text{C})} \times 10^{-3}$, кг/м ³	0.9971	0.890	0.888
$\eta^{(25^\circ\text{C})} \times 10^3$, Па·с	0.8903	1.39	1.76
$\mu^{(25^\circ\text{C})}$, D	1.83	1.89	1.94
<i>DN</i> _{SbCl₅}	18	50	52
$\beta_T^{(25^\circ\text{C})} \times 10^{11}$, Па ^{–1}	45.99	49.0	52.4

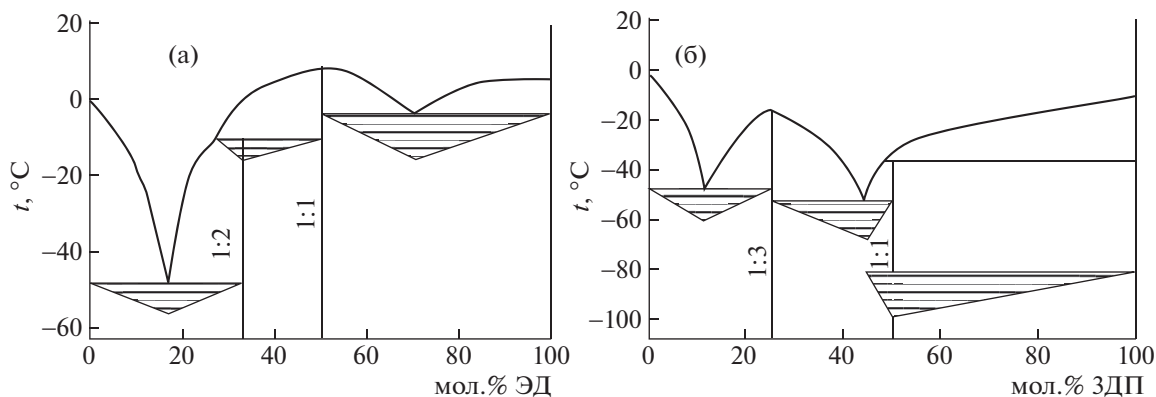


Рис. 1. Фазовые диаграммы водных систем H_2O –ЭД (а) и H_2O –ЗДП (б).

тропии. Для нераслаивающихся систем это было предсказано в работе [9]. Указанное взаимодействие в разбавленных растворах ЭД связано с гидрофобными взаимодействиями в системе H_2O –ЭД, обусловленными образованием ассоциатов в растворе $\text{ЭД}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидрофобно гидратированных протонированных форм ЭД [10, 11].

Целью данной работы – обнаружение ассоциатов в форме некой дисперсной фазы в водных растворах диаминов. Так как жидкость – конденсированная, но подвижная фаза, для подтверждения существования ассоциатов в водных растворах диаминов мы применили метод динамического рассеяния света.

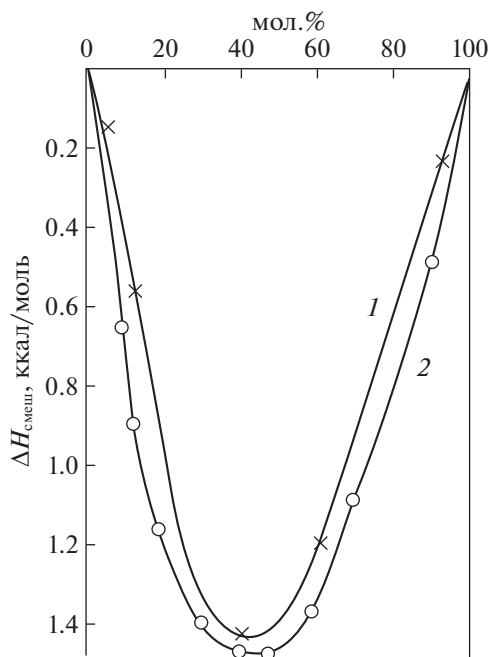


Рис. 2. Концентрационные зависимости энтальпий смешения ЭД (1) и ЗДП (2) с водой [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы готовили гравиметрическим методом из воды Milli-Q и чистых ЭД – 99.5% и ЗДП – 99% марки Acros. Чистые диамины хранили в сухой камере в токе сухого азота. Полученные растворы исследовали методом динамического рассеяния света.

Метод динамического рассеяния света

Динамическое рассеяние света (ДРС) – рассеяние на флуктуациях концентрации. Оно используется для определения строения жидкостей на масштабах от микрометров до ангстрем. ДРС отличается от статического рассеяния света методом анализа сигнала. Используется частотный сдвиг вследствие движения частицы, диспергированной в жидкости. Выявление в растворе дисперсной фазы и определение ее размеров проводили на приборе Zetasizer Nano (Malvern, Великобритания). Источник света – гелий-неоновый лазер (длина волны 633 нм). Угол детектирования интенсивности рассеяния – 173° .

В методе ДРС исследуется броуновское движение частиц дисперсной фазы раствора, которое вызывает микроскопические флуктуации их локальной концентрации. В свою очередь, эти флуктуации приводят к локальным неоднородностям показателей преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Информация о коэффициентах диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции этих флуктуаций. Рассеянный свет принимается фотоприемником, а сигнал с выхода фотоприемника обрабатывается цифровым коррелятором. Из полученной автокорреляционной функции рассчитывается коэффициент броуновской диффузии и вычисляются основные параметры нанодисперсии.

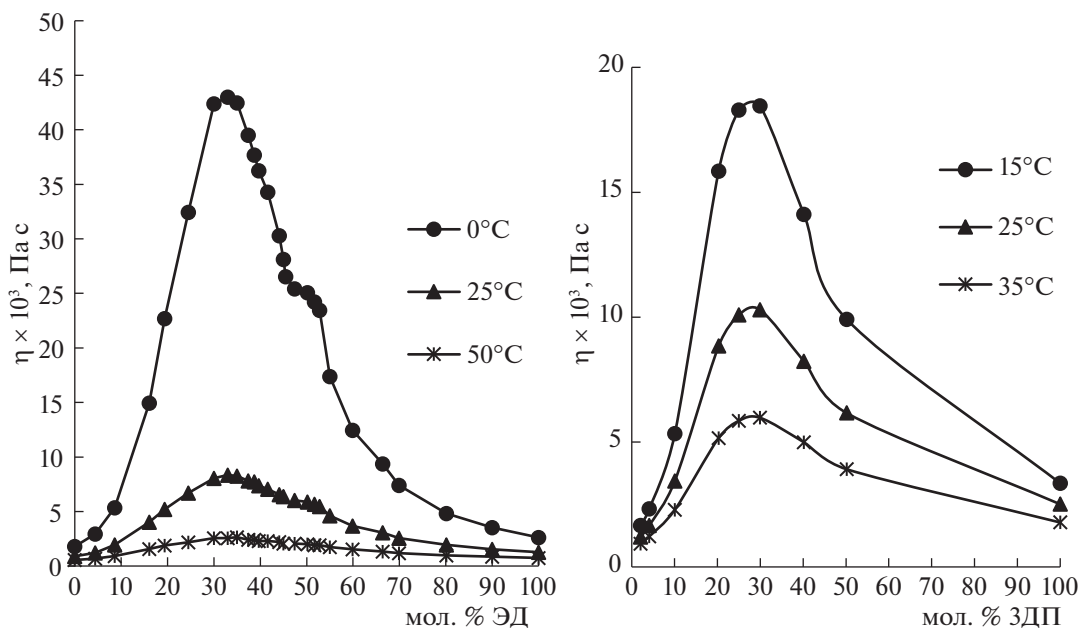


Рис. 3. Концентрационные зависимости вязкости водных растворов ЭД [5] (а) и ЗДП [2] (б).

В используемом приборе время формирования корреляционной функции составляет ~ 10 с. После ее обработки результат запоминается. Эта процедура автоматически повторяется 10–15 раз и вычисляется среднее значение искомых параметров исследуемой дисперсии. Такой цикл проводился, как правило, 5 раз (т.е. общее время измерения составляло ~ 10 мин). Усредненные по результатам этих циклов (программно) характеристики дисперсий, полученные при 15 и 25°C для систем H_2O –ЭД и H_2O –ЗДП представлены в табл. 3.

Средний диаметр частиц дисперсной фазы (d_{cp}) определялся из распределения числа частиц (n) (концентрации) по размерам, которое вычислялось из распределения интенсивности рассеяния (I). В дальнейшем будем его называть средним числовым диаметром.

Средний гидродинамический диаметр частицы (Z_{aver}) определялся через коэффициент их броуновской диффузии, который вычислялся из так называемой корреляционной функции на основании уравнения Навье–Стокса–Эйнштейна. В случае полидисперсности частиц Z_{aver} – усредненная характеристика дисперсной фазы.

Скорость счета фотонов (с.г. (count rate)) – интегральная характеристика системы. Она пропорциональна интенсивности (I), которая в свою очередь пропорциональна $Z_{\text{aver}}n^t$ (в случае релеевского рассеяния, когда размер частиц не превышает 100 нм, $t = 6$, при больших размерах t значительно уменьшается). Таким образом, если имеется распределение интенсивности по разме-

рам, например, для частиц от 1 до 10 нм, вклад которых в I сопоставим, то величина d_{cp} будет определяться для частиц наименьшего размера, так как их концентрация в 10^6 больше.

Следует подчеркнуть, что в случае узкого модального распределения I значения Z_{aver} и d_{cp} почти совпадают (первое всегда больше). Это различие всегда возрастает при увеличении ширины указанного распределения и особенно при наличии в нем крупных частиц, размер которых существенно превышает d_{cp} . Отметим также, что все алгоритмы вычислений защиты в ПО прибора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приготовление водных растворов диаминов при исследованных температурах показывает полную растворимость диаминов в воде. Метод динамического рассеяния света определяет наличие в этих растворах дисперсных фаз с размерами частиц несколько сот нанометров. Эти образования в жидкости непрерывно меняются. Усреднение их размеров прибор выдает за 10 с. Так как жидкость конденсированная, но подвижная фаза, то при описании ее структуры или образова-

Таблица 2. Константы протонирования молекул ЭД и ЗДП [6, 7]

Диамин	$t = 0^\circ\text{C}$		$t = 5^\circ\text{C}$		$t = 30^\circ\text{C}$	
	10.09	7.00	9.98	7.28	9.81	6.76
ЭД	10.09	7.00	9.98	7.28	9.81	6.76
ЗДП	10.62	8.64	10.64	8.88	10.32	8.33

Таблица 3. Значения среднего гидродинамического диаметра частиц (Z_{aver} , нм), среднего диаметра частиц дисперсной фазы (d_{cp} , нм) и скорости счета фотонов (с.г., крps)

C , мол. %	Z_{aver}	d_{cp}	с.г.	Z_{aver}	d_{cp}	с.г.
	15°C			25°C		
Система H_2O –ЭД						
10.34	420 ± 42	57 ± 11	171 ± 6	818 ± 65	146 ± 40	144 ± 6
10.34*	949 ± 216	867 ± 43	362 ± 11	1120 ± 200	953 ± 80	553 ± 120
32.35	82 ± 10	50 ± 6	1020 ± 185	558 ± 137	76 ± 2	430 ± 59
50.43	227 ± 100	100 ± 20	1300 ± 80	104 ± 17	94 ± 14	409 ± 33
67.28	558 ± 52	359 ± 26	284 ± 24	298 ± 30	220 ± 13	277 ± 17
Система H_2O –ЗДП						
9.93	234 ± 15	173 ± 21	2102 ± 310	75 ± 40	68 ± 6	109 ± 16
9.93*	1007 ± 317	884 ± 183	295 ± 85	504 ± 77	249 ± 50	1491 ± 276
25.03	35 ± 20	27 ± 3	66 ± 11	34 ± 14	27 ± 4	106 ± 16
25.03*	56 ± 9	43 ± 5	136 ± 3	115 ± 23	79 ± 13	79 ± 12
33.2	116 ± 12	54 ± 4	81 ± 17	42 ± 32	1 ± 0.5	48 ± 10
50.15	136 ± 38	75 ± 21	102 ± 19	142 ± 58	0.9 ± 0.3	62 ± 3
66.93	850 ± 247	250 ± 96	712 ± 312	252 ± 34	183 ± 43	80 ± 20

* Через 3 дня.

шихся в ней агломератов необходимо указывать временной интервал. Поэтому, обсуждая данные табл. 3, будем иметь в виду усреднение 10 секундных показателей за 2 мин.

В системе H_2O –ЭД при концентрации 10.34 мол. % ЭД через 3 дня средний диаметр частиц (Z_{aver}) и средний диаметр частиц дисперсной фазы (d_{cp}) увеличился. При увеличении концентрации ЭД в водном растворе от 32.35 ЭД до 67.28 мол. % ЭД происходит увеличение среднего диаметра частиц дисперсной фазы при 15 и 25°C. Высокое значение (558 ± 137 нм) среднего гидродинамического диаметра частиц при 32.35 мол. % ЭД и температуре 25°C указывает на существование крупных частиц, размеры которых существенно превышают средний диаметр частиц дисперсной фазы.

В системе H_2O –ЗДП при концентрации 9.93 и 25.03 мол. % ЗДП через 3 дня средний диаметр частиц и средний диаметр частиц дисперсной фазы увеличились значительно при 9.93 мол. % ЗДП и незначительно при 25 мол. % ЗДП при 15 и 25°C. При увеличении концентрации от 33.2 до 66.93 мол. % ЗДП средний диаметр частиц и средний диаметр частиц дисперсной фазы увеличились с ростом концентрации ЗДП в водном растворе при 15 и 25°C.

В системе H_2O –ЭД при концентрациях 32.35 и 50.43 мол. % ЭД наблюдаются наименьшие значения среднего диаметра частиц дисперсной фазы при 15°C и 25°C. В системе H_2O –ЗДП наименьшие значения среднего диаметра частиц

дисперсной фазы при 15 и 25°C зарегистрированы при 25.03; 33.2 и 50.15 мол. % ЗДП. Возможно, это обусловлено образованием ассоциатов в растворе в системе H_2O –ЭД: ЭД· $2\text{H}_2\text{O}$ и ЭД· H_2O ; в системе H_2O –ЗДП: ЗДП· $3\text{H}_2\text{O}$ и ЗДП· H_2O [4].

Изменение значения скорости счета фотонов в системах H_2O –ЭД и H_2O –ЗДП обусловлено как изменением среднего числового диаметра и среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсной фазы, так и изменением концентрации этих частиц (см. табл. 3).

В системе H_2O –ЭД при 15 и 25°C увеличение скорости счета фотонов при концентрации 10.34 мол. % ЭД через 3 дня произошло за счет увеличения среднего числового диаметра и среднего гидродинамического диаметра частиц. Аналогичная зависимость была выявлена через 3 дня и в системе H_2O –ЗДП при концентрации 9.93 мол. % ЗДП при 25°C и 25.03 мол. % ЗДП при 15 и 25°C. При концентрации 9.93 мол. % ЗДП и температуре 15°C через 3 дня отмечаются увеличение среднего числового гидродинамического диаметров частиц и уменьшение скорости счета фотонов за счет уменьшения концентрации частиц.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что в системах H_2O –ЭД и H_2O –ЗДП существует дисперсная фаза, характеристики которой изменяются в зависимости от времени, концентрации и температуры. Сильное взаимодействие ЭД и ЗДП с водой подтверждается большой отрицательной энтальпией смешения [2]. В свою очередь, сильное возрастание вязко-

сти водных растворов в области концентраций от 20 до 60 мол. % ЭД и ЗДП [2, 5] может быть обусловлено именно существованием дисперсных фаз и образованием ассоциатов ЭД· n H₂O и ЗДП· n H₂O [4].

Таким образом, в исследованных системах существует дисперсная фаза, характеристики которой меняются в зависимости от времени, концентрации и температуры. Закономерности этих изменений, к сожалению, прибор не дает. В наших системах образование частиц дисперсной фазы связано в большей или меньшей степени с перестройкой водородных связей и изменением свойств растворителя, так как он участвует в непрерывном образовании ассоциатов и протонированных форм в растворе. При этом указанные процессы происходят на временных масштабах значительно меньших, чем флуктуации, вызванные броуновской диффузией. Именно наличие кратковременных процессов, на наш взгляд, может быть причиной больших различий между $d_{\text{ср}}$ и Z_{aver} и большим разбросом этих параметров (см. табл. 3).

Метод ДРС не может в полной степени получить информацию для интерпретации полученных в данной работе закономерностей изменения характеристик частиц дисперсной фазы в зависимости от концентрации компонентов растворов и температуры в исследуемых системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. М.: Наука, 1966
2. *Вальковская Т.М.* Особенности физико-химических свойств жидких диаминов и их водных растворов: дис.... канд. хим. наук. М.: ИОНХ, 2000.
3. *Родникова М.Н., Исаев А.Н., Засыпкин С.А.* // Коорд. химия 1991. Т. 17. № 11. С. 1467.
4. *Guien R., Rosso J., Carbonnel L.* // *Compt. Rend.* С. 1978. V. 287. № 13. P. 497.
5. *Эльгорт М.С.* // *Журн. русск. физ.-хим. общества.* 1929. Т. 61. № 6. С. 947.
6. *Bertsch C.R., Fernelius W.C., Block B.P.* // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. № 4. P. 444.
7. *Pioletti P., Burbucci R., Vacca A., Dei A.* // *J. Chem. Soc.(A)* 1971. № 2. С. 310.
8. *Ланишина Л.В., Родникова М.Н., Дудникова К.Т.* // *Журн. структур. химии.* 1990. Т. 31. № 4. С. 65.
9. *Кашаева Л.М., Сабирова Л.М., Угарова Т.М., Чабан И.А.* // *ЖЭТФ.* 1980. Т. 79. № 4. С. 1257.
10. *Родникова М.Н., Ястремский П.С., Харькин В.С., Дудникова К.Т.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. № 5. С. 1157.
11. *Родникова М.Н., Ланишина Л.В., Цветков В.Г. и др.* // Тез. докл. 1 Всесоюз. симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Пушкино: ИБФ АН СССР, 1986. С. 33.