

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 54-145.2:543.422.3-74:544.016.5:544.353.21:544.18:547.327

СОСТАВ И СТРУКТУРА ГИДРАТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА

© 2020 г. В. Д. Майоров^{1*}, Г. И. Волошенко¹, И. С. Кислина¹, Е. Г. Тараканова^{2**}

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: proton@chph.ras.ru

**E-mail: egtar@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.02.2019;

после доработки 04.02.2019;

принята в печать 20.06.2019

Методами ИК-спектроскопии и квантовой химии исследованы особенности гидратации и определены концентрационно-структурные зоны в водных растворах диметилацетамида. Путем анализа концентрационных зависимостей ИК-поглощения этих растворов на разных частотах показано, что в них последовательно образуются гетероассоциаты со стехиометрическими соотношениями компонентов, равными 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4. На основании результатов расчета методом теории функционала плотности девятнадцати гидратов установлены состав, строение, энергии образования и относительные прочности гетероассоциатов, реализующихся в растворах. Показано, что стабильность гидратов диметилацетамида тем больше, чем выше в них относительное содержание молекул воды.

Ключевые слова: водные растворы, диметилацетамид, водородная связь, гидратация, строение гидратов, ИК-спектроскопия, квантовохимический расчет.

DOI: 10.31857/S0207401X20010082

ВВЕДЕНИЕ

Исследование структуры водных растворов диметилацетамида (ДМАА), состава, строения и условий образования в них гидратных комплексов имеет фундаментальное и практическое значение для многих областей химии, химической технологии, биологии и медицины [1–8]. Для этой цели были использованы различные экспериментальные методы, в том числе: калориметрия [9], диэлектрическая релаксация [10], определение избыточного объема [11–14], ЯМР- и колебательная спектроскопия [15–18], ультразвуковые исследования [12, 14, 19], а также методы квантовой химии [16, 20, 21].

Согласно имеющимся данным в водных растворах ДМАА в зависимости от соотношения компонентов могут образовываться гидраты различного состава, наиболее стабильными из которых принято считать гетероассоциаты (ГА) ДМАА · 2Н₂О [9, 15, 20]. Однако основное внимание в большинстве работ уделялось изучению зависимости макроструктуры растворов от концентрации компонентов. Так, например, в работе [22] предполагается существование в системе ДМАА–Н₂О трех концентрационных зон: с преимущественным сохранением структурной сетки чистой воды (0–

40 мольн.% ДМАА), структурной сетки чистого ДМАА (60–100 мольн.% ДМАА) и промежуточной зоны, в которой сосуществуют структурные сетки чистой воды и чистого ДМАА.

Большинство использованных методов регистрируют макроскопические параметры системы ДМАА–Н₂О, что не позволяет судить о микроструктуре растворов – составе и строении образующихся в них гидратных комплексов. Детальная информация о межкомпонентном взаимодействии в растворах может быть получена при совместном использовании метода колебательной спектроскопии в широком диапазоне частот и составов растворов и квантово-химических расчетов (см., например, [23–29]). Такой подход реализован и в настоящей работе. Имеющиеся в литературе данные по ИК-спектрам водных растворов ДМАА относятся к ограниченной области частот и концентраций компонентов.

Строение обнаруженных нами в системе ДМАА–Н₂О гетероассоциатов определяли из данных о закономерностях комплексообразования, общих для изученных ранее водных [23–25] и неводных [26–29] растворов. Эти закономерности сводятся к следующему: все, обнаруженные методом колебательной спектроскопии, устойчи-

вые (время жизни $\geq 10^{-12}$ с) молекулярные ГА в растворе имеют циклическое или полициклическое (в том числе объемное) строение; каждый из них является наиболее стабильным в ряду изомеров, содержит ненапряженные водородные связи и имеет наибольшую плотность “упаковки” молекул среди ГА с близким числом молекул в сольватной оболочке; при изменении концентрации растворителя структура следующего, образующегося в растворе комплекса, вытекает из структуры предыдущего; в некоторых интервалах концентраций в растворе одновременно присутствуют два-три ГА.

Цель настоящей работы – установление зависимости молекулярного строения и относительной стабильности гидратных комплексов, образующихся в водных растворах диметилацетамида, от их состава и выделение отдельных концентрационно-структурных зон в системе ДМАА– H_2O . В основу исследования положены: а) измерение ИК-спектров растворов ДМАА– H_2O ; б) определение из концентрационных зависимостей ИК-поглощения на разных частотах стехиометрического состава и областей существования различных ГА; в) расчет методом теории функционала плотности структуры энергетических параметров и ИК-спектров стабильных гидратов молекул ДМАА; г) сопоставление и анализ результатов расчета и эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы ДМАА марки “ХЧ” (“Экос”, Россия) с последующей перегонкой под вакуумом (содержание воды в очищенном ДМАА составляло 0.02%). Рабочие растворы с различным содержанием ДМАА и H_2O готовили весовым разбавлением. Для вычисления мольных концентраций компонентов использовали плотности растворов. ИК-спектры получали при температуре 30°C методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [30] на приставке с призмой из Ge, которая обеспечивала угол падения излучения 30° и число отражений, равное 4 или 8, при заполнении раствором одной или двух полостей, примыкающих к кристаллу Ge. Эффективная толщина поглощающего слоя на частоте 2000 cm^{-1} составляла 1.66 и 3.33 мкм соответственно. Спектры регистрировали в диапазоне частот от 900 до 4000 cm^{-1} . Оптические плотности полос (D) измеряли с использованием базовых линий. Точность определения D составляла 5–7%.

В ИК-спектре исходного ДМАА в изученном диапазоне частот присутствует ряд полос различной интенсивности, отнесение которых было дано по результатам выполненных в настоящей работе квантовохимических расчетов: 1013($\alpha(NCH)^s$ - $\alpha(CCH)$),

1038($\alpha(HCH)$)(C), 1062 ($\alpha(NCH)^{as}$), 1172 ($\alpha(HCH)^s$)(N), 1187 ($\alpha(NCH)^s + \alpha(CCH)$), 1265 ($\nu(NC)^{as}$), 1356 ($\alpha(HCH)^s$)(C), 1392 ($\alpha(HCH)^s$)(N), 1409($\alpha(HCH)^s$ *aph*)(N), 1443 ($\alpha(HCH)^s$ *sph*)(N) + $\alpha(HCH)$ (C)), 1493 ($\alpha(HCH)$ (C)), 1500 ($\nu(NC(O))$), 1515 ($\alpha(HCH)^s$)(N), 1640 ($\nu(CO)$), 2860 ($\nu(CH)^s$ *aph*)(N), 2928 ($\nu(CH)^s$ *sph*)(N) и 3020 ($\nu(CH)^{as}$ *sph*)(N). По мере разбавления ДМАА водой происходит смещение большинства полос поглощения молекул ДМАА в сторону высоких частот на 8–12 cm^{-1} , полоса при 1409 cm^{-1} расщепляется на две полосы: при 1397 и 1414 cm^{-1} . Полоса $\nu(CO)$ при 1640 cm^{-1} смещается в сторону низких частот на 33 cm^{-1} (до 1607 cm^{-1}). В спектрах появляются широкие полосы валентных колебаний молекул воды в диапазоне 3000–3600 cm^{-1} (рис. 1).

Для получения зависимостей оптических плотностей полос ДМАА и H_2O от состава растворов были измерены величины D всех интенсивных полос ДМАА, а также поглощение воды на частотах 3350 и 3540 cm^{-1} . Наиболее показательные из рассмотренных концентрационных зависимостей представлены на рис. 2–4.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Оптимальные структуры, полные энергии, и ИК-спектры всех изученных молекулярных комплексов рассчитывали по программе GAUSSIAN-09 [31] методом теории функционала плотности с трехпараметрическим функционалом B3LYP в базисе 6-31++G(*d,p*). Из анализа стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) всех комплексов (за исключением двух) следует, что они являются минимумами. В случае самых крупных ГА – 4ДМАА · 4 H_2O и 4ДМАА · 8 H_2O – не удалось рассчитать частоты нормальных колебаний, однако можно предположить, что полученные в результате оптимизации структурно-энергетические параметры этих комплексов также соответствуют минимумам на ППЭ.

При определении строения присутствующих в системе ДМАА– H_2O ГА в соответствии с результатами работ [23–29] рассчитывали преимущественно циклические и полициклические изомеры m ДМАА · nH_2O . Их составы – 2 : 1, 1 : 1, 2 : 2, 4 : 4, 1 : 2, 2 : 4, 4 : 8, 1 : 4 и 2 : 8 – отвечали стехиометрическим соотношениям молекул в ГА, обнаруженных путем анализа концентрационных изменений ИК спектров исследованных растворов (рис. 2–4). В итоге были рассчитаны девятнадцать молекулярных комплексов, энергии образования, параметры водородных связей и краткое описание строения которых приведены в табл. 1. Значения энергии E_H , позволяющие оценить относительную устойчивость ГА разных составов, получали путем деления энергии образования

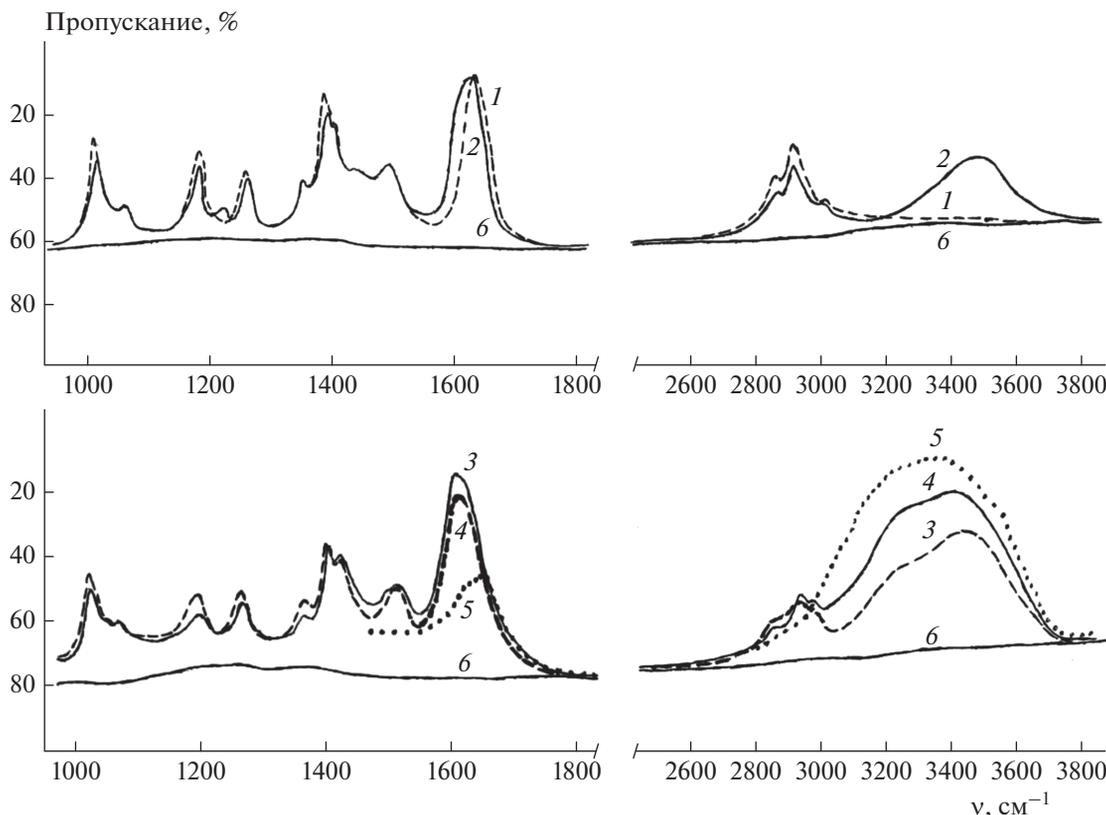


Рис. 1. ИК-спектры водных растворов диметилацетамида: 1 – ДМАА, 2 – ДМАА : H_2O = 2 : 1, 3 – ДМАА : H_2O = 1 : 2, 4 – ДМАА : H_2O = 1 : 4, 5 – H_2O , 6 – пустая кювета.

гидратного комплекса на число содержащихся в нем Н-связей. На рис. 5 приведены структуры гидратов ДМАА, представляющих наибольший интерес для настоящего исследования.

Для того чтобы охарактеризовать точность воспроизведения в расчете экспериментальных ИК-спектров (в области $1013\text{--}3020\text{ см}^{-1}$), вычисленные частоты колебаний молекулы ДМАА сравнили с частотами максимумов его полос поглощения в экспериментальном спектре (табл. 2). При этом использовали два независимых параметра – среднее относительное отклонение рассчитанных частот от измеренных (α , %) и взаимное расположение полос в спектре (σ , %). Значения σ находили, приняв величину частотного интервала Δ , содержащего анализируемые полосы колебаний, за 100%, выразив в процентах расстояния $(\nu_j - \nu_i)$ между всеми соседними парами полос и вычислив среднее отклонение полученных в расчете значений $(\nu_j - \nu_i)/\Delta$ от экспериментальных. В итоге было получено хорошее согласие расчета с экспериментом: $\alpha = 1.88\%$, $\sigma = 1.19\%$, что позволяет считать надежным отнесение полос поглощения молекул ДМАА, приведенное в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ ИК-спектров водных растворов диметилацетамида

Определение стехиометрического состава, строения и областей существования исследуемых гидратных комплексов проводили путем детального анализа концентрационных зависимостей оптических плотностей полос в ИК-спектрах водных растворов ДМАА (рис. 2–4). Из полученных данных следует, что в разных диапазонах концентраций компонентов образуются гидраты молекул ДМАА различного состава. Так, графики зависимостей оптических плотностей полос для частот 1013 и 1187 см^{-1} от концентрации ДМАА имеют два явных излома вблизи значений $[\text{ДМАА}]_0 = 10$ моль/л и $[\text{ДМАА}]_0 = 6.3$ моль/л. Этим концентрациям соответствуют молярные соотношения компонентов ДМАА : H_2O , равные 2 : 1 и 1 : 4. На других зависимостях (рис. 2) наблюдается только один явный излом: при соотношении компонентов 2 : 1 для значения D_{1392} и соотношении 1 : 4 для значения D_{2928} . Столь хорошее соответствие результатов, полученных для четырех различных колебаний, позволяет заключить, что

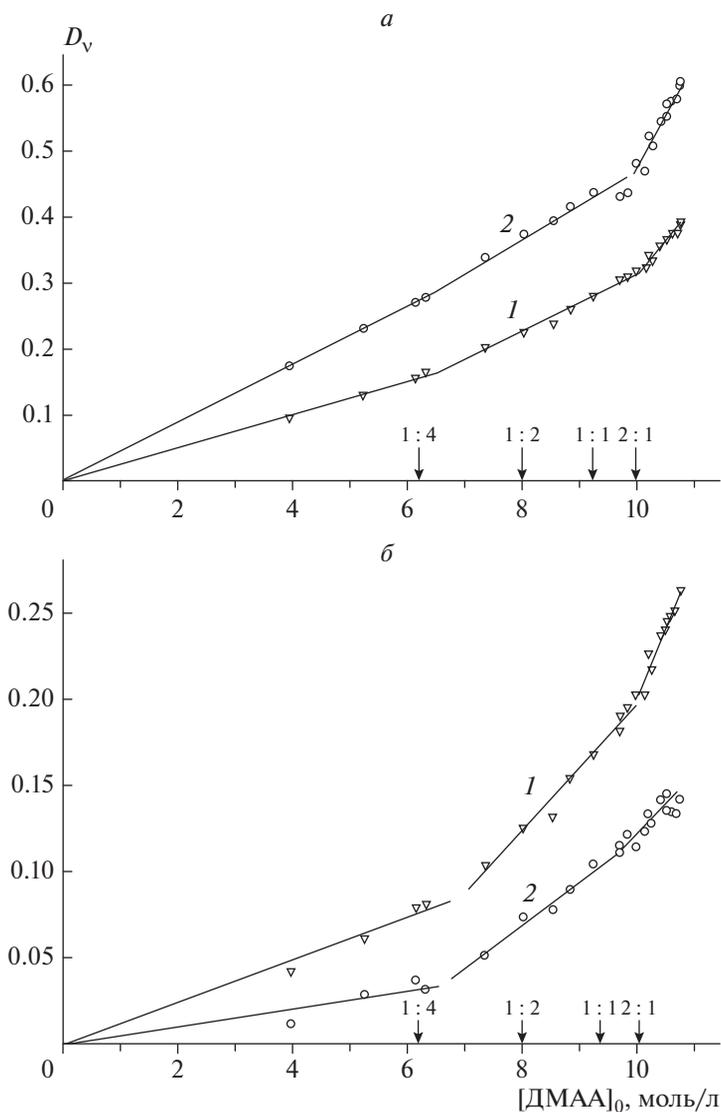


Рис. 2. Зависимости оптических плотностей D_v от концентрации ДМАА для следующих частот, cm^{-1} : а – 1013 (1) и 1392 (2); б – 1187 (1) и 2928 (2).

в водных растворах ДМАА образуются гидраты указанных стехиометрических составов.

Отметим, что в спектрах исследованных растворов в диапазоне концентраций от 100%-ного содержания ДМАА до соотношения ДМАА : H_2O , равного 2 : 1, в области валентных колебаний $\nu(OH)$ молекул H_2O наблюдается одна широкая полоса с максимумом вблизи частоты 3500 cm^{-1} . Оптические плотности этой полосы, измеренные вблизи ее максимума (3540 cm^{-1}) и на низкочастотном крыле (3350 cm^{-1})¹⁾, изменяются пропор-

ционально концентрациям добавленной воды до значения $[H_2O]_0 = 4$ моль/л. При дальнейшем разбавлении водой рост величины оптической плотности D_{3540} замедляется, а D_{3350} – ускоряется (рис. 3). Эти данные свидетельствуют о том, что при разбавлении ДМАА вплоть до значения $[H_2O]_0 = 4$ моль/л вся вода входит в ГА состава 2 : 1. В таких гидратах оба атома водорода молекулы H_2O участвуют в образовании Н-связей с атомами кислорода карбонильных групп двух молекул ДМАА, поэтому максимум полосы $\nu(OH)$ таких молекул воды заметно смещен в область высоких частот. Нарушение линейности и дальнейший ход зависимостей на рис. 3 говорят о том, что при концентрациях $[H_2O]_0 > 4$ моль/л в растворах кроме ГА состава 2 : 1 присутствуют также гидра-

¹⁾ Частоты для измерения оптических плотностей колебаний $\nu(OH)$ выбирали таким образом, чтобы избежать взаимного наложения поглощения полос молекул воды, входящих в ГА различного состава.

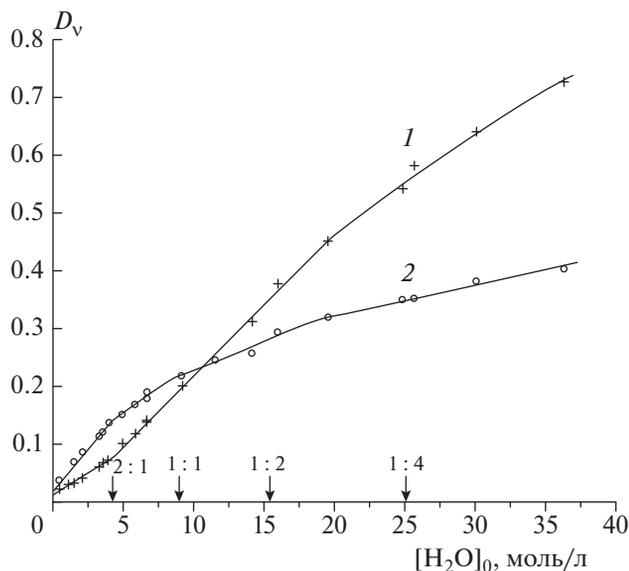


Рис. 3. Зависимости оптических плотностей D_v от концентрации воды для следующих частот, см^{-1} : 1 – 3350 и 2 – 3540.

ты других стехиометрических составов (1 : 1, 1 : 2 либо 1 : 4). В таких гидратах только один атом водорода молекулы воды участвует в образовании сильной Н-связи с группой С=О молекулы ДМАА.

При образовании комплекса 2 : 1 оптические плотности большинства полос ДМАА существенно уменьшаются. Самые сильные изменения наблюдаются для полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$, а уменьшение величины D_{1500} ($\nu(\text{NC}(\text{O}))$), напротив, совсем незначительно (рис. 4). Эти факты свидетельствуют о координации группы ОН молекулы воды по атому кислорода карбонильной группы ДМАА.

В разбавленных растворах при более чем четырехкратном избытке воды значения оптической плотности D_v всех полос ДМАА возрастают пропорционально увеличению концентрации ДМАА. В более концентрированных растворах такая зависимость для большинства полос ДМАА нарушается (см. рис. 2 и 4). Из этого следует, что в разбавленных растворах ДМАА образуются ГА одного состава – со стехиометрическим соотношением компонентов 1 : 4.

Анализ данных, приведенных на рис. 2–4, показал, что наиболее чувствительными к изменению состояния молекул воды, входящих в состав гидратов, являются колебания $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$. Вблизи соотношения компонентов ДМАА : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ наблюдается излом на зависимости 2, изображенной на рис. 3, и практически достигает максимума оптическая плотность D_{1607} (см. рис. 4). Оба эти факта говорят о присутствии в системе ДМАА– H_2O гидратных комплексов стехиомет-

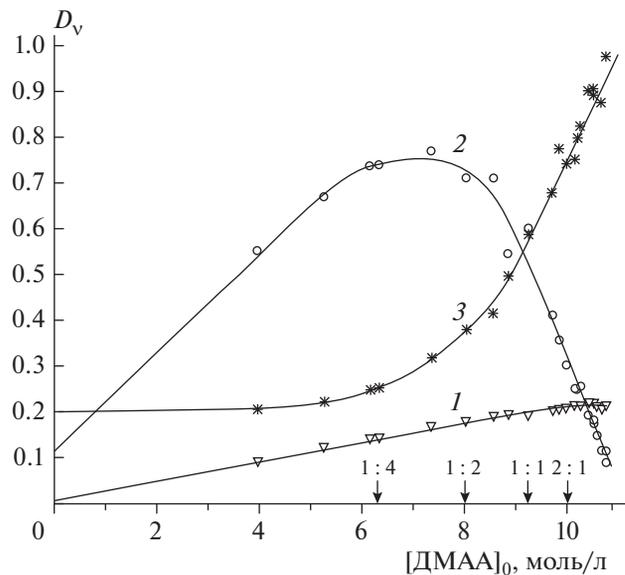


Рис. 4. Зависимости оптических плотностей D_v от концентрации ДМАА для следующих частот, см^{-1} : 1 – 1500, 2 – 1607 и 3 – 1640.

рического состава 1 : 2. Отметим, что на основании исследования водных растворов ДМАА различными методами в ряде работ ранее был сделан вывод об образовании дигидратов ДМАА · 2 H_2O [9, 13, 15, 20].

В системе ДМАА– H_2O присутствуют также гидраты со стехиометрическим соотношением компонентов, равным 1 : 1. На это указывает наличие излома на зависимости 2 (см. рис. 3) вблизи соотношения концентраций $[\text{DMAA}] : [\text{H}_2\text{O}]$, равного 1 : 1, а также тот факт, что для большинства частот коэффициенты поглощения ГА 2ДМАА · H_2O , ДМАА · H_2O , ДМАА · 2 H_2O и ДМАА · 4 H_2O заметно различаются между собой (табл. 3). При расчете этих коэффициентов использовали значения оптической плотности D_v в спектрах растворов с фиксированным соотношением компонентов: 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4. Для полос ДМАА вычисление проводили в расчете на одну молекулу ДМАА, входящую в состав гидрата, а для полос воды – на одну молекулу воды, входящую в состав ГА.

Отметим, что для всех приведенных в табл. 3 частот ДМАА наблюдается изменение коэффициентов поглощения ГА состава 2 : 1 по сравнению с чистым ДМАА. Меньше всего изменяются коэффициенты поглощения для частот валентных колебаний связей CN (1265, 1500 см^{-1}) и метильных групп, связанных с атомом азота (2928 см^{-1}), а наиболее сильно – коэффициенты для $\nu(\text{C}=\text{O})$ и частот, включающих колебания ацетатных групп CH_3 (см. отнесение частот ДМАА в табл. 2). Изменения коэффициентов поглощения при переходе

Таблица 1. Структура и энергии образования (ΔE) гидратов ДМАА, средние прочности их водородных связей (E_H) и расстояния между молекулами ДМАА и воды в комплексе ($r(O \cdots H(OH))$, $r(N \cdots H(OH))$)

Гидрат ДМАА	Строение	ΔE , ккал/моль	E_H , ккал/моль	$r(O \cdots H(OH))$, Å [$r(N \cdots H(OH))$], Å
2ДМАА · H ₂ O*	бициклический, молекула H ₂ O наряду с двумя связями H··O(=C) образует связи (H ₂)O··H(CH ₂) с двумя ацетатными группами CH ₃ (рис. 5а)	13.00	3.25	1.930 1.931
2ДМАА · H ₂ O*	бициклический, молекула H ₂ O наряду с двумя связями H··O(=C) образует связи (H ₂)O··H(CH ₂) с ацетатной и амидной группами CH ₃	12.31	3.08	1.925 1.950
2ДМАА · H ₂ O	бициклический, молекула H ₂ O наряду с двумя связями H··O(=C) образует связи (H ₂)O··H(CH ₂) с двумя амидными группами CH ₃	11.61	2.90	1.944 1.944
4ДМАА · 4H ₂ O*	четыре ГА ДМАА · H ₂ O*, молекулы воды которых объединены в оптимальный (с учетом кооперативных эффектов) цикл (рис. 5з)	58.22	4.85	1.890, 1.890 1.891, 1.893
ДМАА · H ₂ O*	циклический, со связями (C=)O··H(OH) и (H ₂)O··H(CH ₂) (рис. 5б)	7.90	3.95	1.837
2ДМАА · 2H ₂ O*	трициклический, два ГА ДМАА · H ₂ O* образуют цикл с чередующимися молекулами ДМАА и H ₂ O (рис. 5в)	22.38	3.73	1.943, 1.947 1.972, 1.996
2ДМАА · 2H ₂ O*	трициклический, два ГА ДМАА · H ₂ O* образуют цикл с расположенными попарно молекулами ДМАА и H ₂ O	21.60	3.60	1.775 2.049
ДМАА · H ₂ O	циклический, со связями (C=)O··H(OH) и (H ₂)O··H(CH ₂)	7.16	3.58	1.859
ДМАА · H ₂ O**	линейный, со связью N··H(OH)	3.41	3.41	[2.115]
2ДМАА · 4H ₂ O*	трициклический, молекулы воды двух ГА ДМАА · 2H ₂ O* объединены в оптимальный (с учетом кооперативных эффектов) цикл (рис. 5ж)	46.51	5.81	1.841 1.902
ДМАА · 2H ₂ O*	циклический, димер воды образует связи (HO)H··O(=C) и (H ₂)O··H(CH ₂) (рис. 5е)	17.19	5.73	1.758
4ДМАА · 8H ₂ O*	к четырем вертикальным ребрам “кубика” из молекул воды присоединены четыре молекулы ДМАА	112.19	5.61	1.848, 1.849, 1.848, 1.849
2ДМАА · 4H ₂ O*	трициклический, молекулы воды двух ГА ДМАА · 2H ₂ O* объединены в неоптимальный цикл	41.62	5.20	1.678 1.965
ДМАА · 2H ₂ O*	бициклический, молекула ДМАА образует связи (C=)O··H(OH) с двумя молекулами воды (рис. 5д)	14.04	3.51	1.859 1.882

Таблица 1. Окончание

Гидрат ДМАА	Строение	ΔE , ккал/моль	E_H , ккал/моль	$r(O\cdots H(OH))$, Å $[r(N\cdots H(OH))]$, Å
ДМАА · 2H ₂ O**	циклический, димер воды образует Н-связи с атомами О и N молекулы ДМАА	9.68	3.23	2.217 [2.220]
2ДМАА · 8H ₂ O*	к двум соседним ребрам “кубика” из молекул воды присоединены две молекулы ДМАА (рис. 5и)	97.75	6.11	1.813 1.813
ДМАА · 4H ₂ O	бициклический, цикл ДМАА · 2H ₂ O* образует связи (НО)Н···О(Н ₂) и (Н ₂)О···Н(ОН) с димером воды (рис. 5з)	36.33	6.06	1.687
ДМАА · 4H ₂ O***	бициклический, молекула ДМАА образует две связи (С=)О···Н с цепочкой из четырех молекул воды	34.85	5.81	1.765 2.008
ДМАА · 4H ₂ O**	бициклический, молекула ДМАА образует связи (С=)О···Н(ОН) и N···Н(ОН) со связанными между собой четырьмя молекулами воды	29.52	4.75	2.040 [2.167]

* Во взаимодействии с молекулой воды участвует ацетатная группа CH₃.

** Гетероассоциат содержит водородную связь N···H.

*** Атом кислорода молекулы ДМАА дважды выступает в роли акцептора протона.

Примечание: в квадратных скобках приведены расстояния $r(N\cdots H(OH))$ между молекулами ДМАА и молекулами воды.

от ДМАА к смеси состава 2 : 1 обусловлены существенным изменением структуры раствора. В жидком ДМАА самоассоциация отсутствует из-за особенностей строения молекул дизамещенных амидов, между которыми не могут образовываться прочные Н-связи [9, 10].

В растворе с соотношением компонентов 2 : 1 молекулы ДМАА входят, в основном, в состав гетеротримеров 2ДМАА · Н₂O (см. рис. 3), содержащих водородные связи средней прочности (см. табл. 1). При этом координация молекулы воды по карбонильному атому кислорода приводит к заметному изменению коэффициентов поглощения для большинства частот молекул ДМАА.

Сравним коэффициенты поглощения гидратов различных стехиометрических составов, которые могут образовываться в водных растворах ДМАА. В ряду ГА с соотношением компонентов от 2 : 1 до 1 : 4 коэффициенты поглощения большинства колебаний, связанных с атомом азота, в том числе $\nu(CN)$, изменяются слабо. При этом наблюдается резкое изменение коэффициентов в области колебаний $\nu(C=O)$ и менее значительное — коэффициентов колебаний, связанных с ацетатной группой CH₃. Колебания $\nu(C=O)$ в молекулах ДМАА и его гидратах проявляются в виде отдельных полос при 1640 и 1607 см⁻¹ (см. рис. 1 и 4, а также работы [18, 20]), что однозначно свидетельствует об участии групп С=О в образовании гидратных комплексов. Изменение коэффициентов

колебаний, связанных с ацетатной группой CH₃, говорит о формировании циклических структур, в которых реализуются слабые водородные связи между атомами кислорода молекул Н₂O и атомами водорода ацетатных групп CH₃ (аналогичный вывод был сделан в работе [16]). Таким образом, изучение ИК-спектров водных растворов ДМАА показало, что в зависимости от доли компонентов, в них присутствуют гидратные комплексы со стехиометрическими соотношениями ДМАА : Н₂O, равными 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4.

Определение состава, строения и относительной стабильности различных гидратов диметилацетамида

Для определения строения комплексов, обнаруженных методом ИК-спектроскопии, проанализируем результаты квантовохимических расчетов, представленные в табл. 1. Отметим, что молекула ДМАА содержит два основных центра — атомы О и N. Согласно расчету сродство к протону карбонильного атома кислорода (221.71 ккал/моль) на 10.5 ккал/моль больше чем у атома азота. Все наиболее устойчивые в рядах изомеров гидраты не содержат связей N···H. Например, ГА составов 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4, в которых акцептором протона является атом азота, обладают значительно меньшей устойчивостью (на 57, 44 и 19% соответственно), чем самые прочные изомеры тех же составов.

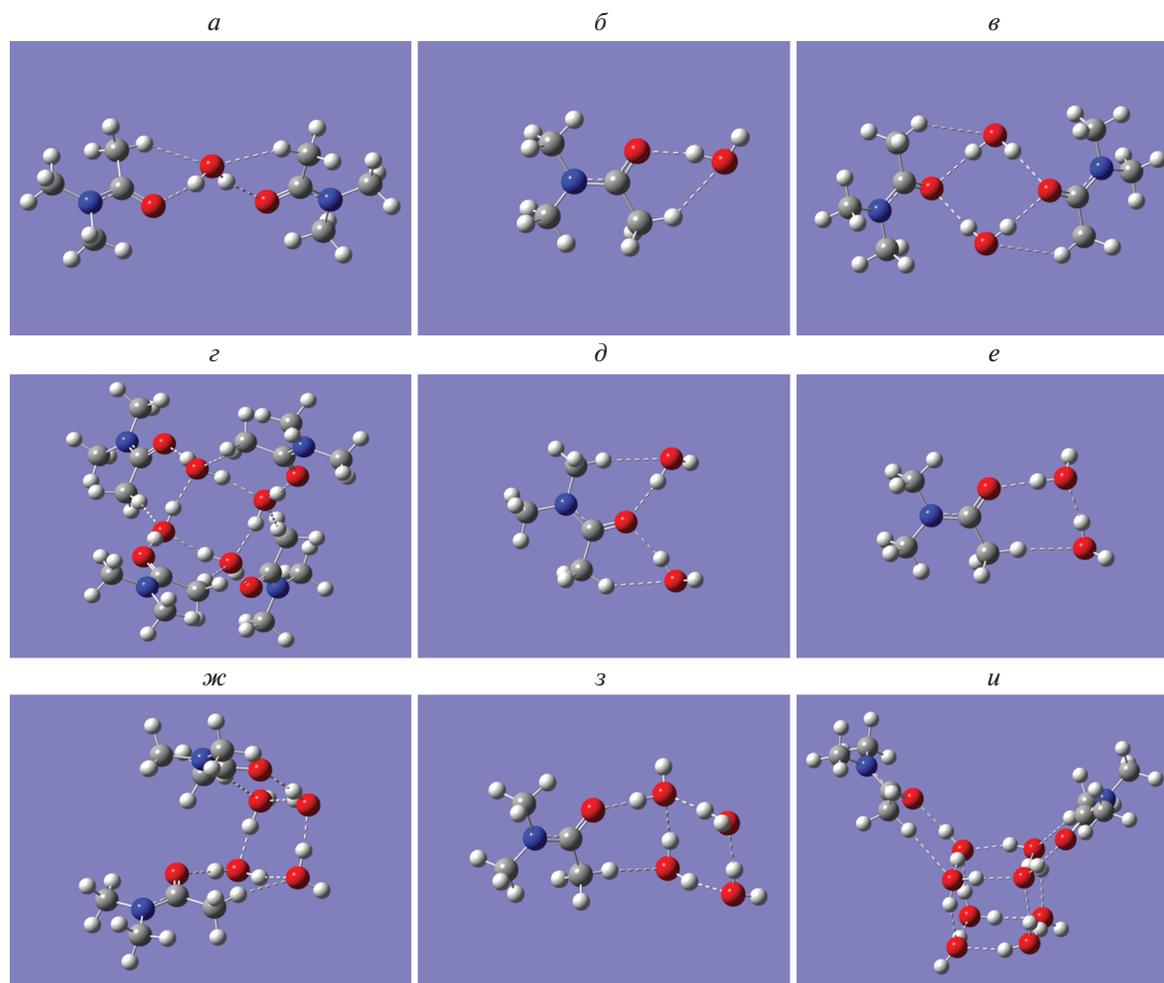


Рис. 5. Строение гидратов $2\text{DMAA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{DMAA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б), $2\text{DMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в), $4\text{DMAA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (г), $\text{DMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бициклический (д), $\text{DMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ циклический (е), $2\text{DMAA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ж), $\text{DMAA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (з), $2\text{DMAA} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (и).

Еще одна особенность взаимодействия молекул DMAA и H_2O состоит в том, что в нем принимают участие атомы Н метильных групп. Этот вывод следует из проявлений такого взаимодействия в ИК-спектрах растворов DMAA– H_2O (см. выше) и из анализа оптимальных структур всех изученных ГА. Межмолекулярные связи $\text{O} \cdots \text{H}(\text{CH}_2)$ являются слабыми водородными, а содержащие их фрагменты комплексов – циклическими.

Расчет показал (табл. 1), что среди гидратов DMAA одинаковых составов более устойчивы те, в которых молекулы воды образуют связи $(\text{H}_2)\text{O} \cdots \text{H}(\text{CH}_2)$ с ацетатными, а не с амидными группами CH_3 , что согласуется с экспериментом. Из трех ГА состава 2 : 1 наименее прочный содержит две “амидные” Н-связи, а самый стабильный – две “ацетатные” (рис. 5а). Циклический изомер DMAA · H_2O , сформированный с участием ацетатной метильной группы (рис. 5б), прочнее изомера, в котором задействована амидная группа

CH_3 . Наиболее устойчивый из ГА DMAA · $2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5е) имеет “ацетатную” связь $(\text{H}_2)\text{O} \cdots \text{H}(\text{CH}_2)$.

Охарактеризуем строение долгоживущих гидратов, присутствующих в системе DMAA– H_2O . Для этого найдем среди ГА со стехиометрическим составом, характерным для каждой из концентрационно-структурных зон, комплекс, обладающий наибольшей относительной стабильностью. В растворах с избытком DMAA этому условию отвечает гетеротример $2\text{DMAA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, изображенный на рис. 5а.

В большинстве двойных жидких систем с известными структурами ГА в эквимольном растворе образуются не комплексы состава 1 : 1, а циклические гетеротетрамеры с чередующимися или расположенными попарно молекулами компонентов [23–28]. В системе DMAA– H_2O (табл. 1), подобные тетрамеры менее устойчивы, чем гетеродимер DMAA · H_2O (рис. 5б). По-видимому, в более прочном из ГА $2\text{DMAA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (с чередую-

Таблица 2. Частоты полос поглощения ДМАА и его гидратов различного состава

Форма колебания	$\nu, \text{см}^{-1}$					
	молекула ДМАА	ДМАА	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 4
$\alpha_{\text{NCH}}^s - \alpha_{\text{CCH}}$	1023	1013 с.	1016	1018	1020	1022
$\alpha_{\text{HCH}}(\text{C})$	1048	1038 сл.	1038	1038	1040 оч. сл.	1042 оч. сл.
α_{NCH}^{as}	1079	1062 сл.	1062 сл.	1062 сл.	1062 сл.	1062 сл.
$\alpha_{\text{NCH}}^s + \alpha_{\text{CCH}}$	1198	1187	1188	1189	1192	1192
$\alpha_{\text{HCH}}^s(\text{N})$	1173	1172	1174	1177 оч. сл.		
ν_{NC}^{as}	1281	1265	1264	1264	1263	1262
$\alpha_{\text{HCH}}^s(\text{C})$	1390	1356	1357	1360	1361	1364
$\alpha_{\text{HCH}}^{sph}(\text{N})$	1430	1392	1392	1390	1390 оч. сл.	—
$\alpha_{\text{HCH}}^{sph}(\text{N})$	1439	1409	1397 1414	1398 1415	1400 1420	1401 1420
$\alpha_{\text{HCH}}^{sph}(\text{N}) + \alpha_{\text{HCH}}(\text{C})$	1467	1443 сл.	1443	1443	1443 оч. сл.	—
$\alpha_{\text{HCH}}(\text{C})$	1488	1493	1494	1494	—	—
$\nu_{\text{NC(O)}}$	1545	1500	1502	1503	1500	1500
$\nu_{\text{C=O}}$	1724	1640	1607 1627	1607 1627	1606 1614	1607 1628
$\nu_{\text{CH}}^{sph}(\text{N})$	3012	2860	2860	2855	2856	2856
$\nu_{\text{CH}}^{sph}(\text{N})$	3021	2928	2930	2932	2930	2928
$\nu_{\text{CH}}^s(\text{C})$	3048	2960	2968	2960	2955	2958
$\nu_{\text{CH}}^{as sph}(\text{N})$	3055	3020	3020	3020	3020 оч. сл.	3027 оч. сл.

Примечания: в столбцах 1 и 2 приведены результаты расчета, а в столбцах 3–7 – данные, полученные из ИК-спектров растворов; жирным шрифтом выделены наиболее интенсивные полосы.

Обозначения (C) и (N), принятые при записи форм колебаний, указывают на то, что колебание совершают атомы ацетатной и амидных метильных групп соответственно; ν – валентное колебание, α – деформационное колебание, s и as – симметричное и антисимметричное колебания, sph и aph – синфазное и антифазное колебания одинаковых естественных координат в двух амидных метильных группах; “с.” – сильная, “сл.” – слабая, “оч. сл.” – очень слабая – характеристика интенсивности полос в экспериментальном ИК-спектре.

щимися молекулами компонентов) оба атома $\text{O}(\text{C}=\text{O})$ дважды выступают в качестве акцепторов протона, а обе молекулы H_2O дважды являются донорами протонов (рис. 5а). Такое строение приводит к заметному ($\geq 10\%$ [32, 33]) ослаблению связи $(\text{C}=\text{O})\cdots\text{H}(\text{OH})$ по сравнению с Н-связями в циклических гетеротетрамерах, наблюдаемых в других бинарных системах [23–25], при образовании которых задействованы один протон молекулы воды и одна неподеленная пара электронов атома кислорода. В итоге, связи $(\text{C}=\text{O})\cdots\text{H}(\text{OH})$ в комплексе $2\text{ДМАА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оказываются менее прочными, чем в гетеродимере $\text{ДМАА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 5б), что проявляется в длинах сравниваемых связей (табл. 1).

Самый стабильный среди ГА стехиометрического состава 1 : 1 – комплекс $4\text{ДМАА} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, состоящий из четырех гетеродимеров, молекулы воды которых объединены в оптимальный (с учетом кооперативных эффектов [34]) цикл (см. рис. 5з). Столь нетипичная для эквимолярного раствора структура гидрата обусловлена строением молекул ДМАА. Расчет показал, что после образования гетеродимера возможности межмолекулярных взаимодействий для этих молекул исчерпаны: в энергетически предпочтительных ГА стехиометрических составов 1 : 2 и 1 : 4 появляются только Н-связи между молекулами воды. Структура комплекса $2\text{ДМАА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в процессе дальнейшей гидратации переходит в структуру $4\text{ДМАА} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При взаимо-

Таблица 3. Коэффициенты поглощения ДМАА и его гидратов в ИК-спектрах растворов

ν , см ⁻¹ (в ДМАА)	ϵl , л/моль · 10 ³					
	ДМАА	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 4	H ₂ O*
1013	36.46	31.79	30.55	28.05	23.80	—
1187	24.28	19.62	18.20	15.84	12.31	—
1265	16.74	16.30	15.17	14.84	13.60	—
1392	56.30	45.33	45.33	45.33	45.33	—
1500	20.3	21.4	22.0	22.4	22.4	—
1607	8.84	31.6	61.8	91.0	118	1.8
1640	91.2	75.4	63.9	47.4	40.0	3.65
1660	52.1	30.2	22.8	17.5	10.8	3.34
2928	13.02	12.02	10.94	8.73	4.92	—
3200	—	10.0	10.3	12.2	13.6	13.3
3350	—	18.0	21.3	22.0	22.4	18.0
3500	—	36.0	29.2	23.8	18.6	11.7
3540	—	34.0	23.0	18.0	13.6	9.2

Примечание: коэффициенты поглощения получали в расчете на одну молекулу ДМАА.

* Коэффициенты поглощения получены из спектров чистой воды.

действию ГА 2ДМАА · H₂O ($E_H = 3.25$ ккал/моль) и молекулы воды образуются два более устойчивых ($E_H = 3.95$ ккал/моль) гидрата ДМАА · H₂O. Они объединяются с аналогичными ГА в существенно более прочные (4.85 ккал/моль) гетерооктамеры 4ДМАА · 4H₂O.

При рассмотрении ГА стехиометрического состава 1 : 2 по имеющимся в литературе данным [9, 15, 20] наиболее стабильным считают гетеротример ДМАА · 2H₂O, в котором обе молекулы воды образуют связи (C=)O··H с карбонильным атомом кислорода (рис. 5д). Однако расчет показал, что даже среди изомеров он не является энергетически более выгодным. Вследствие взаимного ослабления соседних Н-связей, образованных атомом кислорода молекулы ДМАА, энергия образования ДМАА · 2H₂O (рис. 5д) на 3.15 ккал/моль меньше ΔE циклического изомера, в котором молекулы воды взаимодействуют друг с другом (рис. 5е, табл. 1). Еще бóльшую относительную прочность (5.81 ккал/моль) имеет комплекс 2ДМАА · 4H₂O с объединенными в цикл молекулами воды (рис. 5ж), оказавшийся самым устойчивым из гидратов данного стехиометрического состава (табл. 1). Отметим, что структуры этого гидрата и ГА 4ДМАА · 4H₂O могут переходить друг в друга при появлении “избыточных” молекул ДМАА или воды соответственно.

Долгоживущие ГА следующего стехиометрического состава представляют собой комплексы 2ДМАА · 8H₂O (рис. 5и). Они являются димерами гидратов ДМАА · 4H₂O (рис. 5з), и образуются

за счет взаимодействия между молекулами воды. ГА 2ДМАА · 8H₂O получаются из комплексов 2ДМАА · 4H₂O (рис. 5ж). При этом сохраняется цикл (H₂O)₄, на основе которого образуется достаточно “замкнутая” кубическая структура из молекул воды (в ней остаются свободными только две группы ОН и четыре неподеленные пары электронов). Гетероассоциат 2ДМАА · 8H₂O имеет самую большую устойчивость из всех гидратов ДМАА (6.11 ккал/моль) и присутствует в этом диапазоне концентраций, что следует из линейных зависимостей на рис. 2 и 4 при [ДМАА] : [H₂O] ≤ 1 : 4. Случаи, когда в растворах с очень высокой концентрацией одного из компонентов образуются комплексы, содержащие две молекулы второго компонента, реализуются и в других бинарных системах, если такие комплексы имеют наибольшую относительную устойчивость [23–28].

В пользу того, что в растворах ДМАА–H₂O с мольными соотношениями компонентов 1 : 2 и 1 : 4 образуются гидраты удвоенных стехиометрических составов (2 : 4 и 2 : 8 соответственно), можно привести еще два аргумента. Во-первых, объединение гетеротримеров ДМАА · 2H₂O (рис. 5е) в комплекс 2ДМАА · 4H₂O приводит к значительному выигрышу в энергии (12.13 ккал/моль) и прочность каждой из возникших связей (6.07 ккал/моль) оказывается выше средней прочности Н-связей в гетеротримере (5.73 ккал/моль). Аналогичная ситуация имеет место при димеризации ГА ДМАА · 4H₂O (рис. 5з) со средней энергией

Н-связей 6.06 ккал/моль путем образования четырех Н-связей по 6.27 ккал/моль. Во-вторых, так как молекула ДМАА содержит три метильные группы, практически изолирующие ее от окружения, и всего один атом О (в ГА он координирован молекулами H_2O), ориентация гидратированных молекул ДМАА в растворе не может быть стохастической. Высокая способность молекул воды к кооперативным межмолекулярным взаимодействиям должна привести к появлению в растворах составов 1 : 1–1 : 4 гидрофобных и гидрофильных микрообластей. Последние могут быть образованы только объединившимися в циклы молекулами воды двух ГА ДМАА · 2 H_2O (рис. 5e) или ДМАА · 4 H_2O (рис. 5з).

Таким образом, методами ИК-спектроскопии и квантовой химии исследованы особенности гидратации и определены концентрационно-структурные зоны в системе ДМАА– H_2O . Установлены состав, строение, энергии образования и относительные прочностные присутствующих в ней гидратных комплексов. По мере разбавления ДМАА водой в растворах последовательно образуются гетероассоциаты со стехиометрическими соотношениями компонентов ДМАА : H_2O , равными 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4. Они представляют собой полициклические комплексы 2ДМАА · H_2O (рис. 5a), 4ДМАА · 4 H_2O (рис. 5з), 2ДМАА · 4 H_2O (рис. 5ж) и 2ДМАА · 8 H_2O (рис. 5у), имеющие следующие особенности: относительная стабильность гидратов ДМАА монотонно возрастает от 3.25 до 6.11 ккал/моль по мере увеличения в них доли молекул воды; входящие в комплекс молекулы ДМАА непосредственно не связаны друг с другом.

На основании полученных результатов в водных растворах ДМАА можно выделить следующие концентрационно-структурные области: ДМАА–2 : 1 с основным структурным фрагментом 2ДМАА · H_2O (1); 2 : 1–1 : 1 с основными структурными фрагментами 2ДМАА · H_2O и 4ДМАА · 4 H_2O (2); 1 : 1–1 : 2 с основными структурными фрагментами 4ДМАА · 4 H_2O и 2ДМАА · 4 H_2O (3); 1 : 2–1 : 4 с основными структурными фрагментами 2ДМАА · 4 H_2O и 2ДМАА · 8 H_2O (4); 1 : 4– H_2O с основным структурным фрагментом 2ДМАА · 8 H_2O (5). В областях 1 и 5, кроме указанных ГА, присутствуют также молекулы ДМАА или H_2O соответственно. В областях 2–4 компоненты раствора практически полностью связаны в гидраты.

Работа по измерению и анализу ИК-спектров выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 46.13 0082-2014-0007 “Фундаментальные закономерности гетерогенного и гомогенного катализа”, АААА-А18-118020890105-3.

Работа по изучению состава и структуры гидратов, образующихся в водных растворах диметилацетамида, методом ТФП выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельникова Н.Е., Михаилиди А.М., Мартакова Ю.В. // Высокомолекуляр. соединения. Серия А. 2017. Т. 59. № 1. С. 63.
2. Заболоцкий В.И., Демин А.В., Демина О.А. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 3. С. 349.
3. Вулах Е.Л., Малышев А.Н. Способ получения хлорзамещенных 4,41-диаминобензанилидов: Патент 2385861. Российская Федерация // Б.И. 2010.
4. Laninovic V // Высокомолекуляр. соединения. Серия А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1196.
5. Yuan Z., Dan-Li X. // Desalination. 2008. V. 223. P. 438.
6. Николенко А.В., Вязовская О.В., Чеканова В.В. // Пробл. криобиологии и криомедицины. 2013. Т. 23. № 4. С. 297.
7. Костяев А.А., Мартусевич А.К. // Медицина экстремальных ситуаций. 2013. Т. 43. № 1. С. 91.
8. Тюрин Р.В. Дис. ... канд. мед. наук. СПб. : ВМА, 1996.
9. Зайчиков А.М., Бушуев Ю.Г. // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 11. С. 1942.
10. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф. // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1863.
11. Zielkiewicz J. // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. P. 431.
12. Das D., Messaâdi A., Barhoumi Z., Ouerfelli N. // J. Solution Chem. 2012. V. 41. P. 1555.
13. Das D., Messaâdi A., Dhouibi N., Ouerfelli N., Hamzaoui A.H. // Phys. Chem. Liq. 2013. V. 51. № 5. P. 677.
14. Pal A., Singh Y.P., Singh W. // Indian J. Chem. 1994. V. 33A. P. 1083.
15. Kinart C.M., Kinart W.J., Bald A., Szejgis A. // Phys. Chem. Liq. 1995. V. 30. № 1. P. 151.
16. Zhang R., Li H., Lei Y., Han S. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 7482.
17. Терешкевич М.О., Пожидяева Э.Ю., Гольтеузен Э.Э. // Теорет. и эксперим. химия. 1967. Т. 3. № 3. С. 349.
18. Takamuku T., Matsuo D., Tabata M., Yamaguchi T., Nishi N. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 6070.
19. Papamatthaiakis D., Aroni F., Havredaki V. // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. P. 107.
20. Schmid E.D., Brodbek E. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 1365.
21. Han W.-G., Suhai S. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 3942.
22. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. 2006. 47. Прилож. С. 77.
23. Майоров В.Д., Волошенко Г.И., Кислина И.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 3.
24. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // ЖСХ. 2014. Т. 55. Пр. № 2. С. S237.

25. Тараканова Е.Г., Волошенко Г.И., Кислина И.С., Майоров В.Д., Юхневич Г.В., Лященко А.К. // Там же. 2019. Т. 60. № 2. С. 282.
26. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Там же. 2008. Т. 49. № 4. С. 707.
27. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 1. С. 79.
28. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // ЖСХ. 2012. Т. 53. № 3. С. 501.
29. Майоров В.Д., Кислина И.С., Тараканова Е.Г. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 1. С. 3.
30. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
31. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09. Rev. A.02. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
32. Тараканова Е.Г., Цой О.Ю., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 810.
33. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Петров А.В. // ДАН. 1999. Т. 367. № 6. С. 784.
34. Yukhnevich G.V. // Spectrosc. Lett. 1997. V. 30. № 5. P. 901.