DOI: 10.17725/rensit.2021.13.169

ИК-спектроскопия водных растворов моноэтаноламина

[1]Кононова Е.Г., [2]Родникова М.Н., [2]Солонина И.А., [2]Широкова Е.В.
[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, https://ineos.ac.ru/
Москва 119334, Российская Федерация
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, http://igic.ras.ru/
Москва 119991, Российская Федерация
E-mail: kononova@mail.ru, rodnikova@igic.ras.ru, solonina@igic.ras.ru, shirokova@igic.ras.ru
Поступила 23.04.21, рецензирована 30.04.2021, принята 10.05 2021

Аннотация: **Методом ИК-спектроскопии и квантово-химическими расчетами (DFT B3LYP) изучена система МЭА-вода. Установлено, что пространственные сетки водородных связей как воды, так и моноэтаноламина непрерывно перестраиваются в зависимости от содержания компонентов системы. Молекулы воды встроены в сеть МЭА, а молекулы МЭА - в сеть воды, тем самым образуя смешанную сеть водородных связей.**

Ключевые слова: **ИК-спектроскопия, пространственные сетки водородных связей, моноэтаноламин, вода**

УДК 541.8

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта №19-03-00215.

Для цитирования: Кононова Е.Г., Родникова М.Н., Солонина И.А., Широкова Е.В. ИК-спектроскопия водных растворов моноэтаноламина. *РЭНСИТ*, 2021, 13(2):169-176. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.169.

IR-Spectroscopy of Aqueous Solutions of Monoethanolamine

Elena G. Kononova
A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, https://ineos.ac.ru/
Moscow 119334, Russian Federation
E-mail: kononova@ineos.ras.ru

Margarita N. Rodnikova, Irina A. Solonina, Ekaterina V. Shirokova
N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, http://igic.ras.ru/
Moscow 119991, Russian Federation
E-mail: rodnikova@igic.ras.ru, solonina@igic.ras.ru, shirokova@igic.ras.ru
Received 23 April, 2021, peer-reviewed 30 April, 2021, accepted 10 May, 2021

Abstract: **The monoethanolamine (MEA)-water system has been studied by IR spectroscopy and quantum-chemical calculations (DFT B3LYP). It was found that spatial networks both of water and MEA are continuously rearranging depending on the content of the system components. Water molecules are embedded into the net of MEA, and molecules of MEA into the water net, thereby forming a mixed network of hydrogen bonds.**

Keywords: **IR spectroscopy, spatial hydrogen bond networks, monoethanolamine, water**
UDC 541.8

Acknowledgments: This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the state assignment of the IGIC RAS and with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 19-03-00215.

For citation: Elena G. Kononova, Margarita N. Rodnikova, Irina A. Solonina, Ekaterina V. Shirokova. IR-Spectroscopy of Aqueous Solutions of Monoethanolamine. *RENSIT*, 2021, 13(2):169-176. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.169.

Содержание

1. **Введение (170)**
2. **ИК-спектры смесей мэа-вода (171)**
3. **Квантово-химический расчет геометрии и частот колебаний (173)**
   3.1. Димер 1-го типа (контакт NH_2–группы одной молекулы с атомом O другой молекулы) (173)
   3.2. Частоты валентных колебаний димера МЭА 1-го типа, координированного с одной и двумя молекулами воды (174)
   3.3. Димер МЭА 2-го типа с координацией O-H···O (174)
   3.4. Частоты валентных колебаний димера МЭА 2-го типа, координированного с одной и двумя молекулами воды (175)
4. **Заключение (176)**

Литература (176)

1. ВВЕДЕНИЕ

Водные растворы аминоспиртов широко применяются в криобиологии, в частности, для длительной консервации живых органов и клеток, из-за большого переохлаждения жидкой фазы [1-3]. Моноэтаноламин (МЭА) – первый представитель алифатических аминоспиртов, так же как и вода, обладает пространственной сеткой водородных связей [4]. Он смешивается с водой во всех соотношениях, образуя в растворе смешанную сетку Н-связей. Именно наличие пространственных сеток водородных связей в водных растворах МЭА объясняет сильное переохлаждение жидкой системы H_2O-МЭА. Они были описаны методом молекулярной динамики [5], а их локальная F-структура – методами квантовой химии [6,7]. Представляло интерес исследовать водородные связи в системе H_2O-МЭА методом колебательной спектроскопии. Этому посвящена данная работа.

Молекула МЭА, обладающая гидроксильной и аминной группами, имеет большое число конформеров [8]. Наиболее стабильные конформеры МЭА показаны на **Рис. 1**.

Молекула МЭА может образовывать внутримолекулярные Н-связи OH···N и NH···O и межмолекулярные водородные связи OH···N, OH···O, NH···O и NH···N. Прочность связи зависит от того, как действует группа OH или NH_2 – как донор или как акцептор протона водородной связи. Кроме того, затрудненное внутреннее вращение групп $–CH_2OH$ и $–CH_2NH_2$ обеспечивает различную взаимную ориентацию межмолекулярных Н-связей, что отражается на локальной структурной организации макроскопических частиц, на основе или с участием МЭА. Разнообразие конформеров молекулы МЭА, переход их друг в друга, и наибольшая стабильность какого из них в разных фазах подробно описана в [8]. В газовой фазе молекулы МЭА находятся в гош-конформации угла NCCO (60°–60°). Она в основном, стабилизирована внутримолекулярными связями OH···N в конформере g'Gg' и связями NH···O в конформере gGt. Энергетически более предпочтительна связь OH···N.

При переходе из газа в жидкость во многом рвутся внутримолекулярные Н-связи, образуются межмолекулярные связи, но сохраняется в основном гош-конформация дигидрального угла. По МД-расчетам работы [9] при комнатной температуре из 1000 молекул МЭА только ~ 90 молекул имеют внутримолекулярную Н-связь, преимущественно OH···N, число которых увеличивается с повышением температуры.

В кристаллическом МЭА отмечена цепь изогнутых молекулярных цепочек, состоящих из изомеров g'Tg которые формируются и стабилизируются за счет сильных межмолекулярных связей NH···O [10]. Вероятно, переход от гош-конформации дигидрального угла молекулы МЭА в транс– происходит при фазовом переходе из жидкой фазы в кристаллическую. Обратный переход транс-конформеров в гош– при плавлении кристалла рассмотрен в работе [11].

Нас будет интересовать жидкая фаза МЭА при температуре 298К. По данным работы [9] число

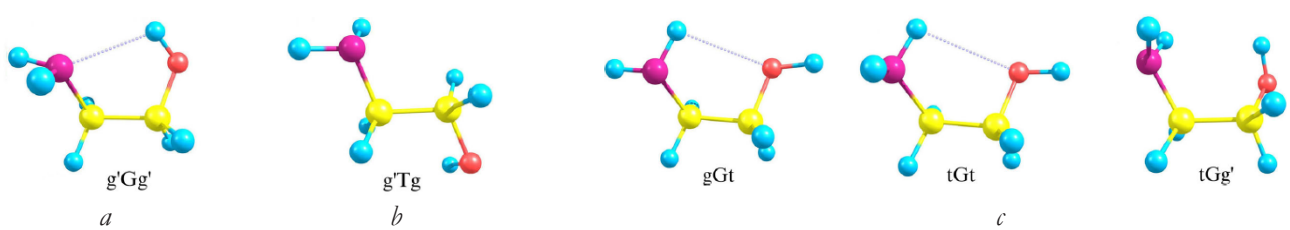

Рис. 1. *Наиболее стабильные конформеры МЭА*
a) – в газовой фазе, b) в кристаллической фазе, c) могут проявляться в жидкой фазе.

межмолекулярных связей N-H···O в ячейке из 1000 молекул МЭА почти в 2 раза больше, чем Н-связь OH···N, а внутримолекулярных – в 20 раз меньше.

2. ИК-СПЕКТРЫ СМЕСЕЙ МЭА-ВОДА

ИК-спектры жидкостей были зарегистрированы в спектральном диапазоне 4000-400 см$^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 37 в тонком слое между окнами CaF_2 и KRS.

Ранее методами колебательной спектроскопии были изучены разбавленные растворы МЭА в инертных растворителях [12,13]. Было показано, что в них молекулы МЭА находятся преимущественно в гош-конформации, которая может легко переходить в транс-конформацию. Задача нашего исследования заключалась не столько в изучении поведения МЭА в полярном растворителе (система МЭА-вода), сколько в изучении взаимодействия компонентов системы, характеризующихся пространственной сеткой водородных связей.

Спектр чистого МЭА в интервале 4000-2400 см$^{-1}$ области OH, NH_2 и CH валентных колебаний имеет несколько интенсивных полос: 3366 см$^{-1}$, 3289 см$^{-1}$, 3178 см$^{-1}$, 2930 см$^{-1}$, 2862 см$^{-1}$ (**Рис. 2**).

Первые две полосы относятся к антисимметричным и симметричным колебаниям группы NH_2. Об этом свидетельствует тот факт, что для них выполняется установленное ранее эмпирическое равенство, использующееся для идентификации частот колебаний свободной группы NH_2: $\nu_{симм} = 345.53 + 0.876\ \nu_{антисимм}$. [14]. Полосы при 2930, 2862 см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям CH-групп. Широкая интенсивная полоса при 3178 см$^{-1}$ может относиться к колебаниям межмолекулярных Н-связей. При изучении водородных связей дифференциация между межмолекулярными и внутримолекулярными Н-связями осуществляется путем уменьшения концентрации ассоциированного вещества. Принято считать, что при разбавлении межмолекулярные Н-связи разрываются, в то время как внутримолекулярные сохраняются. Хотя изучение системы МЭА-вода методом ИК осложняется перекрыванием полос МЭА и воды в области 4000-2400 см$^{-1}$, тем не менее, заметно, что при уменьшении содержания МЭА до 50% мол в смеси МЭА-вода полоса при 3178 см$^{-1}$ становится практически не видна (Рис. 2). Это позволяет отнести ее к межмолекулярным Н-связям чистого МЭА.

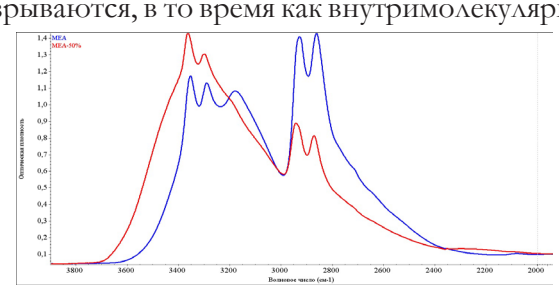

Рис. 2. *ИК-спектр чистого МЭА и смеси МЭА-вода с содержанием МЭА 50 % мол.в интервале 4000-2400 см$^{-1}$.*

Следует отметить, что низкочастотное крыло комбинированной полосы валентных колебаний OH-, NH_2- и CH-групп достигает 2400 см$^{-1}$, что указывает на наличие ниже 2700 см$^{-1}$ (νCH) дополнительных полос поглощения, не относящихся к νCH. Это может указывать на наличие в МЭА межмолекулярных ассоциатов, характеризующихся довольно сильной Н-связью.

Разбавление МЭА водой (**Рис. 3**) приводит к небольшому смещению в высокочастотную область полос, относящихся к антисимметричным и симметричным колебаниям группы NH_2, что свидетельствует об их участии в межмолекулярных Н-связях в чистом МЭА и их ослаблении в системе МЭА-вода.

Интенсивность полос νCH закономерно уменьшается вследствие уменьшения содержания МЭА в системе МЭА-вода. Наряду с этим происходит увеличение общей ширины контура поглощения в области 4000-2400 см$^{-1}$ за счет смещения высокочастотного крыла. Это вызвано появлением в системе связанной воды, имеющей в ИК-спектре широкую полосу поглощения с максимумом при 3400 см$^{-1}$ при одновременном сохранении части ассоциатов, присущих МЭА, а также возможному появлению новых с участием молекул воды.

Неравномерное уменьшение интенсивности двух полос νCH (в чистом МЭА они имеют практически одинаковую интенсивность, а при разбавлении полоса при 2930 см$^{-1}$ постепенно становится более интенсивной, чем при 2862 см$^{-1}$) может иметь два объяснения. Первое, это

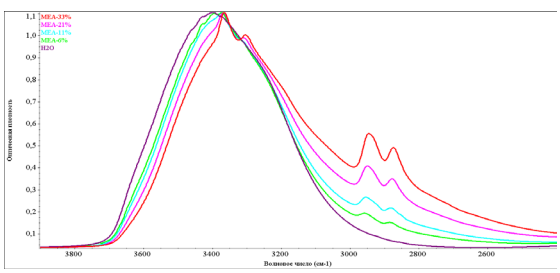

Рис. 3. *ИК-спектры смеси МЭА-вода с содержанием МЭА 33% мол., 21% мол., 11% мол., 6% мол. в интервале 4000-2400 см$^{-1}$.*

может быть связано со структурной изомерией молекул МЭА. Второе, вклад в их интенсивность могут вносить полосы, относящиеся к межмолекулярным ассоциатам, имеющим поглощение в этой же области спектра.

В связи с этим была предпринята попытка разложения контура полос поглощения в области 4000-2400 см$^{-1}$ (**Рис. 4 и 5**). Данные приведены в **Таблице 1**.

Из таблицы наглядно видно, что спектральный контур комбинированной полосы в интервале 4000-2400 см$^{-1}$ представляет собой суперпозицию большого числа полос поглощения. Их количество зависит от соотношения содержания воды и МЭА в смеси. В системе МЭА-вода с соотношением МЭА:вода 1:1 и 1:2 (50% мол МЭА и 33% мол МЭА) количество полос максимально, что и следовало ожидать. В этих растворах уже могут находиться молекулы связанной воды (3496, 3523 см$^{-1}$), еще сохраняться агрегаты, имеющиеся в чистом МЭА, а также образовываться целый ряд связанных Н-связью ассоциатов МЭА-вода различного состава. Максимумы поглощения полос, относящихся к νCH при увеличении содержания воды в системе МЭА-вода претерпевают высокочастотный сдвиг (от 2931 и 2862 см$^{-1}$ в чистом МЭА до 2952 и 2884 см$^{-1}$ при содержании МЭА в количестве 6%). Соотношение интенсивностей полос при 2931 см$^{-1}$ и при 2862 см$^{-1}$ с увеличением содержания воды в системе действительно постепенно меняется, что вместе с изменением их максимумов поглощения указывает на изменение геометрии молекул МЭА.

Обращает на себя внимание наличие полос поглощения с частотами ниже частот νCH, количество которых также зависит от состава системы: их две при содержании МЭА 100% мол – 2787 и 2624 см$^{-1}$; их три при 50% мол – 2799, 2644 и 2496 см$^{-1}$; две при 33% мол – 2819 и 2621 см$^{-1}$, а при

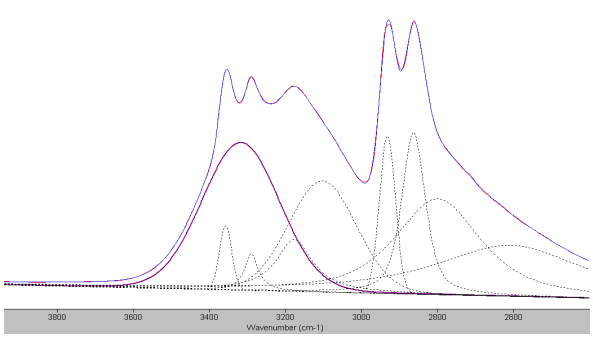

Рис. 4. *Разложение спектрального контура в интервале 4000-2400 см$^{-1}$ чистого МЭА.*

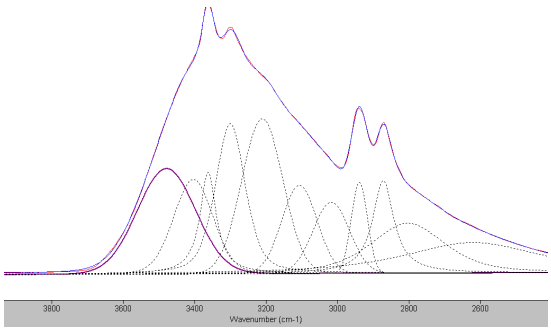

Рис. 5. *Разложение спектрального контура в интервале 4000-2400 см$^{-1}$ смеси МЭА-вода с содержанием МЭА 50 % мол.*

21% и 11% МЭА наблюдается уже только одна такая полоса (2827 см$^{-1}$; 2848 см$^{-1}$, соответственно). Для смеси с 6% содержанием МЭА наличие таких полос уже не отмечается. Эти полосы, также как и νCH, претерпевают высокочастотный сдвиг с увеличением содержания воды в системе. Их, предположительно, можно отнести к колебаниям межмолекулярных Н-связей ассоциатов МЭА в чистом МЭА и к колебаниям Н-связей МЭА-вода, для которых вполне предсказуемо ослабление межмолекулярных связей МЭА-МЭА при внедрении в них молекул воды. Однако, следует заметить, что уменьшение числа этих полос с увеличением содержания воды в системе МЭА-вода может быть связано как с исчезновением какого-то типа ассоциата, так и с тем, что при уменьшении его концентрации в смеси он становится недоступным для детекции методом ИК.

Присутствие воды в системе приводит к появлению полос поглощения связанной воды

Таблица 1.

Разложение контура полос поглощения чистого МЭА и смесей МЭА-вода в области 4000-2400 см$^{-1}$.

МЭА	МЭА-50%	МЭА-33%	МЭА-21%	МЭА-11%	МЭА-6%
см$^{-1}$	см$^{-1}$	см$^{-1}$	см$^{-1}$	см$^{-1}$	см$^{-1}$
				3623	3623
	3496	3523	3579	3503	3493
	3406	3416	3450	3416	3416
3356	3359	3363	3367	3369	3369
3317					
3288	3296	3303	3305	3314	3314
3176	3212	3235	3245	3256	3257
3099	3120	3136	3100	3109	3129
	3022	3027			
2931	2936	2941	2945	2947	2952
2862	2870	2874	2876	2875	2884
2787	2799	2819	2827	2848	
2624	2644	2621			
	2496				

с частотами выше 3400 см$^{-1}$. Полосы при 3623 см$^{-1}$ (11% и 6% МЭА) относятся к колебаниям несвязанных ОН-групп.

3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИИ И ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ

Для интерпретации данных ИК-спектроскопии были выполнены квантово-химические расчеты методом DFT (B3LYP).

Ранее в [15] для одной молекулы МЭА методом DFT (B3LYP) было показано, что влияние молекулы воды на внутримолекулярную Н-связь МЭА зависит как от типа конформера, так и от расположения молекулы воды по отношению к молекуле МЭА. Однако, во всех случаях присутствие молекулы воды приводило к усилению внутримолекулярной Н-связи (смещение полосы поглощения νОН в низкочастотную область приблизительно на 100 см$^{-1}$). Величина смещения полосы νОН молекулы воды при взаимодействии с МЭА заметно зависит от расположения ее атома кислорода по отношению к NH_2–группам и атому кислорода молекулы МЭА. Наибольшее смещение частоты νОН для молекулы воды (около 500 см$^{-1}$) наблюдается при образовании $NH_2\cdots O$ связи между одной из NH_2-групп МЭА. Из этих результатов можно сделать вывод, что при смешение МЭА с водой можно ожидать разрушение только межмолекулярных связей пространственной сетки МЭА без разрыва внутримолекулярной Н-связи МЭА.

В [16] была показана возможность образования кластеров МЭА·$n$$H_2O$ при n = 1-4, в которых одна молекула воды координируется посредством О-Н-групп как с атомом азота, так и с атомом кислорода МЭА, в то время как вторая молекула воды образует Н-связи с типа О···О-Н с первой молекулой воды, формируя таким образом гидрофобную частицу.

В работе [17] методом DFT (B3LYP) было установлено, что для МЭА в конденсированной системе возможно также существование димеров, причем как открытого, так и циклического типа. Однако, в присутствии полярных растворителей (каковой является и вода), в которых можно ожидать формирование пространственной сетки, димеры открытого типа являются более предпочтительными.

Принимая во внимание эти данные, для интепретации экспериментальных ИК-спектров чистого МЭА и смесей МЭА-вода были оптимизированы геометрии открытых димеров МЭА двух типов:

1-й тип характеризуется образованием контакта NH_2–группы одной молекулы МЭА с атомом О другой молекулы МЭА.

2-й тип отличается наличием Н-связи между двумя ОН-группами молекул МЭА.

Стартовая геометрия мономеров, составляющих димер была выбрана g'Gg', как наиболее устойчивая. Также были оптимизированы геометрии димеров МЭА в присутствии одной и двух молекул воды, а также расчитаны частоты колебаний этих ассоциатов методом DFT (B3LYP 3-21+G*) по комплексу программ G 03 W [18]. Сразу следует отметить, что расчитанные частоты ОН- и NH_2–групп обычно бывают заметно завышенными по сравнению с их экспериментальными значениями вследствие трудностей учета ангармонизма колебаний с участием атомов водорода.

3.1. Димер 1-го типа (контакт NH_2–группы одной молекулы с атомом О другой молекулы)

По данным расчета при образовании димера 1-го типа одна из молекул МЭА сохраняет внутримолекулярную Н-связь, в то время как во второй наблюдается ее разрыв в результате разворота ОН-группы в противоположном от атома азота направлении (**Рис. 6**). Аналогичные результаты при образовании межмолекулярной связи для МЭА были получены в [13]. Длина N-H связи (1.02789 Å) направленной к атому кислорода второй молекулы МЭА увеличивается по сравнению с мономером (1.02224Å), удлиннение наблюдается и для ОН-группы МЭА (1.00727 Å), в которой атом кислорода координирован с NH_2-группой. Без координации это расстояние составляет 0.9913 Å. Частота симметричного колебания NH_2-группы, вовлеченной в межмолекулярную Н-связь $NH_2\cdots O_{МЭА}$ равна 3353 см$^{-1}$, что ниже на 91 см$^{-1}$, чем частота симметричного колебания свободной NH_2–группы (3444 см$^{-1}$). Частота

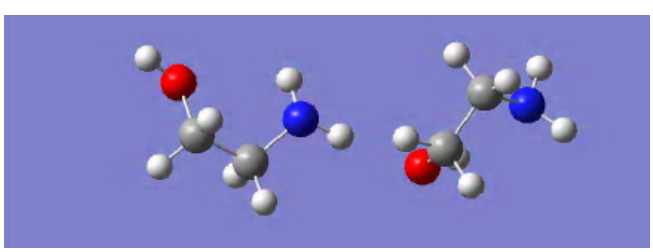

Рис. 6. *Оптимизированная геометрия димера МЭА 1-го типа (контакт NH_2–группы одной молекулы с атомом О другой молекулы).*

антисимметричного колебания NH_2-руппы, участвующей в межмолекулярной Н-связи $NH_2 \cdots O_{МЭА}$ равна 3510 см$^{-1}$, что на 41 см$^{-1}$ ниже частоты аналогичного колебания свободной NH_2–группы.

Частоты валентных колебаний димера 1-го типа

νNH_2 антисимм. Своб. 3551 см$^{-1}$

νOH своб. 3527 см$^{-1}$

νNH_2 антисимм. $H \cdots O_{МЭА}$ (межмолекулярная Н-связь) 3510 см$^{-1}$ Δ = 41 см$^{-1}$

νNH_2 сим. своб. 3444 см$^{-1}$

νNH_2 сим.$\cdot O_{МЭА}$ (межмолекулярная Н-связь) 3353 см$^{-1}$ Δ=91 см$^{-1}$

ν OH внутримол. Н-связь 3305 см$^{-1}$.

3.2. Частоты валентных колебаний димера МЭА 1-го типа, координированного с одной и двумя молекулами воды

Координация одной молекулы воды с димером (**Рис. 7**) приводит к изменению взаимного расположения молекул в димере. Образуется структура похожая на цикл, состоящий из двух молекул МЭА и молекулы воды. Это проявляется в координации молекулы воды сразу с тремя функциональными группами: двумя ОН-группами (по одной от каждой молекулы МЭА) и одной NH_2-группой (одна молекула МЭА). В результате изменения геометрии молекул МЭА ни в одной из молекул не сохраняется внутримолекулярная Н-связь. Частота колебания межмолекулярной Н-связи $NH_2 \cdots O_{МЭА}$ составляет 3225 см$^{-1}$, что на 130 см$^{-1}$ ниже, чем в исходном димере.

Частоты валентных колебаний димера 1-го типа, координированного с одной молекулой воды

νNH_2 антисимм. своб. 3539, 3528 см$^{-1}$

νOH своб. 3527 см$^{-1}$

νNH_2 антисимм. $H \cdots O$ вода 3385 см$^{-1}$ Δ= 140 см$^{-1}$

$\nu NH_2 \cdots O_{МЭА}$ (межмолекулярная Н-связь) 3225 см$^{-1}$ Δ= 130 см$^{-1}$.

ν $OH_{МЭА} \cdots O$ вода 3064 см$^{-1}$.

Таким образом, координация димера такого

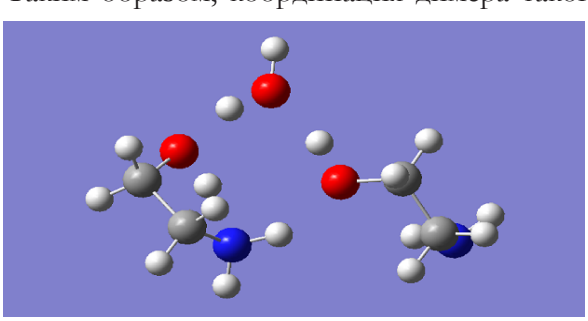

Рис. 7. *Оптимизированная геометрия димера МЭА 1-го типа, координированного с одной молекулой воды.*

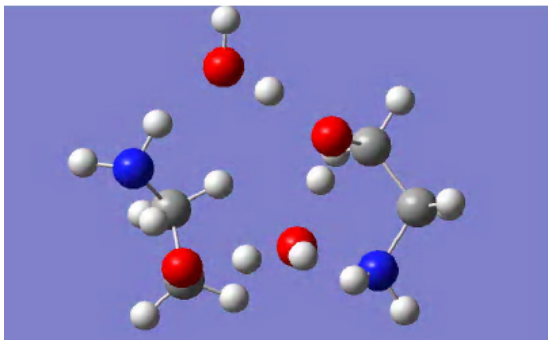

Рис. 8. *Оптимизированная геометрия димера МЭА 1-го типа, координированного с двумя молекулами воды.*

типа с одной молекулой воды приводит к усилению межмолекулярной связи N-H...$O_{МЭА}$, и разрушению внутримолекулярной Н-связи.

Введение второй молекулы воды приводит к очередному изменению геометрий молекул МЭА (**Рис. 8**). В одной из них опять наблюдается появление внутримолекулярной Н-связи. Координация двух молекул воды двумя молекулами МЭА осуществляется также тремя функциональными группами: двумя ОН-группами (по одной от каждой молекулы МЭА) и одной NH_2-группой (одна молекула МЭА). Согласно расчету введение второй молекулы воды приводит уже к ослаблению межмолекулярной Н-связи $NH_2 \cdots O_{МЭА}$ (3375 см$^{-1}$) и усилению Н-связей $NH_2 \cdots O$ вода (3147 см$^{-1}$), а также появлению новых Н-связей типа $OH_{МЭА} \cdots O$ вода (2785 см$^{-1}$, 2605 см$^{-1}$, 2379 см$^{-1}$, 2131 см$^{-1}$). Частоты последних четырех колебаний соответствуют переносу протона от молекулы воды к атому кислорода МЭА.

Частоты валентных колебаний димера 1-го типа, координированного с двумя молекулами воды

νOH воды своб. 3637 см$^{-1}$

νNH_2 антисимм. своб. 3515, 3528 см$^{-1}$

νNH_2 антисимм. $H \cdots O$ вода (межмолекулярная Н-связь) 3147 см$^{-1}$ Δ= 365 см$^{-1}$

$\nu OH_{МЭА} \cdots O$ вода (межмолекулярная Н-связь) 2785 см$^{-1}$

νOH вода$\cdots O_{МЭА}$ (межмолекулярная Н-связь) 2605 см$^{-1}$

$\nu OH_{МЭА} \cdots N_{МЭА}$ (межмолекулярная Н-связь) 2379, 2131 см$^{-1}$.

3.3. Димер МЭА 2-го типа с координацией О-Н···О

Аналогично димеру 1-го типа при образовании димера 2-го типа в одной из молекул МЭА сохраняется внутримолекулярная Н-связь, в то время как во второй наблюдается ее разрыв в результате разворота ОН-группы в

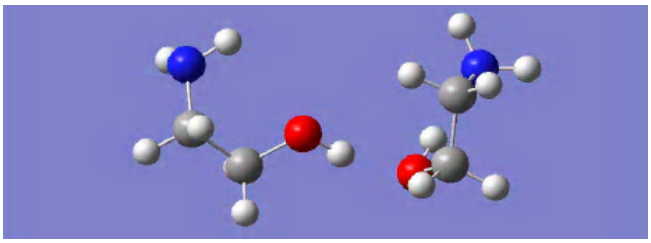

Рис. 9. *Оптимизированная геометрия димера МЭА 2-го типа (контакт О-Н-группы одной молекулы с атомом О другой молекулы).*

сторону атома кислорода второй молекулы МЭА и в противоположном от атома азота направлении (**Рис. 9**). Наблюдается удлиннение ОН-связи (1.0144 Å), координированной с атомом кислорода второй молекулы МЭА. Без координации это расстояние составляет 0.9913 Å. Длина О-Н связи входящей во внутримолекулярную связь МЭА равна 1.0138 Å. Частота колебания внутримолекулярной Н-связи $OH_{МЭА}\cdots N_{МЭА}$ составляет 3219 см$^{-1}$, а межмолекулярной $OH_{МЭА}\cdots O_{МЭА}$ – 3090 см$^{-1}$.

Частоты валентных колебаний димера 2-го типа

νNH антисимм. своб. 3553, 3532 см$^{-1}$

νNH сим. своб. 3448, 3427 см$^{-1}$

$\nu OH_{МЭА}\cdots N_{МЭА}$ (внутримолекул.) 3219 см$^{-1}$

$\nu OH_{МЭА}\cdots O_{МЭА}$ (межмолекулярная Н-связь) 3090 см$^{-1}$.

3.4. Частоты валентных колебаний димера МЭА 2-го типа, координированного с одной и двумя молекулами воды

Введение одной молекулы воды приводит к ее координации с двумя ОН-группами МЭА и разрыву межмолекулярной $OH_{МЭА}\cdots O_{МЭА}$ (**Рис. 10**). Образуются межмолекулярные Н-связи типа $OH_{МЭА}$...О вода (2945 см$^{-1}$) и ОН вода$\cdots O_{МЭА}$ (2777 см$^{-1}$, 2621 см$^{-1}$). Частоты последних трех колебаний соответствуют переносу протона от молекулы воды к атому кислорода МЭА.

Частоты валентных колебаний димера 2-го типа, координированного с одной молекулой воды

νOH вода своб. 3658 см$^{-1}$

νNH_2 антисимм. своб. 3543, 3539 см$^{-1}$

νNH_2 сим. своб. 3437, 3427 см$^{-1}$

$\nu OH_{МЭА}\cdots O$ вода (межмолекулярная Н-связь) 2945 см$^{-1}$

νOH вода$\cdots O_{МЭА}$ (межмолекулярная Н-связь) 2777 см$^{-1}$, 2621 см$^{-1}$.

Введение второй молекулы воды приводит к ее внедрению между двумя NH_2–группами и одной из ОН-групп МЭА. При этом наблюдается образование не очень сильной Н-связи между NH_2–группами и атомом кислорода воды (**Рис. 11**). Частоты полос колебаний соответствующих νNH_2 антисимм. равны 3531 и 3519 см$^{-1}$, а νNH_2 сим. – 3392 и 3179 см$^{-1}$. Гораздо более сильное взаимодействие молекул воды с МЭА отмечается при образовании Н-связи типа ОН вода$\cdots O_{МЭА}$ и $OH_{МЭА}\cdots O$ вода, где значения частот колебаний ОН–групп как воды, так и МЭА, снижаются до 2656 см$^{-1}$, 2452 см$^{-1}$, 2413 см$^{-1}$ и 2231 см$^{-1}$, что указывает на образование практически симметричных межмолекулярных связей О$\cdots$Н$\cdots$О.

Таким образом, на основе полученных результатов расчетов при смешении МЭА с водой для димеров 2-го типа можно ожидать разрыва межмолекулярных связей типа $OH_{МЭА}\cdots O_{МЭА}$, образование очень сильных Н-связей типа $OH_{МЭА}\cdots O$ вода и ОН вода$\cdots O_{МЭА}$ (димеры $O_{МЭА}$-$O_{МЭА}$).

В случае димеров 1-го типа ($NH_2\cdots O_{МЭА}$) характер влияния молекул воды на его структуру зависит от ее количества. При наличии одной молекулы воды должно происходить усиление межмолекулярной Н-связи $NH_2\cdots O_{МЭА}$ и одновременное образование новых связей $NH_2\cdots O$ вода и $OH_{МЭА}\cdots O$ вода. В присутствии двух молекул воды происходит ослабление межмолекулярной Н-связи димера типа $NH_2\cdots O_{МЭА}$ (3375 см$^{-1}$) и усиление Н-связей

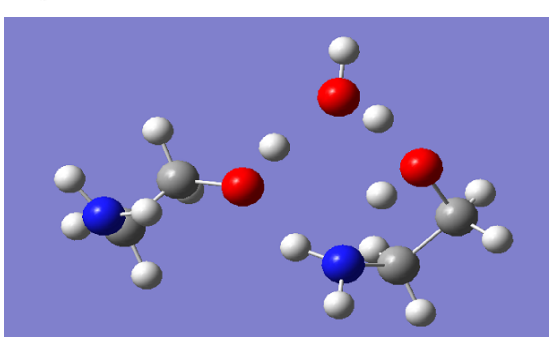

Рис. 10. *Оптимизированная геометрия димера МЭА 2-го типа, координированного с одной молекулой воды.*

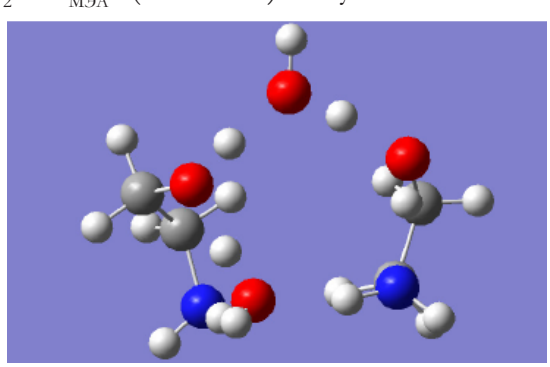

Рис. 11. *Оптимизированная геометрия димера МЭА 2-го типа, координированного с двумя молекулой воды.*

$NH_2 \cdots O$ вода (3147 $см^{-1}$) и появление новых $OH_{МЭА} \cdots O$ вода (2785 $см^{-1}$, 2605 $см^{-1}$, 2379 $см^{-1}$, 2131 $см^{-1}$).

Таким образом, усиление межмолекулярных Н-связей между молекулами МЭА можно ожидать только для димеров имеющих Н-связь типа $NH_2 \cdots O_{МЭА}$ и то только при соотношении H_2O:МЭА не более 1:2. При дальнейшем увеличении содержания воды межмолекулярная связь в димерах будет ослабляться, так как молекулы воды выступают в качестве конкурентов и постепенно все атомы МЭА, способные к образованию Н-связи, будут координированы с молекулами воды.

В случае димеров, содержащих Н-связь типа $OH_{МЭА} \cdots O_{МЭА}$ появление воды будет сразу приводить к их разрушению.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно выполненному для димеров МЭА квантово-химическому расчету наличие в ИК-спектре полос поглощения в области 2800-2400 $см^{-1}$ объясняется образованием ассоциатов типа МЭА-МЭА, а также смешанных МЭА-вода, характеризующихся очень сильными Н-связями. Однако, однозначная интерпретация данных ИК-спектров затруднена как вследствие перекрывания полос, так и в результате вероятности одновременного существования в системе МЭА-вода различных по строению ассоциатов, таких как, МЭА самого с собой, связанной воды и МЭА с молекулами воды, а также одиночных молекул МЭА, связанных с молекулами воды. При этом, образование межмолекулярных Н-связей как между молекулами МЭА, так и МЭА и воды может приводить одновременно к разрыву внутримолекулярных в МЭА. Тем не менее, полученные данные указывают на внедрение молекул воды в пространственную сетку МЭА, а молекул МЭА в пространственную сетку воды, с образованием смешанной сетки МЭА-вода, что согласуется с результатами МД [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Baudot A, Cacela C, Duarte ML, Fausto R. *Cryobiology*, 2002, 44:150.
2. Luo L, Pang Y, Chen Q, Li G. *CryoLetters,* 2006, 27(6):341.
3. Klapshin YuP, Solonina IA, Rodnikova MN, Kiselev MR, Khoroshilov AV, Makaev SV. *Mendeleev Communications,* 2020, 30(4):534.
4. Родникова МН. *Журн. физ. химии*, 1993, 67:275.
5. Родникова МН, Агаян ГМ, Балабаев НК, Солонина ИА, Широкова ЕВ. *Журн. физ. химии*, 2021, 95(5):770.
6. Huang Z, Dai Y, Wang H, Yu L. *J.Mol.Model.*, 2011, 17:2781.
7. Novakovskaya YuV. *Mendeleev Communications,* 2021, в печати.
8. Novakovskaya YuV, Rodnikova MN. *Struct. Chem.*, 2015, 26:177.
9. Балабаев НК, Белащенко ДК, Родникова МН, Краевский СВ, Солонина ИА. *Журн. физ. химии*, 2015, 89(3):401.
10. Mootz D, Brodalla D, Wiebcke M. *Acta Cryst.*, 1989, 45:754.
11. Родникова МН, Солонина ИА, Соловей АБ, Усачева ТМ. *Журн. неорг. химии,* 2013, 58:1628.
12. Kruger PJ, Mettee HD. *Canad. J. Chem.*, 1965, 43:2970.
13. Silva CFP, Duarte ML, Fausto R. J. Mol. Struct., 1999, 483:591.
14. Bellamy LJ, Williams RL. *Spectrochim. Acta*, 1957, 9:341.
15. Guin M, Nayak AN, Made Gowda NM. *Chemical Data Collections*, 2017, 11-12:183-198.
16. Huang Z, Dai Y, Wang H, Yu L. *J. Mol. Model.*, 2011, 17:2781.
17. Vorobyov I, Yappert C, DuPre DB. *J.Phys. Chem.A,* 2002, 106:668-679.
18. Fisch MJ et al. *Gaussian-03W, Revision B.03*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.

Кононова Елена Германовна
к.х.н.
ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН
28, ул. Вавилова, Москва 119334, Россия
kononova@mail.ru

Родникова Маргарита Николаевна
д.х.н., проф.
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН
31/1, Ленинский просп, Москва 119991, Россия
rodnikova@igic.ras.ru

Солонина Ирина Александровна
к.х.н., с.н.с.
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН
31/1, Ленинский просп, Москва 119991, Россия
solonina@igic.ras.ru

Широкова Екатерина Викторовна
гл. технолог
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН
31/1, Ленинский просп, Москва 119991, Россия
shirokova@mail.ru.