Uzbek Journal of Physics
Vol.21(№1) 2019 PP.59-61

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ДЕМИТИЛФОРМАМИД-АЦЕТОНИТРИЛ

Ш.П. Гофуров[1], О.Б. Исмаилова[2,3], А.М. Коххаров[1], У.К. Махманов[1]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, 100125 Ташкент, Узбекистан
[2]Узбекско-японский молодёжный центр инноваций, ул. Университетская, 2Б, 100095 Ташкент, Узбекистан; oismailova56@gmail.com
[3]Туринский политехнический университет, 100095, Ташкент, Узбекистан
(Получена 19.12.2018)

Диметилформамид-ацетонитрил бинар аралашмаларининг оптик характеристикларининг концентрацион хусусиятларини кўрсатиш учун рефрактометрия ва инфрақизил спектроскопия методлари қўлланилди. Аралашмаларнинг ацетонитрилни кенг концентрацион интервалдаги (~0–1.0 мол.улуши) ва 25°C ҳароратдаги синдириш кўрсатгичлари ўлчанди, ҳамда ацетонитрилнинг ~0.4, ~0.6, ~0.7, ~0.8 мол.улуш концентрацияли аралашмалари ва тоза компонентларининг инфрақизил спектрлари олинди ва уларнинг спектрлари солиштирилди. Барқарор гетеромолекуляр комплекслар ацетонитрилнинг ~0.6 мол.улушли концентраясида ҳосил бўлиши кўрсатилди.

Методы рефрактометрии и инфракрасной спектроскопии использованы для выявления концентрационных особенностей оптических характеристик бинарных растворов диметилформамид-ацетонитрил. Показатели преломления смесей измерены в широком интервале концентраций ацетонитрила (~0–1.0 моль.доли) при температуре 25°C. ИК спектры зарегистрированы при концентрации ацетонитрила ~0.4, ~0.6, ~0.7, ~0.8 моль.доли и сравниваются с их чистыми компонентами. Показано, что стабильные гетеромолекулярные комплексы формируются в растворах с концентрацией ~0.6 моль.доли ацетонитрила.

The refractometry and infrared spectroscopy methods were used to identify the concentration feature of optical characteristics of the dimethylformamide-acetonitrile binary solutions. The refractive indices of mixtures were measured over a wide range of acetonitrile concentrations ((~0–1.0 mole fractions) at 25°C and IR spectra were recorded at ~0.4, ~0.6, ~0.7, ~0.8 molar fractions of acetonitrile concentrations and compared with their pure components. It has been shown that stable heteromolecular complexes are formed in solutions at the acetonitrile concentration of ~0.6 molar fractions.

Введение. Широкое применение неводных смешанных растворителей в различных нанотехнологических процессах [1-2] обуславливает необходимость установления взаимосвязи физико-химических свойств индивидуальных компонентов со структурой и составом их бинарных и многокомпонентных смесей. Н-р, апротонные растворители могут демонстрировать заметно разные характеристики сольватации ионов, таких как LiCl, NaCl, KC1, NaBr по сравнению с водными растворами метанола. Водные смеси ацетонитрила и диметилформамида (ДМФ) используются для изготовления гальванических ячеек [1]. Синтез модифицированных углеродных нанотрубок с добавлением азота осуществлялся в смесях ДМФ-ацетонитрил [2]. Использование апротонных растворителей для модификации структуры гидратной воды в белковых системах является широко

используемым методом, который позволяет избирательно воздействовать на структуру гидратной оболочки.

Практическое применение смешанных органических растворителей обусловлено возможностью широкого варьирования их физико-химических свойств с целью создания системы с заранее заданными характеристиками. Известно, что в полярных растворителях и их растворах реакции сопровождаются комплексообразованием и ассоциациями молекул, связанными с наличием дипольного момента у молекул, характеризующихся сложной совокупностью межчастичных взаимодействий. Для установления типов образующихся ассоциатов в полярных растворителях диметилформамида и ацетонитрила и в их бинарных растворах, а также для изучения роли водородных связей в образовании различных видов ассоциатов были исследованы концентрационные особенности оптических характеристик растворов ДМФ-ацетонитрил методами рефрактометрии и инфракрасной спектроскопии.

Использованные материалы и методы. В экспериментах использовали ДМФ ((CH3)2NC(O)H) марки стандарт (доля основного вещества не менее 99.9 масс.%) и ацетонитрил (CH_3CN) (чистота ~99.9 масс.%), полученные от «Reagent Plus». Смеси растворов ДМФ и CH_3CN готовили гравиметрическим (весовым) методом, описанным в работах [3-4]

Измерение показателя преломления n чистых компонентов (ДМФ и CH_3CN) и растворов различных концентраций x проводили аналогично методике, приведенной в литературе [4-5]. Из полученных данных n рассчитаны конкретные значения избыточных показателей преломления растворов по формуле

$$n^E = n_{\text{смесь}} - (x_1 n_1 + x_2 n_2),$$

Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре [6] и использовали те же растворы, что и для измерения показателя преломления растворов с концентрациями ацетонитрила ~0.4, ~0.6, ~0.7, ~0.8 м.д. Полученные спектральные зависимости приведены на рис. 2. Интенсивность и положение полос меняются в зависимости от концентрации компонентов.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлена зависимость экспериментальных значений избыточного показателя преломления свежеприготовленных растворов ДМФ–CH_3CN в широком интервале изменения концентраций компонентов. Экстремальные значения параметра n^E раствора наблюдаются при концентрациях ацетонитрила $x \approx 0.6$ м.д., которые соответствуют максимальному количеству гетеромолекулярных структур с Н-связью в бинарной смеси ДМФ–CH_3CN, характеризующих наибольшее число взаимодействий между молекулами ДМФ и ацетонитрила. Изменение структуры раствора обусловлено образованием и разрушением слабых С-Н водородных связей между молекулами ДМФ и CH_3CN в зависимости от соотношения компонентов раствора.

Для изучения процессов ассоциации молекул методом инфракрасной спектроскопии были изучены оптические свойства растворов при концентрации ацетонитрила ~0.4, ~0.6, ~0.7, ~0.8 м.д. и было произведено сравнение с их чистыми компонентами. На рис. 2 показаны ИК-спектры чистых растворов ДМФ и ацетонитрила, а также их смесей при концентрации ацетонитрила ~0.4, ~0.6, ~0.7, ~0.8 м.д. Из рис. 2 видно, что при всех концентрациях ацетонитрила происходит смещение пика 2972 $см^{-1}$ в ультрафиолетовую область, обусловленное N-H…O,

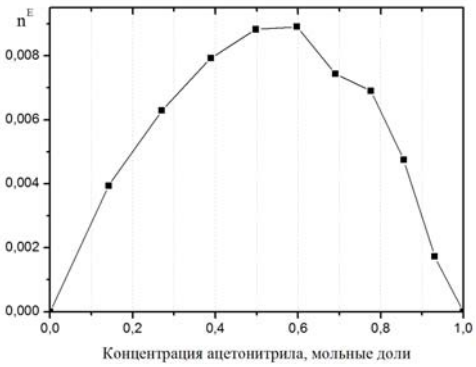


Рис. 1. Изменение избыточного показателя преломления n^E растворов ДМФ-CH_3CN при различных концентрациях компонентов

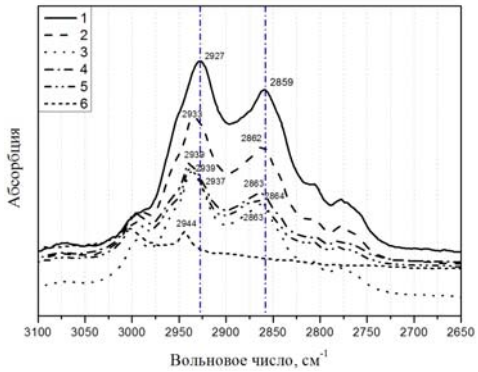


Рис. 2. Инфракрасные спектры чистых растворов ацетонитрила (*1*) и ДМФ (*6*), и их смесей при концентрации ацетонитрила ~0.4 (*2*), ~0.6 (*3*), ~0.7 (*4*), ~0.8 (*5*) м.д.

за исключением концентрации 0.6 м.д., связанного с образованием смешанных комплексов посредством C-H…O [7].

Нами было показано, что с ростом концентрации ацетонитрила в растворах ДМФ-ацетонитрил происходит изменение структуры раствора. Структура раствора существенно отличается от структуры чистых компонентов и сопровождается локальной реорганизацией образованных комплексов и ассоциатов. На это указывает тот факт, что избыточный показатель преломления n^E положителен во всем интервале концентраций.

Заключение. Показано, что с изменением концентрации ацетонитрила в растворах ДМФ-ацетонитрил происходит перестройка структуры раствора, сопровождающаяся локальной реорганизацией образованных комплексов и ассоциатов. Сопоставление экспериментальных данных по избыточному показателю преломления и ИК-спектроскопии показывает, что при концентрации ~0.4, ~0.7, ~0.8 м.д. образование комплексов вызвано связью N-H…O и смещением соответствующего пика с интенсивностью 2927 $см^{-1}$ в ультрафиолетовый диапазон, в то время как при концентрации ~0.6 м.д. происходит формирование гетероструктур, образованных посредством водородной связи C-H…O между молекулами ДМФ и ацетонитрила и смещением пика в инфракрасный диапазон.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ВА-ФА-Ф6-010 и ОТ-Ф2-51 фундаментальных исследований Республики Узбекистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.E. Gregory, P.T. Tigue, J.M. Perera, J. Electroanalytical Chemistry **372**, 75 (1994).
2. E.T. Mombeshora, A.L. Jarvis, P.G. Ndungu, B.P. Doyle, E. Carleschi, V.O. Nyamori, Materials Chemistry and Physics **199**, 435 (2017).
3. Э.Г. Ларионов, Ф.В. Журко, Ю.А. Дядин, Журн. структ. химии **43**, № 6, 1063 (2002).
4. Ш.П. Гофуров, О.Б. Исмаилова, А.М. Коххаров, С.А. Бахрамов, У.К. Махманов, Узбек. физич. журн. **3**, 182 (2018).
5. L. Yang, D. Gao, Y. Zhang, W. She, Constr. Build. Mater. **176**, 652 (2018).
6. Sh. Gofurov, U. Makhmanov, A. Kokhkharov, O. Ismailova. Applied spectroscopy. DOI: 10.1177/0003702819831325
7. Y. Yang, W. Zhang, X. Gao. Intern. J. Quantum Chemistry **106**, 1199 (2006).