

УДК 543.424.2
AGRIS J15

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/107/04>

КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И НА ПОДЛОЖКАХ

©*Кузьмин В. В.*, ORCID: 0000-0002-2434-1817, SPIN-код: 2157-0671, канд. физ.-мат. наук,
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
г. Москва, vkuzmin@kapella.gpi.ru

CONFORMATIONAL COMPOSITION OF ETHYLENE GLYCOL IN AQUEOUS SOLUTIONS AND ON METAL SUBSTRATES

©*Kuzmin V.*, ORCID: 0000-0002-2434-1817, SPIN-code: 2157-0671, Ph.D., Prokhorov General
Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, vkuzmin@kapella.gpi.ru

Аннотация. В настоящей работе проведено исследование спектров комбинационного рассеяния (КР) этиленгликоля (ЭГ) и его водных растворов, а также спектров растворов этиленгликоля нанесенных на металлическую подложку, приготовленную методом лазерной абляции. Возбуждение рассеяния производилось лазерным излучением с длиной волны 532 и 785 нм. Обнаружено, что спектры КР ЭГ сходны со спектрами водных растворов ЭГ и со спектрами растворов ЭГ на металлической подложке, что может свидетельствовать о стабильности конформационного состава ЭГ при растворении и высыхании на структурированной металлической подложке.

Abstract. In this work, we studied the Raman spectra of ethylene glycol (EG) and its aqueous solutions, as well as the spectra of ethylene glycol solutions deposited on a metal substrate prepared by laser ablation. Scattering was excited by laser radiation with wavelengths of 532 nm and 785 nm. It was found that the Raman spectra of EG are similar to the spectra of aqueous solutions of EG and to the spectra of EG solutions on a metal substrate, which may indicate the stability of the conformational composition of EG upon dissolution and drying on a structured metal substrate.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, теория функционала плотности, этиленгликоль.

Keywords: Raman spectroscopy, density functional theory, ethylene glycol.

Этиленгликоль (ЭГ, HO-CH₂-CH₂-OH) представляет собой весьма важный компонент для автомобильной, авиационной, химической, пищевой, фармакологической и косметической промышленности. 60% потребления ЭГ приходится на антифризы и тормозные жидкости, другим массовым применением ЭГ является его использование в качестве компонента антиобледенительных смесей. В связи с этим представляется актуальным исследование изменения свойств ЭГ в растворах и на поверхности металлов.

Для молекулы ЭГ возможны всего 27 стабильных конформаций, из которых только 10 уникальны по структуре, энергии и спектрам комбинационного рассеяния (КР), а остальные 17 конформаций получаются из 10 уникальных конформаций поворотом и/или отражением; при этом рассчитанные спектры комбинационного рассеяния для различных конформаций существенно отличаются [1, 2].

В этой работе будем использовать те же обозначения конформций молекулы, как и в приведенной статье [2].

Расчёт с использованием теории функционала плотности, показывают, что основной конформацией молекул ЭГ при комнатной температуре является конформация tGg' [2-4]. Это подтверждается сравнением экспериментального спектра КР ЭГ с расчётным [2].

Целью настоящей работы является изучение конформационного состава ЭГ в водных растворах и на поверхности металлической подложки методами спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Материал и методы исследования

В работе исследовались коммерческие образцы ЭГ с чистотой, превышающей 95%. Для приготовления водных растворов использовалась дистиллированная вода.

Для регистрации спектров КР использовался КР микроскоп SENTERA II (Bruker Optics, США). Спектры регистрировались при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 532 и 785 нм с использованием микрообъективов 4X и 20X.

Мощность возбуждающего излучения составляла 25 мВт для длины волны 532 нм и 100 мВт для длины волны 785 нм.

При регистрации спектров КР в пробирках использовался объектив 4X, спектры гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) подложек, высушенного ЭГ на подложках — объектив 20X. Спектральное разрешение составляло 1,5 или 4 см^{-1} . Время регистрации спектров подбиралось индивидуально для каждого образца и составляло от долей секунд до нескольких минут. Все спектры были получены при комнатной температуре.

При исследовании КР использовалась подложка, приготовленная лазерной абляцией пластины из никеля в этаноле при следующих параметрах лазерного излучения: длина волны — 1064 нм, длительность импульса — 350 пс, энергия импульса — 300 мкДж.

Результаты и обсуждение

Поскольку молекула ЭГ является полярной и структурно нежесткой, то при исследовании спектров КР ЭГ необходимо учитывать возможные изменения в конформационном составе молекул, в растворе и высаженных на металлическую подложку, по сравнению с конформационным составом жидкого ЭГ.

Первым этапом исследования спектров КР водных растворов ЭГ был анализ спектров КР водных растворов ЭГ. На Рисунке 1а представлены спектры КР растворов ЭГ с мольным содержанием ЭГ от 3% до 10%, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм в диапазоне 250-1900 см^{-1} . Для сравнения показаны спектры чистого ЭГ и дистиллированной воды. Интенсивность линий КР в спектрах растворов нормирована на интенсивность линии ЭГ около 1465 см^{-1} , которая соответствует деформационному колебанию CH_2 групп в молекуле ЭГ и меньше других линий в этом диапазоне зависит от конформационного состава молекул ЭГ. Интенсивность линий в спектре воды нормирована на интенсивность линии воды около 1640 см^{-1} , отвечающая деформационному колебанию молекулы воды.

В спектре воды в диапазоне от 600 до 1900 см^{-1} должна наблюдаться только одна очень слабая линия около 1640 см^{-1} . Остальные особенности в спектре возникают из-за неравномерности чувствительности многоканального детектора, которая проявляется только в случае длительного накопления очень слабых сигналов КР.

Из Рисунка 1а видно, что в диапазоне 250-1900 см^{-1} интенсивность линии воды около 1640 см^{-1} уменьшается с увеличением содержания ЭГ, при этом относительные

интенсивности и положения линий ЭГ практически не меняются. Поскольку в этом спектральном диапазоне наблюдаются линии ЭГ, характеристики которых очень сильно зависят от конформации молекулы [2], то этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что конформационный состав молекул жидкого ЭГ меняется незначительно при растворении в воде.

На Рисунке 1б представлены спектры КР водных растворов ЭГ с молярным содержанием ЭГ от 3% до 10%, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм в диапазоне 2000-4250 см^{-1} . Для сравнения показаны спектры чистого ЭГ и дистиллированной воды. Интенсивность линий КР в спектрах растворов нормирована на интенсивность линии ЭГ около 2880 см^{-1} , которая соответствует валентному колебанию CH_2 групп. Интенсивность линий в спектре воды нормирована на интенсивность линии ЭГ около 2880 см^{-1} для 3% раствора ЭГ.

Спектры КР ЭГ и воды содержат широкую полосу, простирающуюся от 2800 до 3800 см^{-1} и относящуюся к валентным колебаниям ОН связей. В спектре воды эта полоса имеет очень высокую интенсивность, в то время, как в спектре ЭГ интенсивность этой полосы невысокая. Из Рисунка 1б видно, что интенсивность полосы валентных колебаний ОН связей уменьшается с увеличением содержания ЭГ.

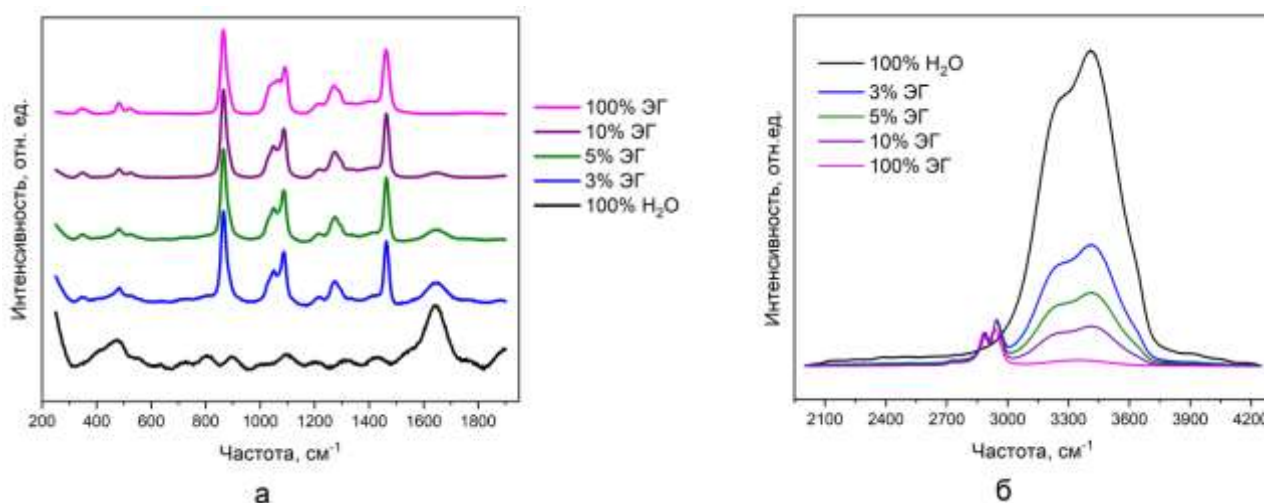


Рисунок 1. Спектры КР водных растворов ЭГ с различным молярным содержанием ЭГ, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм в диапазоне 250-1900 см^{-1} и 2000-4250 см^{-1} : а - интенсивность линий КР в спектрах растворов нормирована на интенсивность линии ЭГ около 1465 см^{-1} , интенсивность линий в спектре воды нормирована на интенсивность линии воды около 1640 см^{-1} ; б - на интенсивность линии ЭГ около 2880 см^{-1} , интенсивность линий в спектре воды нормирована на интенсивность линии ЭГ около 2880 см^{-1} для 3% раствора ЭГ

Следующим этапом исследования водных растворов ЭГ был анализ спектров КР чистой никелевой подложки до нанесения на нее водного раствора ЭГ, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм в двух точках подложки. Спектры КР подложки оказались малоинтенсивными и совпали в двух случайно выбранных точках подложки.

При исследовании спектров КР водных растворов ЭГ на подложку наносился 1%-ый раствор ЭГ, измерения начинались через час после нанесения раствора. Такое время было необходимо для практически полного высыхания раствора.

Были сделаны два измерения спектров КР высохшего раствора ЭГ на подложке никель с разницей в 15 минут, причем регистрация спектров КР раствора ЭГ при каждом измерении проводилась одновременно в нескольких разных точках подложки.

Первое измерение было сделано через час после нанесения раствора на подложку и включало регистрацию спектров при двух длинах волн возбуждающего излучения — 532 и 785 нм. На Рисунке 2а показаны спектры КР высохшего 1% водного раствора ЭГ, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм на подложке никель в четырех точках подложки (первое измерение). Спектр КР ЭГ был очень интенсивный, и спектры, измеренные в разных точках подложки, совпали.

На Рисунке 2б показаны спектры КР высохшего 1%-ного водного раствора ЭГ, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 785 нм на подложке в четырех точках подложки. При возбуждении спектров излучением с длиной волны 785 нм чувствительность детектора на используемой установке резко падает с увеличением длины волны рассеянного света. Поэтому относительные интенсивности линий КР, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 785 нм, не соответствуют действительности.

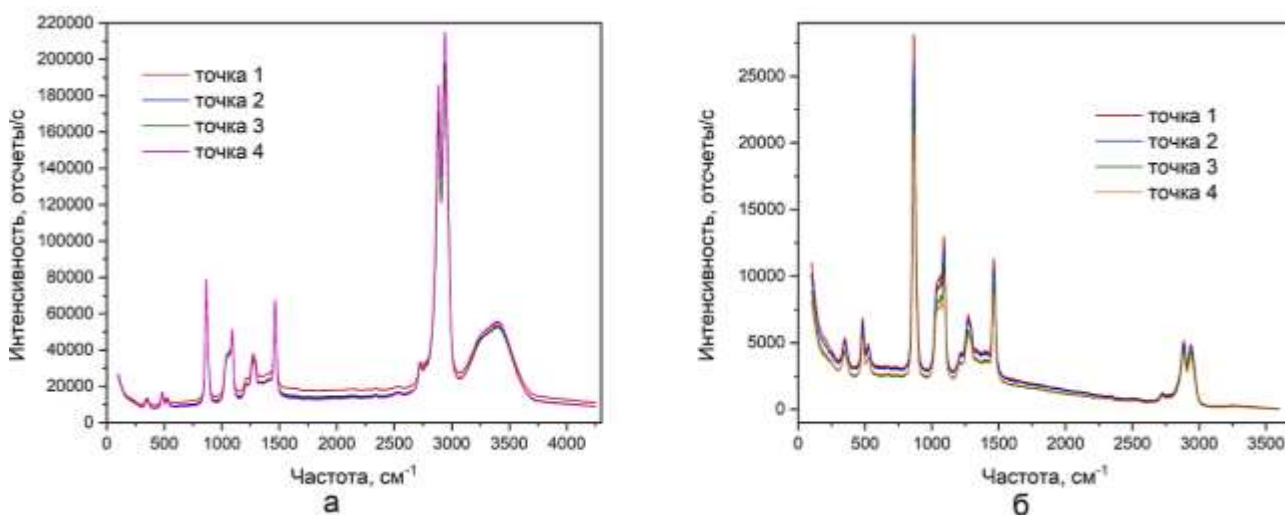


Рисунок 2. Спектры КР высохшего 1% водного раствора ЭГ, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм (а) и 785 нм (б) на подложке в четырех точках подложки (первое измерение)

Спектр КР раствора ЭГ и в этом случае был достаточно интенсивный, но необходимо отметить, что мощность возбуждающего излучения при регистрации спектров при длине волны 785 нм была в 4 раза больше, чем при длине волны 532 нм. Спектры, измеренные в разных точках подложки, совпали.

Второе измерение спектров КР высохшего 1% водного раствора ЭГ было выполнено с использованием длины волны возбуждающего излучения 532 нм через 15 мин после первого измерения с целью посмотреть, происходят ли какие-либо изменения в структуре высохшего водного раствора в течение коротких промежутков времени, сравнимых с временем исследования образцов при рутинных измерениях.

На Рисунке 3 представлены полученные в ходе второго измерения спектры КР высохшего 1% водного раствора ЭГ, зарегистрированные в шести точках подложки. Спектры, измеренные в разных точках подложки, совпали между собой, а также, как будет показано

далее, нормированные спектры, полученные в ходе первого и второго измерений для длины волны 532 нм, также совпали между собой.

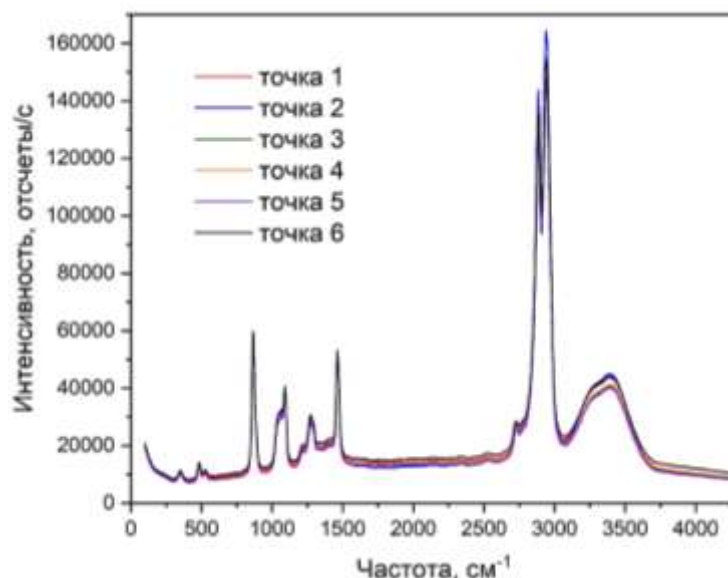


Рисунок 3. Спектры КР высохшего 1% водного раствора ЭГ, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм на подложке золото/никель в шести точках подложки (второе измерение)

На Рисунке 4 представлены спектры КР высохшего 1% водного раствора ЭГ на подложке для первого и второго измерений и спектр КР чистой подложки, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм, а также спектр КР высохшего 1%-ного водного раствора ЭГ на подложке для первого измерения, зарегистрированный при длине волны возбуждающего излучения 785 нм.

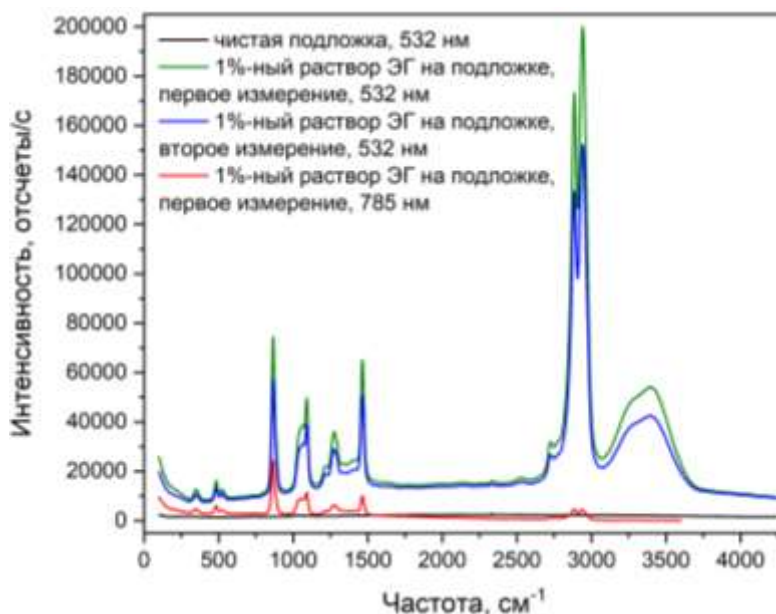


Рисунок 4. Спектры КР высохшего 1% водного раствора ЭГ на подложке для первого и второго измерений и спектр КР чистой подложки, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм, а также спектр КР высохшего 1% водного раствора ЭГ на подложке для первого измерения, зарегистрированный при длине волны возбуждающего излучения 785 нм

Все представленные спектры являются результатами усреднения спектров, зарегистрированных в разных точках подложки при каждом измерении. Такое усреднение оправдано, так как, как было сказано выше, спектры, зарегистрированные в разных точках подложки во время одного измерения, хорошо воспроизводились.

Поскольку мощность возбуждающего излучения при регистрации спектров с длиной волны 785 нм была 100 мВт, мощность возбуждающего излучения при регистрации спектров с длиной волны 532 нм была 25 мВт, а время набора спектров одинаковое, то анализ спектров, представленных на Рисунке 4, позволяет сделать вывод о том, что при регистрации спектров с излучением с длиной волны 532 нм наблюдается усиленный сигнал высохшего 1% водного раствора ЭГ на подложке, что позволяет сделать вывод о регистрации гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) на никелевой подложке, обработанной методом лазерной абляции.

На Рисунке 5 показаны спектры ГКР высохшего 1% водного раствора ЭГ на подложке для первого и второго измерений, являющиеся результатами усреднения спектров, измеренных в разных точках подложки в процессе каждого измерения, а также спектры КР 1% водного раствора ЭГ, чистого ЭГ и дистиллированной воды в пробирках. Все спектры зарегистрированы при длине волны возбуждающего излучения 532 нм. Поскольку при регистрации спектров КР образцов в пробирках засвечивается объем, больший по сравнению с объемом, засвечиваемым при регистрации спектров КР высохшего раствора ЭГ на подложке, то можно считать, что эффект усиления линий КР (ГКР) раствора ЭГ на подложке был зарегистрирован.

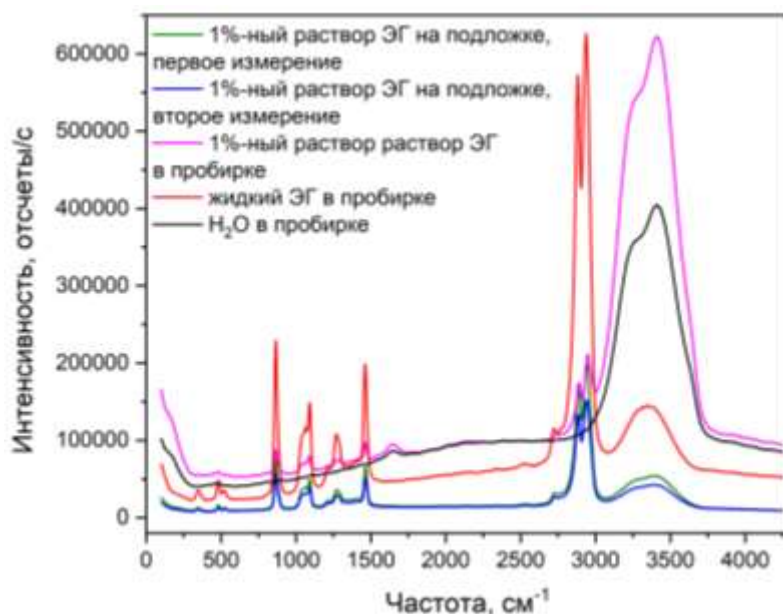


Рисунок 5. Усредненные спектры ГКР высохшего 1% водного раствора ЭГ на подложке для первого и второго измерений, спектры КР 1% водного раствора ЭГ, чистого ЭГ и дистиллированной воды в пробирках, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм

На Рисунке 6 представлены нормированные усредненные спектры КР высохшего 1% водного раствора ЭГ на подложке для первого и второго измерений, спектры КР 1% водного раствора ЭГ, чистого ЭГ и дистиллированной воды в пробирках, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм в диапазоне 250-1900 cm^{-1} . Интенсивность линий КР в спектрах растворов нормирована на интенсивность линии ЭГ около 1465 cm^{-1} ,

интенсивность линий в спектре воды нормирована на интенсивность линии воды около 1640 см^{-1} .

Из Рисунка 6 видно, что спектр высохшего водного раствора ЭГ на подложке больше похож на спектр чистого ЭГ, чем на спектр 1% раствора ЭГ, что, по-видимому, объясняется испарением воды. Исходя из разницы в температурах кипения ЭГ (197°C) и воды (100°C) можно предположить, что на подложке остался в основном ЭГ. Из Рисунка 6 также видно, что нормированные спектры для первого и второго измерений спектров ГКР высохшего водного раствора ЭГ на подложке совпали.

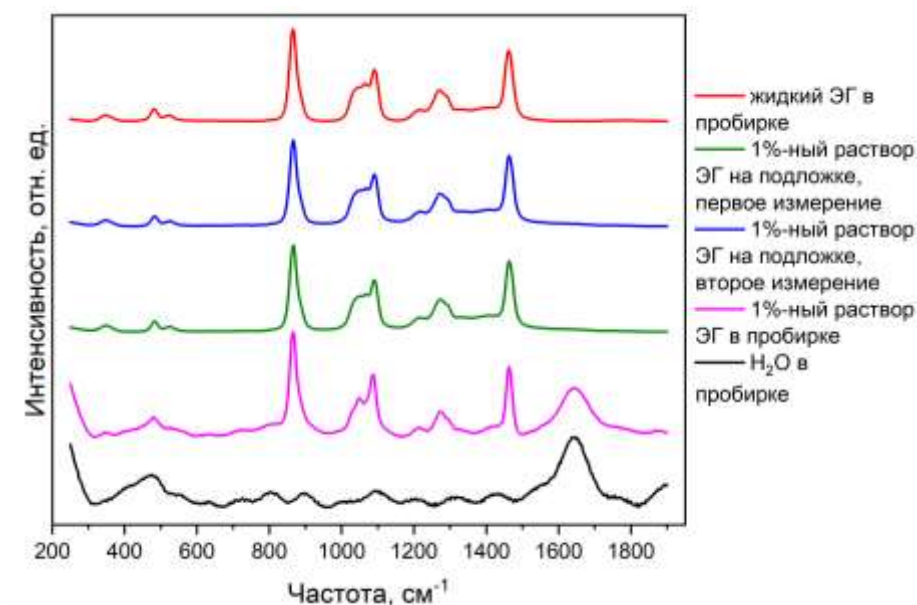


Рисунок 6. Нормированные усредненные спектры ГКР высохшего 1% водного раствора ЭГ на подложке для первого и второго измерений, спектры КР 1% водного раствора ЭГ, чистого ЭГ и дистиллированной воды в пробирках, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм в диапазоне $250\text{-}1900\text{ см}^{-1}$. Интенсивность линий КР в спектрах растворов нормирована на интенсивность линии ЭГ около 1465 см^{-1} , интенсивность линий в спектре воды нормирована на интенсивность линии воды около 1640 см^{-1}

Поскольку положения и относительные интенсивности линий КР ЭГ одинаковы в спектрах ГКР раствора на подложке и в спектрах КР жидкого ЭГ и 1% водного раствора ЭГ в пробирках в диапазоне $250\text{-}1900\text{ см}^{-1}$, то можно сделать вывод, что конформационный состав молекул ЭГ одинаков для всех этих образцов.

На Рисунке 7 представлены нормированные усредненные спектры ГКР высохшего 1% водного раствора ЭГ на подложке для первого и второго измерений, спектры КР 1% водного раствора ЭГ, чистого ЭГ и дистиллированной воды в пробирках, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм в диапазоне $2000\text{-}4250\text{ см}^{-1}$. Интенсивность линий КР в спектрах растворов нормирована на интенсивность линии ЭГ около 2880 см^{-1} , интенсивность линий в спектре воды нормирована на интенсивность линии ЭГ около 2880 см^{-1} для 1% раствора ЭГ.

Нормированные спектры для первого и второго измерений спектров растворов ЭГ на подложке совпали (Рисунок 7). Интенсивность полосы валентных колебаний ОН связей в спектрах высохшего раствора ЭГ на подложке выше, чем в спектре чистого ЭГ. Это может быть связано с тем, что не вся вода испарилась с подложки. Эту версию также подтверждает тот факт, что форма полосы валентных колебаний ОН связей в спектре высохшего 1%

раствора ЭГ на подложке больше напоминает форму этой полосы в спектре воды, чем в спектрах жидкого ЭГ и 1 водного раствора ЭГ в пробирках (Рисунок 10). Второе объяснение более высокой интенсивности полосы валентных колебаний ОН связей — это предположение о том, что молекулы ЭГ могли прикрепиться полярными ОН группами к поверхности подложки, но в этом случае наблюдались бы и другие изменения в спектре ЭГ.

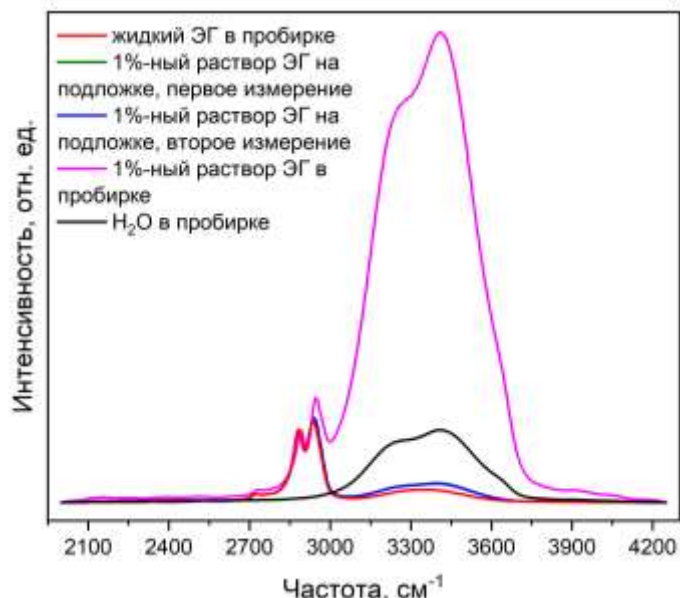


Рисунок 7. Нормированные усредненные спектры ГРП высохшего 1% водного раствора ЭГ на подложке для первого и второго измерений, спектры ГРП 1% водного раствора ЭГ, чистого ЭГ и дистиллированной воды в пробирках, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532 нм в диапазоне 2000-4250 см⁻¹. Интенсивность линий ГРП в спектрах растворов нормирована на интенсивность линии ЭГ около 2880 см⁻¹, интенсивность линий в спектре воды нормирована на интенсивность линии ЭГ около 2880 см⁻¹ для 1% раствора ЭГ

Таким образом, по результатам, представленным на Рисунках 1а и 6, можно сделать вывод о том, что конформационный состав молекул ЭГ одинаков для жидкого ЭГ, его водных растворов и высохших водных растворов на подложке.

Список литературы:

1. Jindal A., Vasudevan S. Conformation of ethylene glycol in the liquid state: intra-versus intermolecular interactions // The Journal of Physical Chemistry B. 2017. V. 121. №22. P. 5595-5600. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02853>
2. Kuzmin V. V., Novikov V. S., Sagitova E. A., Ustynyuk L. Y., Prokhorov K. A., Ivchenko P. V., Nikolaeva G. Y. Correlations among the Raman spectra and the conformational compositions of ethylene glycol, 1, 2-and 1, 3-propylene glycols // Journal of Molecular Structure. 2021. V. 1243. P. 130847. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130847>
3. Cramer C. J., Truhlar D. G. Quantum chemical conformational analysis of 1, 2-ethanediol: Correlation and solvation effects on the tendency to form internal hydrogen bonds in the gas phase and in aqueous solution // Journal of the American Chemical Society. 1994. V. 116. №9. P. 3892-3900. <https://doi.org/10.1021/ja00088a027>
4. Howard D. L., Jørgensen P., Kjaergaard H. G. Weak intramolecular interactions in ethylene glycol identified by vapor phase OH- stretching overtone spectroscopy // Journal of the American Chemical Society. 2005. V. 127. №48. P. 17096-17103. <https://doi.org/10.1021/ja055827d>

References:

1. Jindal, A., & Vasudevan, S. (2017). Conformation of ethylene glycol in the liquid state: intra-versus intermolecular interactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(22), 5595-5600. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02853>
2. Kuzmin, V. V., Novikov, V. S., Sagitova, E. A., Ustynyuk, L. Y., Prokhorov, K. A., Ivchenko, P. V., & Nikolaeva, G. Y. (2021). Correlations among the Raman spectra and the conformational compositions of ethylene glycol, 1, 2- and 1, 3-propylene glycols. *Journal of Molecular Structure*, 1243, 130847.
3. Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (1994). Quantum chemical conformational analysis of 1, 2-ethanediol: Correlation and solvation effects on the tendency to form internal hydrogen bonds in the gas phase and in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 116(9), 3892-3900. <https://doi.org/10.1021/ja00088a027>
4. Howard, D. L., Jørgensen, P., & Kjaergaard, H. G. (2005). Weak intramolecular interactions in ethylene glycol identified by vapor phase OH⁻ stretching overtone spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 127(48), 17096-17103. <https://doi.org/10.1021/ja055827d>

Работа поступила
в редакцию 12.09.2024 г.

Принята к публикации
18.09.2024 г.

Ссылка для цитирования:

Кузьмин В. В. Конформационный состав этиленгликоля в водных растворах и на подложках // Бюллетень науки и практики. 2024. Т. 10. №10. С. 33-41. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/107/04>

Cite as (APA):

Kuzmin, V. (2024). Conformational Composition of Ethylene Glycol in Aqueous Solutions and on Metal Substrates. *Bulletin of Science and Practice*, 10(10), 33-41. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/107/04>