

УДК 534.286—14

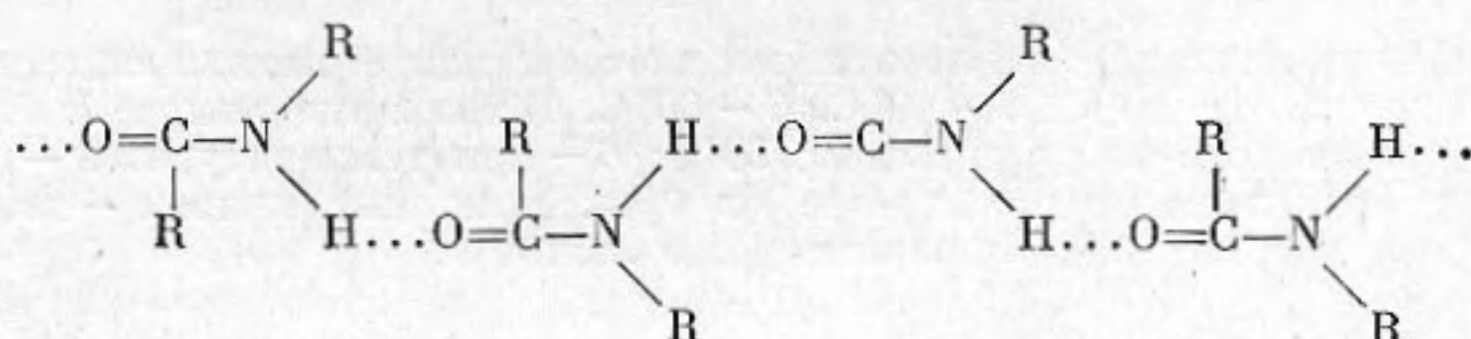
АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ — МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ  
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ.

ЖИДКИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫЕ АМИДЫ

О. И. Зиновьев, Х. Тахирджанов

Методами акустической спектроскопии в жидких N-этилацетамиде при температурах от  $-55$  до  $60^\circ\text{C}$ , N-бутилацетамиде от  $-15$  до  $60^\circ\text{C}$ , N-метилпропионамиде от  $-30$  до  $60^\circ\text{C}$ , N-метилформамиде от  $0$  до  $60^\circ\text{C}$ , N, N-демитилформамиде от  $-60$  до  $60^\circ\text{C}$  в диапазоне частот от  $1$  Мгц до  $\sim 5-6$  Ггц исследованы кинетика и механизм реакции ассоциации благодаря водородным связям типа N—H...O. Обнаружено, что акустическая дисперсия в жидких N-замещенных амидах описывается уравнением с двумя временами релаксации. Определены активационные характеристики и молекулярный механизм сверхбыстрых реакций образования ассоциатов.

В настоящее время в результате термодинамических [1], ИК-, ЯМР-спектроскопических [2, 3], радиоспектроскопических [4, 5], акустических [6, 7] и других методов надежно установлено, что молекулы амидов в жидкой фазе образуют с помощью межмолекулярных водородных связей (МВС) цепочечные ассоциаты



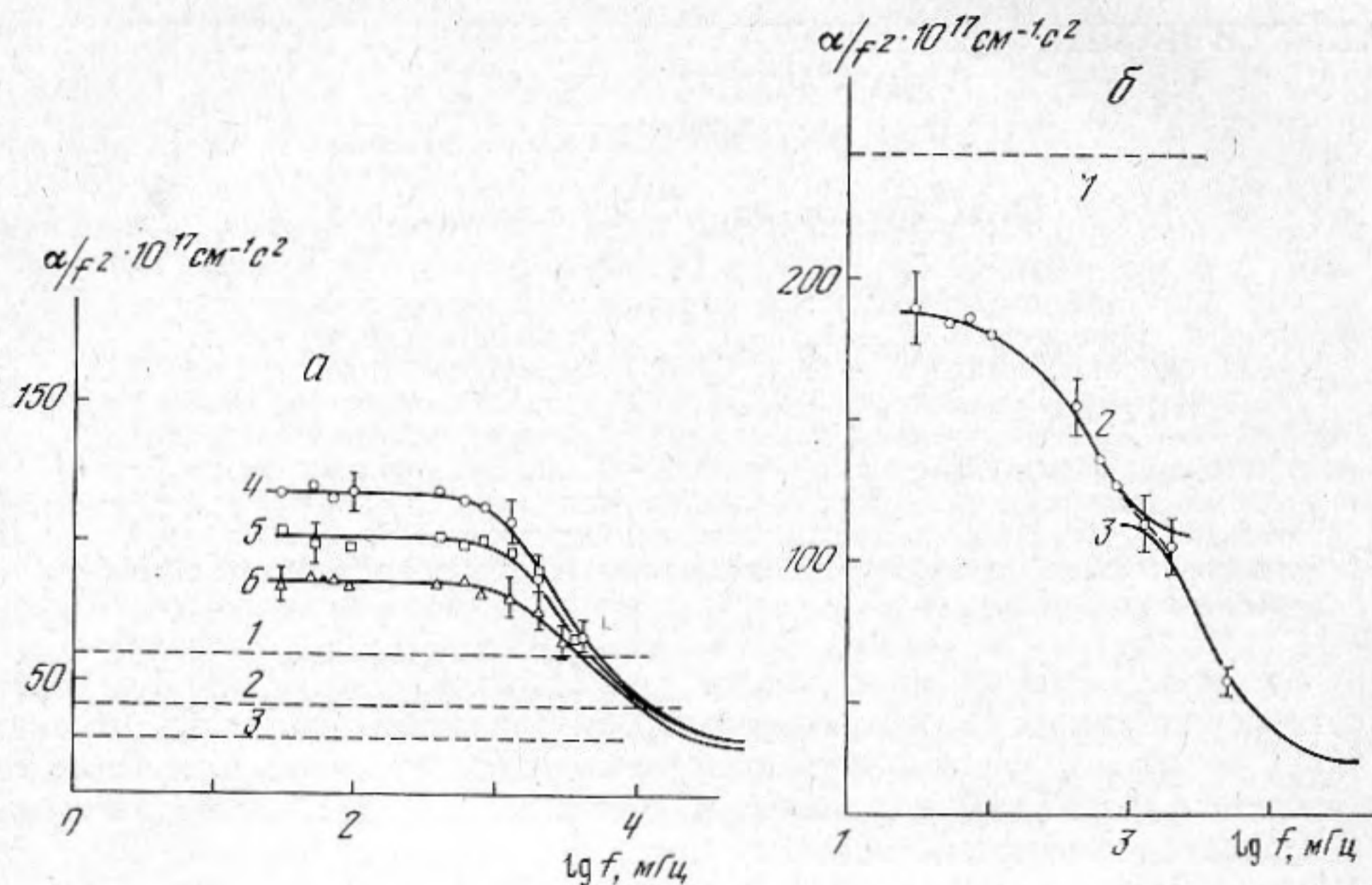
Интересно отметить, что пространственное расположение водородных связей в жидких амидах близко к таковому в связях типа N—H...O=C между различными звеньями полипептидных цепей в белках [8]. Поэтому жидкие амиды являются удобной моделью для исследования одного из важнейших факторов, определяющих физиологическую активность белков — процессов образования и разрушения водородных связей типа N—H...O=C, обуславливающих устойчивость их вторичных структур. Водородные связи N—H...O являются слабыми и реакции образования и разрушения цепочечных ассоциатов — сверхбыстрыми. Кинетику этих реакций можно исследовать с помощью специальных методов, одним из которых является акустическая спектроскопия.

Настоящая работа является частью серии исследований элементарных процессов, происходящих в сложных многофункциональных биосистемах [9, 10], она отличается от предшествующих [6, 7] более широким температурно-частотным диапазоном.

Нами были измерены акустические спектры N-этилацетамида (NЭА), N-бутилацетамида (НБА), N-метилпропионамида (NMПА), N-метилформамида (NMФ), N,N-диметилформамида (DMФ) в диапазоне частот от  $1$  Мгц до  $\sim 5-6$  Ггц при температурах соответственно от  $-55$  до  $60^\circ\text{C}$  (NЭА), от  $-15$  до  $60^\circ\text{C}$  (НБА), от  $-30$  до  $60^\circ\text{C}$  (NMПА), от  $0$  до  $60^\circ\text{C}$

(НМФ), от  $-60$  до  $60^\circ\text{C}$  (ДМФ). На частотах от  $1\text{ МГц}$  до  $3\text{ ГГц}$  использовались различные модификации импульсного метода. При исследованиях на более высоких частотах  $\sim 5-6\text{ ГГц}$  применялась методика мандельштам-бриллюэновского рассеяния света. Описание экспериментальных установок, на которых производились измерения, приведены в работах [11—14].

Проведенные исследования показали, что для НМФ и ДМФ значения  $\alpha/f^2$  при  $20^\circ\text{C}$  соответственно равны  $\alpha/f^2 = (35 \pm 4) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$  и  $\alpha/f^2 = (27 \pm 3) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$  и в исследованном нами диапазоне практически не зависят от температуры и частоты.



Зависимость величины  $\alpha/f^2$  от логарифма частоты для N-метилпропионамида: *a* — при температурах: 4 —  $20^\circ\text{C}$ , 5 —  $40^\circ\text{C}$ , 6 —  $60^\circ\text{C}$ . Штриховые линии 1, 2, 3 — значения  $(\alpha/f^2)_{\text{кл}}$  соответственно при 20; 40;  $60^\circ\text{C}$ ; б — при температуре: 2 —  $0^\circ\text{C}$ . Штриховая линия 1 соответствует значению  $(\alpha/f^2)_{\text{кл}}$ , сплошные кривые — теоретические с параметрами табл. 1

Во всех других изученных жидкостях зависимость величины  $\alpha/f^2$  от частоты при  $20^\circ\text{C}$  и выше следует уравнению с одним временем релаксации. При более низких температурах акустическая дисперсия описывается уравнением с двумя временами релаксации:

$$(1) \quad \alpha/f^2 = \frac{A_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{A_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + B_2.$$

Здесь  $A_1$ ,  $A_2$  и  $B_2$  — эмпирические параметры,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена релаксации,  $\omega$  — круговая частота. Параметры, характеризующие акустическую дисперсию представлены в табл. 1. Точность определения параметров  $A_1$ ,  $A_2$  составляет  $\sim 10\%$ , параметра  $B_2 \sim 30\%$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  определены с точностью порядка  $10-15\%$ .

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что при понижении температуры параметры  $A_1$  и  $A_2$  увеличиваются, а отношения  $\alpha_{01}/\alpha_{\text{кл}}$  и  $\alpha_{02}/\alpha_{\text{кл}}$  слабо зависят от температуры. Это, как известно, характерно для структурной релаксации [15]. Поэтому дисперсия поглощения звука может быть связана с процессами перестройки молекулярной структуры жидких N-монозамещенных амидов, т. е. с реакциями образования и разрушения цепочечных ассоциатов. В качестве примера на фигуре *a*, *б* представлены акустические спектры N-метилпропионамида.

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	$A_1 \cdot 10^{17},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$A_2 \cdot 10^{17},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$B_2 \cdot 10^{17},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$\tau_1 \cdot 10^{10},$ $\text{сек}$	$\tau_2 \cdot 10^{10},$ $\text{сек}$	$C_0 \cdot 10^5,$ $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$	$(\alpha/f^2)_{\text{кл}} \cdot$ $10^{17}$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$\alpha_{01}/$ $\alpha_{\text{кл}}$	$\alpha_{02}/\alpha_{\text{кл}}$
N-этилацетамид									
-55	8470	260	25	34	1,2	1,620	4148	2,1	0,07
-40	2900	200	25	14	0,87	1,570	2084	1,5	0,09
-20	630	160	25	7,5	0,73	1,500	450	1,8	0,41
0	180	135	25	3	0,65	1,435	197	1,7	0,81
20	—	125	40	—	0,56	1,370	95	—	1,73
40	—	75	35	—	0,39	1,292	62	—	1,77
60	—	57	28	—	0,25	1,230	44	—	1,93
N-бутилацетамид									
-15	1060	320	30	10	0,73	1,460	1046	1,3	0,33
0	470	255	30	7,4	0,56	1,410	527	1,4	0,54
20	150	190	30	3,2	0,42	1,340	215	1,6	1
40	—	180	30	—	0,36	1,270	123	—	1,7
60	—	120	25	—	0,33	1,204	83	—	1,8
N-метилпропионамид									
-30	430	145	35	10	0,86	1,538	943	0,63	0,19
-20	230	105	35	5	0,62	1,500	545	0,66	0,25
0	80	90	30	2,5	0,43	1,431	245	0,77	0,3
20	—	80	30	—	0,41	1,358	60	—	2
40	—	70	30	—	0,37	1,287	42	—	2,3
60	—	60	25	—	0,27	1,232	30	—	2,8

Как видно, при повышении температуры вторая область акустической дисперсии смещается в сторону более высоких частот и становится неразличимой на фоне первой. Поэтому значения величины  $B_2$  мы определяли при экстраполяции соответствующих данных из низкочастотной области.

Дисперсия диэлектрической проницаемости в НЭА, НБА, НМПА, НМФ была изучена в широком диапазоне частот авторами работ [4, 5]. Анализ данных, приведенных в этих работах, показывает, что дисперсию диэлектрической проницаемости можно разбить на несколько дебаевских областей, из которых достаточно надежно определяется только низкочастотная область. Времена релаксации  $\tau_1$ , соответствующие низкочастотной области дисперсии диэлектрической проницаемости, полученные в работах [4, 5], представлены в табл. 2. Авторами работ [4, 5] были также произведены измерения статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s$  в зависимости от температуры и на основании теории цепочечных ассоциатов определены степени ассоциации, константы равновесия и факторы корреляции при различных температурах (см. табл. 2).

Итак, наблюдаемая акустическая дисперсия может быть обусловлена процессами перестройки молекулярной структуры жидких амидов, которые можно представить в виде следующих реакций:

- 1)  $A_k + A_s \rightleftharpoons A_r + A_f$
- 2)  $A_n \rightleftharpoons A_m + A_i$
- 3)  $A_2 \rightleftharpoons A_1 + A_1$

Здесь символом  $A_i$  ( $i=k, s, r, f, n, m$ ) обозначены ассоциаты, содержащие  $i$  молекул.

Реакции типа 1) не проявляются в акустических спектрах, поскольку они не сопровождаются изменением объема или теплосодержания системы. Поэтому мы исключаем их из дальнейшего рассмотрения. Нормаль-

Таблица 2

	$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^2$	$\bar{n}$	$K_p$	$\tau_1 \cdot 10^{10}, \text{сек}$		$t, ^\circ\text{C}$	$\alpha \cdot 10^2$	$\bar{n}$	$K_p$	$\tau_1 \cdot 10^{10}, \text{сек}$	
N-метил-пропион-амид	80	15,4	2,5	3,94	2,57	N-этилацет-амид	20	5,1	4,4	15,2	15,8	
	60	12,2	2,9	5,32	4,7		0	4,2	4,9	18,9	34,7	
	40	9,7	3,2	7,06	8,5		N-бутил-ацетамид	80	8,0	3,5	8,9	6,5
	20	7,3	3,7	10,0	17,4			60	6,1	4,0	12,2	11,7
	0	5,2	4,4	14,7	36,3			40	4,8	4,5	11,2	25,1
N-этилацет-амид	80	10,9	3,0	6,7	2,45	20	3,9	5,1	21,1	57,5		
	60	9,3	3,3	7,8	4,3	0	3,4	5,7	27,1	158		
	40	6,5	3,9	11,2	8							

Примечание.  $\alpha$  — относительная концентрация мономеров,  $\bar{n}$  — средняя степень ассоциации,  $K$  — константа равновесия реакции 2),  $\tau_1$  — время релаксации, соответствующей низкочастотной области дисперсии диэлектрической проницаемости.

ная реакция, в ходе которой осуществляется изменение поляризации системы, представляющая собой линейную комбинацию всех естественных реакций 1), обуславливает, как показано авторами [4, 5], низкочастотную область в спектре времен диэлектрической релаксации.

Реакции типа 2), 3) сопровождаются тепловым эффектом и поэтому наблюдаемы методами акустической спектроскопии. Очевидно, что число естественных реакций типа 2) очень велико. Ответ на вопрос, почему в акустических спектрах жидкостей, содержащих цепочечные ассоциаты, наблюдается лишь один или два, но не более релаксационных процессов, стал возможен после теоретических исследований, проведенных авторами работы [15] с помощью методов неравновесной термодинамики.

В результате теоретического анализа данных акустической спектроскопии жидкостей, содержащих цепочечные ассоциаты, показано, что для всех естественных реакций типа 2), кроме реакции димеризации, при больших степенях ассоциации существует только одна нормальная реакция, включающая в себя изменение энтальпии системы, а остальные нормальные реакции, являющиеся также линейными комбинациями реакций типа 2), сводятся лишь к перераспределению межмолекулярных водородных связей между ассоциатами и, следовательно, акустически не наблюдаемы.

Авторами работы [16] показано, что естественные реакции 3) являются также и нормальными. Энтропия реакции 3) сильно отличается от таковой для реакции типа 2), поэтому константы скорости этих реакций существенно различны и они, как правило, проявляются в акустических спектрах в виде двух изолированных областей дисперсии — низкочастотной для реакции типа 2) и высокочастотной для реакции типа 3).

Из выводов авторов работ [15, 16] следует, что зависимости времен релаксаций нормальных реакций, соответствующих процессам 2), 3) от температуры, имеют вид:

$$(2) \quad \tau_2 = \frac{h}{K_B T (3 - 2/\bar{n})} \exp\left(\frac{\Delta H_2^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_2^\ddagger}{R}\right),$$

$$(3) \quad \tau_3 = \frac{h}{K_B T (4X_2/X_1 + 1)} \exp\left(\frac{\Delta H_3^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_3^\ddagger}{R}\right).$$

Здесь  $h$  — постоянная Планка,  $K_B$  — постоянная Больцмана,  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  — энтальпия и энтропия активации прямой реакции,  $\bar{n}$  — средняя степень ассоциации,  $X_1$  и  $X_2$  — концентрация мономеров и димеров.

Используя зависимость  $\ln \tau_2$ ;  $\ln \tau_3$  от  $1/T$ , можно определить активационные характеристики реакций 2) и 3). Для оценки параметров прямых  $\ln \tau_2 K_B T (3 - 2/\bar{n}) h^{-1}$ ;  $\ln \tau_3 K_B T (4X_2/X_1 + 1) h^{-1} \div 1/T$  использовался метод на-

Вещество	$\Delta \bar{H}_1^\ddagger$ , ккал/моль	$\Delta S_1^\ddagger$ , э.е.	$\Delta H_2^\ddagger$ , ккал/моль	$\Delta S_2^\ddagger$ , э.е.
N-этилацетамид	4,8±1,2	1,0±0,3	2±0,5	-7,5±2,8
N-бутилацетамид	4,6±1,2	-1,5±0,5	1,3±0,3	-9,7±3,4
N-метилпропионамид	5,5±1,4	3,9±1,3	1,5±0,4	-8,6±2,8

именьших квадратов. Расчеты производились на ЦВМ «Наири» по стандартной программе, имеющейся в вычислительной лаборатории Химического факультета МГУ. Результаты вычислений представлены в табл. 3.

Для вычисления отношений  $X_2/X_1$  при расчетах по формулам (2) и (3) применялись формулы для константы равновесия  $K_p$  реакции ассоциации и средней степени ассоциации  $\bar{n}$ , вывод которых имеется в работе [17]:

$$(4) \quad K_p = \frac{\bar{n}-1}{\bar{n}X_1}$$

Константа равновесия реакции димеризации равна

$$(5) \quad K = X_2/X_1^2.$$

Предполагая, что  $K \approx K_p$ , и приравнивая выражения (4) и (5), получаем

$$(6) \quad \frac{X_2}{X_1} = \frac{\bar{n}-1}{\bar{n}}.$$

Таким образом, в работе изучены акустические спектры некоторых жидких N-замещенных амидов. Впервые обнаружено, что при пониженных температурах в акустических спектрах наблюдается двойной релаксационный процесс. Две области акустической дисперсии отнесены к конкретным реакциям перестройки молекулярной структуры жидких N-замещенных амидов и вычислены активационные характеристики этих реакций.

Авторы благодарят М. И. Шахпаронова за постоянную помощь и интерес к данной работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lindheimer M., Etienne G., Brun B. Etude calorimetrique de l'influence du solvant sur l'autoassociation D'amides N-Monosubstitues. J. Chem. Phys., 1971, 71, 2, 135-142.
2. Klotz J. M., Frauen J. S. Hydrogen Bonds between Model Peptide Groups in Solution. J. America Chem. Soc., 1962, 84, 9, 3461-3466.
3. Hinton J. F., Ladner K. H. NMR Studies of the Structure of Aqueous Amid Solutions. J. Magnetic Resonance, 1972, 6, 586-599.
4. Карамян Г. Г., Шахпаронов М. И. Диэлектрическая проницаемость и строение N-монозамещенных амидов. Вестн. МГУ. Химия, 1976, 4, 208, деп. № 1097, 8.4.1976.
5. Карамян Г. Г., Шахпаронов М. И. Дисперсия диэлектрической проницаемости в некоторых N-монозамещенных амидах. Вестн. МГУ. Химия, 1976, 4, 208, деп. № 1098, 8.4.1976.
6. Rassing J., Garland F. Relaxation Spectra and Kinetic Analysis of the H-Bond Association of Amides. Acta Chem. Scand., 1970, 24, 7, 2419-2428.
7. Белинская Л. Г., Ульмасова М. Х., Лукашов А. В., Ахриев А. С., Пещанская Л. Г. Акустическая спектроскопия некоторых вторичных амидов и кинетика перестройки их структуры. Матер. IV Межд. биофиз. конгресса, 1972, 2, 18.
8. Katz J. L., Post B. The Crystal Structure and Polymorphism of N-Methyl Acetamide. Acta Cryst., 1960, 624, 13, 624-628.
9. Зиновьев О. И., Пулатова Л. Ф., Валаева С. Р., Куранов К. В. Акустическая спектроскопия — метод исследования кинетики реакций переноса протона в растворах биологически активных веществ. Сб. Современные проблемы физической химии. Изд-во МГУ, 1978, 12, 145-161.

10. *Зиновьев О. И., Пулатова Л. Ф., Куранов К. В.* Определение механизма реакций переноса протона в водных растворах аминокислот из данных акустической спектроскопии. Вестн. МГУ. Химия, 1978, 19, 2, 145–150.
11. *Хабибуллаев П. К., Парпиев К., Маманов Т., Халиулин М. Г., Алиев С. С.* Низкотемпературная ультразвуковая установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 20–1000 Мгц. Ультразвуковая техника, 1968, 3, 1–4.
12. *Зиновьев О. И., Следин В. А., Попова-Каримова Н. Г., Нетесова Н. П., Шахпаронов М. И.* Акустическая спектроскопия – метод исследования фоторезистивных растворов. ЦНИИТЭИ приборостроения, деп. № 380, 25.9.1975.
13. *Сперкач В. С., Рабичев Э. О., Гадайбаев У. Ш.* Измерение коэффициента поглощения гиперзвука в ряде органических жидкостей на частотах 1,5–3,0 Ггц. Вестн. МГУ. Химия, 1972, 6, 723–724.
14. *Зиновьев О. И.* Установка для изучения скорости и поглощения звука в жидкостях на частотах от 2 до 6–7 Ггц. Вестн. МГУ. Химия, 1975, 2, 166–170.
15. *Шахпаронов М. И., Хабибуллаев П. К.* О механизмах акустической релаксации, вязкого течения и диэлектрической релаксации в одноатомных спиртах и некоторых полимерах. Вестн. МГУ. Химия, 1971, 1, 3–17.
16. *Зиновьев О. И., Приходько А. Я., Парзян В. А.* Структура жидкого бензилового спирта и кинетика процессов ее перестройки. Сб. Физика и физикохимия жидкостей. Изд-во МГУ, 1976, 3, 94–103.
17. *Шахпаронов М. И., Высоцкая В. И., Левин В. В.* О молекулярной структуре жидкого триоксана, его растворов и кинетика полимеризации триоксана. Сб. Современные проблемы физической химии. Изд-во МГУ, 1970, 5, 434–483.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова  
Химический факультет

Поступила  
11 июля 1977 г.  
Окончательный вариант  
15 августа 1978 г.