

УДК 534.286-14

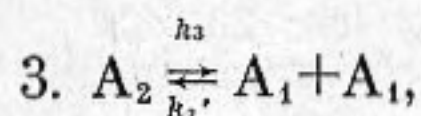
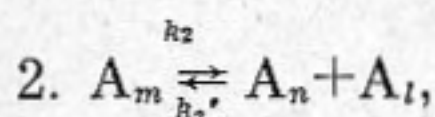
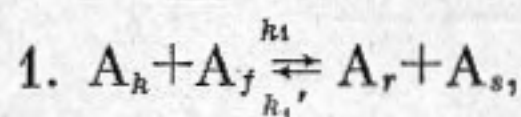
АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ — МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ.
АССОЦИАЦИЯ ЖИДКОГО N-БУТИЛАЦЕТАМИДА В РАСТВОРАХ

О. И. Зиновьев, Х. Тахирджанов, П. К. Хабибуллаев,
М. И. Шахпаронов

Изучены акустические спектры растворов N-бутилацетамида: 0,5 м.д. N-бутилацетамид (НБА) — этанол; 0,5 м.д. НБА — ацетон в интервале температур от -30° до 20° и от -15° до 20° С соответственно и в растворах 0,3; 0,5; 0,7 м.д. НБА — вода в интервале температур от 0 до 60° С. Обнаружено, что акустическая дисперсия в растворах N-бутилацетамида при температурах ниже 20° С описывается уравнением с двумя временами релаксации. Определены активационные характеристики и молекулярный механизм сверхбыстрых реакций образования ассоциатов, обуславливающих акустическую дисперсию. Показано, что наблюдается компенсационный эффект. Вычислены трансмиссионные коэффициенты реакций ассоциации и истинные значения активационных параметров $\Delta S_{\text{ист}}^\ddagger$ и $\Delta G_{\text{ист}}^\ddagger$.

Анализ результатов ряда работ [1-8] показывает, что жидкие N-замещенные амиды состоят в основном из цепочечных ассоциатов, в которых их молекулы связаны друг с другом водородными связями типа N—H...O. Актуальность исследования ассоциации жидких N-замещенных амидов обусловлена прежде всего тем, что подобные водородные связи N—H...O играют важную роль при стабилизации вторичной структуры сложных белковых молекул [9].

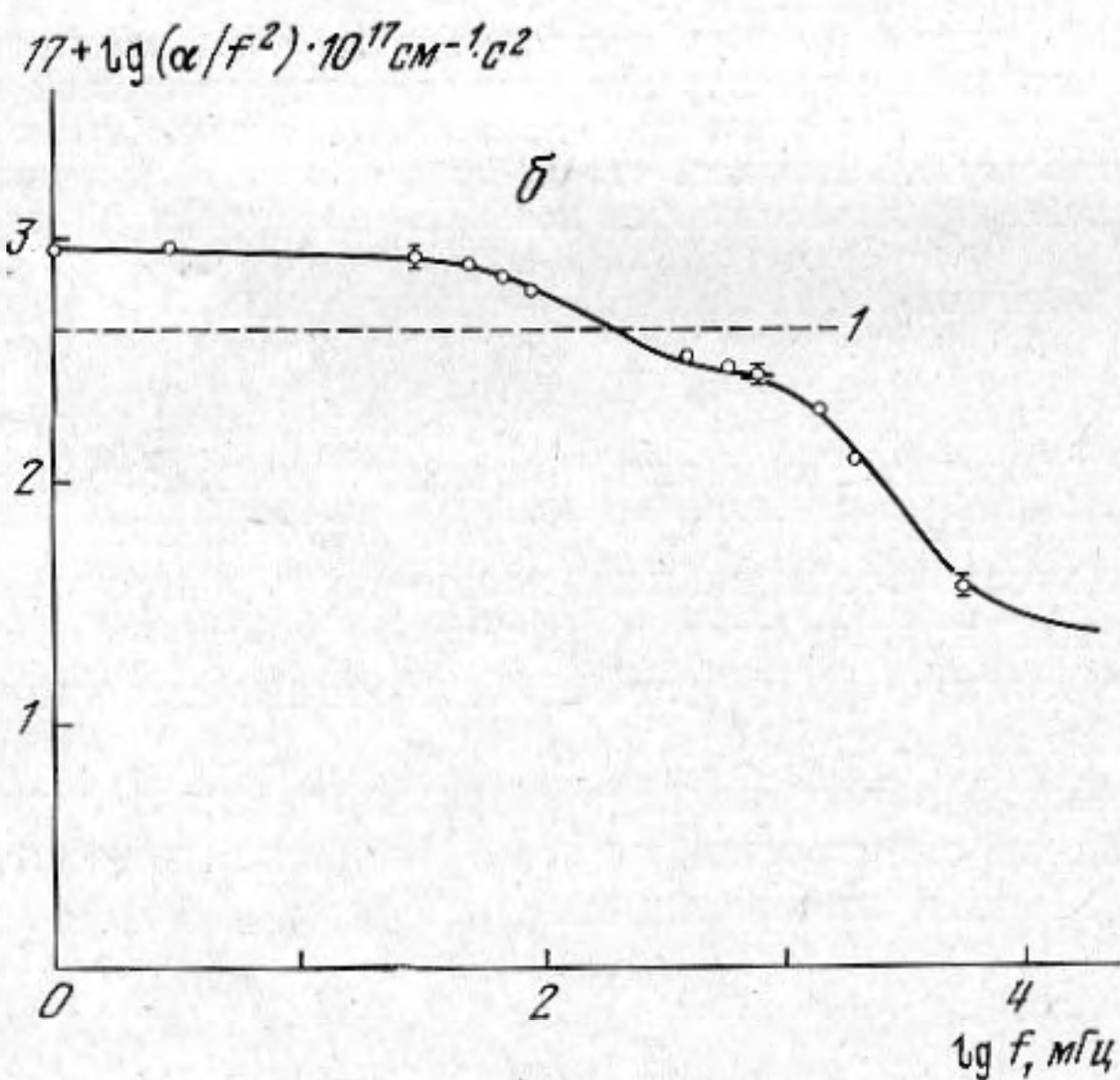
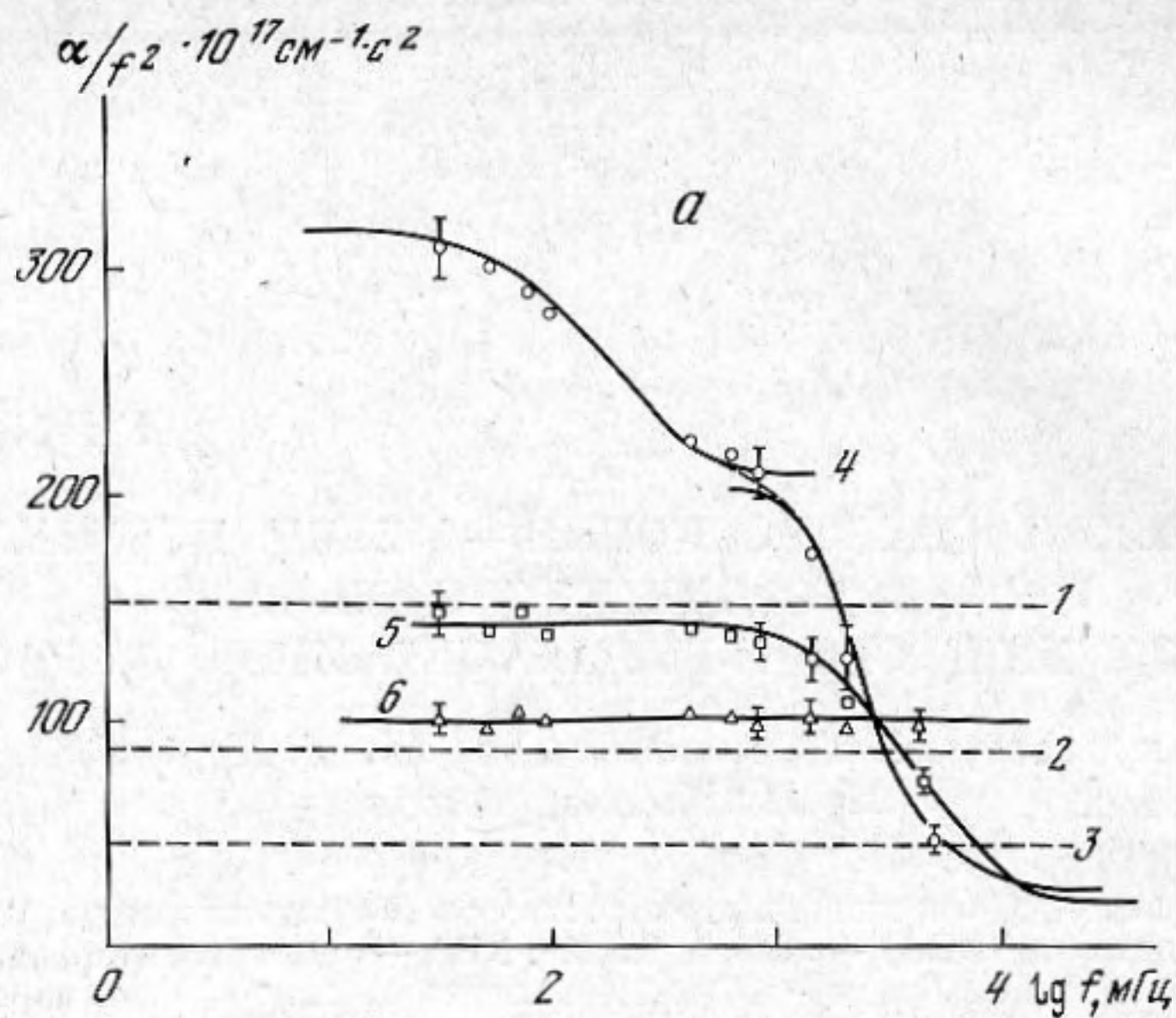
Кинетика реакций образования и разрушения ассоциатов изучена методами акустической спектроскопии [7, 8] и диэлектрической радиоспектроскопии [5, 6]. Речь идет о реакциях



где k_1, k_2, k_3 и k_1', k_2', k_3' — константа скорости соответственно для прямой и обратной реакции. Здесь символом A_i ($i \equiv k, l, m, n, f, r, s, \dots$) обозначены ассоциаты, содержащие i молекул.

Авторами работ [5, 7] определены активационные характеристики реакций 1-3. Однако следует отметить, что вычисленные значения энтропии активации ΔS^\ddagger отличаются от истинных на величину слагаемого $R \ln \kappa$ (где κ — трансмиссионный коэффициент, R — универсальная газовая постоянная), поскольку при определении ΔS^\ddagger принималось $\kappa = 1$, что не обосновано.

Вычисление коэффициента κ и, следовательно, истинных активационных характеристик представляет собой важную задачу. Ниже мы покажем,



Фиг. 1. Зависимость величины α/f^2 от логарифма частоты для раствора 0,5 м.д. NBA — вода: *a* — при температурах: 4 — 20° С, 5 — 40° С, 6 — 60° С; штриховые линии 1, 2, 3 соответствуют значению $(\alpha/f^2)_{кл}$ при 20, 40, 60° С; *b* — при температуре: 2 — 0° С; штриховая линия 1 соответствует значению $(\alpha/f^2)_{кл}$ при 0° С

что решение этой задачи стало возможным после развития теории активного комплекса и констант скоростей реакций, выполненного в работах [10, 11]. Согласно выводам, приведенным в этих работах, трансмиссионный коэффициент κ каких-либо однотипных реакций можно определить, если для них в аналогичных условиях наблюдается компенсационный эффект, т. е. линейная зависимость между энтальпией активации ΔH^\ddagger и энтропией активации ΔS^\ddagger . Поэтому мы поставили перед собой задачу изучить методами акустической спектроскопии реакции типа 2 и 3 (реакции 1 не сопровождаются тепловым эффектом и поэтому не проявляются в акустических спектрах), протекающие в концентрированных растворах одного

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	$A_1 \cdot 10^{17},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$A_2 \cdot 10^{17},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$B_2 \cdot 10^{17},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$\tau_1 \cdot 10^{10},$ сек	$\tau_2 \cdot 10^{10},$ сек	$C_0 \cdot 10^6,$ $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$	$(\alpha/f^2)_{\text{КЛ}} \cdot 10^{17},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$\alpha_1/\alpha_{\text{КЛ}}$	$\alpha_2/\alpha_{\text{КЛ}}$
0,5 м.д. НБА – этанол									
-30	520	160	25	15	0,68	1,497	422	1,6	0,44
-15	175	145	20	6,1	0,61	1,450	245	1,4	0,67
0	110	110	20	4,8	0,51	1,396	149	1,5	0,87
0,3 м.д. НБА – вода									
0	1500	210	25	40	0,89	1,565	288	6	0,8
20	500	140	25	33,8	0,57	1,500	104	6,34	1,6
40	180	100	20	28,5	0,41	1,435	56	5,3	2,1
0,7 м.д. НБА – вода									
0	660	290	25	10,5	0,95	1,462	480	2	0,66
20	140	200	20	8,5	0,59	1,398	200	1,8	1,1
40	—	140	20	—	0,36	1,330	100	—	1,6
0,5 м.д. НБА – вода									
0	660	270	30	15,5	0,92	1,486	436	2,1	0,7
20	110	185	25	12	0,51	1,430	151	2,1	1,3
40	—	125	20	—	0,44	1,372	86	—	1,7

Таблица 2

0,5 м.д. НБА – ацетон

$t, ^\circ\text{C}$	$A \cdot 10^{17},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$B \cdot 10^{17},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$\tau \cdot 10^{10},$ сек	$C_0 \cdot 10^6,$ $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$	$(\alpha/f^2)_{\text{КЛ}} \cdot 10^{17},$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^2$	$\alpha/\alpha_{\text{КЛ}}$
-15	135	25	1,4	1,427	50	3,2
0	75	25	1,1	1,355	40	2,5

из типичных представителей N-замещенных амидов — N-бутилацетамида в различных растворителях (воде, спирте, ацетоне).

Исследования проводились в диапазоне частот от 1 мгу до ~6–7 ггу при помощи различных вариантов импульсного метода [12, 13] и метода мандельштам-бриллюэновского рассеяния света [14]. В качестве примера на фиг. 1, а, б представлены типичные акустические спектры, полученные нами для раствора 0,5 м.д. N-бутилацетамида (НБА) — вода. Ошибка измерений величины α/f^2 составляла 10–15% в диапазоне частот 1–5 мгу, 5–10% на частотах от 30 до 100 мгу и 10–15% на более высоких частотах. В табл. 1, 2 приведены параметры, характеризующие акустическую дисперсию в изученных растворах.

Анализ результатов эксперимента показывает, что при температурах выше 20° С акустическая дисперсия в растворах описывается уравнением с одним временем релаксации (см. фиг. 1, а):

$$(1) \quad \frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + \omega^2 \tau^2} + B,$$

где A и B — акустические параметры, τ — время релаксации, ω — круговая частота. При понижении температуры зависимость величины α/f^2 от частоты следует уравнению с двумя временами релаксации (см. фиг. 1, б):

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

Таким образом, акустические спектры растворов схожи со спектрами чистых жидких амидов [7]. Степень ассоциации N-бутилацетамида в рас-

творях при изученных нами больших концентрациях практически совпадает с таковой в чистой жидкости [3]. Изученные объекты представляют собой растворы цепочечных ассоциатов, состоящих из молекул N-бутил-ацетамида, в воде, спирте и ацетоне. Поэтому в акустических спектрах, так же как и в чистых веществах, проявляются реакции перестройки цепочечных ассоциатов типа 2 и 3, а точнее две нормальные реакции, одна из ко-

Таблица 3

Растворы	Первая область акустической дисперсии		Вторая область акустической дисперсии		
	ΔH_1^\ddagger , ккал/моль	ΔS_1^\ddagger , э. е.	ΔH_2^\ddagger , ккал/моль	$\Delta S_{ист}^\ddagger$, э. е.	$\Delta G_{ист}^\ddagger$, ккал/моль для 0° С
0,5 м.д. НБА — этанол	1,8±0,5	-11±4	1,2±0,3	2,2	0,6
0,5 м.д. НБА — ацетон	—	—	2,1±0,5	4,3	0,9
0,3 м.д. НБА — вода	1,0±0,3	-18±6	2,3±0,6	6,3	0,6
0,5 м.д. НБА — вода	1,1±0,3	-16±5	2,6±0,6	7	0,7
0,7 м.д. НБА — вода	1,3±0,4	-14±5	3,6±0,9	10,7	0,7

торых представляет собой линейную комбинацию реакций типа 2 для низкочастотной области, другая — реакцию 3 для высокочастотной области акустической дисперсии [7].

Выражения для соответственных времен релаксации имеют следующий вид [15, 16]:

$$(3) \quad \tau_2 = \frac{1}{k_2(3-2/\bar{n})} = \frac{h}{k_B T (3-2/\bar{n})} \exp\left(\frac{\Delta H_2^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_2^\ddagger}{R}\right),$$

$$(4) \quad \tau_3 = \frac{1}{k_3\left(4\frac{X_2}{X_1} + 1\right)} = \frac{h}{k_B T\left(4\frac{X_2}{X_1} + 1\right)} \exp\left(\frac{\Delta H_3^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_3^\ddagger}{R}\right),$$

где h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger — энтальпия и энтропия активации, \bar{n} — средняя степень ассоциации, X_1 и X_2 — концентрация мономеров и димеров.

Из анализа температурной зависимости времен релаксации τ_2 и τ_3 нами были определены активационные характеристики реакций типа 2 и 3 при предположении $\kappa=1$. Определение отношения X_2/X_1 и вычисление величин ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger осуществлялось способом, описание которого имеется в работе [7]. При этом предполагалось, что средняя степень ассоциации в концентрированных растворах, которые мы использовали, слабо зависит от состава раствора. Справедливость этого предположения следует из анализа зависимости величины \bar{n} от концентрации аналогичных растворов, приведенной в работе [3].

Результаты вычислений активационных параметров для реакций 2 и 3 представлены в табл. 3 и на фиг. 2 соответственно. Анализ приведенных данных приводит к выводу о существовании в изученных растворах компенсационного эффекта для реакций 3. Активационные характеристики реакций типа 2 в различных растворителях практически не изменяются.

Из теории констант скоростей, развиваемой в работах [10, 11], следует, что компенсационный эффект имеет место в том случае, когда в исследуемых системах активный комплекс осуществляется в ходе одной и

той же нормальной реакции. Поэтому мы предположили, что активный комплекс реакции 3 осуществляется в ходе одной и той же нормальной реакции независимо от состава раствора. Эта нормальная реакция представляет собой линейную комбинацию реакций перестройки сольватной оболочки, ядра активного комплекса и процессов перераспределения колебательной энергии внутри системы [11]. Изменения степени полноты нормальной реакции образования активного комплекса процессов 3 в различных растворителях различны.

Перейдем теперь к вычислению трансмиссионного коэффициента. Согласно выводам теории, развиваемой в работах [10, 11], трансмиссионный коэффициент реакции 3 можно определить, анализируя линейную зависимость параметров активации ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger :

$$\kappa = e^{-A/BR},$$

где коэффициенты A и B определяются из анализа зависимости

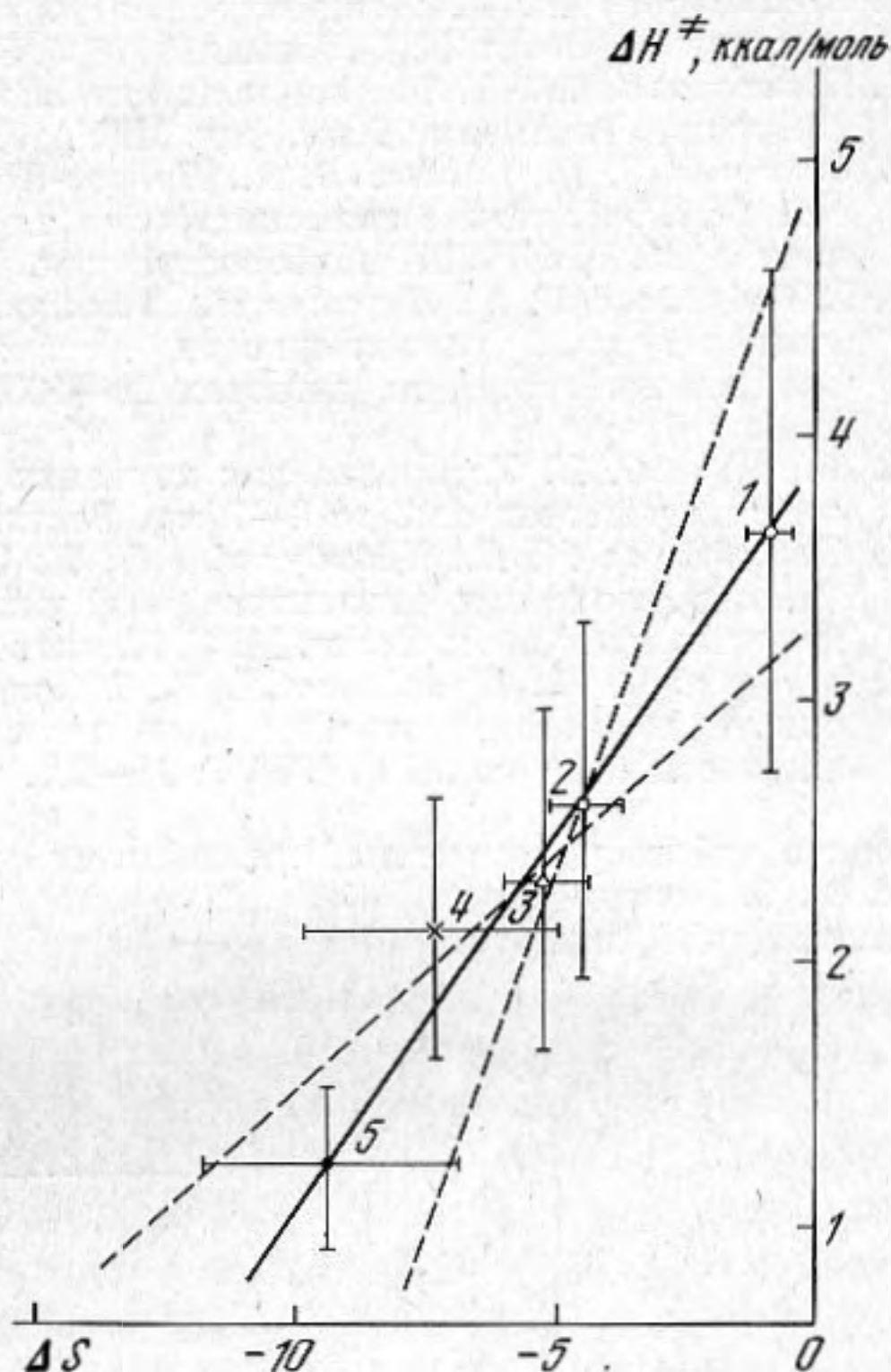
$$\Delta H^\ddagger = A + B\Delta S^\ddagger.$$

Поэтому, определив коэффициенты A и B из данных, представленных на фиг. 2, можно вычислить величину κ . Оценка параметра κ по крайним возможным значениям показывает, что κ лежит в интервале от $10^{-1,8}$ до $10^{-3,3}$. В рассматриваемом нами случае для реакции типа 3 $\kappa_{\text{средн}} = 10^{-2,5}$, $A = 3900$ кал/моль, $B = 339^\circ \text{К}$. Истинные значения активацион-

ных параметров $\Delta S^\ddagger_{\text{ист}}$ и $\Delta G^\ddagger_{\text{ист}}$ приведены в табл. 3.

Вычисленная величина κ оказывается меньше единицы, но много больше величин трансмиссионных коэффициентов некоторых медленных химических реакций, для которых $\kappa = 10^{-14} - 10^{-20}$ [11].

Таким образом, нами исследована кинетика реакций перестройки цепочечных ассоциатов за счет водородных связей N—H...O в растворах, определен их трансмиссионный коэффициент и вычислены истинные значения активационных характеристик.



Фиг. 2. Зависимость энтальпии активации ΔH^\ddagger от величины энтропии активации ΔS^\ddagger для реакции типа 3, где экспериментальные точки соответствуют: 1 — 0,7 м.д. NBA — вода, 2 — 0,5 м.д. NBA — вода, 3 — 0,3 м.д. NBA — вода, 4 — 0,5 м.д. NBA — ацетон, 5 — 0,5 м.д. NBA — этанол

ЛИТЕРАТУРА

1. Assarsson P., Eirich F. R. Properties of Amides in Aqueous Solution. J. Phys. Chem., 1968, 72, 8, 2710—2719.
2. 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.
3. Klotz J. M., Frausen J. S. Hydrogen Bonds between Model Peptide Groups in Solution. J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 9, 3461—3466.
4. Bernard-Houplain M.-C., Sandorfy E. A Low Temperature Infrared Study of Hydrogen Bonding in N-Alkylacetamides. Canad. J. Chem., 1973, 53, 9, 3640—3646.
5. Карамян Г. Г., Шахпаронов М. И. Диэлектрическая проницаемость и строение N-монозамещенных амидов. Вестн. МГУ. Химия, 1976, 4, 208, деп. № 1097, 8.04.1976.

6. *Lin P. Y., Dannhauser V.* Dielectric constant of Hydrogen-Bonded Liquids. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 9, 1805—1810.
7. *Зиновьев О. И., Тахирджанов Х.* Акустическая спектроскопия — метод исследования водородных связей. *Жидкие N-замещенные амиды.* *Акуст. ж.*, 1979, 25, 1, 81—86.
8. *Rassing J., Garland F.* Relaxation Spectra and Kinetic Analysis of the H-Bond Association of Amides. *Acta Chem. Scand.*, 1970, 24, 7, 2419—2418.
9. *Katz J. L., Post B.* The Crystal Structure and Polymorphism of N-Methyl Acetamide. *Acta Cryst.*, 1960, 13, 624—628.
10. *Шахпаронов М. И.* Неравновесная термодинамика и компенсационный эффект в кинетике. *Вестн. МГУ. Химия*, 1976, 5, 551—554.
11. *Шахпаронов М. И.* Теория констант скоростей реакций и неравновесная термодинамика. Ротапринт. Хим. фак. МГУ, 1975.
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, 25.09.1975.
13. *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.
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. В сб.: *Физика и физико-химия жидкостей.* Изд-во МГУ, 1976, 3, 94—103.

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

Поступила
17 июля 1977 г.
Окончательный вариант
29 июня 1978 г.