

УДК 541.8

**СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ВТОРИЧНЫХ АМИДОВ**

© 2007 А.М. Зайчиков*

*Ивановский государственный химико-технологический университет**Статья поступила 12 апреля 2006 г.*

Рассчитаны структурно-термодинамические параметры водных растворов вторичных амидов карбоновых кислот. Определены специфическая и неспецифическая составляющие общей энергии межмолекулярных взаимодействий и установлены границы концентрационных областей с различной структурной организацией растворов.

Ключевые слова: внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, структура растворов, вторичные амиды.

Несмотря на интенсивное изучение водных растворов N-монозамещенных амидов алифатических карбоновых кислот, выявление и использование параметров, эффективно отражающих структурные изменения в их растворах, до сих пор представляет актуальную задачу химии растворов [1—3]. В данной работе продолжено исследование структурно-термодинамических свойств водных растворов вторичных амидов муравьиной, уксусной и пропионовой кислот. Ранее нами были получены интегральные и дифференциальные термодинамические характеристики этих систем [4, 5]. Вода имеет наиболее совершенную сетку водородных связей среди всех растворителей с сеточной структурой [6]. Вторичные амиды являются типичными протонными полифункциональными неэлектролитами, способными к образованию водородных связей с водой не только за счет карбонильного кислорода C—O...H—O, но и через протон N—H...O—H. Основная цель настоящей работы состояла в оценке концентрационных структурных изменений в водных растворах вторичных амидов карбоновых кислот.

В работе [7] на ряде водных растворов показано, что весьма чувствительным к их структурной организации оказалось внутреннее давление p_{int} и его температурный коэффициент. Величина p_{int} характеризует изменение внутренней энергии U жидкости в процессе небольшого изотермического расширения [7, 8]:

$$p_{\text{int}} = -(\partial U / \partial V)_T = p - T \cdot \alpha / \beta_T, \quad (1)$$

где V — молярный объем; α и β_T — коэффициенты объемного расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной p (атмосферное давление) в соотношении (1) вполне допустимо, поскольку дает погрешность в расчет p_{int} менее чем 0,1 % [7].

Результаты расчета внутреннего давления водных растворов N-метилформамида (N-МФ) и N-метилацетамида (N-МА) из соотношения (1) при двух значениях температурах приведены в табл. 1 и 2. Различие температурных интервалов обусловлено более высокой температурой плавления N-МА относительно N-МФ [1]. Коэффициенты термического расширения вычисляли из уравнения (2) после аппроксимации молярных объемов этих систем [9—11] полиномами второй степени от температуры

$$\alpha = 1/V \cdot (\partial V / \partial T)_p. \quad (2)$$

* E-mail: thermo@isuct.ru

Т а б л и ц а 1

Внутреннее давление водных растворов
N-метилформамида при различных
температурах (X —мольная доля амида)

X	298,15 К, $-p_{\text{int}} \cdot 10^{-6}$, Па	X	308,15 К, $-p_{\text{int}} \cdot 10^{-6}$, Па
0,0	169	0,0	239
0,0227	211	0,0626	323
0,0596	284	0,1190	389
0,1212	379	0,1736	434
0,1957	449	0,2442	468
0,2402	472	0,3510	481
0,3519	492	0,5066	469
0,4838	483	0,6764	449
0,6697	465	0,8309	435
0,7979	454	1,0	420
1,0	440		

Т а б л и ц а 2

Внутреннее давление водных растворов
N-метилацетамида при различных
температурах (X —мольная доля амида)

X	308,15 К, $-p_{\text{int}} \cdot 10^{-6}$, Па	318,15 К, $-p_{\text{int}} \cdot 10^{-6}$, Па
0,0	239	304
0,0301	310	354
0,0602	365	416
0,1000	429	461
0,2000	521	554
0,2450	546	545
0,3006	545	536
0,3494	531	516
0,4012	512	495
0,5000	476	458
0,6550	429	416
0,7551	410	397
0,8070	399	388
0,9500	380	364
1,0	376	358

Коэффициенты изотермической сжимаемости рассчитывали из соотношения

$$\beta_T = 1/u^2 \rho + \alpha^2 VT/C_p, \quad (3)$$

где u — скорость ультразвука; ρ — плотность и C_p — теплоемкость растворов. В расчетах использованы данные по $u(T)$ и $\rho(T)$ из работ [9, 10, 12] и теплоемкости из [13]. Теплоемкость водных растворов N-метилацетамида рассчитывали из зависимости

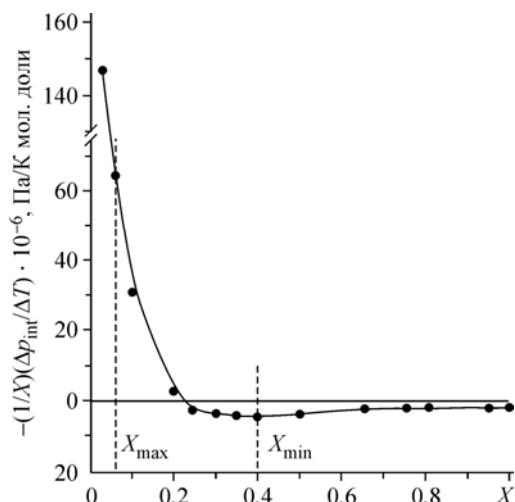
$$C_p^E = C_p - (1-X)C_p^1 - XC_p^2. \quad (4)$$

Избыточная теплоемкость растворов C_p^E вычислена из температурной зависимости избыточной энтальпии [5, 14], а значения теплоемкости компонентов заимствованы из [15]. В соотношении (4) и далее X — мольная доля амида, $1-X$ — мольная доля воды.

На основе полученных данных рассчитаны температурные коэффициенты внутреннего давления $\Delta p_{\text{int}} / \Delta T$ в исследуемых системах при $\Delta T = 10$ К. Как следует из таблиц, в области составов $0 < X < 0,2$ абсолютные значения внутреннего давления растворов увеличиваются с ростом температуры. Такое поведение p_{int} характерно для жидкостей с пространственной сеткой Н-связей [6, 7]. После перехода точки инверсии при $X \sim 0,2$ эти величины с ростом температуры уменьшаются. С другой стороны, установлено, что внутреннее давление N-метилформамида в интервале от 288,15 до 313,15 К мало зависит от температуры [16], что наблюдается в растворителях с цепочечной ассоциацией. Все это, как и отрицательные значения S^E в исследуемых системах [17], указывает на то, что водные растворы вторичных амидов являются ассоциированными, причем характер ассоциации претерпевает изменения с уменьшением концентрации воды.

Для выявления характера изменения вида функции $(\Delta p_{\text{int}} / \Delta T) = f(X)$ она представлена в координатах $(\Delta p_{\text{int}} / \Delta T)/X$ от X , используя метод усиления резкости излома [18]. На рис. 1 видно, что в системе вода — N-метилацетамид имеется только изгиб концентрационной зависимости $\Delta p_{\text{int}} / \Delta T$ в диапазоне составов $0,06 < X < 0,4$. В водных растворах N-метилформамида область изгиба имеет аналогичный вид, но немного расширена: $0,06 < X < 0,42$.

Рис. 1. Концентрационная зависимость функции $1/X(\Delta p_{\text{int}}/\Delta T)$ водных растворов N-метилацетамида в интервале 308,15—318,15 К



Авторами [7] отмечено, что наиболее сильные структурные изменения водных растворов неэлектролитов происходят внутри области изгиба концентрационной зависимости температурного коэффициента внутреннего давления, а состав, отвечающий концу изгиба, соответствует наиболее устойчивому ассоциату вода—неэлектролит. Действительно, в исследуемых системах на участке $0,33 < X < 0,4$ наблюдаются минимумы функций $H^E(X)$, $S^E(X)$ и $V^E(X)$, что обусловлено образованием максимального количества комплексов N-амид·2H₂O и N-амид·H₂O [9, 19]. Спектроскопические исследования водных растворов N-алкиламинов показали, что карбонильный атом кислорода является более сильным акцептором протонов, чем вода, которая, в свою очередь, обладает лучшей протонодонорностью по сравнению с амидной группой N—H [20]. Замена разорванных водородных связей в индивидуальных компонентах более прочными гетерокомпонентными Н-связями в их смесях [21] является, вероятно, основной причиной появления отрицательных величин функций $H^E(X)$, $S^E(X)$ и $V^E(X)$, наблюдаемых в водных растворах вторичных амидов муравьиной, уксусной и пропионовой кислот [5, 17, 22]. Наряду с этим, методами компьютерного моделирования установлено, что с ростом концентрации амидов в смеси происходит последовательное разрушение сетки Н-связей воды, которое, например, в водных растворах N,N-диметилформамида (ДМФА) окончательно происходит при $X \sim 0,3$ [23]. Можно предполагать, что водные растворы N-метилформамида и N-метилацетамида проходят через порог перколяции уже при $X \sim 0,2$ (см. рис. 1) вследствие большей гидрофильности вторичных амидов относительно ДМФА [3]. Косвенно на это указывают данные исследования водных растворов метанола, также образующего цепочечные самоассоциаты, в котором разрушение сетки Н-связей воды наблюдается при мольной доле спирта в смеси $\sim 0,17$ [24].

Имеющиеся данные по внутреннему давлению позволяют, используя подход Дэка [8, 25] и принимая внутреннее давление за меру неспецифических взаимодействий, оценить их вклад в общее межмолекулярное взаимодействие в исследуемых системах:

$$U_{\text{nsp}} = p_{\text{int}}V \approx -TV\alpha / \beta_T. \quad (5)$$

В работах [25, 26] показано, что поскольку p_{int} отражает главным образом неспецифические ван-дер-ваальсовы взаимодействия, а плотность энергетики когезии D — весь спектр взаимодействий, то разность $D - p_{\text{int}}$ содержит вклад в межмолекулярное взаимодействие (отнесенный к единице объема жидкости) водородных связей. Поэтому специфическая составляющая (U_{sp}) может быть рассчитана из соотношения [8]

$$U_{\text{sp}} = U_t - U_{\text{nsp}} = p_{\text{coh}}V - p_{\text{int}}V = -\Delta_v H + RT + TV\alpha / \beta_T. \quad (6)$$

Здесь U_t — полная энергия межмолекулярного взаимодействия; $-\Delta_v H$ — энтальпия испарения растворов; R — универсальная газовая постоянная. В рамках этого на рис. 2 представлены специфическая и неспецифическая составляющие межмолекулярного взаимодействия в водных растворах N-метилформамида при 298,15 и 308,15 К, а на рис. 3 — в системе вода — N-метилацетамид при 308,15 и 318,15 К. Энтальпию испарения растворов вычисляли из соотношения

$$\Delta_v H = [(1 - X)\Delta_v H^1 + X\Delta_v H^2] - H^E, \quad (7)$$

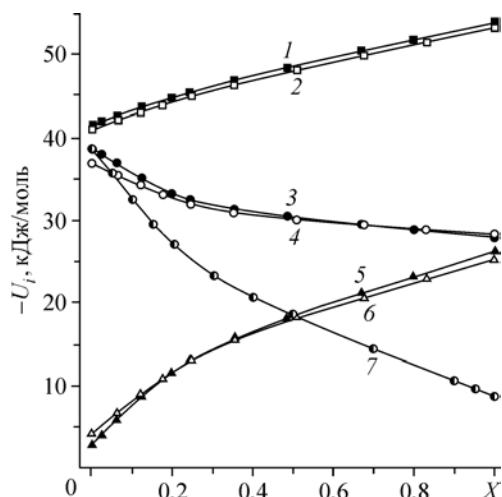


Рис. 2. Вклады U_{sp} (3, 4) и U_{nsp} (5, 6) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий U_t (1, 2) в системе вода — N-метилформамид при различных температурах: 1, 3, 5 — 298,15 К; 2, 4, 6 — 308,15 К. Вклад U_{sp} (7) в системе вода — диметилформамид при 298,15 К

где $\Delta_v H^1$ и $\Delta_v H^2$ — энтальпия испарения воды [28] и амидов [29], а H^E — энтальпия смешения компонентов [4].

В смесях воды с N-метилформамидом с ростом мольной доли амида до $\sim 0,4$ при обоих значениях температуры абсолютная величина специфической составляющей уменьшается на ~ 10 кДж/моль (см. рис. 2). В системе вода — N-метилацетамид убыль вклада U_{sp} проявляется сильнее (см. рис. 3).

После этого темп изменения всех функций $U_i(X)$ замедляется, и они становятся близки к линейным. Уменьшение содержания в растворе воды, сильно ассоциированной за счет водородных связей, сопровождается, что вполне ожидаемо, убылью вклада $|U_{sp}|$ также в системе вода — ДМФА (см. рис. 2) и вода — N,N-диметилацетамида (см. рис. 3), расчеты для которых выполнены нами ранее [30, 31]. Наиболее сильное отличие величин U_{sp} от аддитивных значений в водных смесях формамидов и ацетамидов наблюдается при $X < 0,4$. Такое поведение функций $U_{sp}(X)$, вероятнее всего, обусловлено тем, что в этой области составов добавки амидов интенсивно разрушают структуру воды. В водных растворах ацетамидов этот эффект выражен сильнее, что можно связать с ростом их молярных объемов относительно соответствующих формамидов. В водных растворах вторичных амидов по сравнению с третичными убыль величины U_{sp} выражена в меньшей степени, поскольку их молекулы также самоассоциированы за счет Н-связей.

Замещение водорода аминогруппы на метильный радикал в формамиде приводит к тому, что в N-метилформамиде сетки Н-связей уже отсутствуют, а имеются только цепочечные ассоциаты, которые преобладают также в структуре вторичных амидов уксусной и пропионовой кислот [32 — 34]. Данные расчетов (см. рис. 2) показывают, что в N-метилформамиде вклад U_{sp} перестает быть доминирующим и при 298,15 К составляет $\sim -27,8$ кДж/моль, что почти совпадает с величиной $\sim -27,5$ кДж/моль [35]. В работе [36] эта величина, полученная для двух моделей ассоциации, при 293,15 К имеет значения $-25,6$ и $-28,1$ кДж/моль. Вклад U_{sp} в N-метилацетамиде при 308,15 К составляет $\sim -27,2$ кДж/моль (см. рис. 3), а при 298,15 К оценен $\sim -26,0$ кДж/моль [35]. Повышение температуры сопровождается слабой убылью неспецифического вклада во вторичных амидах (см. рис. 2, 3), что ранее было установлено в [36]. Это, как и хорошее согласие рассчитанных нами величин U_{sp} с данными, обнаруженными в литературе, служит дополнительным подтверждением адекватности подхода [25].

Исследования показали, что Н-связи в самоассоциатах N-метилацетамида и N-метилпропионамида прочнее, чем в N-метилформамиде [32, 37]. Аналогичный результат получен в работе [38], где установлено, что абсолютные значения энтальпии их димери-

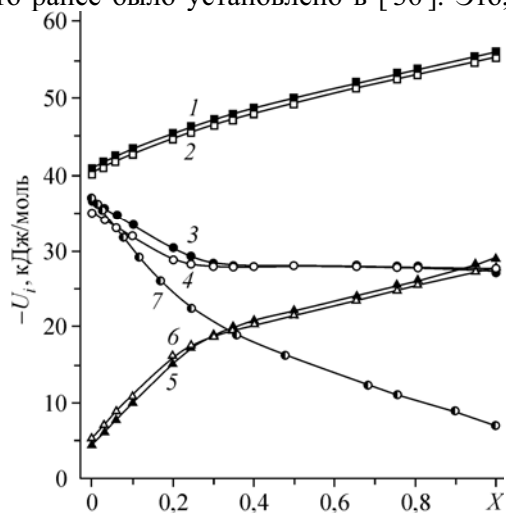


Рис. 3. Вклады U_{sp} (3, 4) и U_{nsp} (5, 6) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий U_t (1, 2) в системе вода — N-метилацетамид при различных температурах: 1, 3, 5 — 308,15 К; 2, 4, 6 — 318,15 К. Вклад U_{sp} (7) в системе вода — диметилацетамид при 308,15 К

зации располагаются в ряду: N-ацетилацетамид > N-этилацетамид > N-метилпропионамид > N-метилформамид. Несмотря на это, как показывает сопоставление наших расчетов с данными [29, 35, 36], абсолютная величина составляющей U_{sp} и ее относительный вклад в полное межмолекулярное взаимодействие N-монозамещенных амидов возрастает в ряду: N-этилацетамид, N-метилпропионамид < N-ацетилацетамид < N-метилформамид. Такая ситуация, вероятнее всего, обусловлена ростом стерических препятствий для ассоциации в цепочечные структуры при увеличении молярного объема амидов.

Автором [39] показано, что вторые производные ряда термодинамических функций могут быть использованы для анализа изменений структурного состояния водных растворов неэлектролитов. Известно, что парциальная молярная энтальпия i -го компонента бинарной системы H_i^E тождественна энтальпии его растворения в смеси соответствующего состава и ее можно оценить калориметрическим методом. Однако производную от этой величины, отыскание которой сводится к нахождению частной производной от парциальной молярной избыточной энтальпии компонента, например амида, по составу, экспериментально определить уже нельзя:

$$H_{A-A}^E = (1-X)(\partial H_A^E / \partial X). \quad (8)$$

Ее физический смысл заключается в эффекте добавки i -го компонента на величину H_i^E . Отрицательные значения H_{i-i}^E указывают на то, что добавление компонента делает его существование в растворе более предпочтительным или притягивательным в энтальпийных терминах. Положительные величины указывают на то, что взаимодействие молекул компонента является отталкивательным.

На рис. 4—7 представлены кривые концентрационной зависимости вторых производных избыточной парциальной молярной энтальпии компонентов исследуемых смесей при 308,15 К, поскольку рост температуры практически не отражается на виде функций $H_{i-i}^E(X)$. Точки перегиба на соответствующих кривых разделяют весь концентрационный диапазон на несколько участков. В соответствии с подходом [39] в смесях воды со вторичными амидами имеются три концентрационные области (I, II, III) и переходный участок $Z < X < Y$.

В работе [2] показано, что при добавлении полифункциональных неэлектролитов к чистой воде в достаточно узкой концентрационной области $0 < X < X^*$ возмущающее действие раство-

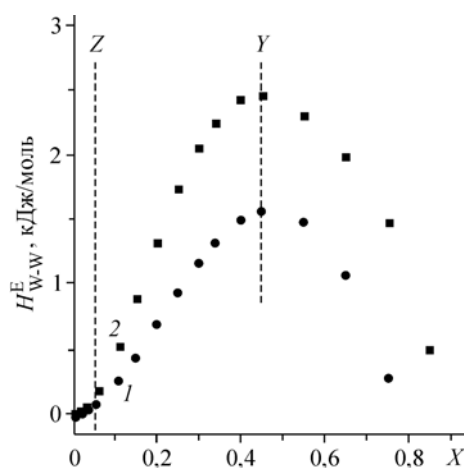


Рис. 4. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H_{W-W}^E в водных растворах N-метилформамида (1) и N-ацетилацетамид (2) при 308,15 К

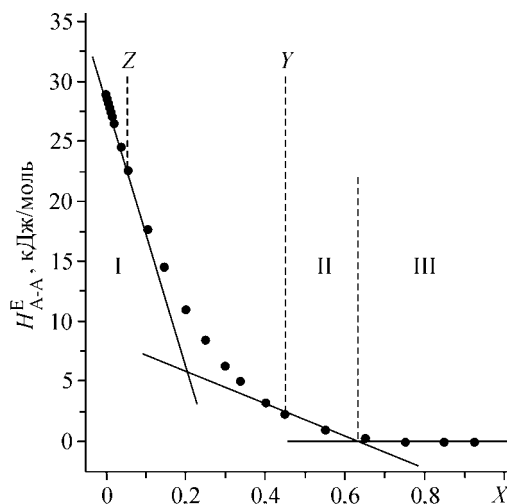


Рис. 5. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H_{A-A}^E в водных растворах N-метилформамида при 308,15 К

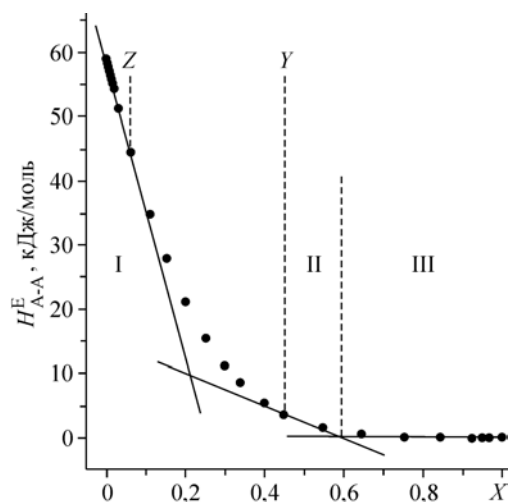


Рис. 6. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H_{A-A}^E в водных растворах N-метилацетамида при 308,15 К

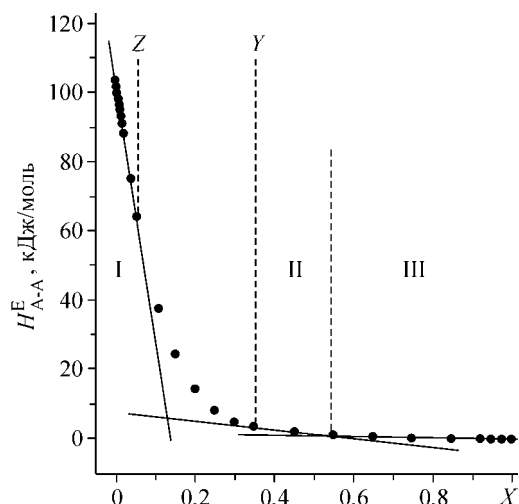


Рис. 7. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H_{A-A}^E в водных растворах N-этилацетамида при 308,15 К

ренных молекул на свойства воды проявляются мало. При этом верхняя граница данной области растворов X^* соответствует минимумам избыточных парциальных мольных объемов неэлектролита. Замещение протона аминогруппы в гидрофильном формамиде метильной группой сопровождается появлением в системе вода — N-метилформамид вследствие гидрофобной гидратации отрицательного наклона кажущегося мольного объема амида [9] и минимума его парциального мольного объема при $X = 0,05$ [40]. Эти проявления гидрофобной гидратации наблюдаются при той же концентрации в водных растворах N-метилацетамида [41], N-этилацетамида [11] и N-метилпропионамида [22]. На стабилизацию структуры воды вторичными амидами муравьиной, уксусной и пропионовой кислот в этой области составов указывают также данные спектроскопии ЯМР [42]. Правая граница I области растворов в смесях воды с вторичными амидами (см. рис. 4—7) согласно подходу [39] также соответствует $\sim 0,05$ и практически совпадает с началом изгиба концентрационной зависимости внутреннего давления (см. рис. 1). Все это свидетельствует о том, что даже при воздействии на воду таких гидрофильных молекул как вторичные амиды [2, 3], в растворе сохраняется узкая область составов, в которой влияние амидов на структуру воды минимально.

С другой стороны, если в исследуемых системах неполярные группы стабилизируют структуру воды, то полярные группы, как у формамида, могут ее разрушать [2, 3]. Исследования диэлектрической релаксации водных растворов N-метилформамида в интервале температур от 288,15 до 308,15 К и при $0 < X < 0,15$ [43] указывают на доминирование нарушающего влияния гидрофильных групп N-метилформамида на структуру воды над эффектами гидрофобной гидратации. В этой области составов молекулы вторичных амидов образуют две водородные связи с водой за счет карбонильного кислорода и еще одну за счет протона аминогруппы [21, 44]. Поскольку фрагменты сетки H-связей в гидратной оболочке гидрофильных неэлектролитов и в объемной воде не полностью соответствуют друг другу, то это приводит к разрушению сетки водородных связей в воде [43]. Видимо, это является основной причиной того, что правая граница I области составов в смесях воды с вторичными амидами смещена в сторону чистой воды относительно водных растворов соответствующих третичных амидов [40]. Найденные в соответствии с подходом [39] концентрационные отрезки переходного участка $Z < X < Y$ (см. рис. 5—7) почти точно соответствуют областям изгиба концентрационной зависимости $\Delta p_{int}/\Delta T$ в водных растворах N-метилформамида и N-метилацетамида (см. рис. 1). Можно полагать, что в этом диапазоне составов изучаемых систем вода претерпевает наиболее значительные структурные изменения. Энтальпийная функция взаимодействия H_{W-W}^E в водных

растворах N-метилацетамида расположена выше соответствующей функции для смесей N-метилформамида (см. рис. 4), что указывает на более сильное разрушающее влияние на воду амида уксусной кислоты. После перехода через порог перколяции (при $X \sim 0,2$) в растворе начнут образовываться кластеры воды, что может сопровождаться, помимо образования гетероассоциатов $C_2H_5NO \cdot 2H_2O$ и $C_3H_7NO \cdot 2H_2O$, увеличением доли комплексов состава $C_2H_5NO \cdot H_2O$ и $C_3H_7NO \cdot H_2O$. На такую возможность указывают, в частности, данные работы [23].

Достаточно протяженной в этих системах оказалась III область растворов с высоким содержанием органического компонента: $0,63 < X < 1$ (см. рис. 5) и $0,6 < X < 1$ (см. рис. 6). Расчеты показали, что избыточная парциальная энтальпия и энтропия N-метилформамида и N-метилацетамида (H_A^E и TS_A^E) на этих концентрационных участках являются нулевыми, а соответствующие функции для воды $H_W^E(X)$ и $TS_W^E(X)$ изменяются незначительно и являются слабо отрицательными. По этой причине величины H_{A-A}^E также не отличаются от нулевых (см. рис. 5, 6), указывая на то, что состояние молекул вторичных амидов в этой области составов сходно с их состоянием в чистых амидах. Если бы в этой области растворов имелись свободные OH-группы воды, то добавление молекул вторичных амидов сопровождалось бы экзотермическим эффектом. С другой стороны, в этом диапазоне концентраций исследуемой бинарной системы вода растворяется также экзотермично, как в индивидуальных амидах [4]. Это свидетельствует о том, что в III области составов вода преимущественно диспергирована на отдельные молекулы и входит в состав гетероассоциатов с амидами, избыток молекул которых присутствует в растворах.

Для II области составов изучаемых смесей характерно появление отрицательных значений функций $H_A^E(X)$ и $TS_A^E(X)$, а также уменьшение абсолютных величин соответствующих функций воды, что указывает на появление в растворах свободных OH-групп молекул воды, которые могут образовывать не только гетероассоциаты, но и кластеры, состоящие только из воды. Кроме того, в этой области растворов взаимодействие между молекулами амидов становится менее предпочтительным, чем в чистой жидкости (см. рис. 5, 6). Увеличение молярного объема N-этилацетамида сопровождается расширением концентрационного интервала II и III области составов и сужением переходного участка (см. рис. 7) относительно водных растворов N-метилацетамида (см. рис. 6). Аналогичный вид имеет соответствующая энтальпийная функция в водных растворах N-метилпропионамида. Это указывает на то, что эти амиды за счет этильного радикала оказывают более сильное разрушающее действие на воду относительно N-метилацетамида и N-метилформамида.

Роль различных составляющих межмолекулярного взаимодействия в процессах структурообразования в растворах привлекает внимание многих исследователей [2, 3]. Среди различных подходов, используемых для подобного анализа, в последние десятилетия интенсивно используется теория Кирквуда—Баффа [45]:

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} (g_{ij} - 1) 4\pi r^2 dr, \quad (9)$$

где g_{ij} — функция радиального распределения молекулы i вокруг центральной молекулы j . В двух исследуемых системах при 313,15 К эти величины рассчитывались так же, как в [46] с привлечением экспериментальных термодинамических данных [41, 47—49].

Интегралы G_{ij} позволяют оценить параметры предпочтительной сольватации (10), (11), показывающие отличие локальной концентрации (с индексом L) воды вокруг обоих компонентов исследуемой системы от молярной концентрации воды в объеме раствора:

$$\delta X_{WW} = X_{WW}^L - X_W, \quad (10)$$

$$\delta X_{WA} = X_{WA}^L - X_W. \quad (11)$$

В работе [50] показано, что для корректной оценки этих параметров необходимо использовать систему сравнения. В соответствии с этим параметры предпочтительной сольватации в смесях воды с N-метилформамидом и N-метилацетамидом (рис. 8) были вычислены из соотношений [50]:

$$\delta X'_{\text{WW}} = X(1 - X)(\Delta G_{\text{WW}} - \Delta G_{\text{WA}}) / [(1 - X)\Delta G_{\text{WW}} + X\Delta G_{\text{WA}} + V_{\text{cor W}}], \quad (12)$$

$$\delta X'_{\text{WA}} = X(1 - X)(\Delta G_{\text{WA}} - \Delta G_{\text{AA}}) / [(1 - X)\Delta G_{\text{WA}} + X\Delta G_{\text{AA}} + V_{\text{cor A}}]. \quad (13)$$

Величины ΔG_{ij} и коррелятивные объемы компонентов (V_{cor}) в зависимостях (12) и (13) рассчитывали так же, как в работах [46, 50].

Характеристики предпочтительной сольватации (см. рис. 8) дополняют набор термодинамических параметров смесей воды с вторичными амидами, полученный выше с использованием подходов [7, 39]. При низкой концентрации амида муравьиной кислоты в растворе параметр $\delta X'_{\text{WW}}$ практически не отличается от нуля, что в целом указывает на сохранение баланса между разрушающим и стабилизирующим воздействием N-метилформамида на воду, что ранее было установлено для водных растворов ацетамида [43]. Отрицательные величины $\delta X'_{\text{WA}}$ и положительные значения $\delta X'_{\text{AA}}$ ($\delta X'_{\text{AA}} = -\delta X'_{\text{WA}}$) свидетельствуют о том, что в этой области имеется гидрофобное взаимодействие между молекулами амидов, более заметное в водных растворах N-метилацетамида благодаря наличию второй метильной группы в его молекуле. Установлено, что самоассоциация вторичных амидов в водных растворах за счет водородных связей наблюдается при их значительно бóльших концентрациях [51]. Затем наблюдается протяженная область составов, соответствующая разрушению структуры воды ($\delta X'_{\text{WW}} < 0$), в которой вода преимущественно сольватирует амиды ($\delta X'_{\text{WA}} > 0$, $\delta X'_{\text{WA}}^{\text{max}} \sim 0,3-0,4$). Более отрицательные величины $\delta X'_{\text{WW}}$ в водных растворах N-метилацетамида обусловлены увеличением его молярного объема по сравнению с N-метилформамидом. В системе вода — N-метилацетамид значения $\delta X'_{\text{WA}}$ больше за счет более прочных связей этого амида с водой относительно N-метилформамида. Причем при $X > 0,85$ значения параметров $\delta X'_{\text{WA}} \sim 0$ (см. рис. 8). В этой области составов при 313,15 К в исследуемых системах наблюдается предпочтительная сольватация воды водой ($\delta X'_{\text{WW}} > 0$), что согласуется с данными ЯМР [42]. Причина этого может быть в том, что водно-амидные гетероассоциаты могут ассоциироваться в агрегаты $(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{N-амид})_n$ и $(\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{N-амид})_m$ с переменными n и m , что было обнаружено в системе вода — ДМФА [52]. Можно заметить, что область составов, в которой $\delta X'_{\text{WW}} > 0$, сужается при переходе от растворов N-метилформамида к N-метилацетамиду, а в системе вода—N-метилпропионамид уже отсутствует [42]. Это, вероятно, связано с нарастанием стерических препятствий при агрегатировании водно-амидных ассоциатов. С другой стороны, положительные величины $\delta X'_{\text{WW}}$ указывают на появление области растворов с микрогетерогенным строением, что ранее было установлено для ряда апротонных амидов [2, 3]. В целом нужно отметить, что предпочтительная сольватация в исследуемой системе по сравнению с водными растворами неэлектролитов, обладающими более сильными гидрофобными свойствами, выражена достаточно слабо [2, 3].

Таким образом, полученные термодинамические характеристики водных растворов вторичных амидов

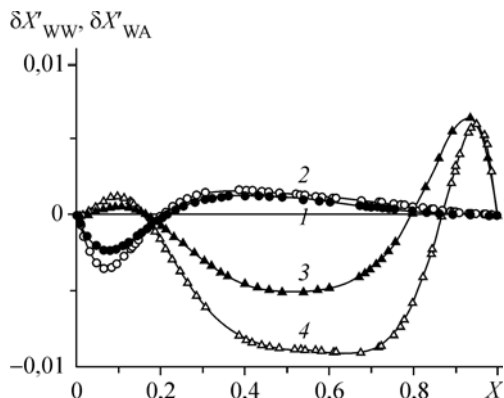


Рис. 8. Параметры предпочтительной сольватации $\delta X'_{\text{WA}}$ (1, 2) и $\delta X'_{\text{WW}}$ (3, 4) в первой сольватной оболочке компонентов водных растворов N-метилформамида (1, 3) и N-метилацетамида (2, 4) при 313,15 К

карбоновых кислот указывают на то, что в исследуемых системах имеются три концентрационные области составов с доминирующей структурной организацией, а также область переходной структуры. В узкой области растворов $0 < X < 0,05$ N-монозамещенные амиды слабо влияют на структуру воды и образуют гетероассоциаты N-амид-3H₂O. При этом обнаружено слабое гидрофобное взаимодействие между молекулами N-метилформамида и N-ацетилаацетамида. С дальнейшим ростом концентрации этих N-метиламидов происходит трансформация пространственной сетки водородных связей воды из маловозмущенного состояния с ее последующим разрушением при $X \sim 0,2$. Вблизи $X \sim 0,33$ наблюдается минимум на кривых зависимости $H^E(X)$ и $S^E(X)$, что обусловлено образованием максимального количества гетероассоциатов N-амид-H₂O [53]. Резкое уменьшение специфической составляющей и рост неспецифического вклада в полной энергии межмолекулярного взаимодействия в области $X < 0,4$ является дополнительным подтверждением того, что наиболее существенные изменения структуры воды происходят в области переходной структуры. В диапазонах $0,45 < X < 0,63$ и $0,45 < X < 0,6$, вероятнее всего, одновременно присутствуют самоассоциаты N-метилформамида или N-ацетилаацетамида и воды, а также их водные гетероассоциаты различного состава. В области составов с высоким содержанием этих N-метиламидов ($X > 0,63$ и $X > 0,6$) вода преимущественно диспергирована на мономерные молекулы и входит в состав гетероассоциатов состава N-амид-H₂O и 2N-амид-H₂O. Их самоассоциация на отрезке составов с высоким содержанием амидов при 313,15 К приводит к образованию ассоциатов вода—вода, указывая на появление области составов с микрогетерогенным строением. Увеличение молярного объема N-ацетилаацетамида и N-метилпропионамида сопровождается снижением специфического вклада в их межмолекулярное взаимодействие за счет стерических препятствий при их самоассоциации. Сужение переходного участка в водных растворах этих амидов указывает на более сильное разрушающее влияние на воду вторичных амидов с этильными радикалами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. – М.: Химия, 1989.
2. Belousov V.P., Panov M.Y. Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances. – L. Tokyo: Boca Raton, CRC Press, 1994.
3. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
4. Зайчиков А.М., Голубинский О.Е. // Журн. физ. химии. – 1996. – **70**, № 7. – С. 1175 – 1179.
5. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. – 1997. – **67**, № 9. – С. 1443 – 1448.
6. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. – 1993. – **67**, № 3. – С. 275 – 280.
7. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н., Бартел Й. // Там же. – 2003. – **77**, № 8. – С. 1456 – 1462.
8. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 889 – 895.
9. De Visser C., Pel P., Somsen G. // J. Solut. Chem. – 1977. – **6**, N 9. – P. 571 – 580.
10. Victor P.I., Hazra D.K. // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – **47**, N 1. – P. 79 – 82.
11. Assarsson P., Eirich F.R. // J. Phys. Chem. – 1968. – **72**, N 8. – P. 2710 – 2719.
12. Kawaizumi F., Ohno M., Miyahara Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1977. – **50**, N 9. – P. 2229 – 2233.
13. Колкер А.М., Куликов М.В., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 1985. – **28**, № 6 – С. 11 – 14.
14. De Haan A.B., Gmehling J. // J. Chem. Eng. Data. – 1996. – **41**, N 3. – P. 474 – 478.
15. Marcus Y. Ion Solvation. – N. Y.: Wiley, 1985.
16. Easteal A.J., Woolf L.A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1985. – **81**, N 11. – P. 2821 – 2833.
17. Zielkiewicz J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – **94**, N 12. – P. 1713 – 1719.
18. Михайлов В.А., Кургуинцев А.Н. // Журн. физ. химии. – 1962. – **36**, № 9. – С. 2085 – 2089.
19. Garcia B., Alcade R., Leal J.M., Matos J.S. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 40. – P. 7991 – 7997.
20. Bonner O.D., Choi Y.S. // Spectrochim. Acta. – 1975. – **31A**, N 9. – P. 1975 – 1979.
21. Spenser J.N., Berger S.K., Powell K.R. et al. // J. Phys. Chem. – 1981. – **85**, N 9. – P. 1236 – 1241.
22. Hoover T.B. // Ibid. – 1969. – **73**, N 1. – P. 57 – 61.
23. Бушнев Ю.Г., Королев В.П. Концентрированные и насыщенные растворы. – М.: Наука, 2002. – С. 255 – 313.
24. Sato T., Chiba A., Nozaki R. // J. Chem. Phys. – 2000. – **112**, N 8. – P. 2924 – 2930.
25. Dack M.R. // Austral. J. Chem. – 1975. – **28**, N 8. – P. 1643 – 1648.

26. *Holtzer A., Emerson M.F.* // J. Phys. Chem. – 1969. – **73**, N 1. – P. 26 – 35.
27. *Дуров В.А.* Растворы неэлектролитов в жидкостях. – М.: Наука, 1989. – С. 36 – 102.
28. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972.
29. *Barone G., Castronuovo G., Della Gatta G. et al.* // Fluid Phase Equil. – 1985. – **21**, N 1–2. – P. 157 – 164.
30. *Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А.* // Журн. общ. химии. – 2004. – **74**, № 11. – С. 1789 – 1796.
31. *Зайчиков А.М.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S77 – S84.
32. *Карамян Г.Г., Шахпаронов М.И.* Современные проблемы физической химии. – М.: МГУ, 1980. – С. 306 – 330.
33. *Hammani F., Nasr S., Oumezzine M., Cortes R.* // Biomol. Engin. – 2002. – **19**, N 1. – P. 201 – 205.
34. *Trabelsi S., Nasr S.* // J. Chem. Phys. – 2004. – **121**, N 13. – P. 6380 – 6385.
35. *Gao J., Pavelites J.J., Habibollazadeh D.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 7. – P. 2689 – 2697.
36. *Дуров В.А., Бурсулая Б.Д.* // Журн. физ. химии. – 1991. – **65**, № 8. – С. 2066 – 2070.
37. *Spenser J.N., Garret R.C., Mayer F.J. et al.* // Canad. J. Chem. – 1980. – **58**, N 5. – P. 1372 – 1375.
38. *Lindheimer M., Etienne G., Brun B.* // J. chim. phys. – 1972. – **5**, N 4. – P. 829 – 837.
39. *Koga Y.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 13. – P. 5172 – 5181.
40. *Davis M.I., Hernandez M.E.* // J. Chem. Eng. Data. – 1995. – **40**, N 3. – P. 674 – 678.
41. *Zielkiewicz J.* // J. Chem. Thermodyn. – 1999. – **31**, N 12. – P. 1597 – 1604.
42. *Hinton J.F., Ladner K.H.* // Spectrochim. Acta. – 1972. – **28A**, N 9. – P. 1731 – 1740.
43. *Лулеев А.С.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – М.: ИОНХ РАН, 2004. – 45 с.
44. *Eaton G., Symons M.C.R., Rastogi P.P.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1989. – **85**, N 10. – P. 3257 – 3271.
45. *Kirkwood J.G., Buff F.P.* // J. Chem. Phys. – 1951. – **19**, N 6. – P. 774 – 777.
46. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1990. – **86**, N 12. – P. 2215 – 2224.
47. *Zielkiewicz J.* // J. Chem. Thermodyn. – 1995. – **27**, N 11. – P. 1275 – 1279.
48. *Zielkiewicz J.* // Ibid. – 1999. – **31**, N 8. – P. 819 – 825.
49. *Zielkiewicz J.* // Ibid. – 1996. – **28**, N 8. – P. 887 – 894.
50. *Matteoli E.* // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 47. – P. 9800 – 9810.
51. *Klotz I. M., Franzen J.S.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1962. – **84**, N 18. – P. 3461 – 3466.
52. *Мишустин А.И., Кесслер Ю.М.* // Журн. структур. химии. – 1974. – **15**, № 1. – С. 205 – 209.
53. *Zhang R., Li H., Lei Y., Han S.* // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**, N 33. – P. 12596 – 12601.