

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ N-АЛКИЛ-N,N-ДИ(ПОЛИ- ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ)АМИНА МЕТОДОМ ПМР

Г. Д. АКОПЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 II 1980

Изучена концентрационная зависимость изменения протонных химических сдвигов воды и N-алкил-N,N-ди(полиэтиленгликоль)амин-оксамина (ОКА), в системе вода—ОКА. Показано, что сложный характер зависимости протонных сдвигов от концентрации ОКА обусловлен различным его влиянием на состояние воды. Сделано предположение, что в системе вода—ОКА происходят конформационные изменения полиоксэтиленовой (ПОЭ) цепи. Из зависимости сдвига воды от концентрации ОКА рассчитана степень гидратации ОКА (1,5 г H₂O/г ОКА).

Рис. 2, библиограф. ссылки 13.

Для количественной трактовки процессов мицеллообразования первоочередное значение имеет изучение гидратации мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ), т. к. структура и форма мицелл тесно связаны с характером гидратации [1—4]. Для исследования подобных проблем широко применяется метод ЯМР [4—10].

В данной работе методом ПМР изучены концентрационные зависимости изменения протонных химических сдвигов в системе вода — ОКА $\left(C_{18}H_{37}N \begin{pmatrix} (CH_2CH_2O)_{60}H \\ (CH_2CH_2O)_{50}H \end{pmatrix} \right)$. Спектры ПМР снимали на спектрометре ЯМР высокого разрешения "Hitachi Perkin-Elmer" R20B с рабочей частотой 60 МГц для протонов при 34°. Ошибка измерения химических сдвигов меньше 1 Гц. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду и ОКА, переосажденный из бутанола. В исследуемых образцах концентрация оксамина всегда превышала критическую концентрацию мицеллообразования. Сигналы от —CH₂ групп углеводородной цепочки ОКА появляются в сильном поле, а концевых CH₃ групп — только в концентрированных растворах. В слабом поле наблюдаются сигналы протонов ПОЭ групп и воды. Химические сдвиги сигналов воды и ПОЭ групп измерены относительно сигнала метиленовых групп алкильного фрагмента.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости протонных химических сдвигов воды (ν_{H_2O}) и ПОЭ группы ($\nu_{-OCH_2CH_2-}$) от концентрации ОКА в

водно-мицеллярном растворе. В области (а) рис. 1 с малым содержанием воды сигнал протонов воды находится в более сильном поле, что объясняется разрушением сетки собственных водородных связей в объеме воды и образованием более слабых водородных связей с атомом эфирного кислорода. При увеличении количества воды начинается образование гидратной оболочки вокруг ПОЭ звеньев. Эта область заканчивается

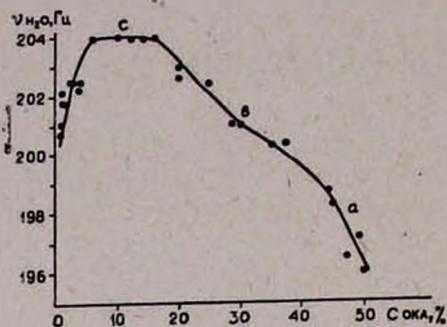


Рис. 1. Зависимость протонного химического сдвига воды ν_{H_2O} в системе H_2O —ОКА от концентрации ОКА.

при концентрации ОКА $\sim 40\%$ ($\sim 1,5$ г H_2O /г ОКА), которая и является степенью гидратации ОКА. Образование гидратной оболочки приводит к поляризации С—Н связей ПОЭ звеньев диполями воды, вследствие чего происходит дезэкранирование протонов С—Н групп и смещение сигнала в сторону слабого поля (участок а на рис. 2). При дальнейшем оводнении ПОЭ звенья остаются в неизменном окружении до $C_{OKA} = 6\%$ (участок с, рис. 2). В этой области концентрации, помимо связей

$H_2O \cdots H-C-$, начинают проявляться и превалируют межмолекулярные водородные связи вода-вода (начиная с 18% ; участок с, рис. 1).

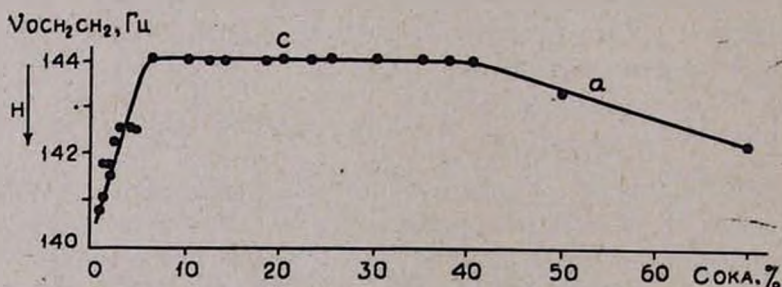


Рис. 2. Зависимость изменения химического сдвига метиленовых протонов $\nu_{OCH_2CH_2}$ ПОЭ групп от концентрации ОКА в системе H_2O —ОКА.

Следует отметить, что в данной системе спад сигнала воды в сторону сильного поля происходит с концентрации ОКА $\sim 18\%$. В случае же полиоксипропилированного гексадеканола—ОС-20 [5], спад сигнала воды в сторону сильного поля при увеличении концентрации ПАВ начинается при $C_{ПАВ} = 40\%$. Эта разница обусловлена большим гидрофильным характером ОКА из-за наличия атома азота и большого числа ПОЭ звеньев. При $C_{OKA} < 6\%$ (рис. 2) происходит сдвиг сигнала ПОЭ груп-

пы в сторону сильного поля, что говорит о разрыве существующих до этого связей $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}-$. С другой стороны, показано [11], что при

малых концентрациях ОКА имеют место структурные изменения мицеллярной системы, что проявляется перегибом на зависимости плотности и вязкости от концентрации ОКА. Эти данные наводят на мысль, что при $C_{\text{ОКА}} = 6\%$ происходят конформационные изменения ПОЭ цепей. Можно предположить, что при этом конформационном переходе имеет место компактизация ПОЭ цепей, что приводит к вытеснению молекул воды из гидрофобной части ПОЭ звеньев. Другими словами, связи

$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}-$ обрываются и сигнал ПОЭ групп сдвигается в сторону сильного поля. Этот процесс компактизации приводит и к структурированию воды при увеличении концентрации ОКА от 0 до 6%, что проявляется сдвигом сигнала воды в сторону слабого поля приблизительно на 4 Гц. Однако не исключено и альтернативное объяснение взаимодействия азота молекулы ОКА с водой, как и в случае алифатических третичных аминов [6]. Следует отметить, что в работах [12, 13] показана возможность существования конформационных переходов для полиоксипропилена в водных растворах.

N-ԱԼԿԻԼ-N,N-ԴԻ(ՊՈԼԻԷթԻԼԵՆԴԻԿՈՆ)ԱՄԻՆԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑԻԱՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՄՈ ՄԵՔՈԴՈՎ

Հ. Դ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ Ե Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրի և Nալկիլ-N,N-դի(պոլիէթիլենդիկոն)ամինի պրոտոնների քիմիական շեղումների փոփոխությունը կոնցենտրացիոն կախվածություներ ջրում—օքսամին համակարգում: Ցույց է տրված, որ օքսամինի կոնցենտրացիայից պրոտոնների շեղման կախվածության բարդ բնույթը պայմանավորված է ջրի վիճակի վրա օքսամինի տարբեր ազդեցությամբ: Արված է ենթադրություն, որ ջրում—օքսամին համակարգում տեղի ունի պոլիօքսիէթիլենային շղթաների կոնֆորմացիոն փոփոխություններ: Օքսամինի կոնցենտրացիայից ջրի պրոտոնների շեղման կախվածությունից հաշված է օքսամինի հիդրատացման աստիճանը (1,5 գ·ջր/գ·օքսամին):

INVESTIGATION OF THE HYDRATATION OF POLYOXYETHYLENATED TERTIARY AMINE BY THE PMR METHOD

G. G. AKOPIAN and Sh. A. MARKARIAN

The dependence of chemical shift changes of water polyoxyethyleneated tertiary amine on their concentration has been studied. It has been shown that the complex of the interaction between water and nature

of the proton shift dependence upon the oxamine concentration was conditioned by the influence of the latter on water. It has been concluded that conformational changes occur in polyoxyethylene chains. The hydration degree of polyoxyethylenated tertiary amine has been determined from the dependence of water proton shift changes upon the polyoxyethylenated amine concentration.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. И. Фукс, В сб. «Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ», Изд. «Фан» УзССР, Ташкент, 1977, стр. 5, 155.
2. H. Elworthy, C. Macfarlane, J. Chem. Soc., 1963, 907.
3. W. Courchence, J. Phys. Chem., 68, 1870 (1964).
4. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Ю. Е. Налбандян, Л. Г. Мелконян, Ш. А. Маркарян Колл. ж., 39, 605 (1977).
5. Ш. А. Маркарян, Г. П. Пирумян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 224 (1978).
6. Ш. А. Маркарян Дж. А. Петросян, Н. М. Бейлерян, ЖСХ, 19, 460 (1978).
7. В. Д. Зинченко, В. В. Манк, В. А. Моисеев, Ф. Д. Овчаренко, Колл. ж., 38, 44 (1976) 39, 30 (1977).
8. А. Б. Кудрявцев, В. И. Ермаков, П. А. Загорец, ЖСХ, 15, 136 (1974).
9. В. В. Манк, И. М. Соломенцева, А. А. Барян, О. Д. Куриленко, Укр. хим. ж., 40, 23 (1974); Колл. ж., 38, 1080 (1974).
10. J. Crash, F. Noak, Biochim. et Biophys. Acta, 453, 218 (1976).
11. Г. Д. Акопян, Тезисы докладов республиканской конференции молодых ученых «Кинетика и механизм химических процессов», Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1977, стр. 23.
12. Фрэнк А. Бови, ЯМР высокого разрешения макромолекул, Изд. «Химия», М., 1977, стр. 244.
13. K. J. Liu, Macromol., 2, 529 (1969).