

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦЕТАМИДА, ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ И ГОМОЛОГОВ

Поиск взаимосвязей между строением и свойствами полифункциональных органических молекул и их термодинамическими характеристиками остается актуальной задачей современной химии.

Особенности строения амидной группы и ее кислотно-основные свойства во многом определяют структурное многообразие производных биологически важных белков [1]. Физические свойства амидной группы исследовались достаточно интенсивно, особенно в последние несколько лет, что нашло свое отражение в ряде монографий и обзоров [2, 3]. Детально описана стереохимия амидов. В работе [2] отмечается, что структура амидной группы в газовой фазе и в растворах имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при интерпретации результатов исследования свойств этих соединений. Во-первых, в молекулах амидов имеет место частичная двоевязанность связи $C(O)N$, возникающая в результате смещения неподеленной электронной пары атома азота к л-электронам карбонильной группы. Во-вторых, амиды в растворах могут существовать в виде цис- и транс-изомеров [4].

В литературе описаны три типа ассоциатов амидов: димеры и полимеры, образованные за счет водородной связи, а также диполь-дипольные димеры [2].

В противоположность исследованию физических свойств амидов имеется гораздо меньше работ, посвященных изучению их основных свойств, несмотря на широкое практическое использование амидов в качестве пластификаторов бумаги, искус-

ственной кожи, поливинилхлорида, сырья в производстве полимеров, экстрагентов некоторых радиоактивных металлов, электронодонорных растворителей [5]. Амиды являются удобными модельными соединениями, содержащими фрагменты белков.

Формаид (ФА) способен к образованию четырех водородных связей, что приводит к возникновению трехмерных ассоциированных структур [6–8]. Протонодонорные свойства формаида и воды достаточно близки. Расчеты молекулярных конфигураций формаида, N-метилформаида, проведенные методом компьютерного моделирования Монте-Карло [7], показали, что наряду с ассоциатами в изученных жидкостях сохраняются фрагменты кристаллических структур.

К важнейшим характеристикам любого вещества относят энтальпии его растворения, сольватации и коэффициенты парных взаимодействий в растворе [9]. Характерные термодинамические и структурные особенности водных растворов неэлектролитов обусловлены в первую очередь наличием трехмерной сетки водородных связей в жидкой воде.

В работах [10,11] показано, что в случае апротонных молекул, образующих более прочные Н-связи вода–неэлектролит по сравнению со связями вода–вода, наблюдается совместная стабилизация структуры воды за счет полярной и неполярных групп. В монографии [12] показано, что энтальпии гидратации полифункциональных неэлектролитов определяются главным образом вкладом гидро-

8. Jaeger W., Wendler U., Lieske A., Bohrisch J. Novel modified polymers with permanent cationic groups. *Langmuir* **15**, 4026-4032 (1999).

9. Bohrisch J., Schimmel T., Engelhardt H., Jaeger W. Charge interaction of synthetic polycarboxybetaines in bulk and solution // *Macromolecules* **35**, 4143-4149 (2002).

10. Koetz J., Hahn M., Philipp B. Synthese, charakterisierung und symplexbildung von polyampholyten aus ungesattigten dicarbonsaure und allylaminderivaten. 3. Mitt.: Symplexbildung mit polyampholytischen aus maleinaure und allylaminderivaten // *Acta Polym.* **40**, 401-404 (1989).

11. Merle Y. Synthetic polyampholytes. 5. Influence of nearest-neighbor interaction on potentiometric curves // *J. Phys. Chem.* **91**, 3092-3098 (1987).

12. Schott H. Shifts in the apparent ionization constant of the carboxylic acid groups of gelatine // *J. Pharm. Sci.* **74**(12), 1317-1321 (1985).

13. Лебедев В.С., Логинова Н.Н., Гавурина Р.К. Влияние *цис*- и *транс*-конфигураций этилен-1,2-дикарбоксикислот на свойства их сополимеров с 2-метил-5-винилпиридин // *Высокомол. соед.* **6**, 1174-1180 (1964).

14. Huheey J.E. *Inorganic Chemistry*, New York: Harper and Row, 1972.

15. Ehrlich G., Doty P. Macro-ions. III. The solution behavior of a polymeric ampholyte // *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3764-3777 (1954).

16. Кудайбергенов С.Е., Шайхутдинов Ш.Ш., Рафиков С.Р., Бектуров Е.А. О гидродинамических свойствах амфотерных сополимеров // Доклады АН СССР, **246**(1), 147-149 (1979).

17. Higgs P.G., Joanny J.F. Theory of polyampholyte solutions // *J. Chem. Phys.* **94**(2), 1543-1554 (1991).

Резюме

Интас-Арал 1033 жобасы аясында Арал өңірінің минералданған жерасты және теңіз суын тұзсыздандыруға қабілетті арнайы бейімделген амфотерлі гидрогелдік материалдар жасалған.

Сызықтық және тігілген полиамфолиттер тұзды сулы ерітіндіде антиполиэлектролиттік қасиет көрсетеді, яғни изоэлектрлік нүктенің маңында полиамфолиттердің тұтқырлығы мен ісіну дәрежесі тұз концентрациясының өсуіне қарай айтарлықтай артады. Бұл нәтижелерді қарама-қарсы зарядтар арасындағы ішкі және молекулааралық байланыстардың ыдырауымен түсіндіруге болады. Әр түрлі тұздардың сызықтық және тігілген полиамфолиттердің тұтқырлығы мен ісіну дәрежесіне әсері зерттелген.

Амфотерлік макромолекулалардың төмен молекулалық электролиттер қосқанда ісіну және сыртқы электр өрісінің әсерінен сығылу қабілеті тұзсыздандыру үшін қолданылған.

Амфотерлік гидрогелдердің көмегімен тұзсыздандыру процесін қамтамасыз ететін зертханалық қондырғы даярланған.

Summary

Specially tailored amphoteric hydrogel materials that are able to desalinate the underground mineralised and seawater of Aral region were developed in the frame of INTAS-Aral 1033 Project. It was shown that both linear and crosslinked polyampholytes in aqueous salt solutions exhibit *antipolyelectrolyte* character, e.g. the viscosity and swelling degree of polyampholytes significantly increases with increasing of salt concentration. These results were interpreted in the light of disrupting of intra- or interionic contacts between the opposite charges. The influence of various salts on the viscosity of linear and swelling degree of crosslinked polyampholytes was studied. The ability of amphoteric macromolecules to swell upon addition of low molecular weight electrolytes and shrink under the action of externally imposed DC electric field was used for desalination. Laboratory equipment was designed to provide water desalination process by amphoteric hydrogels.

*Институт полимерных материалов
и технологий, г. Алматы*

Поступила 2.02.06г.