

О. Ф. БЕЗРУКОВ, А. Н. ПОТАНИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ И ЯДЕРНО-РЕЗОНАНСНЫХ СПЕКТРОВ ВОДЫ В НЕКОТОРЫХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ С ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 X 1969)

Целью работы было исследование состояния молекул воды, непосредственно взаимодействующих с функциональными группами молекул поверхностноактивных веществ (п.а.в.). Исследование проводилось методами я.м.р. и и.к. спектроскопии с последующей сравнительной оценкой полученных данных.

В литературе имеется несколько описаний результатов исследований взаимодействия молекул воды с молекулами дифильных органических соединений этими методами. Лафин⁽¹⁾ исследовал взаимодействие молекул воды с молекулами фосфиноксидов. Были сняты спектры я.м.р. и и.к. спектры поглощения тройных смесей $\text{CCl}_4 + \text{фосфиноксид} + \text{H}_2\text{O}$. В и.к. спектрах поглощения в диапазоне 1,8—2 μ были обнаружены три полосы: 1,88; 1,95; 2 μ . Узкая полоса 1,88 μ , соответствующая свободным молекулам воды, исчезла при уменьшении количества воды в смеси. Сигнал поглощения от протонов воды в спектрах я.м.р. при уменьшении количества воды в смеси смещался в слабое поле, что интерпретируется авторами как следствие сильного взаимодействия молекул воды с молекулами фосфиноксида. И.к. спектры поглощения тройных смесей ($\text{CCl}_4 + \text{тетраалкиламмониевые соли} + \text{H}_2\text{O}$) исследовали Моор, Вилк и Барроу⁽²⁾. При концентрации, когда на одну молекулу соли приходится одна молекула воды, авторы наблюдали полосы поглощения мономерной и связанной воды, отстоящие друг от друга на 300—370 см^{-1} . При увеличении количества воды в смеси полоса мономерной воды исчезала. Авторы полагают, что при малых концентрациях воды в системе имеются молекулы воды, связанные с молекулами соли только одним мостиком водородной связи. Колебания свободных —ОН-групп этих молекул воды дают полосу поглощения, расположенную при более высоких частотах. При увеличении количества воды в смеси молекулы воды имеют возможность насытить все возможные связи и высокочастотная полоса поглощения исчезает.

Спектры я.м.р. тройной смеси: $\text{R}_{12}(\text{CH}_3)_3\text{NBr} + \text{CHCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ были получены Цлохвером и Шульманом⁽³⁾. Авторы наблюдали смещение сигнала поглощения от протонов воды в область сильных полей по мере уменьшения количества воды в смеси, что обычно свидетельствует об уменьшении числа или прочности водородных связей, образуемых молекулами воды в растворе.

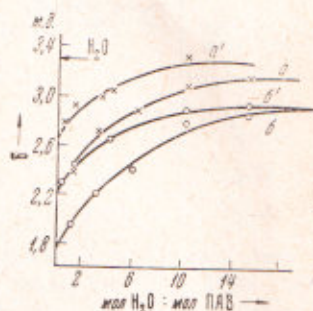



Рис. 1. Зависимость химического сдвига (δ) сигнала поглощения от концентрации H_2O при температуре 26° (*a, a'*) и 60° (*b, b'*). *a, b* — п.а.в. = $(\text{R}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHCl})$, *a'*, *b'* — п.а.в. = R_{12} 

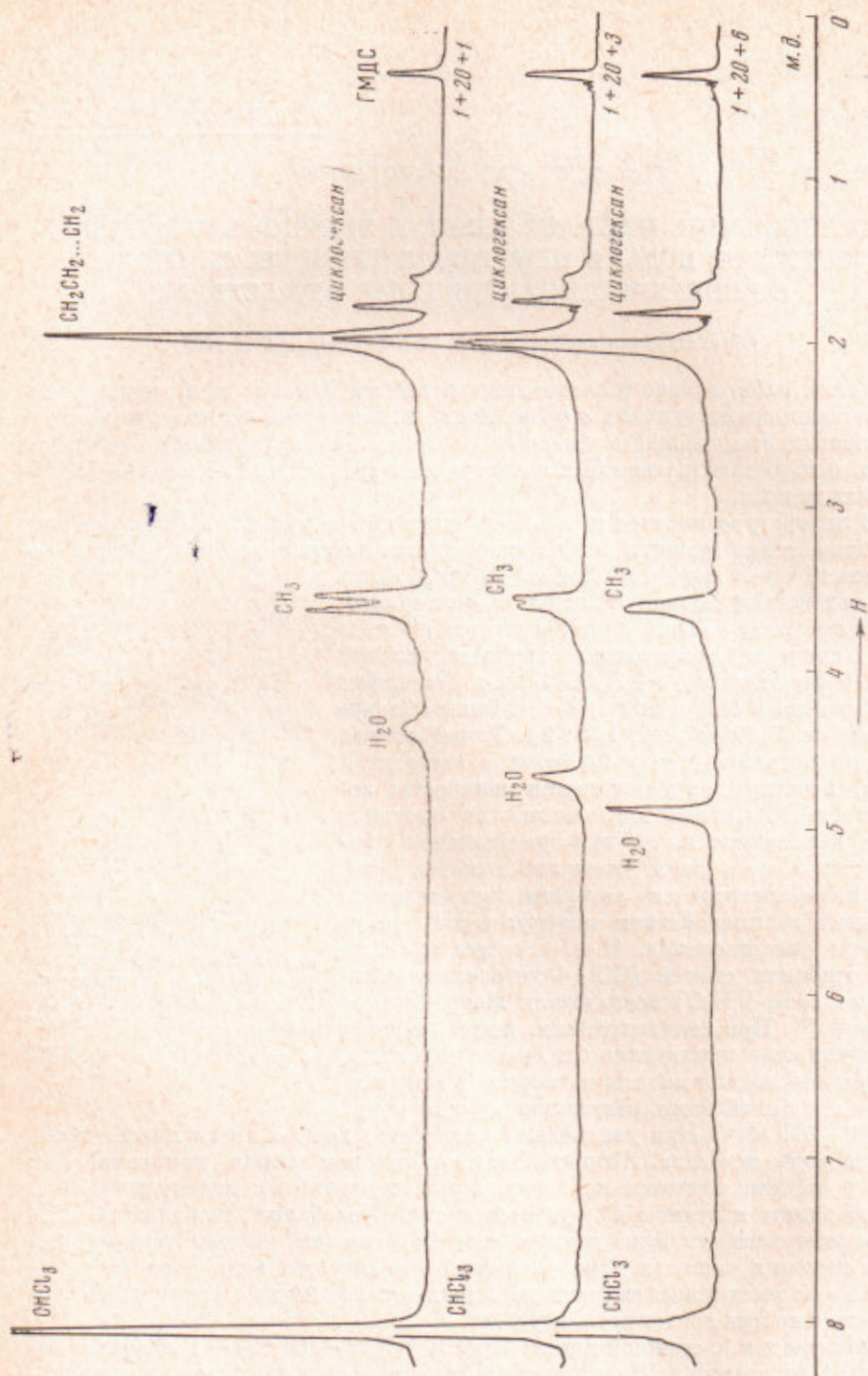


Рис. 2. Спектры я.м.р. тройной смеси $\text{CHCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при содержании H_2O в количестве 1, 3 и 6 молек. H_2O на 1 молек. CHCl_3 : отношение молек. CHCl_3 : молек. п.а.в. = 20

Нами были сняты и.к. спектры и спектры я.м.р. нескольких тройных смесей: $(\text{CHCl}_3 + \text{п.а.в.} + \text{H}_2\text{O})$ при различных количествах воды в смеси и при различных температурах. Отношение числа молекул п.а.в. к числу молекул CHCl_3 во всех опытах было постоянным и равнялось 1 : 20. В работе использовались специально синтезированные ионогенные п.а.в., очищенные от минеральных и органических примесей:



Спектры я.м.р. получены на спектрометре JNM-3H-60. Химический сдвиг измерялся относительно метиленовых протонов молекул п.а.в.

Точность измерения не менее 0,05 м.д. И.к. спектры поглощения на полосе $\nu_2 + \nu_3$ (5180 см^{-1}) были сняты на приборе с дифракционной решеткой 300 шт/мм, разрешение прибора 2 см^{-1} , воспроизводимость результатов порядка $2-2,5 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 приведена зависимость химического сдвига сигнала поглощения воды от концентрации при температурах 25 и 60°C . Смещение сигнала поглощения от протонов воды в область сильного поля при уменьшении количества воды в смеси связывается обычно с ослаблением (или уменьшением) числа водородных связей в воде.

На рис. 2 приведены спектры я.м.р. тройной смеси $\text{CHCl}_3 + \text{R}_{12}(\text{CH}_3)_2\text{NHCl} + \text{H}_2\text{O}$ при количествах воды в смеси 1, 3 и 6 молек. на 1 молек. п.а.в. Интересно в спектре наличие дублета от протонов метильных групп молекул п.а.в. При увеличении содержания воды в тройной смеси линии поглощения сливаются вследствие быстрого протонного обмена группы NH с водой.

При анализе и.к. спектров поглощения молекул воды в тройных смесях при тех же концентрациях на месте полосы $\nu_2 + \nu_3$ в чистой воде были обнаружены две полосы поглощения. Узкая полоса с максимумом поглощения 5250 см^{-1} , смещенная в сторону высоких частот, относится, видимо, к колебаниям OH-групп, не связанных водородными связями.

Полоса появляется при концентрациях воды начиная с 10—15 молек. на одну молекулу п.а.в. и менее и почти не меняет своего положения с концентрацией.

Вторая — широкая полоса поглощения смещается в область низких частот по мере уменьшения концентрации воды. Эта полоса поглощения, по-видимому, относится к колебаниям OH-групп молекул воды, связанных водородными связями друг с другом и с полярными группами молекул п.а.в. В табл. 1 представлено положение сдвига максимумов обеих полос поглощения при отношении молек. H_2O / молек. п.а.в. = 1. При концентрациях воды 0,5 молек. на 1 молек. п.а.в. широкая полоса исчезает, и в спектре присутствует лишь полоса 5250 см^{-1} . По отношению интенсивностей полосы можно заключить, что по мере уменьшения концентрации воды в смеси уменьшается относительная доля «связанной» воды и растет относительная доля «свободной» воды. Полоса 5250 см^{-1} начинает по интенсивности превосходить полосу связанной воды.

На основании сопоставления и.к. спектров поглощения можно объяснить поведение химического сдвига сигнала поглощения от протонов воды

Таблица 1

Положение максимума полосы поглощения мономерной и связанной воды в тройных системах п.а.в. + CHCl_3 + H_2O молек. H_2O /молек. п.а.в. = 1

Вещество	Положение полосы поглощения мономерной воды, см^{-1}	Положение полосы поглощения связанной воды, см^{-1}
$\text{R}_{12}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$	5250	5080
$\text{R}_{12}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	5250	5090
$\text{R}_{12}\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCl}$	5252	5135
$\text{R}_{12}(\text{CH}_3)_2\text{NHCl}$	5250	5100

в спектрах я.м.р. Сдвиг сигнала поглощения в область сильных полей при уменьшении концентрации воды связан с уменьшением относительной доли воды с полностью насыщенными ОН-связями и увеличением доли «свободной» воды.

Авторы выражают благодарность В. Г. Морачевскому за ценные советы и рекомендации при выполнении работы.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
5 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. W. O'Laughlin, *J. Anal. Chem.*, **40**, № 1, 146 (1967). ² S. C. Mohr, W. B. Wilk, G. W. Barrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3048 (1965). ³ J. A. Zlochower, J. H. Schulman, *J. Coll. and Int. Sci.*, **24**, 115 (1967). ⁴ А. В. Карякин и др., *Журн. теоретич. и эксп. хим.*, **2**, № 4, 494 (1966). ⁵ H. Jamatera, B. Fitzpatrick, G. Gordon, *J. Mol. Spectroscop.*, **14**, 3, 268 (1964).