

УДК 544.35:547.112.3:547.495.2

## КАК РАСТВОРИТЕЛЬ УПРАВЛЯЕТ ПРОЦЕССОМ ГИДРАТАЦИИ?

В.П. Королёв

*Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Иваново, e-mail: korolev@isuct.ru**Статья поступила 27 июня 2011 г.*

Исследованы гидратные числа аминокислоты глицина в растворах веществ, оказывающих различное влияние на структуру воды: мочевины, монометилмочевины и 1,3-диметилмочевины. В  $20m$  растворе мочевины глицин теряет половину гидратной воды, тогда как в  $20m$  растворе диметилмочевины теряется только ее четвертая часть. Постоянство гидратного числа глицина в концентрированных растворах диметилмочевины обусловлено компенсационным эффектом от взаимодействий в тройной и двойной системах.

**Ключевые слова:** мочевина, монометилмочевина, 1,3-диметилмочевина, водные растворы, парциальные объемы, гидратные числа.

Цель настоящей работы — на примере добавок к воде мочевины, монометилмочевины и 1,3-диметилмочевины исследовать, как смешанный растворитель управляет процессом гидратации аминокислоты глицина.

Мочевина и ее метилпроизводные противоположным образом влияют на структуру воды [1—6]. На это указывают различные свойства растворов, часть из которых приведена в табл. 1. Так, классификация [3, 4, 7], основанная на термодинамических параметрах парного взаимодействия, относит вещества к одному из трех классов:

- 1) гидрофильные разрушители структуры  $g_{ii} < 0, h_{ii} < Ts_{ii} < 0$ ,
- 2) гидрофильные стабилизаторы структуры  $g_{ii} > 0, h_{ii} > Ts_{ii} > 0$ ,
- 3) гидрофобные стабилизаторы структуры  $g_{ii} < 0, Ts_{ii} > h_{ii} > 0$ .

Из данных табл. 1 видно, что мочевина является гидрофильным разрушителем структуры воды, а 1,3-диметилмочевина — ее гидрофобным стабилизатором. Несколько противоречивым образом ведет себя метилмочевина: для этого вещества  $g_{ii} < 0, h_{ii} < 0$ , но  $Ts_{ii} > 0$ . В работе [4] монометилмочевина названа "гибридным" веществом, промежуточным между гидрофильной мочевиной и гидрофобными соединениями. Авторы [4] указывают, что при  $m < 1$  ( $m$  — молярность) монометилпроизводное ведет себя как мочевина, а при  $m > 1$  — как гидрофобное вещество. В этой связи представляет интерес работа [1], в которой исследовано влияние веществ на структурную температуру. Найдено, что и моно-, и диметилпроизводное понижают структурную температуру, т.е. в отличие от мочевины являются стабилизаторами структуры воды.

Следует отметить, что увеличение гидрофобности в обсуждаемом ряду соединений приводит к закономерному изменению их энтальпий переноса из диметилформамида в воду [5] и энтальпийного параметра парного взаимодействия веществ с глицином [6] (см. табл. 1)\*.

В плане изучения структурных эффектов заслуживает внимания также критерий [8], основанный на знаке производной  $(\partial \bar{C} / \partial p)_T$ . В соответствии с этим критерием мочевина

Т а б л и ц а 1

Термодинамические характеристики растворов, содержащих мочевины и ее производные по данным [3—6]

Вещество ( <i>i</i> )	$g_{ii}$	$h_{ii}$	$Ts_{ii}$	$\Delta H_i^0(i)$	$h_{ij}$
Мочевина	-108	-350	-242	9,43	-390
Монометилмочевина	-133	-85	48	-0,24	-51
1,3-Диметилмочевина	-270	35	305	-10,12	400

Примечание. Единицы измерения параметров парного взаимодействия, Дж·кг/моль<sup>2</sup>, энтальпий переноса веществ  $\Delta H_i^0$  из диметилформамида в воду, кДж/моль. Соединение *j* — глицин.

числе из парциальных мольных объемов веществ [15, 16]. В работе [17] предложено при изучении тройных систем использовать характеристики переноса. В соответствии со сказанным, изменение гидратного числа вещества (в нашем случае глицина) при переходе от воды к смешанному растворителю (т.е. в процессе переноса) дается выражением [17]

$$\Delta n = n - n_W = (\Delta \bar{V}^0 + n_W \Delta \bar{V}_W) / ((\bar{V}_W^0 - V_{in}) / n_W - \Delta \bar{V}_W), \quad (1)$$

где  $\bar{V}^0$  — изменение стандартного парциального мольного объема глицина при его переносе из воды в двухкомпонентный растворитель;  $\Delta \bar{V}_W$  — изменение парциального объема воды для такого же переноса;  $\bar{V}_W^0$  — стандартный парциальный мольный объем глицина в воде;  $V_{in}$  — собственный объем глицина в растворе;  $n_W$  — гидратное число глицина в воде.

Таким образом для расчета  $\Delta n$  нужно иметь характеристику тройной системы  $\Delta \bar{V}^0 = \bar{V}^0 - \bar{V}_W^0$  и характеристику двойной системы  $\Delta \bar{V}_W = \bar{V}_W - V_W$ . Нас будут интересовать растворы вплоть до высоких концентраций добавок (20*m*). В случае мочевины такая концентрация соответствует насыщенному раствору.

Рассмотрим вначале двухкомпонентные системы. Парциальные объемы воды в системе вода—мочевина определены в работе [18]. Уравнение для  $\Delta \bar{V}_W$  в системе вода—мочевина (по данным [18]) имеет вид

$$10^5 \Delta \bar{V}_W = (-467 \pm 17)m^{1.5} + (61 \pm 4)m^2, \quad s = 0,002 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (2)$$

Величина  $\Delta \bar{V}_W$  в уравнении (1) связана с кажущимся мольным объемом растворенного вещества  $\phi$  известным соотношением

$$\Delta \bar{V}_W = -m^2 (\partial \phi / \partial m) / 55,508. \quad (3)$$

Значения  $\phi$  для 1,3-диметилмочевины в водном растворе приведены в работе [19]. Мы также рассчитали  $\phi$  из данных о плотности [20]\*. Два набора данных показаны на рис. 1\*\*. Далее для этого набора данных (21 точка) получено уравнение

$$10^2 \phi_{DMU} = 8093 \pm 4 - (146,7 \pm 4,0)m^{0.5} + (12,60 \pm 0,58)m^{1.5} - (1,545 \pm 0,096)m^2, \\ s = 0,03 \text{ см}^3/\text{моль}***. \quad (4)$$

Рассчитанные по уравнению (3) с учетом (4) парциальные объемы переноса воды в системе вода—диметилмочевина показаны на рис. 2. Приведены также данные [18] для системы вода—мочевина. Гидрофобные эффекты в случае диметилмочевины проявляются в положитель-

\* Заслуживает внимания, что диметилмочевина представляет интерес для медицины (см. ссылки в [20].)

\*\* Нелишне отметить, что растворимость 1,3-диметилмочевины в воде выше, чем мочевины. Авторы [20] даже при 283,15 К провели измерения для 23*m* раствора.

\*\*\* Уравнение (4) является более точным, чем предложенное авторами [19]:  $\phi = A_1 + A_2 m^{0.5} + A_3 m + A_4 m^{1.5}$ .

$(\partial \bar{C} / \partial p)_T > 0$  является разрушителем структуры воды [9, 10], а 1,3-диметилмочевина  $(\partial \bar{C} / \partial p)_T < 0$  — ее стабилизатором [9]. Поскольку нас интересует тройная система, к этому следует добавить, что сам глицин является разрушителем структуры воды [10—14].

Характеристикой гидратации в настоящем исследовании будет служить гидратное число. Эту важную в структурном отношении величину можно определить в том

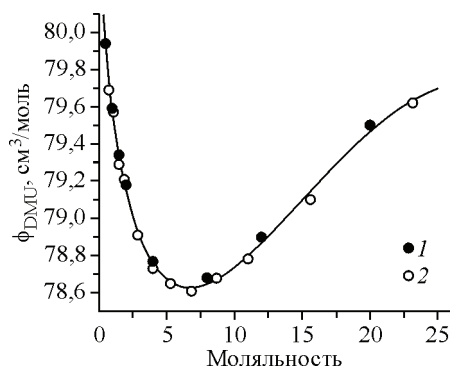


Рис. 1. Кажущиеся объемы 1,3-диметилмочевины в водном растворе. 1 — данные [ 19 ], 2 — наш расчет из данных [ 20 ]. Линия — уравнение (4)

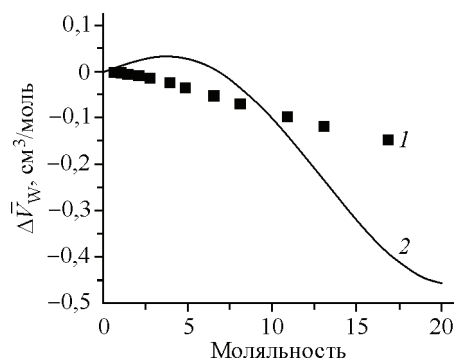


Рис. 2. Парциальные объемы переноса воды в водные растворы мочевины (1) или 1,3-диметилмочевины (2). 1 — данные [ 18 ], 2 — наш расчет (см. текст)

ных значениях  $\Delta\bar{V}_W$  при  $m < 7$  с максимумом при  $m \approx 4$ , так как более структурированная вода должна иметь больший объем. При высоких концентрациях диметилмочевины наблюдается сильное уменьшение парциального объема воды. При  $m < 9,5$   $\Delta\bar{V}_W(\text{DMU}) > \Delta\bar{V}_W(\text{U})$ , при более высоких концентрациях картина меняется на противоположную.

Перейдем к тройным системам. Кажущиеся объемы глицина в интересующих нас двухкомпонентных растворителях получены в работе [ 21 ] при моляльностях добавок до  $\approx 7$  моль/кг воды. Эти данные показаны на рис. 3. Чтобы получить стандартное значение объема нужно провести экстраполяцию на нулевую концентрацию аминокислоты. При моляльности меньше единицы используют линейную зависимость

$$\phi = \phi^0 + Sm_A, \tag{5}$$

где  $m_A$  — моляльность аминокислоты, моль/кг растворителя.

В работе [ 22 ] для глицина в воде нами получено уравнение

$$\phi = 43,277 \pm 0,006 + 0,92m_A, \quad s = 0,03 \text{ см}^3/\text{моль}. \tag{6}$$

Было показано [ 22 ], что в водных растворах мочевины наклон зависимости (5) имеет такое же значение, как в воде, т.е. выполняется соотношение

$$\phi = \phi^0 + 0,92m_A. \tag{7}$$

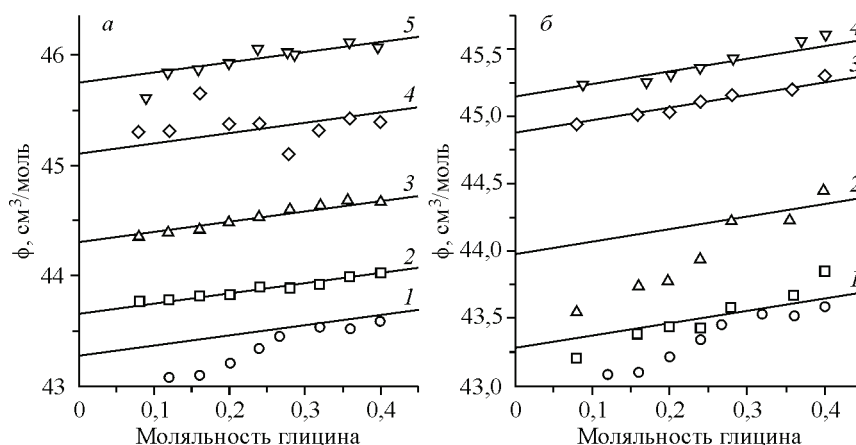


Рис. 3. Кажущиеся объемы глицина в воде (1) и водных растворах монометилмочевины (2—5) (а), 1,3-диметилмочевины (1—4) (б) при их содержании 5, 15, 25 и 35 вес.%. 1 — уравнение (6), 2—5 — уравнение (7). Символы — данные [ 21 ]

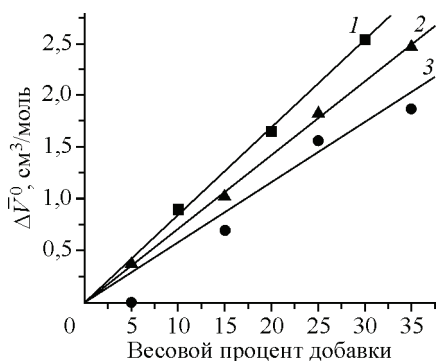


Рис. 4. Изменения парциального объема при переносе глицина из воды в водные растворы мочевины (1), метилмочевины (2) и 1,3-диметилмочевины (3).  
Линии — уравнения в тексте

Из рис. 3 видно, что постоянство наклона (т.е. уравнение (7)) выполняется и в случае производных мочевины. Особенно четко это проявляется для метилмочевины (см. рис. 3, а). Следует в этой связи отметить, что отклонения для точек 25 и 35 % растворов, видимо, связаны с опечатками. Представляется также, что несколько занижены кажущиеся объемы глицина в воде при более низких концентрациях аминокислоты.

Менее однозначной выглядит ситуация в случае диметилмочевины (см. рис. 3, б). Так не наблюдается изменений  $\phi$  при переходе от воды к 5 % раствору; оба набора данных описываются единой прямой (6). Четыре точки при малых концентрациях глицина в 15%-м растворе диметилмочевины, по нашему мнению, занижены.

Далее нами был проведен анализ разностей  $\Delta\bar{V}^0 = \bar{V}^0 - \bar{V}_W^0$ , где  $\bar{V}^0 = \phi^0$ , а  $\bar{V}_W^0 = 43,28 \text{ см}^3/\text{моль}$  (уравнение (6)). Оказалось, что величины  $\Delta\bar{V}^0$  находятся в прямо пропорциональной зависимости от весового процента добавки (рис. 4). Укажем, что анализ данных [21] для глицина в системе вода—мочевина был проведен ранее [22]. Далее были получены уравнения ( $W$  — весовой процентной добавки).

Для глицина в водном растворе мочевины\*

$$\Delta\bar{V}^0 = (0,0844 \pm 0,0013)W, \quad s = 0,05 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (8)$$

Для глицина в водном растворе метилмочевины

$$\Delta\bar{V}^0 = (0,0712 \pm 0,0009)W, \quad s = 0,04 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (9)$$

Выше было указано, что нас будут интересовать растворы с концентрацией до 20*m*. Этому соответствуют 54,6 % мочевины, 59,7 % метилмочевины и 63,8 % диметилмочевины. 25%-му раствору диметилмочевины соответствует концентрация 3,8*m*. Мы далее будем рассматривать только более концентрированные растворы. По этой причине в случае диметилпроизводного мочевины прямая была проведена через две точки для 25 и 35 % растворов (см. рис. 4)

$$\Delta\bar{V}^0 = 0,058W. \quad (10)$$

Теперь мы имеем почти всю необходимую информацию для проведения расчетов по уравнению (1). Не хватает только данных о  $\Delta\bar{V}_W^0$  в системе вода—метилмочевина. Ввиду отсутствия объемных характеристик этой системы,  $\Delta\bar{V}_W^0$  для нее были рассчитаны как арифметические средние значения систем вода—мочевина и вода—1,3-диметилмочевина.

Обратимся снова к уравнению (1). В нем величина  $\Delta\bar{V}^0$  характеризует изменения взаимодействий в тройной, а  $\Delta\bar{V}_W^0$  — в двойной системе, происходящие при изменении концентрации растворов мочевины и ее производных. Обе эти концентрационно зависимые величины входят в числитель (1). Знаменатель включает только одну из концентрационно зависимых характеристик, а именно  $\Delta\bar{V}_W^0$ . Соотношение (1) можно записать как сумму двух слагаемых

$$\Delta n = \Delta n_t + \Delta n_b. \quad (11)$$

Первое слагаемое в (11), включающее  $\Delta\bar{V}^0$  в числителе и  $\Delta\bar{V}_W^0$  в знаменателе уравнения (1), является составной величиной, которая определяется взаимодействиями и в тройной, и в двойной системе. Второе слагаемое в (11) полностью определяется взаимодействиями в двойной системе. Таким образом, через второе слагаемое в (11) растворитель "управляет" изменениями  $\Delta n$  с концентрацией, так сказать, "в чистом виде".

\* Для более широкого интервала концентраций мочевины величина наклона равна  $0,0863 \pm 0,0013$  [22], что превосходно согласуется с (8).

Т а б л и ц а 2

## Характеристики глицина в растворах мочевины и ее производных

Мольная доля	0,067	0,112	0,153	0,213	0,265	Мольная доля	0,067	0,112	0,153	0,213	0,265
<i>m</i>	4	7	10	15	20	<i>m</i>	4	7	10	15	20
Вода—мочевина						Вода—1,3-диметилмочевина					
$\Delta n$	-0,71	-1,08	-1,36	-1,71	-1,98	$\Delta n$	-0,75	-1,02	-1,13	-1,10	-1,10
$\Delta n_t$	-0,77	-1,19	-1,53	-1,98	-2,33	$\Delta n_t$	-0,69	-1,03	-1,32	-1,80	-2,18
$\Delta n_b$	0,06	0,11	0,17	0,27	0,35	$\Delta n_b$	-0,06	0,01	0,19	0,70	1,08
Вода—монометилмочевина											
$\Delta n$	-0,76	-1,09	-1,29	-1,47	-1,62						
$\Delta n_t$	-0,76	-1,14	-1,47	-1,95	-2,32						
$\Delta n_b$	0	0,05	0,18	0,48	0,70						

Результаты расчетов по уравнению (11) приведены в табл. 2\*. Отрицательные значения  $\Delta n$  означают, что гидратное число глицина в исследуемом двухкомпонентном растворителе меньше, чем в воде. Значит при добавлении к воде мочевины и ее производных глицин обезвоживается. Положительные значения  $\Delta n_b$  означают, что взаимодействия в двухкомпонентном растворителе *противодействуют* указанному процессу, т.е. способствуют гидратации аминокислоты. Это своего рода компенсационный эффект. Компенсация вкладов  $\Delta n_t$  и  $\Delta n_b$  приводит к интересному явлению в случае такой добавки как диметилмочевина: значения  $\Delta n$  практически не меняются в концентрированных растворах. В 20*m*-м растворе диметилмочевины 50 % воды, потерянной глицином за счет вклада  $\Delta n_t$ , "возвращается" в гидратную оболочку аминокислоты за счет вклада  $\Delta n_b$ . Так растворитель "управляет" гидратацией.

Интересна также область, где в растворах диметилмочевины имеют место гидрофобные эффекты  $\Delta \bar{V}_W > 0$  (см. рис. 2). Из табл. 2 видно, что в 4*m*-м растворе диметилмочевины  $\Delta n_b < 0$ , т.е. взаимодействия (гидрофобные) в смешанном растворителе способствуют обезвоживанию глицина. Аналогичный эффект был обнаружен ранее [17] для глицина в разбавленных растворах гидрофобного стабилизатора структуры воды *трет*-бутилового спирта и назван нами "структурной дегидратацией".

Представляет интерес сопоставить результаты настоящего исследования с полученными ранее [17] данными для глицина в смесях воды с глицерином и этиленгликолем. Эти добавки по классификации [3, 4, 7] являются гидрофильными стабилизаторами структуры воды ( $g_{ii} > 0$ ,  $h_{ii} > Ts_{ii} > 0$ ). Однако производная  $(\partial \bar{C} / \partial p)_T$  для глицерина положительна [9], так что по классификации [8] глицерин является разрушителем структуры воды, но более слабым, чем мочевина.

Результаты даны в табл. 3 для 20*m* растворов соединений. Обращает на себя внимание, во-первых, постоянство (за исключением этиленгликоля) величин  $\Delta n_t$ . Средняя величина для четырех добавок равна  $-2,27 \pm 0,04$ . Во-вторых, имеют место две линейные зависимости

Т а б л и ц а 3

Характеристики глицина в 20*m* растворах различных соединений

Соединение	$\Delta \bar{V}_W^0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\Delta n$	$\Delta n_t$
Мочевина	4,61	-1,98	-2,33
Глицерин	4,30	-1,76	-2,24
Монометилмочевина	4,25	-1,62	-2,32
Этиленгликоль	3,82	-1,59	-1,92
1,3-Диметилмочевина	3,70	-1,10	-2,18

\* Расчеты проводили при следующих значениях постоянных в уравнении (1) [22]:  $n_W = 4$ ,  $\bar{V}_W^0 = 43,28$  см<sup>3</sup>/моль,  $V_{in} = 51,9$  см<sup>3</sup>/моль,  $V_w = 18,069$  см<sup>3</sup>/моль.

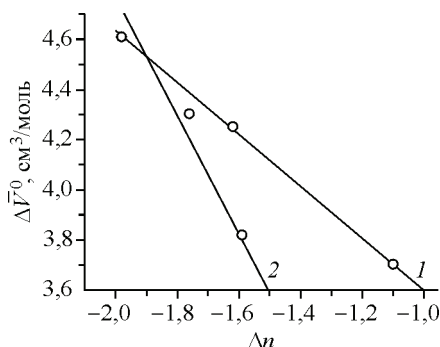


Рис. 5. Зависимости  $\Delta\bar{V}^0 = f(\Delta n)$  по данным табл. 3.

1 — уравнение (12), 2 — уравнение (13)

$\Delta\bar{V}^0 = f(\Delta n)$ . Одна из зависимостей (линия 1) включает точки для мочевины и ее производных

$$\Delta\bar{V}^0 = 2,56 \pm 0,03 - (1,04 \pm 0,02)\Delta n, \quad s = 0,01 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (12)$$

Другая зависимость (линия 2) включает точки для мочевины, глицерина и этиленгликоля и является прямо пропорциональной

$$\Delta\bar{V}^0 = (-2,39 \pm 0,04)\Delta n, \quad s = 0,1 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (13)$$

Полученные зависимости показаны на рис. 5. Согласно (1), для двух добавок с одинаковым значением  $\Delta\bar{V}^0$ , например, метилмочевины и глицерина (см. табл. 3), разные величины  $\Delta n$  можно получить, только если различаются значения  $\Delta\bar{V}_w$ . Для двух добавок, например метилмочевины и этиленгликоля, величины  $\Delta n$  могут быть одинаковыми при различных  $\Delta\bar{V}^0$ , только если соответствующим образом будут различаться значения  $\Delta\bar{V}_w$ . Таким образом существование зависимостей на рис. 5 связано с особенностями межмолекулярных взаимодействий в смешанных растворителях, а значит, с их структурой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barone G., Rizzo E., Vitagliano V. // J. Phys. Chem. — 1970. — **74**. — P. 2230 — 2232.
2. Subramanian S., Sarma T.S., Balasubramanian D., Ahluwalia J.C. // J. Phys. Chem. — 1971. — **75**. — P. 815 — 820.
3. Barone G., Castronuovo G., Della Volpe C. et al. // J. Phys. Chem. — 1979. — **83**. — P. 2703 — 2706.
4. Barone G., Castronuovo G., Elia V., Menna A. // J. Sol. Chem. — 1979. — **8**. — P. 157 — 163.
5. Rouw A., Somsen G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. — 1982. — **78**. — P. 3397 — 3408.
6. Palecz B. // J. Sol. Chem. — 1995. — **24**. — P. 537 — 550.
7. Cascella C., Castronuovo G., Elia V. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. — 1989. — **85**. — P. 3289 — 3299.
8. Hepler L.G. // Canad. J. Chem. — 1969. — **47**. — P. 4613 — 4617.
9. Batchelor J.D., Olteanu A., Tripathy A., Pielak G.J. // J. Amer. Chem. Soc. — 2004. — **126**. — P. 1958 — 1961.
10. Королев В.П. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 3. — С. 509 — 517.
11. Kresheck G.C., Benjamin L. // J. Phys. Chem. — 1964. — **68**. — P. 2476 — 2486.
12. Prasad K.P., Ahluwalia J.C. // J. Sol. Chem. — 1976. — **5**. — P. 491 — 507.
13. Ide M., Maeda Y., Kitano H. // J. Phys. Chem. — 1997. — **101**. — P. 7022 — 7026.
14. Yan Z., Wang J., Liu W., Lu J. // Thermochim. Acta. — 1999. — **334**. — P. 17 — 27.
15. Conway B.E., Verrall R.E., Desnoyers J.E. // Z. Phys. Chem. Leipzig. — 1965. — **230**. — S. 157 — 178.
16. Millero F.J., Lo Surdo A., Shin C. // J. Phys. Chem. — 1978. — **82**. — P. 784 — 792.
17. Королев В.П. // Журн. структур. химии. — 2012. — **53**, № 2. — С. 324 — 329.
18. Gucker F.T. Jr., Gage F.W., Moser C.E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1938. — **60**. — P. 3061 — 3070.
19. Jakli Gy., Van Hook W.A. // J. Chem. Eng. Data. — 1996. — **41**. — P. 249 — 253.
20. Bravo-Sánchez M.G., Estrada-Baltazar A., Iglesias-Silva G.A., Ramos-Estrada M. // J. Chem. Eng. Data. — 2010. — **55**. — P. 989 — 991.
21. Shao S., Lin X.M., Yang F.-P. et al. // Acta Phys.-Chim. Sin. — 2002. — **18**. — P. 595 — 599.
22. Королев В.П., Серебрякова А.Л. // Журн. структур. химии. — 2011. — **52**, № 6. — С. 1143 — 1147.