

5. Helmholtz L., Guzzo A.V., Sanders R.N. // Ibid. -1961. -35, № 4. -P. 1349—1352.
6. Lyon S.R., Ehlers E.G. // J. Amer. Ceram. Soc. -1971. -54, № 7. -P. 341—346.
7. Shamshurin A.V., Efryushina N.P., Repin A.V. // Functional Materials. -2002. -9, № 2. -P. 225—228.
8. Бокій Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
9. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. -Л.: Химия, 1974.
10. Riseberg L.A., Weber M.J. // Solid state comm. -1971. -9. -P. 791—794.
11. Tomita A., Sato T., Tanaka K. et al. // J. Luminescence. -2004. -109. -P. 19—24.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского  
НАН Украины, Одесса  
Таврический национальный университет  
им. В.И. Вернадского, Симферополь

Поступила 22.06.2006

УДК 532.739.2:(546.212+547.53)

**И.А. Арьев, Н.И. Лебовка**

## **МОДЕЛЬ РАСТВОРИМОСТИ И ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРОВ ГИДРОФОБНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ**

Предложена обобщенная модель растворимости гидрофобных ароматических соединений в воде, объединяющая флуктуационный и термодинамический подходы. Во флуктуационном подходе растворимость вычисляют, подсчитывая количество подходящих полостей. В термодинамическом подходе определяют свободную энергию переноса молекулы из растворяемого вещества в растворитель, причем учитывают различие растворения жидкости и твердого тела. Оценены деформации растворенных молекул под влиянием растворителя и дано сопоставление расчетных и экспериментальных растворимостей. Обсуждается влияние молекулы растворенного вещества на растворитель.

При растворении неполярных веществ в воде проявляются гидрофобные эффекты, которые играют важную роль во многих химических и биохимических процессах, протекающих в водных системах [1, 2]. Наибольшей популярностью пользуется модель растворимости Бен-Наима [1]. В данной модели в растворителе в фиксированном положении создается полость, на что затрачивается работа, и в эту полость из фиксированного положения в вакууме переносится молекула растворяемого вещества (далее примесь). Затем происходит "освобождение" примеси из фиксированного положения в растворителе. Сумма свободных энергий первых двух процессов называется псевдохимическим потенциалом  $\mu^*$ , который не связан с каким-либо стандартным состоянием:

$$\mu^*/kT = -\ln C, \quad (1)$$

где  $C$  — растворимость, выраженная в мольных долях.

Модель [1] позволяет получить удовлетворительные оценки растворимости для благородных газов и первых членов ряда цепочечных углеводородов [2, 3]. В работе [1] не учитываются взаимо-

действия между молекулами растворяемого вещества и флуктуации плотности в чистом растворителе [4—6]. Роль обоих явлений в растворении была рассмотрена в работе [7]. В данной работе предложен объединенный подход к растворимости, учитывающий оба явления, а также различие процессов растворения твердых тел и жидкостей и состояние гидратной оболочки. Оценки растворимости проведены для веществ, молекулы которых обладают следующими свойствами: их форма не слишком отличается от сферической, размеры значительно превосходят размеры молекул воды, они не претерпевают конформационных превращений и не обладают большими дипольными моментами.

**Флуктуационная модель.** В этой модели (см. также [7]) предполагается, что растворимость  $C$  (выраженная в мольных долях) равна концентрации флуктуационных вакансий, пригодных для растворения примеси. Для удобства определим соотношение

$$\mu/kT = -\ln C, \quad (2)$$

где  $\mu$  назовем квазихимическим потенциалом:

© И.А. Арьев, Н.И. Лебовка, 2007

$$\mu^{\circ\prime} = \mu_e^{\circ} + 4\pi\gamma(r^2 - r_e^2), \quad (3)$$

здесь штрих указывает, что  $\mu$  оценивается в рамках флуктуационного подхода, а индекс  $o$  — что степени свободы компонент раствора не изменяются при растворении;  $\gamma$  — макроскопическое поверхностное натяжение воды, поправка на отличие микроскопического натяжения от макроскопического выпадает при вычислении разностей свободных энергий [6];  $r$  — радиус минимальной флуктуационной вакансии, пригодной для растворения примеси, совпадающий при температуре 293 К с радиусом молекулы  $r$ , найденным из молярного объема при нулевой текучести и коэффициента упаковки по методу [8]; нижний индекс  $e$  указывает на вещество сравнения; в качестве  $\mu_e^{\circ}$  принят квазихимический потенциал растворения бензола, вычисленный из экспериментальных данных по растворимости бензола в воде. Обоснование формулы (3) приведено в работе [7].

Для нафталина использование по методу [8] данных, опубликованных в разных источниках, дает разброс значений  $r$  от  $3.18 \cdot 10^{-10}$  м [9] до  $3.055 \cdot 10^{-10}$  м [10]. Поэтому для нафталина мы воспользовались данными рентгеноструктурно-го анализа [11], согласно которым  $r = 3.085 \cdot 10^{-10}$  м. Проверка эквивалентности значений  $r$  для алкилбензолов, полученных методами [8] и [11], показала, что различия между ними не превышают 2%. Значения  $r$ , использованные в вычислениях, представлены в табл. 1.

**Термодинамическая модель.** В термодинамическом подходе квазихимический потенциал  $\mu^{\circ\prime\prime}$  (двойной штрих указывает, что эта величина оценивается в рамках термодинамического подхода) определяется посредством рассмотрения свободной энергии переноса молекулы примеси из фиксированного положения в конденсированной жидкой фазе в фиксированное положение в растворителе. В идеализированном случае, когда ни свойства примеси, ни свойства растворителя в результате переносов не изменяются, а равновесные размеры полости, содержащей примесь, поддерживаются дальнедействующими силами гидрофобного отталкивания [7]:

$$\mu^{\circ\prime\prime} = kT \ln(RT/p_s V_{1v}), \quad (4)$$

$p_s$  — давление насыщающего пара;  $V_{1v}$  — молярный объем растворяемого вещества.

Энергетические затраты при растворении имеют место только на стадии отрыва молекулы примеси от конденсированной фазы.

При переносе молекулы растворяемого ве-

Т а б л и ц а 1

Геометрические характеристики и квазихимические потенциалы \*

Примесь	$r \cdot 10^{10}$ , м	$\mu_{ex}/kT$	$\delta r \cdot 10^{10}$ , м	$\Delta N_1$
Бензол	2.735	7.85	—	0
Толуол	2.895	9.16	-0.04	3.6
<i>n</i> -Ксилол	3.055	10.31	-0.08	7.4
<i>o</i> -Ксилол	3.045	10.33	-0.06	7.1
<i>m</i> -Ксилол	3.055	10.33	-0.07	7.4
Этилбензол	3.04	10.26	-0.07	7.0
Кумол	3.19	11.35	-0.12	10.7
Стирол	2.97	9.86	-0.01	5.4
Нафталин	3.085	12.34	0	8.1

\*  $r$  — Радиусы молекул;  $\mu_{ex}$  — экспериментальные значения квазихимических потенциалов процесса растворения в воде;  $\delta r$  — изменения радиуса молекул под влиянием растворителя;  $\Delta N_1$  — приращения количества молекул воды в первой гидратной оболочке по сравнению с первой гидратной оболочкой бензола.

щества из твердой фазы в воду соотношение (4) требует уточнения. Авторы работы [12] предположили, что перед отрывом от поверхности кристалла молекула связана с ним так же, как с переохлажденной жидкостью или "подплавленным" кристаллом. Тогда

$$\mu^{\circ\prime\prime\prime} = kT \ln(RT/p_s V_{1v}) - \Delta G_f, \quad (5)$$

где  $G_f$  — изменение свободной энергии при переводе растворяемого вещества в состояние переохлажденной жидкости, которое составляет:

$$\Delta G_f = H_f(1 - T/T_m) + \int_T^{T_m} \Delta C_p dT - T \int_T^{T_m} \Delta C_p \frac{dT}{T}, \quad (6)$$

здесь  $H_f$  — энтальпия плавления растворяемого вещества при температуре плавления  $T_m$ ;  $\Delta C_p$  — изменение теплоемкости при изменении фазового состояния.

Соотношение (5) можно применить для оценки  $\mu^{\circ\prime\prime\prime}$  для нафталина, твердого при комнатной температуре. Зависимость  $\Delta C_p(T)$  можно оценить с помощью квадратичной экстраполяции теплоемкости жидкой фазы, взяв из работы [13] значения теплоемкостей нафталина выше и ниже температуры плавления:  $\Delta C_p = 4.184 \cdot (1.00286 \cdot 10^{-4} T^2 - 2.2563 T + 66.1362)$  Дж/моль·К.

**Комбинированная модель.** В рассмотренных выше двух подходах не были приняты во внимание ни изменения, происходящие с молекулами примеси под влиянием растворителя, ни с растворителем под влиянием примеси. Сравним  $\mu^{0'}$  с эмпирическими значениями  $\mu_{\text{ex}}$ , взятыми из работ [14—21] (рис. 1), видим, что значения  $\mu^{0'}$  для алифатических производных бензола больше, чем экспериментальные величины. С другой стороны, значения  $\mu^{0''}$ , кроме значения для стирола, меньше экспериментальных. Для нафталина  $\mu^{0'}$  и  $\mu^{0''}$  совпадают после введения поправки на подплавление, но они превышают экспериментальные значения  $\mu_{\text{ex}}$ . Различия между  $\mu^{0'}$  и  $\mu^{0''}$ , в общем, тем больше, чем крупнее и разветвлённее система ординарных связей.

По-видимому, различия между величинами  $\mu^{0'}$  и  $\mu^{0''}$  вызваны сокращением размеров заместителей под влиянием гидрофобных взаимодействий с растворителем. Рассмотрим комбинированный подход, основанный на учете поправок, связанных с изменением размеров примесей.

Во флуктуационном подходе  $\mu' = \mu^{0'} + \delta\mu'$ , где поправка  $\delta\mu'$  определяется следующим образом. Радиус минимальной флуктуационной полости, еще способной принять участие в процессе растворения деформированной примеси,  $r + \delta r$ , отличается (в меньшую сторону, если молекула сжимается силами гидрофобного отталкивания) от па-

диуса полости  $r$ , необходимого для растворения недеформированной молекулы. Обозначим  $\delta\mu'$  разность свободных энергий образования этих полостей. Разность имеет знак минус, совпадающий со знаком  $\delta r$ , потому что вероятность обнаружить по лось антибатна размеру полости. При  $r \gg \delta r$  имеем:

$$\begin{aligned} \mu' &= \mu^{0'} + \delta\mu' = \mu_e^0 + 4\pi[(r + \delta r)^2 - r_e^2]\gamma \approx \\ &\approx \mu_e^0 + 4\pi(r^2 + 2r\delta r - r_e^2)\gamma, \end{aligned} \quad (7)$$

отсюда

$$\delta\mu' \approx 8\pi\gamma r\delta r. \quad (8)$$

Изменение размеров примеси приводит к изменению размеров исходной полости, которое учитывается уравнением (7).

В термодинамическом подходе

$$\mu'' = \mu^{0''} + \delta\mu'', \quad (9)$$

где  $\delta\mu''$  — поправка, учитывающая обратимую положительную работу сил гидрофобного отталкивания, сжимающих примесь:

$$\delta\mu'' \approx 4\pi\gamma(R_1^2 - R^2), \quad (10)$$

где  $R_1$  — радиус полости, занятой молекулой примеси, если бы последняя не была подвержена деформированию, а  $R$  — то же после деформации.

В квазисферическом приближении  $R = [R_1^3 - r^3 + (r + \delta r)^3]^{1/3}$ . После разложения  $R$  в ряд Тейлора, с учетом соотношения  $R \approx 3r/2$  для бензола (см. [6]), обобщенного на остальные рассматриваемые здесь примеси, и пренебрежения малыми членами разложения, получим:

$$\delta\mu'' \approx -8\pi\gamma r\delta r. \quad (11)$$

Сравнив (8) и (11), имеем:

$$\delta\mu' = -\delta\mu''. \quad (12)$$

Из формулы (12) следует, что различия между величинами  $\mu^{0'}$  и  $\mu^{0''}$  вызваны только сокращением размеров заместителей под влиянием гидрофобных взаимодействий с растворителем. При учете поправок на деформацию растворенных молекул из (7)—(12) следует:

$$\mu^0 \approx (\mu^{0'} + \mu^{0''})/2, \quad (13)$$

где в  $\mu^0$  учтена только деформация примеси,

$$\delta r \approx -\Delta\mu/(16\pi\gamma r), \quad (14)$$

где  $\Delta\mu \approx \mu^{0'} - \mu^{0''}$ .

В комбинированной модели растворения использованы свойства чистых компонентов и отсутствуют подгоночные параметры. Можно надеяться, что модель правильно отражает основные эффекты, контролирурующие растворимость рассмотренных веществ. Значения  $\mu^{0'}$ ,  $\mu^{0''}$  и  $\mu^0$  представ-

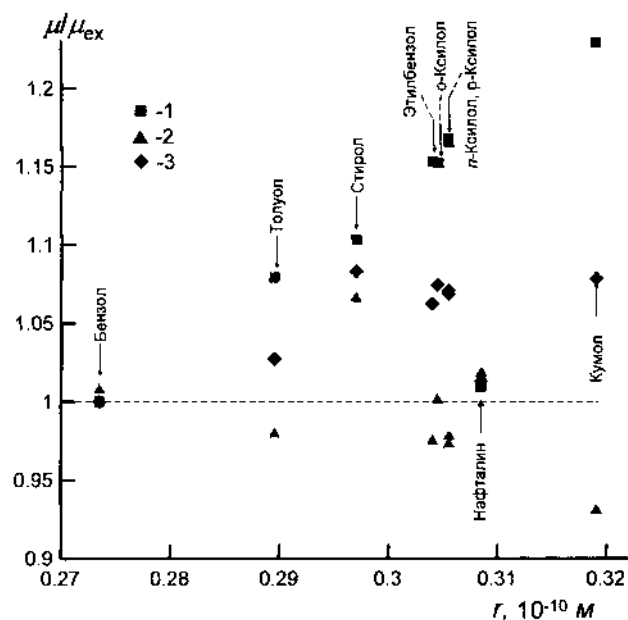


Рис. 1. Зависимости отношений квазихимических потенциалов  $\mu/\mu_{\text{ex}}$  от  $r$ . Цифрами обозначены оценочные данные, полученные с помощью флуктуационной (1), термодинамической (2) и обобщенной (3) моделей.

лены на рис. 1 в виде отношений к экспериментальным значениям  $\mu_{\text{ex}}$ , а значения  $\delta r$  и  $\Delta\mu$  приведены в табл. 1. Из рис. 1 видно, что значения  $\mu^0$  и  $\mu^{0'}$  различаются тем больше, чем более громоздка система ординарных связей в заместителе. Значения  $\mu^0$  превышают экспериментальные, тогда как часть значений  $\mu^{0'}$  оказалась меньше экспериментальных величин, а часть их превысила. Значения  $\mu^0$ , вычисленные по формуле (13), не очень сильно отличаются от экспериментальных. Из табл. 1 видно, что радиусы молекул примесей, содержащих ординарные связи, под влиянием растворителя сокращаются. Следует подчеркнуть, что эти изменения происходят не вследствие конформационных переходов, а из-за деформаций, по видимому, валентных углов.

Отличия экспериментальных и расчетных значений  $\mu$ , в общем, имеют систематический характер и симбатны  $r$ . Приняв, что различия определяются изменениями, происходящими только в первой гидратной оболочке, можно легко оценить изменение свободной энергии взаимодействия между молекулами воды, приходящееся на одну молекулу. Количество молекул в первой гидратной оболочке,  $N_1$ , можно грубо оценить, приняв, что объем, приходящийся на одну молекулу растворителя, равен  $a^3$ . Тогда в шаровом слое между радиусами  $R$  и  $R + a$  поместятся

$$N_1 = 4\pi\{[R + a]^3 - R^3\}/3a^3 \quad (15)$$

молекул (здесь, как и ранее,  $R \approx 3r/2$ ).

Для бензола из формулы (15) получим  $N_1 \approx 41.7$ . На рис. 2 представлена зависимость разности между эмпирическим и расчетным значениями  $\Delta\mu$  от прироста количества молекул воды в

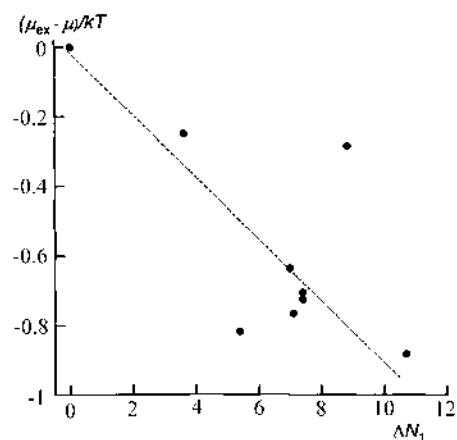


Рис. 2. Зависимость разности между эмпирическим и расчетным значениями квазихимического потенциала  $\Delta\mu/kT = (\mu_{\text{ex}} - \mu)/kT$  от прироста количества молекул воды в первой гидратной оболочке  $\Delta N_1$ .

первой гидратной оболочке  $\Delta N_1$ . Аппроксимация зависимости линейной функцией имеет вид:

$$\Delta\mu/kT = -0.077 \cdot N_1 - 0.083. \quad (16)$$

Коэффициент корреляции равен 0.8.

Из уравнения (16) видно, что взаимодействие между молекулами воды в гидратной оболочке гидрофобной молекулы усиливается по сравнению с водой вдали от примеси и выигрыш свободной энергии в расчете на одну молекулу растворителя близок к  $0.1kT$ . Малая величина второго члена в правой части уравнения (16) свидетельствует, что приближение законно.

На первый взгляд, вывод о малом упрочнении противоречит выводу, сделанному в работах [22, 23], о наличии прочной гидратной оболочки

Т а б л и ц а 2

**Геометрические характеристики и квазихимические потенциалы растворения некоторых алкилзамещенных бензолов в воде при 293 К \***

Растворяемое вещество	$r \cdot 10^{10}$ , м	$\Delta N_1$	$\mu/kT$ (расчет)				$\mu/kT$ (эксперимент)	$\delta r \cdot 10^{10}$ , м
			по (6)	по (7)	по (16)	с учетом (19)		
$\alpha$ -Метилстирол	3.145	9.6	13.30	11.27	12.29	11.47	—	-0.07
Мезитилен	3.19	10.7	13.94	11.20	12.57	11.67	11.47, 12.72	-0.10
Псевдокумол	3.19	10.7	13.94	11.10	12.52	11.62	—	-0.10
Гемеллитол	3.19	10.7	13.94	11.72	12.83	11.93	11.52, 11.83	-0.08
<i>o</i> -Этилтолуол	3.19	10.7	13.94	11.21	12.58	11.68	—	-0.09
<i>m</i> -Этилтолуол	3.19	10.7	13.94	11.01	12.48	11.58	—	-0.10
<i>n</i> -Этилтолуол	3.19	10.7	13.94	11.00	12.47	11.57	—	-0.10

\*  $r$  — Радиусы молекул;  $\Delta N_1$  — приращения количества молекул воды в первой гидратной оболочке;  $\mu^0$  — квазихимические потенциалы;  $\delta r$  — величины деформации размеров молекул под влиянием растворителя.

фенантрена в водном растворе и другим экспериментальным свидетельствам упрочнения структуры воды вблизи гидрофобной примеси [1, 2]. Незначительный суммарный эффект упрочнения структуры воды вблизи гидрофобной примесной молекулы можно объяснить эффектом, обусловленным разрывом связи О–Н при туннельных когерентных осцилляционных перескоках протонов между молекулами H<sub>2</sub>O в цепочке водородных связей в рамках модели, обсуждаемой в работе [25]. Водородные связи упрочняются за счет поляризации цепочки при ее разрыве и образовании на ее концах зарядов противоположного знака (см. [23]). К аналогичному выводу можно прийти, исходя из солитонной модели цепочки молекул воды, связанных водородными связями [25]. Наблюдаемая слабая зависимость  $\Delta\mu$  от  $\Delta N_1$  есть следствие малой разности больших эффектов, один из которых (разрыв химической связи) приводит к повышению энергии системы, а второй (упрочнение водородных связей) — к понижению.

Представленная здесь модель (уравнения (3) — (5), (13), (14)) позволяет предсказать квазихимические потенциалы и контракции размеров других молекул с учетом изменений, происходящих в гидратной оболочке под действием молекулы растворенного вещества. Результаты представлены в табл. 2. Предсказания растворимости мезитилена и гемеллитола не выходят за обычные рамки разброса экспериментальных данных по  $\mu_{ex}/kT$  [16, 17, 19], а контракция размеров молекул соответствует количеству и размерам заместителей.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано модель, що об'єднує дві моделі розчинності гідрофобних ароматичних сполук у воді — флуктуаційну і термодинамічну. Згідно з флуктуаційною, розчинність знаходять підрахунком кількості флуктуаційних порожнин, які можуть брати участь у процесі розчинення. В термодинамічній моделі розраховується вільна енергія переносу молекули з речовини, що підлягає розчиненню, в розчинник, причому береться до уваги різниця між розчиненням рідини і твердого тіла. Дано співставлення розрахункових і експериментальних розчинностей і оцінюються деформації розчинених молекул під впливом розчинника. Обговорюється вплив молекули речовини, що розчинюється, на розчинник.

**SUMMARY.** The generalized model of solubility of hydrophobic aromatic substances in water is proposed. The model combines the fluctuation and thermodynamic approaches. In the fluctuation approach the solubility is estimated by calculating the concentration of suitable cavi-

ties. In the thermodynamic approach the free energy of solute molecule transfer into the solvent accounting for the difference of solubility of liquid and solid is calculated. The solvent induced deformations of solutes are estimated and the calculated and experimental data for solubilities are compared. An influence of the solute on the solvent is discussed.

1. Ben-Naim A. Hydrophobic interactions. -New York; London: Plenum Press, 1980.
2. Blokzijl W., Engberts J.B. F.N. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* -1993. -**32**. -P. 1545—1579.
3. Graziano G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* -1998. -**94**. -P. 3345—3352.
4. Hamad E.Z., Mansoori G.A. // *J. Chem. Phys.* -1987. -**87**, № 10. -P. 6044—6052.
5. Luck W.A.P. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* -1981. -**85**. -S. 959—970.
6. Арьев И.А. // *Теорет. и эксперим. химия.* -1987. -**23**, № 3. -С. 329—339.
7. Арьев И.А. // *Укр. хим. журн.* -2003. -**69**, № 7. -С. 31—36.
8. Dejjardin J.L., Marrony R., Delseny C. et al. // *Rheol. Acta.* -1981. -**20**, № 10. -P. 497—500.
9. Ar'ev I.A., Lebovka N.I. // *Proc. of SPIE.* -2001. -**4938**. -P. 105—112.
10. Hales J.L., Townsend R. // *J. Chem. Thermodyn.* -1972. -**4**, № 5. -P. 763—772.
11. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* -1964. -**68**, № 3. -P. 441—452.
12. Zhang X., Gobas F.A.P.C. // *Chemosphere.* -1995. -**31**, № 7. -P. 3501—3521.
13. *Справочник химика* / Под ред. Б.П. Никольского. -М.:Л.: Химия, 1966. -Т. 1.
14. Dutta-Choudhury M.K., Miljevic N.M., van Hook W.A. // *J. Phys. Chem.* -1982. -**86**, № 9. -P. 1711—1721.
15. Bohon R.L., Claussen W.F. // *J. Amer. Chem. Soc.* -1951. -**73**, № 4. -P. 1573—1578.
16. Valvani S.C., Yalkowski S.H., Roseman T.J. // *J. Pharmac. Sci.* -1981. -**70**, № 5. -P. 502—507.
17. Tewad Y.B., Miller M.M., Wasik S.P., Martire D.E. // *J. Chem. Eng. Data.* -1982. -**27**, № 4. -P. 451—454.
18. Zou L., Yang G., Han B., Yan H. // *Sci. in China. Ser. B.* -1999. -**42**, № 3. -P. 225—235.
19. *Справочник по растворимости.* / Под ред. В.В. Кафарова. М.:Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
20. Polak J., Lu B.C.-Y. // *Canad. J. Chem.* -1973. -**51**, № 24. -P. 4018—4023.
21. Лецев С.М., Синкевич А.В. // *Журн. физ. химии.* -2003. -**77**, № 3. -С. 463—465.
22. Арьев И.А., Лебовка Н.И. // *Там же.* -2004. -**78**, № 1. -С. 634—638.
23. Ar'ev I.A., Lebovka N.I. // *Proc. of SPIE.* -2004. -**5507**. -P. 132—137.
24. Tomchuk P.M., Krasnoholovets V.V. // *J. Molec. Struct.* -1997. -**416**. -P. 161—165.
25. Давыдов А.С. Солитоны в молекулярных системах. Изд. 2-е, испр. и доп. -Киев: Наук. думка, 1988.