

[研究简报]

甲酰胺在乙二醇-水混合溶剂中的稀释焓

王旭, 许莉, 张锐, 林瑞森
(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词 甲酰胺; 乙二醇; 稀释焓; 焓对相互作用系数; 结构相互作用

中图分类号 O642 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2006)09-1752-03

蛋白质是生命的物质基础,对蛋白质中所含基团间相互作用的研究十分重要^[1]. 有机溶剂对蛋白质的溶解度、变性行为和解缔等都有很大影响^[2]. 酰胺是肽的基本结构单元,而且在蛋白质的二级结构中,与酰胺联系的氢键对蛋白质的稳定起着十分重要的作用. 作为蛋白质模型化合物热力学性质研究的一部分^[3~5],本文报道了甲酰胺在乙二醇水溶液中的稀释焓.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 甲酰胺(分析纯,纯度 $\geq 99.3\%$),乙二醇(分析纯,纯度 $\geq 99.2\%$),均用4A分子筛干燥、减压精馏精制后使用. 水为亚沸重蒸去离子水. 所有溶液在使用前12 h配制,以防止细菌污染. 溶液配制采用称重法,所用天平为Mettler AE200型,误差为 ± 0.1 mg. 所有溶液均经超声波振荡器进行脱气处理. 用美国CSC-4400等温热量计的流动混合检测系统测定稀释焓,热量计精度的标定见文献^[6],热量计的电标定精度为 $\pm 0.1\%$,进样泵流速精度优于 0.1% .

1.2 实验过程 以不同浓度的乙二醇水溶液为溶剂,甲酰胺为溶质. 当热量计恒温系统及检测系统达到热平衡后,进行电标定,开始实验,用溶剂设定基线,溶液通过进样泵以一定流速比(f_1/f_2)泵入热量计的混合池. 稀释过程产生的热功率 P 达到稳定值后记录数据. 用称重法进行测定流速 f_1 和 f_2 .

2 结果与讨论

根据McMillan-Mayer理论^[7],在恒定温度和压力下,摩尔稀释焓 $\Delta_{\text{dil}}H_m$ 可表示成:

$$\Delta_{\text{dil}}H_m = h_2(m_f - m_i) + h_3(m_f^2 - m_i^2) + h_4(m_f^3 - m_i^3) + \dots \quad (1)$$

式中, h_2, h_3, h_4, \dots 分别是焓对、焓叁、焓肆等的作用系数. 稀释焓的计算公式为

$$\Delta_{\text{dil}}H_m = P/c_i f_2 \quad (2)$$

稀释后溶液的浓度为

$$m_f = m_i f_2 / [f_1(m_i M_2 + 1) + f_2] \quad (3)$$

式中, f_1 和 f_2 分别为溶液和溶剂的流速(mg/s); m_i 和 m_f 分别为溶液稀释前和稀释后的质量摩尔浓度(mol/kg); c_i 表示溶液稀释前的浓度(mol/kg); M_2 为溶质的摩尔质量(kg/mol); P 为热功率(μW); $\Delta_{\text{dil}}H_m$ 为摩尔稀释焓(J/mol). 根据实验测定的稀释焓 $\Delta_{\text{dil}}H_m$,利用式(1)~(3)进行关联分析,可得各级焓相互作用系数. 测定了甲酰胺在不同浓度的乙二醇水溶液中的稀释焓,利用式(1)得到各级焓相互作用系数,结果分别列于表1和表2. 酰胺在纯水中的焓对相互作用系数 h_2 为 $-104.68 \text{ J} \cdot \text{kg}/\text{mol}$. 与文献值吻合较好^[8]. 由于三分子以上的焓相互作用系数比较复杂,这里仅结合 h_2 讨论两分子间相互作用. 甲酰胺在乙二醇水溶液中的焓对相互作用系数随乙二醇水溶液组成的变化关系见图1. 结果表明,甲酰胺在乙二醇水溶液中的 h_2 值都是负值,并且随着乙二醇含量的增加, h_2 值逐渐减小,乙二醇在水溶液中的质量分数 w 约为0.20处,出现一极小值,然后又逐渐增大. 这表明甲酰胺两分子间相互作用受溶剂影响很大.

收稿日期: 2005-08-09.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20273061)资助.

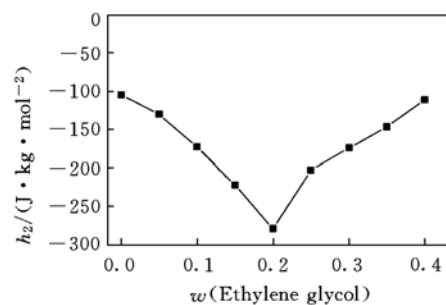
联系人简介: 林瑞森(1934年出生),男,教授,博士生导师,主要从事热力学研究. E-mail: wangxu.linda@163.com

Table 1 Enthalpies of dilution of formamide in aqueous ethylene glycol at 298.15 K

w (Ethylene glycol)	$m_i/$ (mol · kg ⁻¹)	$m_f/$ (mol · kg ⁻¹)	$\Delta_{dil}H_m/$ (J · mol ⁻¹)	$m_i/$ (mol · kg ⁻¹)	$m_f/$ (mol · kg ⁻¹)	$\Delta_{dil}H_m/$ (J · mol ⁻¹)	w (Ethylene glycol)	$m_i/$ (mol · kg ⁻¹)	$m_f/$ (mol · kg ⁻¹)	$\Delta_{dil}H_m/$ (J · mol ⁻¹)	$m_i/$ (mol · kg ⁻¹)	$m_f/$ (mol · kg ⁻¹)	$\Delta_{dil}H_m/$ (J · mol ⁻¹)
0.00	2.958 1	2.313 4	52.62	2.958 1	1.107 1	159.62	0.20	2.981 7	1.913 9	143.90	2.981 7	0.606 8	362.99
	2.958 1	2.242 7	58.74	2.958 1	0.913 7	176.99		2.981 7	1.707 1	175.19	2.981 7	0.544 1	382.78
	2.958 1	2.156 8	66.27	2.958 1	0.779 2	187.36		2.981 7	1.406 5	222.58			
	2.958 1	2.048 1	75.40	2.958 1	0.681 0	197.46	0.25	2.983 7	2.328 7	92.45	2.983 7	1.110 1	281.82
	2.958 1	1.902 0	88.34	2.958 1	0.604 3	206.54		2.983 7	2.257 0	103.34	2.983 7	0.915 6	314.02
	2.958 1	1.697 0	106.79	2.958 1	0.541 9	211.60		2.983 7	2.169 9	116.53	2.983 7	0.780 5	339.30
	2.958 1	1.398 9	132.93					2.983 7	2.059 9	134.32	2.983 7	0.681 9	354.43
0.05	3.003 6	2.347 2	65.11	3.003 6	1.120 6	197.56		2.983 7	1.912 0	154.85	2.983 7	0.605 0	367.05
	3.003 6	2.275 3	72.38	3.003 6	0.925 4	220.35		2.983 7	1.704 9	187.14	2.983 7	0.542 4	381.08
	3.003 6	2.187 8	81.15	3.003 6	0.789 1	239.43		2.983 7	1.404 0	235.26			
	3.003 6	2.077 4	92.39	3.003 6	0.689 6	256.40	0.30	3.000 6	2.332 5	95.80	3.000 6	1.103 7	281.55
	3.003 6	1.928 8	107.84	3.003 6	0.611 9	260.21		3.000 6	2.259 7	104.96	3.000 6	0.909 2	315.80
	3.003 6	1.720 5	130.59	3.003 6	0.548 7	266.29		3.000 6	2.171 3	117.35	3.000 6	0.774 5	344.62
	3.003 6	1.417 7	163.41					3.000 6	2.059 9	132.50	3.000 6	0.676 2	358.65
0.10	2.990 9	2.337 3	76.88	2.990 9	1.117 0	230.49		3.000 6	1.910 3	154.75	3.000 6	0.599 7	370.75
	2.990 9	2.265 7	84.84	2.990 9	0.921 6	257.48		3.000 6	1.701 2	185.86	3.000 6	0.537 5	381.00
	2.990 9	2.178 7	95.10	2.990 9	0.785 8	275.33		3.000 6	1.398 4	233.73			
	2.990 9	2.068 7	107.48	2.990 9	0.686 7	289.99	0.35	2.991 9	2.336 1	93.03	2.991 9	1.114 5	279.99
	2.990 9	1.920 8	126.33	2.990 9	0.609 4	304.51		2.991 9	2.264 3	102.56	2.991 9	0.919 3	312.70
	2.990 9	1.713 4	151.52	2.990 9	0.546 4	313.09		2.991 9	2.177 0	113.40	2.991 9	0.783 8	334.76
	2.990 9	1.411 8	191.54					2.991 9	2.066 8	129.80	2.991 9	0.684 8	350.62
0.15	3.000 1	2.346 0	85.43	3.000 1	1.122 4	275.59		2.991 9	1.918 6	152.11	2.991 9	0.607 6	368.86
	3.000 1	2.274 2	94.66	3.000 1	0.926 3	307.57		2.991 9	1.711 0	182.14	2.991 9	0.544 8	372.41
	3.000 1	2.187 0	107.28	3.000 1	0.789 9	332.81		2.991 9	1.409 3	232.12			
	3.000 1	2.076 8	123.37	3.000 1	0.690 4	353.29	0.40	3.000 6	2.340 2	85.20	3.000 6	1.114 2	259.73
	3.000 1	1.928 6	145.50	3.000 1	0.612 6	368.35		3.000 6	2.268 0	94.90	3.000 6	0.918 7	290.18
	3.000 1	1.720 7	175.24	3.000 1	0.549 4	380.18		3.000 6	2.180 3	106.23	3.000 6	0.783 1	309.91
	3.000 1	1.418 3	226.89					3.000 6	2.069 5	121.49	3.000 6	0.684 1	323.02
0.20	2.981 7	2.329 5	89.39	2.981 7	1.112 6	268.25		3.000 6	1.920 7	141.87	3.000 6	0.606 9	334.77
	2.981 7	2.258 0	97.68	2.981 7	0.917 9	302.72		3.000 6	1.712 2	170.99	3.000 6	0.544 1	341.89
	2.981 7	2.171 2	109.53	2.981 7	0.782 6	330.62		3.000 6	1.409 5	215.35			
	2.981 7	2.061 4	123.50	2.981 7	0.683 9	352.09							

Table 2 Enthalpic interaction coefficients of formamide in aqueous ethylene glycol solutions at 298.15 K

w (Ethylene glycol)	$h_2/(J \cdot kg \cdot mol^{-2})$	$h_3/(J \cdot kg^2 \cdot mol^{-3})$	$h_4/(J \cdot kg^3 \cdot mol^{-4})$	$m_i/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	r
0.00	-104.68	9.30	-1.69	2.951	0.999 8
0.05	-130.04	2.67	1.30	3.006	0.999 5
0.10	-172.76	19.63	-2.24	2.999	0.999 9
0.15	-222.42	26.26	-2.52	3.001	0.999 9
0.20	-279.26	61.94	-8.91	2.987	0.999 7
0.25	-202.85	22.73	-3.34	2.987	0.999 9
0.30	-174.29	-6.21	4.66	3.006	0.999 8
0.35	-146.79	-20.65	6.96	2.999	0.999 7
0.40	-111.19	-30.37	7.90	3.006	0.999 9

**Fig. 1** The variations in h_2 of formamide with the mass fractions of ethylene glycol in mixed solvents at 298.15 K

在纯水中, 甲酰胺的焓对相互作用系数值反映出两个甲酰胺溶质分子在水溶液中相互作用的性质. 由于甲酰胺没有烷基侧链, 两个甲酰胺分子相互作用是极性基团间的偶极-偶极相互作用^[9], 为放热效应, 对 h_2 产生负贡献. 另外, 表观摩尔体积、热容^[10] 和超声波^[11] 的研究表明, 甲酰胺可以通过羰基和氨基与水形成氢键, 破坏水的三维有序结构, 其结果也对 h_2 产生负贡献. 因此, 在水溶液中甲酰胺的焓对相互作用系数 h_2 值为负. 由于焓对相互作用系数 h_2 反映了溶剂介入的两个溶质分子之间的相互作用, 因此溶剂结构在很大程度上决定了焓对相互作用系数的值. 在甲酰胺-乙二醇-水三元系溶液

中,随着乙二醇和水组成的改变,溶剂结构也随之改变,同时溶液中原有的各种相互作用平衡被破坏,即溶液中溶质-溶质、溶质-溶剂、溶剂-溶剂相互作用将重新排布,并建立起新的作用平衡.在溶液中,焓对相互作用系数的值除与甲酰胺-甲酰胺相互作用有关外,还取决于乙二醇分子与甲酰胺分子的相互作用.在甲酰胺-乙二醇-水三元系中,主要存在下面三类作用:(1)甲酰胺分子间的偶极-偶极相互作用;(2)乙二醇分子中的羟基和甲酰胺的极性基团间的相互作用;(3)乙二醇分子中的羟基和甲酰胺的极性基团间的相互作用.其中,(1)和(2)产生放热效应,对 h_2 产生负贡献;(3)产生吸热效应,对 h_2 产生正贡献.此外,还有结构相互作用,主要由相互作用溶质的部分去溶剂化和共溶剂对溶质周围水化结构的影响^[12]两部分组成.Desnoyer等^[13,14]曾对结构相互作用作了分析,认为一般结构相互作用是一种吸热效应,使焓相互作用系数变正(但氢键是一种放热效应,使焓相互作用系数变负).由于上述作用同时存在,故焓对相互作用系数的正负取决于这些作用的竞争平衡.由于(1)和(2)类作用远大于(3)类和结构相互作用,所以甲酰胺在乙二醇水溶液中的 h_2 是负值.随着乙二醇浓度的增大,乙二醇分子与甲酰胺的极性基团间的相互作用和结构相互作用均逐渐增强,因乙二醇分子中的羟基和甲酰胺的极性基团间的相互作用和结构相互作用增强比乙二醇分子中的羟基和甲酰胺的极性基团间的相互作用和结构相互作用均快,导致甲酰胺 h_2 随乙二醇浓度的增大而减小.当乙二醇分子中的羟基与甲酰胺的极性基团间的相互作用达到最大时,甲酰胺 h_2 达到极小值[$w(\text{乙二醇})$ 约为0.20].在 $w(\text{乙二醇}) > 0.20$ 以后,结构相互作用进一步增强,对 h_2 产生的正贡献也将随之增加,使得甲酰胺 h_2 逐渐增大.

参 考 文 献

- [1] Castronuovo G., Elia V., Niccoli M. *et al.*. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 1999, **1**: 5653—5657
- [2] Hvidt A., Westh P. J. Solution Chem. [J], 1998, **27**: 395—402
- [3] Li S. Q., Hu X. G., Lin R. S. J. Solution Chem. [J], 2001, **30**: 365—373
- [4] LI Shu-Qin(李淑芹), SANG Wen-Qiang(桑文强), LIN Rui-Sen(林瑞森). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(8): 1485—1488
- [5] Ren X. L., Ni Y. M., Lin R. S. Thermochimica Acta[J], 2000, **348**: 19—24
- [6] Zhang R., Yan W. D., Wang X. *et al.*. Thermochimica Acta[J], 2005, **429**: 155—161
- [7] Friedman H. L. J. Solution Chem. [J], 1972, **1**: 387—390
- [8] Cheek P. J., Lilley T. H. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I [J], 1988, **84**: 1927—1940
- [9] Lu Y., Wang X. F., Su G. J. *et al.*. Thermochimica Acta[J], 2003, **406**: 233—239
- [10] Visser C. D., Heuvelsland J. M., Dunn L. A. *et al.*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I [J], 1978, **74**: 1159—1178
- [11] Jsuzkiewicz A. Zeitschrift für Physikalische Chemie[J], 1988, **158**: 87—98
- [12] Davis K. G., Lilley T. H. Thermochim. Acta[J], 1986, **107**: 267—276
- [13] Visser C., Perron G., Desnoyers J. E. J. Am. Chem. Soc. [J], 1977, **99**: 5894—5900
- [14] Desnoyers J. E., Arel M., Perron G. *et al.*. J. Phys. Chem. [J], 1969, **73**(10): 3346—3351

Dilution Enthalpies of Formamide in Aqueous Ethylene Glycol Solutions

WANG Xu, XU Li, ZHANG Rui, LIN Rui-Sen*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract The dilution enthalpies of formamide in aqueous ethylene glycol solutions were determined by using a CSC-4400 isothermal calorimeter at 298.15 K. The homogeneous enthalpic interaction coefficients in the range of ethylene glycol mass fraction(0%—40%) were calculated according to the excess enthalpy concept. The results show that enthalpic pair interaction coefficients h_2 of formamide are negative in aqueous ethylene glycol solutions and pass through a minimum at $w \approx 0.20$ of ethylene glycol in mixed solvents.

Keywords Formamide; Ethylene glycol; Dilution enthalpy; Enthalpic pair interaction coefficient; Structural interaction

(Ed.: S, I)