

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.35:547.112.3:547.495.2

ГИДРАТНЫЕ ЧИСЛА ГЛИЦИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МОЧЕВИНЫ

© 2011 В.П. Королёв*, А.Л. Серебрякова

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 29 октября 2010 г.

С доработки — 2 марта 2011 г.

Проведен анализ данных литературы о парциальном молярном объеме глицина в водном растворе мочевины при 298 К. Указанная величина линейно увеличивается с ростом содержания мочевины (вес.%). Гидратное число глицина уменьшается в 2 раза при переходе от воды к насыщенному (20*m*) раствору мочевины.

Ключевые слова: мочевины, глицин, водные растворы, парциальные объемы, гидратные числа.

Парциальные молярные объемы содержат информацию о структурных изменениях, происходящих при растворении в воде веществ различной природы и изменении параметров состояния системы. Они позволяют в рамках существующих подходов рассчитывать такую структурно значимую характеристику как число гидратации.

Стандартные парциальные молярные объемы \bar{V}^0 глицина в водном растворе при концентрациях мочевины *m* до 13 моль/кг воды получены в работах [1—6]**. Определенно можно утверждать, что в исследованном интервале концентраций \bar{V}^0 растет с увеличением содержания неводного компонента. Однако данные разных авторов согласуются в ряде случаев не очень хорошо. Так, для 6*m* раствора $\bar{V}^0 = 45,57 \pm 0,04$ [2] и $45,15 \pm 0,12$ см³/моль [5]. Полученная в работе [5] для 11*m* раствора мочевины величина парциального объема глицина ($45,89 \pm 0,09$ см³/моль) меньше, чем \bar{V}^0 глицина в 8*m* растворе ($46,08$ см³/моль [3]). При этом нужно иметь в виду, что при переходе от воды к 13*m* раствору мочевины \bar{V}^0 глицина увеличивается всего на $3,5$ см³/моль.

Выяснение причин указанных несоответствий, получение согласованных характеристик, нахождение аналитического выражения для зависимости \bar{V}^0 глицина от содержания мочевины и расчет гидратных чисел аминокислоты вплоть до насыщенного раствора составляют предмет настоящего исследования.

Стандартные значения объемов получают экстраполяцией кажущихся объемов ϕ на нулевую концентрацию аминокислоты:

$$\phi = \phi^0 + Bm_A, \quad (1)$$

где $\phi^0 = \bar{V}^0$; m_A — моляльность глицина (обычно $m_A < 1$ моль/кг растворителя).

Согласующиеся значения коэффициента *B* для глицина в воде находятся в пределах 0,86—0,97 [5, 7—11]. В работе [12] выполнены тщательные определения ϕ глицина в воде, включая очень разбавленные растворы. На основе данных [12] для $m_A = 0,008 - 0,8$ (15 точек) нами получено уравнение

* E-mail: korolev@isuct.ru

** Температура здесь и далее стандартная 298,15 К.

Величина параметра B при различных концентрациях мочевины

m	m_A	B	m	m_A	B
1,85 [6]	0,04—0,40	1,16	7,14 [6]	0,04—0,40	1,00
3 [3]	0,2—0,8	0,6*	10,3 [1]	0,04—0,85	0,97±0,16*
3 [2]	0,10—0,77	0,87±0,04*	13 [5]	0,02—0,16	1,02±0,13
6 [2]	0,11—0,79	0,81±0,09*	Среднее		0,92

* Наш расчет ($B = 0,6$ получено из графика [3]).

$$\phi = 43,258 \pm 0,004 + (1,01 \pm 0,01)m_A, \quad s = 0,01 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (2)$$

Среднее значение B по данным вышеуказанных работ с учетом (2) составляет 0,92*. Эта величина превосходно согласуется с рассчитанным (теоретическим) значением 0,90 [13]. Следует указать, что в работах [3, 14] приведено несколько меньшее значение $B = 0,82$. Полученные в ряде работ значительно более высокие величины B : 2,11 [6], 2,03 [15], 4,26±0,16 [16] следует, видимо, признать ошибочными.

Согласующиеся величины наклона B для глицина в водных растворах мочевины приведены в табл. 1, где также указано среднее значение 0,92, что совпадает с наклоном в воде. Таким образом, добавки мочевины не влияют на величину параметра B ; значит для глицина в водных растворах мочевины можно записать общее уравнение вида:

$$\phi = \phi^0 + 0,92m_A. \quad (3)$$

Рисунок 1 наглядно иллюстрирует постоянство наклона в уравнении (3) при различных концентрациях мочевины.

Работая в разбавленной области, трудно получить достоверные значения наклона. Так, авторы [5] для $m_A < 0,2$ получили следующие величины: 0,53±0,22 ($2m$), 2,20±0,35 ($4m$), 3,92±0,80 ($6m$), 3,38±0,43 ($11m$). Понятно, что стандартная характеристика относительно (3) в случае $2m$ раствора будет завышена, в трех других случаях — занижена. В табл. 2 сопоставлены

\bar{V}^0 , полученные с использованием уравнения (1) и рассчитанные нами по уравнению (3). Видно, что величина поправки на "правильный" наклон может достигать нескольких десятых $\text{см}^3/\text{моль}$ при заявленной погрешности в несколько сотых. Следует также указать на меньшую величину погрешности в нашем варианте расчета.

Нижней прямой на рис. 1 (водный раствор глицина, данные [12, 17]) соответствует уравнение

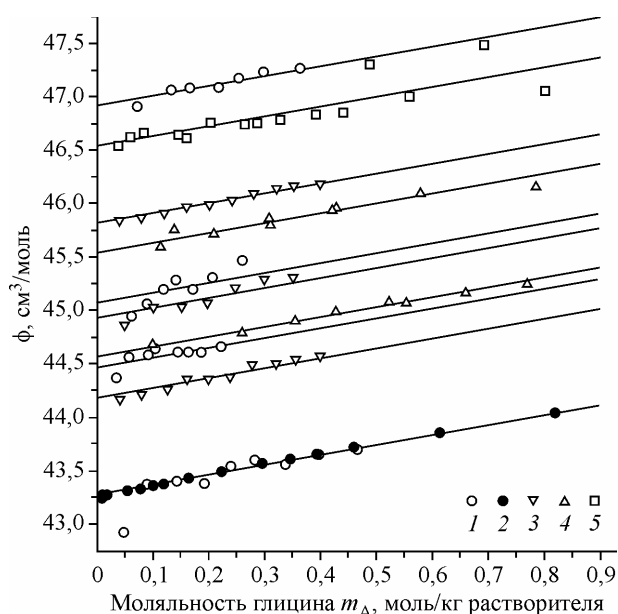


Рис. 1. Кажущийся молярный объем глицина в водном растворе мочевины.

Символы — эксперимент: 1 — [5, 17], 2 — [12], 3 — [6], 4 — [2], 5 — [1]. Линии — расчет по уравнению (3). Молярность мочевины (моль/кг воды) по направлению снизу вверх: 0, 1,85, 2, 3, 4,16, 4, 6, 7,14, 10,3 и 13

* Соответствующее среднее значение \bar{V}^0 равно 43,24 $\text{см}^3/\text{моль}$.

Т а б л и ц а 2

Парциальные объемы глицина (см³/моль) при различных концентрациях мочевины

m	\bar{V}^0		m	\bar{V}^0	
	I	II		I	II
1,85 [6]	44,13	44,18±0,01	6 [2]	45,57±0,04	45,54±0,02
2 [5]	44,53±0,04	44,46±0,01	7,14 [6]	45,79	45,82±0,01
3 [2]	44,59±0,02	44,57±0,01	10,3 [1]	46,52±0,06	46,54±0,04
4 [5]	44,88±0,07	45,07±0,04	11 [5]	45,89±0,09	46,30±0,05
4,16 [6]	44,82	44,93±0,03	13 [5]	46,90±0,04	46,92±0,02
6 [5]	45,15±0,12	45,36±0,10			

П р и м е ч а н и е. I — литературные данные, II — наш расчет по уравнению (3).

$$\phi = 43,277 \pm 0,006 + 0,92m_A, \quad s = 0,03 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (4)$$

К данным табл. 2 были добавлены \bar{V}^0 для 1m, 3m, 5m, 8m растворов мочевины [3] и 12,6m раствора [4]. В работе [4] получен близкий к нулю наклон при молярной концентрации глицина 0,2—0,6 моль/л (первичные данные в статье не приведены). С учетом (3) нами введена поправка -0,2 см³/моль на величину \bar{V}^0 глицина в 12,6m растворе мочевины.

Для указанного массива данных с учетом (4) получено двухпараметровое уравнение с одним подгоночным параметром

$$\bar{V}^0 = 43,28 + (0,0863 \pm 0,0013)W, \quad s = 0,13 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (5)$$

где W — вес.% мочевины.

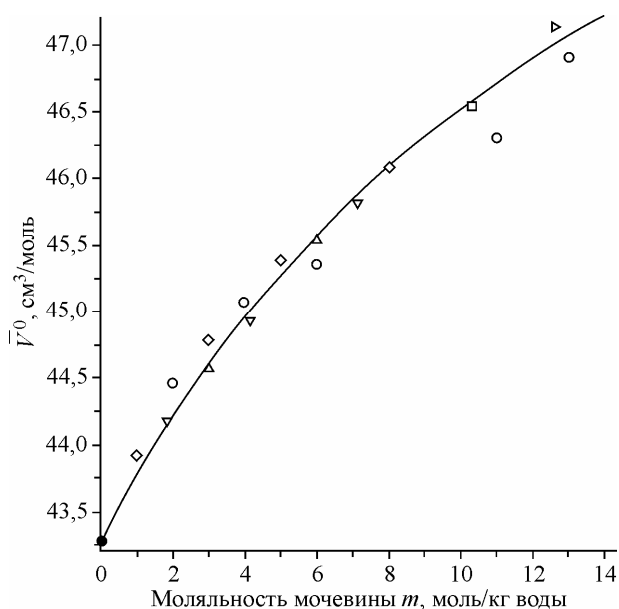
Зависимость (5) показана на рис. 2 как функция моляльности мочевины*. Укажем на то, что точка, соответствующая 11m раствору мочевины, была исключена из описания. Из рис. 2 видно, что парциальный объем глицина увеличивается с ростом содержания мочевины. Такое поведение \bar{V}^0 можно объяснить [2, 9, 19, 20] перекрыванием сфер гидрофильной гидратации мочевины и глицина, что приводит к вытеснению воды из гидратных оболочек частиц в зону, где вода более структурирована (имеет больший объем).

Количественно изменение объема можно связать с изменением гидратного числа частицы n_h [7, 21]

$$\bar{V}^0 = V_{in} + n_h(V_h - \bar{V}_W), \quad (6)$$

Рис. 2. Предельные парциальные молярные объемы глицина при различных концентрациях мочевины.

Символы — данные табл. 2 и работ [3, 4]. Линия — расчет по уравнению (5)



* В различных расчетах требуются данные о плотности растворов. С учетом (3) и (4) для кажущегося объема глицина в водном растворе мочевины можно записать: $\phi = 43,28 + 0,0863W + 0,92m_A$. Это уравнение позволяет по известному соотношению найти плотность тройной системы вода—мочевина—глицин. В работе [18] для двойной системы вода—мочевина дано уравнение: $\rho(\text{г/мл}) = 0,9974 + 0,002625W + 4,01 \cdot 10^{-6}W^2$.

Гидратное число глицина (A) и его отношение к гидратному числу NaCl (S)
при различных моляльностях мочевины

<i>m</i>	0	0,5	1	2	3	4	5	10	15	20*
$n_h(A)$	4**	3,88	3,78	3,58	3,41	3,26	3,12	2,60	2,27	2,05
$n_h(A)/n_h(S)$	0,667	0,671	0,673	0,674	0,673	0,671	0,668	0,650	0,630	0,609

* Концентрация насыщенного раствора.

** Работа [7].

где V_{in} — объем (эффективный) частицы в растворе; n_h — гидратное число; V_h — молярный объем воды в гидратной оболочке частицы; \bar{V}_W — молярный объем воды вне гидратной оболочки частицы. Величину \bar{V}_W можно принять равной парциальному молярному объему воды в двойной системе вода—мочевина [22] и рассчитать по соотношению [23]

$$\bar{V}_W = 18,07 - 2,786m^{3/2} / 1000. \quad (7)$$

Предложены разные способы нахождения V_{in} для глицина. Как один из вариантов, в работе [7] использован парциальный объем изомера — гликолямида ($\bar{V}^0 = 56,16 \text{ см}^3/\text{моль}$ [24]). Автор [13] считает эту величину завышенной и предлагает уравнение, приводящее к более обоснованному значению V_{in} :

$$V_{in}^{1/3} = 0,1169 + 0,9817V_s^{1/3}, \quad (8)$$

где V_s — молярный объем аминокислоты в твердом состоянии. С учетом $V_s(\text{Gly}) = 47,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ [25] получаем $V_{in} = 49,0 \text{ см}^3/\text{моль}$. Мы рассчитали \bar{V}^0 глицина по уравнению (5) при $W = 100 \%$, т.е. в гипотетическом расплаве мочевины. Полученное значение $51,9 \text{ см}^3/\text{моль}$, по нашему мнению, можно считать равным V_{in} . Эта величина совпадает с рассчитанной по уравнению [7]

$$V_{in} = (0,7 / 0,634)V_s, \quad (9)$$

где 0,7 — плотность упаковки в органических кристаллах; 0,634 — плотность упаковки (беспорядочной (random)) твердых сфер (см. уравнение (13) [7]).

Рассчитанные по (6) гидратные числа глицина в водном растворе мочевины приведены в табл. 3. Для сравнения с использованием данных для NaCl [26] получены отношения $n_h(\text{Gly})/n_h(\text{NaCl})$. До приблизительно 5*m* раствора мочевины относительное "обезвоживание" происходит несколько менее интенсивно в случае глицина (отношение $n_h(\text{Gly})/n_h(\text{NaCl})$ в растворе мочевины больше, чем в воде). Напротив, в концентрированных растворах мочевины ($m > 5$) вплоть до насыщенного "обезвоживание" глицина относительно NaCl происходит с возрастающим темпом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enea O., Jolicoeur C. // J. Phys. Chem. — 1982. — **86**. — P. 3870 — 3881.
2. Mishra A.K., Prasad K.P., Ahluwalia J.C. // Biopolymers. — 1983. — **22**. — P. 2397 — 2409.
3. Ogawa T., Yasuda M., Mizutani K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1984. — **57**. — P. 662 — 666.
4. Jolicoeur C., Riedl B., Desrochers D. et al. // J. Sol. Chem. — 1986. — **15**. — P. 109 — 128.
5. Hakin A.W., Groft L.L., Marty J., Rushfeldt M.L. // Canad. J. Chem. — 1997. — **75**. — P. 456 — 464.
6. Shao S., Lin X.-M., Yang F.-P. et al. // Acta Phys. Chim. Sin. — 2002. — **18**. — P. 595 — 599.
7. Millero F.J., Lo Surdo A., Shin C. // J. Phys. Chem. — 1978. — **82**. — P. 784 — 792.
8. Jolicoeur C., Boileau J. // Canad. J. Chem. — 1978. — **56**. — P. 2707 — 2713.
9. Mishra A.K., Ahluwalia J.C. // J. Phys. Chem. — 1984. — **88**. — P. 86 — 92.
10. Singh S.K., Kishore N. // J. Sol. Chem. — 2003. — **32**. — P. 117 — 135.
11. Lark B.S., Patyar P., Banipal T.S., Kishore N. // J. Chem. Eng. Data. — 2004. — **49**. — P. 553 — 565.
12. Lark B.S., Bala K. // Indian J. Chem. — 1983. — **22A**. — P. 192 — 194.

13. *Leyendekkers J.V.* // J. Phys. Chem. – 1986. – **90**. – P. 5449 – 5455.
14. *Wadi R.K., Ramasami P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1997. – **93**. – P. 243 – 247.
15. *Banipal T.S., Singh G., Lark B.S.* // J. Sol. Chem. – 2001. – **30**. – P. 657 – 670.
16. *Ren X., Hu X., Lin R., Zong H.* // J. Chem. Eng. Data. – 1998. – **43**. – P. 700 – 702.
17. *Hakin A.W., Duke M.M., Klassen S.A. et al.* // Canad. J. Chem. – 1994. – **72**. – P. 362 – 368.
18. *Egan E.P. Jr., Luff B.B.* // J. Chem. Eng. Data. – 1966. – **11**. – P. 192 – 194.
19. *Perron G., Desrosiers N., Desnoyers J.E.* // Canad. J. Chem. – 1976. – **54**. – P. 2164 – 2183.
20. *Desnoyers J.E., Arel M., Perron G., Jolicoeur C.* // J. Phys. Chem. – 1969. – **73**. – P. 3346 – 3351.
21. *Conway B.E., Verrall R.E., Desnoyers J.E.* // Z. Phys. Chem. Leipzig. – 1965. – **230**. – S. 157 – 178.
22. *Desrosiers N., Perron G., Mathieson J.G. et al.* // J. Sol. Chem. – 1974. – **3**. – P. 789 – 806.
23. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 696 – 706.
24. *Gucker F.T. Jr., Ford W.L., Moser C.E.* // J. Phys. Chem. – 1939. – **43**. – P. 153 – 168.
25. *Berlin E., Pallansch M.J.* // J. Phys. Chem. – 1968. – **72**. – P. 1887 – 1889.
26. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 4. – С. 759 – 763.