

УДК 544.35:547.112.3:547.495.2:547.42

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ГЛИЦИНА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2012 В.П. Королёв*

Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 1 апреля 2011 г.

Проведен анализ изменений парциального объема глицина $\Delta\bar{V}^0$ в растворах веществ, оказывающих различное влияние на структуру воды. Для глицина в смесях воды с глицерином и этиленгликолем получено единое уравнение зависимости $\Delta\bar{V}^0$ от объемной доли спирта. При добавлении к воде *трет*-бутилового спирта, этиленгликоля, глицерина и мочевины гидратное число аминокислоты уменьшается (глицин обезвоживается). В *1m* растворах потери гидратной воды составляют в указанном ряду 3,2, 4,5, 5,7 и 7,6 %. В *4m* растворе *трет*-бутилового спирта глицин теряет 44 % гидратной воды, — столько же, сколько в *15m* растворе мочевины и *20m* растворе глицерина. В разбавленных растворах *t*-BuOH имеет место вклад от структурной дегидратации глицина. Для более концентрированных растворов межмолекулярные взаимодействия в бинарном смешанном растворителе противодействуют обезвоживанию. Эти взаимодействия компенсируют 15—22 % воды, теряемой глицином в *20m* растворе мочевины, глицерина и этиленгликоля и *4m* растворе *t*-BuOH. Проведено также обсуждение парциальных объемов в рамках представлений о предпочтительной сольватации.

Ключевые слова: парциальные объемы, гидратные числа, водные растворы, глицин, *трет*-бутиловый спирт, этиленгликоль, глицерин, мочевина.

Гидратные числа веществ являются важными характеристиками водных растворов [1—9]. Их можно рассматривать как связующее звено между элементами триады: термодинамическое свойство, гидратация растворенного вещества, структура раствора. В этом контексте гидратное число есть "термодинамическое гидратное (hydration) число" [10]**.

Настоящая работа посвящена исследованию гидратных чисел глицина в растворах веществ, оказывающих различное действие на структуру воды. Сам глицин является разрушителем структуры воды [11]. Интересующие нас характеристики можно найти, в том числе используя парциальные молярные объемы. Для стандартного парциального объема аминокислоты в водном растворе \bar{V}_W^0 можно записать [3]

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

где V_{in} — объем (эффективный) частицы в растворе; n_W — гидратное число аминокислоты в воде; V_h — молярный объем воды в гидратной оболочке частицы; V_W — молярный объем воды вне гидратной оболочке (in bulk).

Перепишем (1) применительно к парциальному объему аминокислоты в смешанном растворителе [12]

$$\bar{V}^0 = V_{in} + n(V_h - \bar{V}_W), \quad (2)$$

* E-mail: korolev@isuct.ru

** По нашему мнению, для величины, получаемой из термодинамических характеристик, наиболее соответствует по смыслу название "водное (aquation, aquatic) число".

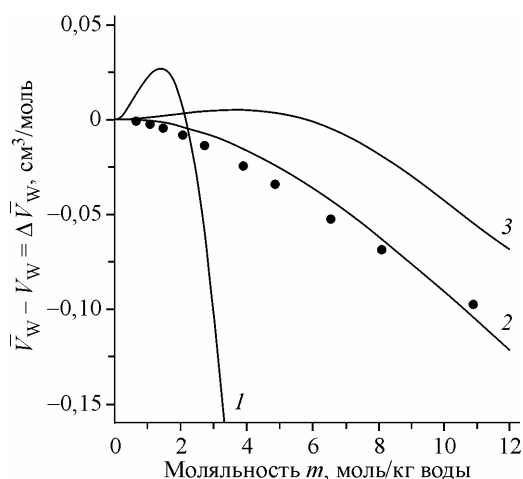


Рис. 1. Изменения парциального объема воды при добавлении к воде мочевины (символы — [14]), *трет*-бутилового спирта (1), глицерина (2) и этиленгликоля (3).

Линии — наши уравнения для данных: 1 — [11], 2 — [16], 3 — [15]

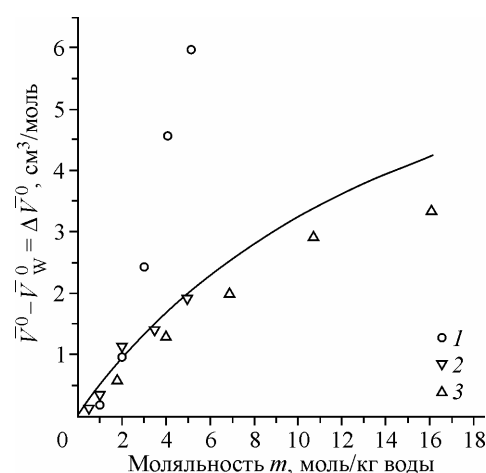


Рис. 2. Изменения парциального объема глицина при добавлении к воде мочевины (линия [12]), *трет*-бутилового спирта (1), глицерина (2) и этиленгликоля (3).

Символы — эксперимент: 1 — [11], 2 — [18], 3 — [17]

где n — гидратное число частицы в смешанном растворителе; \bar{V}_W можно принять равным парциальному объему воды в двухкомпонентном растворителе [13]*.

Имеет смысл перейти к такой характеристике, как изменение гидратного числа Δn при добавлении к воде неводного компонента. Из (1), (2) после несложных преобразований получаем

$$\Delta n = n - n_W = (\bar{V}^0 - \bar{V}_W^0 + n_W(\bar{V}_W - V_W)) / ((\bar{V}_W^0 - V_{in}) / n_W - (\bar{V}_W - V_W)) = (\Delta \bar{V}^0 + n_W \Delta \bar{V}_W) / (\bar{V}_W^0 - V_{in}) / n_W - \Delta \bar{V}_W. \quad (3)$$

Из (3) видно, что $\Delta n = n - n_W$ зависит от разностей $\Delta \bar{V}_W = \bar{V}_W - V_W$ и $\Delta \bar{V}^0 = \bar{V}^0 - \bar{V}_W^0$. Эти разности для интересующих нас систем по данным работ [11, 14—16] для $\Delta \bar{V}_W$ и [11, 12, 17, 18] для $\Delta \bar{V}^0$ показаны на рис. 1, 2**. Представленные характеристики обнаруживают поведение, различающееся для разных концентрационных областей. Так при $m > 9,5$ парциальный объем воды в системе вода—глицерин становится меньше, чем в системе вода—мочевина. Для 20*m* растворов (в случае мочевины это насыщенный раствор [19, 20]) величина парциального объема воды по нашим расчетам уменьшается в ряду (см³/моль): 17,903 (вода—этиленгликоль), 17,887 (вода—мочевина) и 17,837 (вода—глицерин), тогда как молярный объем чистой воды составляет 18,069 см³/моль.

Следует отметить, что анализ [21] на основе критерия [22] позволил охарактеризовать и мочевины, и исследование в [21] аминокислоты, включая глицин, как разрушители структуры воды. По классификации [23], мочевины относят к гидрофильным разрушителям структуры воды, а этиленгликоль и глицерин — к гидрофильным стабилизаторам структуры. В отличие от этих спиртов, *трет*-бутиловый спирт является гидрофобным стабилизатором структуры. Поскольку более структурированная вода должна иметь больший объем, именно с гидрофобными эффектами можно связать положительные значения $\Delta \bar{V}_W$ на рис. 1 в области небольших концентраций *трет*-бутилового спирта. Интересно, что резкому убыванию функции для двойной системы вода—*трет*-бутиловый спирт при $m > 2$ на рис. 1 соответствует резкое возрастание функции для тройной системы вода—*трет*-бутиловый спирт—глицин при $m > 2$ на рис. 2 (точка

* Здесь мы используем двухслойную модель гидратации, тогда как в работах [8, 13] рассматривали более сложную трехслойную модель.

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

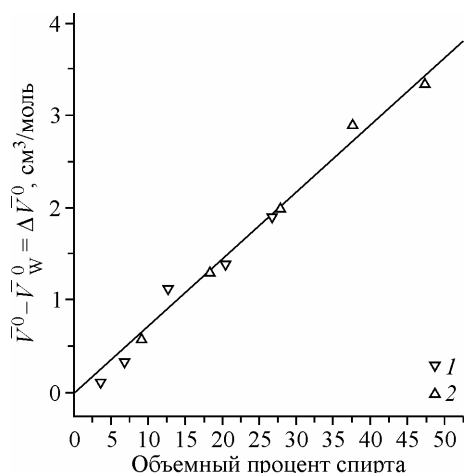


Рис. 3. Изменения парциального объема глицина при добавлении к воде глицерина (1) или этиленгликоля (2).

Символы — эксперимент: 1 — [18], 2 — [17]. Линия — уравнение (4)

для 8*m* раствора находится еще выше и на рис. 2 не показана). Ниже мы рассмотрим, имеет ли место указанное соответствие для концентрированных (20*m*) растворов глицерина, этиленгликоля и мочевины.

Таким образом, нас будут интересовать и разбавленные, и концентрированные растворы. Однако система вода—глицерин—глицин была изучена [18] в сравнительно узком интервале моляльностей ($m \leq 5$). Нелинейность функции $\Delta \bar{V}^0 = f(m)$ на рис. 2 делает экстраполяцию затруднительной. Зависимость становится линейной, если

перейти к такому аргументу как объемная доля. Оказалось, что в этом случае системы, содержащие этиленгликоль и глицерин, описываются *единым уравнением*

$$\Delta \bar{V}^0 = (7,25 \pm 0,16)\varphi, \quad s = 0,12 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (4)$$

где φ — объемная доля спирта.

Зависимость (4) показана на рис. 3. Следует сказать, что при расчете φ объем смеси принимали аддитивным по мольной доле. Молярный объем этиленгликоля принимали равным 55,9 [15], глицерина 73,2 см³/моль [24].

На основе данных [12] для глицина в 1—13*m* растворах мочевины получено уравнение

$$\Delta \bar{V}^0 = 0,25 \pm 0,06 + (9,34 \pm 0,29)\varphi, \quad s = 0,11 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (5)$$

Молярный объем гипотетической жидкой переохлажденной мочевины при 298 К был принят равным 46,2 см³/моль ($\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$ [8]).

Недавно парциальные объемы глицина были заново определены при концентрациях мочевины (в пересчете на моляльность) до 12,6*m* [25]. Данные [25] в виде $\Delta \bar{V}^0$ (см³/моль) сопоставлены ниже с рассчитанными по уравнению (5):

<i>m</i>	2,2	4,9	8,2	12,6
Опыт [25]	1,1	2,1	3,0	3,6
Расчет (5)	1,11	1,97	2,81	3,68

Учитывая, что измерения [25] были проведены при весьма малых концентрациях аминокислоты, опытные и расчетные величины согласуются удивительно хорошо.

Выше было обращено внимание на поведение величин $\Delta \bar{V}_W$ и $\Delta \bar{V}^0$ для систем, содержащих *t*-BuOH (см. рис. 1 и 2). В табл. 1 приведены $\Delta \bar{V}_W$ и $\Delta \bar{V}^0$ для 20*m* растворов этиленгликоля, глицерина и мочевины. Видно, что мочевина со спиртами не образует единого ряда.

Перейдем к обсуждению собственно гидратных чисел. Знаменатель в (3) является функцией $h(\Delta \bar{V}_W)$. Числитель в этом уравнении есть сумма двух слагаемых, поэтому можно записать

$$\Delta n = n - n_W = f(\Delta \bar{V}^0) / h(\Delta \bar{V}_W) + g(\Delta \bar{V}_W) / h(\Delta \bar{V}_W) = \Delta n_t + \Delta n_b. \quad (6)$$

Здесь первое слагаемое зависит от взаимодействий в двух- и трехкомпонентной системе, а второе — только от взаимодействий в бинарном растворителе.

Расчеты проводили при следующих значениях постоянных в уравнении (3): $n_W = 4$ [3, 10], $\Delta \bar{V}_W = 43,28 \text{ см}^3/\text{моль}$ [12], $V_{in} = 51,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ [12], $V_W = 18,069 \text{ см}^3/\text{моль}$. Результаты расчетов приведены в табл. 2 и 3 для различных концентраций спиртов и мочевины. Для всех изученных концентраций $\Delta n < 0$, гидратные числа глицина в смешанных растворителях меньше, чем в воде. С ростом концентрации гидратные числа уменьшаются. В этом смысле Δn можно рассматривать как параметр дегидратации. Во всех случаях $\Delta n_t < 0$, и в большинстве случаев $\Delta n_b > 0$. В более концентрированных растворах всегда $\Delta n_b > 0$, т.е. эта составляющая, зависящая от

Т а б л и ц а 1

Изменения объемов (см³/моль) воды ($\Delta\bar{V}_w$) и глицерина ($\Delta\bar{V}^0$) при переходе от воды к 20*m* растворам этиленгликоля, глицерина или мочевины

Система	$\Delta\bar{V}_w$	$\Delta\bar{V}^0$
Вода—этиленгликоль	-0,166	3,82
Вода—глицерин	-0,232	4,30
Вода—мочевина	-0,182	4,73

Т а б л и ц а 3

Параметр дегидратации и его составляющие для глицерина в смешанном растворителе вода—трет-бутиловый спирт

<i>x</i>	0,018	0,035	0,051	0,067	0,083
<i>m</i>	1	2	3	4	5
Δn	-0,127	-0,473	-0,900	-1,758	-2,496
Δn_t	-0,083	-0,452	-1,182	-2,242	-3,158
Δn_b	-0,044	-0,021	0,282	0,484	0,662

Т а б л и ц а 2

Параметр дегидратации и его составляющие для глицерина в двухкомпонентных растворителях

<i>x</i>	0,018	0,083	0,153	0,213	0,265
<i>m</i>	1	5	10	15	20

Вода—мочевина

Δn	-0,302	-0,875	-1,379	-1,747	-2,028
Δn_t	-0,307	-0,943	-1,543	-2,012	-2,397
Δn_b	0,005	0,068	0,164	0,265	0,369

Вода—глицерин

Δn	-0,228	-0,862	-1,306	-1,568	-1,755
Δn_t	-0,229	-0,909	-1,482	-1,907	-2,237
Δn_b	0,001	0,047	0,176	0,339	0,482

Вода—этиленгликоль

Δn	-0,179	-0,738	-1,147	-1,421	-1,588
Δn_t	-0,178	-0,732	-1,229	-1,601	-1,922
Δn_b	-0,001	-0,006	0,082	0,180	0,334

Примечание. $\Delta n = n - n_w = \Delta n_t + \Delta n_b$, *x* — мольная доля.

взаимодействий только в двухкомпонентном растворителе, противодействует дегидратации глицерина. Стабилизация структуры воды в разбавленных растворах *t*-BuOH ($\Delta\bar{V}_w > 0$) приводит к $\Delta n_b < 0$, т.е. способствует обезвоживанию глицерина. Этот эффект можно назвать структурной дегидратацией.

В случае 1*m* растворов дегидратирующее действие добавки усиливается в ряду: трет-бутиловый спирт, этиленгликоль, глицерин, мочевина. Раствор *t*-BuOH при концентрации 5*m* оказывает уже большее дегидратирующее воздействие, чем 20*m* растворы других исследованных в этой работе добавок.

Сравним концентрации добавок, приводящие к одинаковой дегидратации глицерина. Если величины Δn — одинаковые, то и значения *n* будут одинаковыми. Одинаковая степень дегидратации глицерина (см. табл. 2 и 3) имеет место в растворах: *t*-BuOH (3*m*), глицерина (5*m*) и мочевины (5*m*); *t*-BuOH (4*m*), мочевины (15*m*) и глицерина (20*m*); глицерина (15*m*) и этиленгликоля (20*m*).

Для объяснения термодинамических, спектральных и кинетических данных широко привлекают представления о предпочтительной сольватации веществ, растворенных в смешанных растворителях (см. [26] и ссылки в ней). Полученные в настоящем исследовании соотношения (4) и (5) позволяют перевести проблему сольватации глицерина в водных растворах мочевины, глицерина и этиленгликоля в эту плоскость.

Считают, что если анализируемая характеристика аддитивна по составу двухкомпонентного растворителя, то состав сольватной оболочки растворенного вещества равен составу смеси. Это означает, что предпочтительной сольватации нет. Обычно состав выражают в мольных долях. Отклонение анализируемой характеристики от аддитивной прямой связывают с предпочтительной сольватацией — обогащением сольватной оболочки одним из компонентов. Состав сольватной оболочки определяют из соотношения, которое для нашего случая можно записать*

$$x_s(x) = \Delta\bar{V}_x^0 / \Delta\bar{V}_{x=1}^0, \tag{7}$$

где $x_s(x)$ — состав сольватной оболочки при составе смеси *x*.

* Графический метод решения задачи можно найти в [27].

Составы двухкомпонентного растворителя, сольватной оболочки глицина и величины мольного отношения

x	0,018	0,083	0,153	0,213	0,265	x	0,018	0,083	0,153	0,213	0,265
N	55	11	5,5	3,7	2,8	N	55	11	5,5	3,7	2,8
Вода—мочевина						Вода—этиленгликоль					
$x_s(x)$	0,069	0,208	0,333	0,424	0,493	$x_s(x)$	0,053	0,218	0,358	0,455	0,527
$N_s(x)$	13	3,8	2,0	1,4	1,0	$N_s(x)$	18	3,6	1,8	1,2	0,90
$x_s(\varphi)$	0,028	0,093	0,163	0,224	0,276	Примечание. $N = (1-x)/x$.					
$N_s(\varphi)$	35	10	5,1	3,5	2,6						
Вода—глицерин											
$x_s(x)$	0,068	0,267	0,422	0,523	0,593						
$N_s(x)$	14	2,7	1,4	0,91	0,69						

Величины, рассчитанные по уравнениям (4)—(6) приведены в табл. 4. Видно, что имеет место сильное 2—3-кратное обогащение сольватной оболочки глицина неводным компонентом. Выше отмечалось, что 20*m* раствор мочевины соответствует насыщенному. В сольватной оболочке глицина концентрация мочевины значительно превышает эту величину.

В табл. 4 приведены также величины мольного отношения $N = (1-x)/x$ для двухкомпонентного растворителя и для сольватной оболочки глицина $N_s = (1-x_s)/x_s$. Мольное отношение равно количеству воды, приходящемуся на 1 моль неводного компонента. Видно, что мольное отношение в сольватной оболочке N_s значительно меньше, чем в объеме N . В 20*m* растворе глицерина ($x = 0,265$, $N = 2,8$) в сольватной оболочке глицина на 1 моль глицерина приходится всего 0,7 молей воды.

Однако есть другой, альтернативный вариант расчета. Зададимся вопросом: что может означать линейность в шкале объемных долей соотношения (4) для глицина в смесях воды с глицерином и этиленгликолем (см. рис. 3)? Это может означать, что в указанных смесях состав сольватной оболочки глицина равен составу смеси. Именно в случае парциального объема, который мы в данной работе обсуждаем, такое допущение выглядит естественным. Тогда можно записать уравнение, аналогичное (6)

$$\varphi_s(\varphi) = \Delta \bar{V}_\varphi^0 / \Delta \bar{V}_{\varphi=1}^0 \quad (8)$$

Легко убедиться, что если $\Delta \bar{V}_\varphi^0 = \text{const} \varphi$, то $\varphi_s = \varphi$ и $x_s = x$. Значит глицин в смесях воды с глицерином и этиленгликолем предпочтительно не сольватирован.

В случае водного раствора мочевины уравнение (5) получено для $m \geq 1$, а мы ведем отсчет $\Delta \bar{V}^0$ от нуля, т.е. зависимость $\Delta \bar{V}^0(\varphi)$ не аддитивна. Расчет φ_s для глицина в водном растворе мочевины был проведен по (7); объемные доли для удобства сравнения пересчитаны в мольные доли (обозначено $x_s(\varphi)$) и полученные величины также приведены в табл. 4. Видно, что $x_s(\varphi) > x$, так как $\varphi_s > \varphi$, но можно, учитывая погрешность $\Delta \bar{V}^0$, говорить лишь о незначительном обогащении сольватной оболочки глицина мочевиной.

Таким образом два сценария сольватационного процесса, которым соответствуют уравнения (6), (7) сходны в одном: уменьшение содержания воды в двухкомпонентном растворителе приводит к уменьшению ее содержания в сольватной оболочке глицина (см. табл. 4). Но с каким темпом это происходит? "Предпочитает" ли вода находиться в объеме раствора, а не в сольватной оболочке, т.е. выполняются ли неравенства $x_s > x$ и $1-x > 1-x_s$? Автор склонен думать, что ответ на этот вопрос скорее отрицательный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B.E., Verrall R.E., Desnoyers J.E. // *Z. Phys. Chem. Leipzig*. – 1965. – **230**. – S. 157 – 178.
2. Millero F.J., Ward G.K., Lepple F.K., Hoff E.V. // *J. Phys. Chem.* – 1974. – **78**. – P. 1636 – 1643.
3. Millero F.J., Lo Surdo A., Shin C. // *J. Phys. Chem.* – 1978. – **82**. – P. 784 – 792.
4. Zavitsas A.A. // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – **105**. – P. 7805 – 7817.
5. Rempé S.B., Pratt L.R. // *Fluid Phase Equilib.* – 2001. – **183-184**. – P. 121 – 132.
6. Афанасьев В.Н., Устинов А.М. // *Журн. структур. химии*. – 2005. – **46**. – С. 459 – 467.
7. Marcus Y. // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – **109**. – P. 18541 – 18549.
8. Королёв В.П. // *Журн. структур. химии*. – 2011. – **52**. – С. 101 – 109.
9. Рудаков М.В., Сергиевский В.В. Описание термодинамических свойств растворов на основе кластерной модели самоорганизации // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз ("Проблемы химии растворов")/ Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
10. Rösgen J., Pettitt B.M., Perkins J., Bolen D.W. // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – **108**. – P. 2048 – 2055.
11. Mishra A.K., Ahluwalia J.C. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*. – 1981. – **77**. – P. 1469 – 1483.
12. Королёв В.П., Серебрякова А.Л. // *Журн. структур. химии*. – 2011. – (в печати).
13. Desroisiers N., Perron G., Mathieson J.G. et al. // *J. Sol. Chem.* – 1974. – **3**. – P. 789 – 806.
14. Gucker F.T. Jr., Gage F.W., Moser C.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1938. – **60**. – P. 2582 – 2588.
15. Huot J.-Y., Battistel E., Lumry R. et al. // *J. Sol. Chem.* – 1988. – **17**. – P. 601 – 636.
16. Xu L., Hu X., Lin R. // *J. Sol. Chem.* – 2003. – **32**. – P. 363 – 370.
17. Liu Q., Hu X., Lin R. et al. // *J. Chem. Eng. Data*. – 2001. – **46**. – P. 522 – 525.
18. Banipal T.S., Singh G., Lark B.S. // *J. Sol. Chem.* – 2001. – **30**. – P. 657 – 670.
19. Scatchard G., Hamer W.J., Wood S.E. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1938. – **60**. – P. 3061 – 3070.
20. Ellerton H.D., Dunlop P.J. // *J. Phys. Chem.* – 1966. – **70**. – P. 1831 – 1837.
21. Королёв В.П. // *Журн. структур. химии*. – 2010. – **51**. – С. 509 – 517.
22. Hepler L.G. // *Can. J. Chem.* – 1969. – **47**. – P. 4613 – 4617.
23. Castronuovo G., Elia V., Niccoli M., Velleca F. // *Thermochim. Acta*. – 2002. – **389**. – P. 1 – 9.
24. To E.C.H., Davies J.V., Tucker M. et al. // *J. Sol. Chem.* – 1999. – **28**. – P. 1137 – 1157.
25. Lee S., Chalikian T.V. // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – **113**. – P. 2443 – 2450.
26. Королёв В.П. // *Журн. общей химии*. – 2000. – **70**. – С. 1976 – 1984.
27. Dowber J.G., Ward J., Williams R.A. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*. – 1988. – **84**. – P. 713 – 727.