

УДК 541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

© 2001 Е.В.Дацкевич*

Для определения эффективности использования полисахаридных композиций с целью повышения качества питьевой воды, а также для интерпретации результатов биотестирования исследовано влияние добавок хлоридов калия, меди, магния и алюминия на вязкость водных растворов глюкозы. Рассчитаны термодинамические параметры активации вязкого течения и предложен механизм межмолекулярного взаимодействия в изученных системах.

Интерес к природе взаимодействия между водой и полисахаридами вызван главным образом двумя причинами. Во-первых, тем, что взаимодействие вода–полисахарид играет важную роль в биологических процессах; во-вторых, практическим аспектом такого рода исследований является прогнозирование поведения полисахаридных композиций, которые используют как материал для очистки питьевой воды, в условиях контакта с водными системами разного состава (питьевая вода, сточные и почвенные воды и др.). Из-за трудностей, связанных с изучением растворов полисахаридов *per se*, представляет интерес исследование систем малых по размерам молекул (например, растворов глюкозы или фруктозы), имеющих такие же функциональные группы и по сути являющихся структурными блоками всех полисахаридов [1].

Целью настоящей работы является установление характера зависимости активации вязкого течения водных растворов глюкозы от добавок электролитов, выбор которых обусловлен различным действием катионов на структуру воды [2]. При этом термодинамические свойства обсуждаются с учетом стереохимии молекулы углевода.

Измерения динамической вязкости и плотности системы глюкоза-вода- MeCl_n были выполнены в интервале температур от 293,15 до 323,15 К. Растворы готовили весовым методом (термостатирование проводили в течение 15-20 минут); класс чистоты реагентов – «х.ч.»; вода – бидистиллят. Использовались хлориды калия, магния, меди и алюминия, так как анион Cl^- оказывает минимальное возмущающее влияние на структуру воды [3]. Содержание MeCl_n в исследованных растворах не превышало 1 моль·л⁻¹ (для KCl до 2 моль·л⁻¹), а концентрация глюкозы – от 0,01 до 5,0 моль·л⁻¹. Вязкость растворов определяли на специальной установке с электронной фиксацией времени истечения; плотность – с использованием капиллярных пикнометров. Максимальная погрешность при определении динамической вязкости составляла 1-1,5%; плотности – не более 0,05%.

Экспериментальные результаты приведены в табл.1.

Результаты вискозиметрического исследования показали, что температурно-концентрационные изменения вязкости трехкомпонентной системы глюкоза-вода-соль подчиняются общим закономерностям, выявленным ранее для водных растворов [4]. На рис.1 представлена зависимость относительной вязкости растворов от концентрации D-глюкозы, при заданном (1 моль·л⁻¹) содержании электролита. Из рисунка видно, что вязкость растворов в присутствии хлоридов меди, магния и алюминия увеличивается, а хлорид калия несколько снижает ее. Причем, если увеличение концентрации KCl в растворе лишь незначительно влияет на η_r , то добавление остальных солей приводит к заметному повышению вязкости, тем большему, чем выше заряд и меньше радиус катиона ($\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$), в таком же порядке при добавлении солей возрастает вязкость чистой воды.

* Совместная лаборатория медицинской физики и биоколлоидных систем НАН Украины и Киевского Университета им. Тараса Шевченко, 252680, ГСП, г. Киев-142, бульв. Вернадского, 42, тел. 444-67-01

Таблица 1. Плотность ($\rho \cdot 10^{-3}$, кг·м $^{-3}$), динамическая вязкость ($\eta_s \cdot 10^3$, Па·с) и энергия активации вязкого течения (ΔG_η^\neq , кДж·моль $^{-1}$) водных растворов D-глюкозы при различных молярных концентрациях (m) хлоридов калия, меди, магния и алюминия (T=293 K).

Концентрация глюкозы, ϕ , моль·л $^{-1}$	KCl			CuCl ₂		
	ρ	η_s	ΔG_η^\neq	ρ	η_s	ΔG_η^\neq
m=0						
0.00	0.9961	1.006	9.30	—	—	—
0.01	0.9959	1.006	9.30	—	—	—
0.50	1.0254	1.220	9.90	—	—	—
1.00	1.0542	1.517	10.56	—	—	—
m=0.1						
0.00	0.9992	0.979	9.24	1.0059	0.996	9.28
0.01	0.9993	0.960	9.19	1.0069	1.007	9.31
0.50	1.0258	1.169	9.80	1.0333	1.198	9.86
1.00	1.0527	1.442	10.46	1.0574	1.458	1.49
m=0.5						
0.00	1.0183	0.967	9.22	1.0529	1.158	9.65
0.01	1.0184	0.978	9.25	1.0545	1.170	9.67
0.50	1.0433	1.168	9.81	1.0788	1.403	10.24
1.00	1.0867	1.402	10.42	1.1054	1.790	10.97
m=1.0						
0.00	1.0381	0.965	9.24	1.1082	1.329	9.99
0.01	1.0385	1.022	9.38	1.1117	1.368	10.07
0.50	1.0619	1.158	9.95	1.1334	1.666	10.68
1.00	1.0867	1.402	10.42	1.1517	2.073	11.36
m=2.0						
0.00	1.0820	0.957	9.24	—	—	—
0.01	1.0800	0.967	9.27	—	—	—
0.50	1.1035	1.159	9.98	—	—	—
1.00	1.1256	1.430	10.49	—	—	—
MgCl₂				AlCl₃		
m=0.1						
0.00	1.0035	1.034	9.37	1.0122	1.073	9.45
0.01	1.0028	1.033	9.37	1.0128	1.082	9.47
0.50	1.0297	1.235	9.93	1.0378	1.308	10.06
1.00	1.0559	1.521	10.58	1.0636	1.649	10.77
m=0.5						
0.00	1.0328	1.165	9.66	1.0576	1.652	10.51
0.01	1.0331	1.178	9.69	1.0591	1.655	10.50
0.50	1.0578	1.449	10.32	1.0816	2.025	11.09
1.00	1.0865	1.868	11.08	1.1010	2.468	11.76
m=1.0						
0.00	1.0688	1.411	10.13	1.1006	1.959	10.94
0.01	1.0717	1.468	10.22	1.1008	2.030	11.04
0.50	1.0937	1.750	10.78	1.1202	2.532	11.71
1.00	1.1156	2.175	11.46	1.1371	3.275	12.48

Термодинамические методы обработки данных по вязкости позволяют сделать некоторые выводы о структурных изменениях, происходящих в растворах. Используя метод Эйринга [5], выражение для вязкости можно разложить на энергетическую и структурную составляющие:

$$\nu = \frac{\eta_s}{\rho} = \frac{hN_A}{M} \exp \left[\frac{\Delta H_\eta^\neq}{RT} - \frac{\Delta S_\eta^\neq}{R} \right], \quad (1)$$

где ν – кинематическая вязкость раствора, ρ и M – плотность и молекулярная масса раствора, h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро, R – газовая постоянная, ΔH_η^\neq и ΔS_η^\neq – изменение энталпии и энтропии активации вязкого течения соответственно.

Молекулярная масса M раствора определялась из соотношения $M = \sum x_i M_i$; x_i и M_i – мольные доли и молярные массы компонентов раствора.

Расчет энергии активации вязкого течения ΔG_η^\neq , проводили по формуле:

$$\Delta G_\eta^\neq = RT \ln \frac{\nu M}{hN_A}. \quad (2)$$

Было обнаружено (см.таблицу), что концентрационные зависимости динамической вязкости и энергии активации практически симбатны – энергетические затраты процесса вязкого течения для указанных растворов в большей степени обусловлены характером структурных перестроек в системе $C_6H_{12}O_6 - H_2O - MeCl_n$, чем клатратизацией воды [6].

Значение энталпии активации вязкого течения рассчитывали логарифмированием и последующим дифференцированием по $(1/T)$ уравнения (1):

$$\Delta H_\eta^\neq = \frac{d(\ln \nu)}{d(1/T)} R. \quad (3)$$

Производную $d(\ln \nu)$ вычисляли

графическим дифференцированием кривых $\ln \nu = f(1/T)$. Величину ΔS_η^\neq находили из уравнения:

$$-\Delta S_\eta^\neq = \frac{\Delta G_\eta^\neq - \Delta H_\eta^\neq}{T}. \quad (4)$$

Точность расчетов ΔH_η^\neq и ΔS_η^\neq лимитировалась точностью графического дифференцирования и составила (5-7%).

Концентрационные зависимости термодинамических характеристик вязкого течения водных растворов глюкозы представлены на рис.2 и в табл.1. Уменьшение ΔS_η^\neq в интервале от 0 до 0.05 моль·л⁻¹ свидетельствует о разрушении структуры воды, по-видимому за счет мутаротации молекул глюкозы [7], способствующей (в условиях малой концентрации неэлектролита) деформации водородных связей матрицы-воды и уменьшению числа структурных зон.

С ростом концентрации глюкозы (от 0.05 до 4.0 моль·л⁻¹) мутаротация подавляется из-за стерических затруднений, при этом возрастает стабилизирующее действие моносахарида (рост ΔS_η^\neq , рис.2) за счет усиления взаимодействия молекулы глюкозы с водой и образования смешанных структур (ассоциаты воды и глюкозы). Повышение температуры до

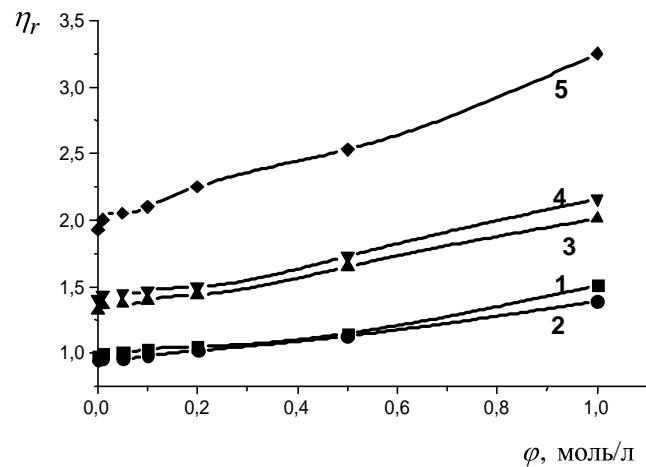


Рис.1. Зависимость относительной вязкости (η_r) водных растворов D-глюкозы от ее концентрации (ϕ) без электролита (1) и в присутствии солей ($m=1$ моль·л⁻¹): KCl (2); CuCl₂ (3); MgCl₂ (4); AlCl₃ (5).

50 °C ослабляет взаимодействие глюкозы с водой и соответственно снижает стабилизирующий эффект. По мере того как уменьшается содержание воды в системе ($\phi > 4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) молекулы глюкозы выстраиваются в цепочки (агломерат); а молекулы воды располагаются между ними (микрорасчленение) [8], система становится в целом менее упорядоченной – ΔS_{η}^{\neq} падает.

Введение в раствор глюкозы электролита (рис.3) приводит в случае KCl к еще большему разупорядочению структуры раствора, для остальных солей (CuCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3) разупорядоченность структуры несколько снижается. Причина этих отличий связана прежде всего с эффектами положительной и отрицательной гидратации, фиксированными для водных растворов электролитов [9]. Кроме того, сказывается промотирующее влияние ионов K^+ на конформационные изменения глюкозы [10], что способствует разупорядочению системы в целом. Рост упорядоченности системы в случае солей магния, меди и алюминия связан с комплексообразованием. Проведенные ранее исследования [11] показали, что в указанном интервале температур (20–50°C) в процессе образования подобного металлокомплекса основную роль играет энтропийный фактор. В результате образования донорно-акцепторных связей лиганда (моносахарид) с катионом мутаротация глюкозы отсутствует, но за счет дегидратации моносахарида еще заметен (рис.3) эффект разупорядоченности изучаемой системы. При этом ион металла оказывается в органической оболочке и фактически превращается в большой органический катион типа:



Константы устойчивости таких комплексов невысоки [12], а ряд воздействия катионов на структуру выстраивается в следующей последовательности $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, что связано прежде всего со скоростью обмена молекул воды в лигандной оболочке ионов. Когда соотношение лиганд (глюкоза) : катион подходит к 1 : 1 природа катиона уже мало влияет на ход кривой $\Delta S_{\eta}^{\neq} = f(\phi)$, что является нестрогим подтверждением давно установленного Эджиелом факта [7], что в водных растворах моносахаридов с катионами металлов образуются наиболее устойчивые комплексы состава 1 : 1.

Исходя из вышесказанного можно сделать следующий вывод: в водных растворах глюкозы в области малых концентраций основную роль в деструктурирующем действии моносахарида играет процесс мутаротации, который при наличии солей либо усиливается, либо ослабевает (в зависимости от природы электролита). Упрочнение структуры воды под

действием глюкозы происходит вследствие роста числа водородных связей с образованием агломерата из молекул глюкозы или (при наличии в системе солей) металлокомплексов.

Способность к ограниченному или неограниченному изменению энтропии водных растворов моно- или полисахаридов связана с информационными возможностями подобных систем в живом организме. Полученные экспериментальные данные позволяют корректнее интерпретировать результаты биотестовых методик определения эффективности очистки питьевой воды от примесей (в том числе ионов металлов), а также прогнозировать возможное влияние используемых в водоочистке реагентов на функционирование человеческого организма в целом.

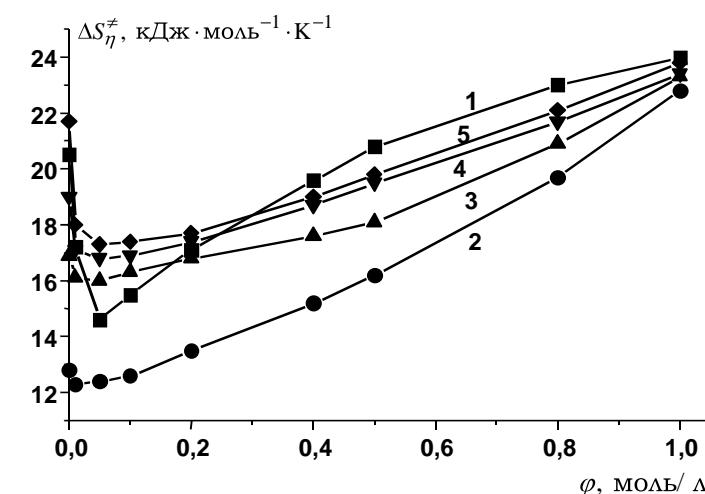


Рис.3. Концентрационная зависимость энтропии активации вязкого течения растворов D-глюкозы (1) в присутствии ($m = 1$ моль \cdot л $^{-1}$) хлоридов калия (2), меди (3), магния (4) и алюминия (5) при $T=298$ К.

Литература

1. Jomota C., Okada S. Polym.Prepr./ Amer. Chem. Soc. 1996. V.37. No.1. P.689-690.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия., 1966. 860 с.
3. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 514 с.
4. Holdar P., Majumgar D.K. Z. Phys. Chem. (BRD). 1990. V.166, № 2. P.193-196.
5. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир., 1976. 573 с.
6. Рязанов М.А. Журн. физич. хим. 1996. Т.70, №11. С.1980-1981.
7. Angyal S.J., Bethell G.S. Aust. J. Chem. 1976. V.29. P.1249-1255.
8. Kohn S., Malovikova A. Collect. Czech. Chem. Commun. 1991. V.46. P.1701-1710.
9. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 183 с.
10. Алексеев Ю.Е., Гарновский А.Д., Жданов Ю.А. Успехи химии. 1998. Т.67(8). С.723-744.
11. Galema S.A., Engberts J.B.F.N., Halland H., Forland G. J. Phys. Chem. 1993. V.97. P.6885-6889.
12. Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвоздовская В.Л. Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами. Справочник. К.: Наук. думка, 1979. 228 с.

Поступила в редакцию 13 декабря 2000 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). E.V.Datskevich. Thermodynamic characteristics of viscous flow of aqueous glucose solutions in the presence of electrolyte.

The influence of additives of potassium, copper, magnesium and aluminium chlorides on the viscosity of aqueous glucose solutions has been studied in order to determine the efficiency of polysaccharide compositions in potable water quality improvement, as well as to interpret bioassay results. Thermodynamical parameters of the viscous flow activation have been calculated and a mechanism of molecular interactions in the systems studied has been proposed.