

нології харчових виробництв : Всеукр. наук.-практ. конф. : матеріали. – Полтава: ПУСКУ, 2007. – С. 125–127.

3. Пивоваров, Є. П. Закономірності формування маси оболонки капсул, одержаних шляхом монотропного гелеутворення [Текст] / Є. П. Пивоваров, О. Ю. Нагорний // Одеська нац. академія харчування та торгівлі : зб. наук. праць. – Одеса, 2010. – Вип. 38, т. 2. – С. 166–173.

4. Пивоваров, Є. П. Вивчення властивостей системи натрію альгінат – кальцію цитрат в умовах створення гранульованих продуктів на основі плодово-ягідної сировини [Текст] / Є. П. Пивоваров, А. А. Гудковська, В. С. Калина // Харчова наука і технологія. – Одеса : ОНАХТ, 2010. – № 1 (10). – С. 62–63.

5. Прогнозування умов досягнення конформаційної рівноваги і термодинамічної стійкості в системах «AlgNa-Ca²⁺» [Текст] / П. П. Пивоваров [та ін.] // Одеська нац. академія харчування та торгівлі : зб. наук. праць. – Одеса, 2010. – Вип. 38, т. 2. – С. 148–154.

Отримано 30.03.2011. ХДУХТ, Харків.

© П.П. Пивоваров, Є.П. Пивоваров, Н.В. Кондратюк, К.І. Калашнікова, К.Є. Бабій, 2011.

УДК 548.562

О.І. Торяник, д-р хім. наук, проф.

БУДОВА ВОДЯНИХ РОЗЧИНІВ ГІДРОФОБНИХ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ ЯК МОДЕЛЮЮЧИХ СИСТЕМ

Запропоновано концепцію квазіклатратної будови водяних розчинів гідрофобних неелектролітів, що заснована на залученні структур газових гідратів. Висунута концепція може бути застосована під час розгляду структур гідратних оболонок біополімерів.

Предложена концепция квазиклатратного строения водных растворов гидрофобных неэлектролитов, основанная на привлечении структур газовых гидратов. Выдвинутая концепция может быть использована при рассмотрении структур гидратных оболочек биополимеров.

The concept of quasi-clathrate structures in aqueous solutions of hydrophobic nonelectrolytes based on attraction of structures of gas hydrates is offered. The put forward concept can be applicable to the structures of hydration shells of biopolymers.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Неелектролітами називають хімічні сполуки, які не дисоціюють під час розчинення у воді. Неелектроліти мають у своєму складі різні комбінації гідрофобних -CH₃, -CH₂- та гідрофільних -NH₂-, -O-, -ОН груп. До гідрофобних

відносяться неелектроліти до складу яких входять переважно гідрофобні групи, а до гідрофільних з переважною кількістю гідрофільних груп. Перелічені функціональні групи також входять у склад біоорганічних сполук. Таким чином, розглядаючи водні розчини неелектролітів як модельні системи для вивчення взаємодії різних функціональних груп з молекулами води, можна зробити відповідні висновки відносно характеру гідратації біоорганічних сполук, які входять до складу харчових продуктів.

Метою статті є обґрунтування концепції квазіклатратної будови водних розчинів гідрофобних неелектролітів. Характерною особливістю гідрофобних неелектролітів є те, що вони не створюють у водних розчинах водневих зв'язків з оточенням у той час, як гідрофільні неелектроліти створюють міцні водневі зв'язки з молекулами води.

Розглянемо найбільш характерні структурні утворення у водних розчинах гідрофобних неелектролітів.

Для розуміння будови водних розчинів гідрофобних неелектролітів слід залучити поняття структури води, яка утворюється завдяки спрямованим сильним водневим зв'язкам між молекулами води. Така структура має досить велику кількість порожнин з чого випливає, що неелектроліти, розміри молекул яких відповідають розмірам порожнин структури води можуть розчинятися у воді займаючи ці порожнини без створення водневих зв'язків з оточенням. За таким механізмом у воді розчиняються деякі гази.

Сполуки, які утворюються в разі проникнення молекул одного сорту у систему молекул іншого без виникнення хімічних зв'язків між ними, називають клатратними сполуками включення. Якщо молекули води виступають як молекули-господарі то утворюються клатратні гідрати. Відомо два види клатратних гідратів: газові гідрати та гідрати тетраалкіламонієвих солей. Можна припустити, що подібні структури можуть виникати у водних розчинах гідрофобних неелектролітів. Реалізацію такого припущення засновано на аналізі літературних джерел.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Розшифровка будови структур газових гідратів та їх систематизація належать Штакельбергу та його співробітникам [1]. У вітчизняній літературі є огляд [2] та стаття [3] Маленкова, а також монографія [4], присвячені опису геометричних структур, що побудовані з молекул води. Теоретичні моделі клатратоутворення розглянуто в монографії [5]. Опис структур газових гідратів наведено в таблиці.

Параметр		I-тип	II-тип
Постійна решітки, Å		12,0	17,3
Елементарна комірка, кількість молекул		46	136
Великі порожнини	Кількість	6	8
	Розмір, Å	5,9	6,9
	Координ. число	24	28
Малі порожнини	Кількість	2	16
	Розмір, Å	5,2	4,8
	Координ. число	20	20
Склад гідрату		M · 5,75 H ₂ O	M · 17 H ₂ O

Усі відомі гідрати розподіляються на дві структурні групи. У таких структурах молекули води створюють тривимірний каркас, в якому всі водневі зв'язки (чотири для кожної молекули) дзеркально-симетричні. Густина водного каркаса без врахування клатратоутворюючих речовин значно менше густини льоду і складає приблизно 0,8 г/см³, що свідчить про наявність великої кількості порожнин у таких структурах. Поліедричні структури порожнин клатратних гідратів наведено на рисунку 1.

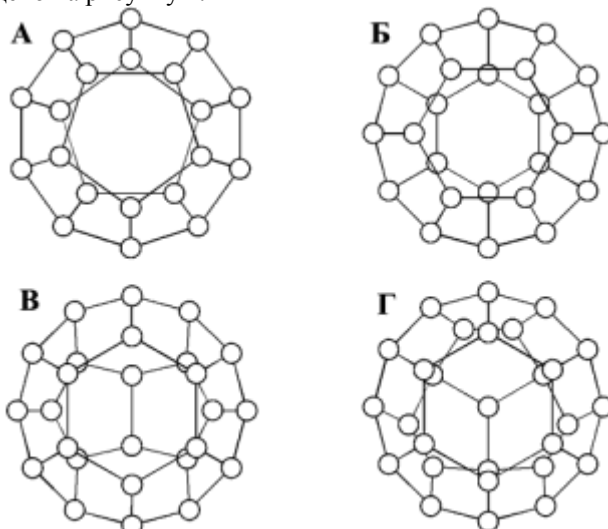


Рисунок 1 – Поліедри клатратних гідратів:

А – пентагонідодекаедр, 20 H₂O; Б – тетракаідекаедр, 24 H₂O;
В – пентакаідекаедр, 26 H₂O; Г – гексакаідекаедр, 28 H₂O

Тому, що правильними додекаедрами не можливо заповнити простір без проміжок, у тривимірному–періодичних каркасах додекаедри повинні чергуватися з іншими багатогранниками, які мають як п'яти- так і шестикутні грані. У структурах газових гідратів обох типів обов'язково присутні додекаедричні порожнини створені з 20 молекул води, які найбільш вигідні з точки зору валентних кутів та відстаней між найближчими сусідами. Структури газових гідратів являють собою сукупність правильних додекаедрів у проміжках між якими виникають порожнини більшого розміру. У структурах клатратних гідратів є порожнини створені 20, 24, 26 та 28 молекулами води, які показані на рис. 1. У випадку великих молекул-гостей декілька порожнин каркаса можуть об'єднуватися.

Виклад основного матеріалу дослідження. Успіхи, досягнені у вивченні структур клатратних гідратів, знайшли своє відображення під час дослідження водних розчинів неелектролітів. Проникнення у порожнини додекаедричних структур без утворення зв'язків з молекулами каркаса може бути лише у випадку молекул неполярних неелектролітів таких як N_2 , O_2 , CH_4 та інших, розміри яких співпадають з розмірами порожнин. Розчинність таких неелектролітів невелика. Більшу розчинність мають сполуки у складі яких крім гідрофобних є і гідрофільні групи, причому гідрофільні групи замішують молекули води в каркасі. Природно, що в рідкому розчині додекаедричний каркас буде спотворений за рахунок інтенсивного теплового руху молекул.

Вивчення залежностей різних властивостей водних розчинів неелектролітів підтверджує концепцію заповнення порожнин додекаедричних структур молекулами неелектролітів. При цьому гідрофобні частини молекул заповнюють відповідні за розмірами порожнини каркаса, а гідрофільні або заміщують молекули води у каркасі, або забезпечують з каркасом водневий зв'язок. Розчинення неелектролітів у воді призводить до конкуруючих чинників, з одного боку – руйнування початкової структури розчинника (води), що супроводжується ослабленням сітки водневих зв'язків, а з другого – утворення нових квазідодекаедричних структур навколо розчинених молекул. У разі переважання другого чинника спостерігається ефект структурування, а це означає, що сітка водневих зв'язків у розчині зміцнюється.

Доцільно розглянути структуру водного розчину ацетону як типового представника гідрофобних неелектролітів. Молекула ацетону має в своєму складі дві гідрофобні групи $-CH_3$ та одну гідрофільну групу $=O$. Було досліджено як рідкі [6], так і тверді [7] розчини. У роботі [8],

було проведено моделювання структури розчину ацетона методом Монте-Карло.

Ефекти структурування (зміцнення сітки водневих зв'язків) або деструктування (ослаблення сітки водневих зв'язків) можна встановити за даними енергії активації кінетичних процесів у розчині. Відповідний аналіз було проведено за результатами дослідження концентраційних та температурних залежностей коефіцієнта самодифузії у водних розчинах ацетону [6].

Розраховані за цими даними концентраційні залежності енергії активації самодифузії за різних температур наведено на рисунку 3.

Зазначимо, що енергія активації самодифузії чистого ацетону значно менше ніж у воді і не залежить від температури, що відповідає ван-дер-ваальсовим міжмолекулярним взаємодіям в ацетоні. Концентраційні залежності розчинів (рис. 3) неадитивні, що відображає специфічність досліджуваної системи. Збільшення енергії активації під час підвищення концентрації ацетону свідчить про структурування розчину. На всіх графіках максимуми мають місце за 15...17% мольних ацетону після чого енергія активації спадає. Максимуми свідчать за те, що всі молекули води беруть участь у створенні клатратоподібних структур, порожнини яких займають молекули ацетону.

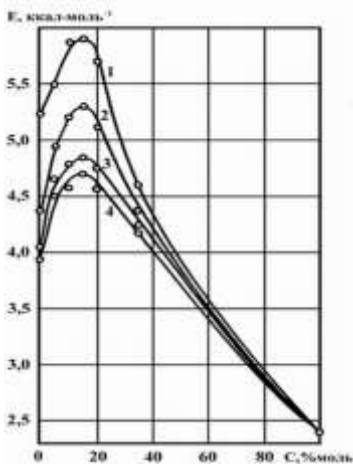


Рисунок 3 – Концентраційна залежність енергії активації самодифузії: 1 – 10° С; 2 – 30° С; 3 – 50° С; 4 – 65° С

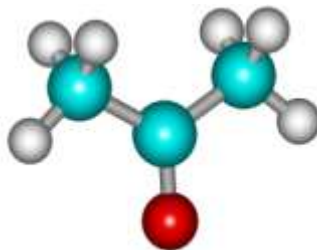


Рисунок 2 – Молекула ацетону

Ця концентрація відповідає максимальній стабілізації водного розчину ацетону. Для пояснення ефекту максимальної стабілізації розчину було запропоновано двовимірну структурну модель [6]. Можливість утворення квазіклатратних структур було показано моделюванням цих розчинів методом Монте-Карло [7], де було знайдено фрагменти таких структур.

Про квазіклатратну будову водних розчинів ацетону свідчить той факт, що було знайдено тверді клатрати ацетону складу 1:5 [8], що від-

повідає максимальній стабілізації водного розчину. За цієї концентрації заповнені всі порожнини клатратної структури I-типу. Максимальний розмір молекули ацетону складає 6,3 ангстрема тоді як в означеній клатратній структурі розміри порожнин становлять 5,9 та 5,2 ангстрема. Зважаючи на скривлення водневих зв'язків та заміщення карбоксильним киснем молекули води у каркасі можливість квазіклатратної будови водного розчину ацетону є досить переконливою.

Великий обсяг досліджень водних розчинів неелектролітів було проведено Глю зі співробітниками [9]. Аналізуючи різні властивості розведених розчинів, вони прийшли до висновку, що у водних розчинах етиленоксиду, пропіленоксиду, ацетону, діоксану та деяких інших неелектролітів формуються водневозв'язані оболонки навколо розчинених молекул типу клатратних. Проте вони вважають, що такі структури утворюються лише у розведених розчинах за концентрацій 3...6% мольних неелектролітів. Вище було показано, що створення квазіклатратних структур відбувається за значно більших концентрацій.



Рисунок 4 – Двовимірна модель максимальної стабілізації водного розчину ацетону

У багатьох наукових публікаціях наведено результати досліджень різних властивостей водних розчинів неелектролітів і авторами зауважено, що розчинення гідрофобних неелектролітів у воді впливає на сітку водневих зв'язків аналогічно зниженню температури, тобто збільшує кристалічність структури. Це поняття вперше було застосовано Франком і Евансом [10], які припускали створення мікроскопічних айсбергів навколо розчинених молекул неелектролітів. Це відповідає концепції квазіклатратної будови водних розчинів гідрофобних неелектролітів.

Висновки. На завершення аналізу водних розчинів гідрофобних неелектролітів слід зауважити, що створення квазіклатратних структур у водних розчинах можливо лише за наявності у складі розчинених сполук гідрофобних груп. Можна сказати, що навколо гідрофобних груп біополімерів також формуються фрагменти квазіклатратних структур.

Таким чином, гідратна оболонка біополімерів складається з фрагментів квазіклатратних структур навколо гідрофобних груп та ділянок безпосередніх донорно-акцепторних зв'язків між гідрофільними групами та молекулами води.

Список літератури

1. Stackelberg, M. Feste gashydrate. II. Struktur und rauchemie [Text] / M. Stackelberg, Y. R. Muller // Z. Elektrochemie. – 1954. – Bd. 58, № 1. – P. 25–39.
2. Маленков, Г. Г. Геометрия построек из молекул воды в структурах кристаллогидратов [Текст] / Г. Г. Маленков // Журн. структ. химии. – 1962. – Т. 3, № 2. – С. 220–243.
3. Маленков, Г. Г. Геометрический аспект явления стабилизации структуры воды молекулами неэлектролита [Текст] / Г. Г. Маленков // Журн. структ. химии. – 1966. – Т. 7, № 3. – С. 330–331.
4. Бык, С. Ш. Газовые гидраты [Текст] / С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макогон, В. И. Фомина. – М. : Химия, 1980. – 296 с.
5. Белослудов, В. Р. Теоретические модели клатратообразования [Текст] / В. Р. Белослудов, Ю. А. Дядин, М. Ю. Лаврентьев. – Новосибирск : Наука, 1991. – 129 с.
6. Торяник, А. И. Молекулярная подвижность и структура водных растворов ацетона [Текст] / А. И. Торяник, В. Н. Тараненко // Журн. структ. химии. – 1987. – Т. 28, № 5. – С. 94–100.
7. Пчелкин, В. Н. Моделирование методом Монте-Карло водного раствора ацетона в ограниченном объеме при различных внешних условиях [Текст] / В. Н. Пчелкин, А. И. Торяник. – 8 с. Деп. в УкрНИИТИ 1991, № 243 ук.
8. Дядин, Ю. А. Клатратные гидраты и фазовая диаграмма системы вода-ацетон при давлениях до 10 кбар [Текст] / Ю. А. Дядин [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. наук. – 1978. – Вып. 3, № 7. – С. 70–79.
9. Glew, D. N. Aqueous non-electrolyte solutions. Part VII. [Text] / D. N. Glew, H. D. Mak, H. S. Rath // Hydrogen-bonded solvent systems. – London, 1968. – P. 195–210.
10. Frank, H. S. Free volume and entropy in condensed systems. III. [Text] / H. S. Frank, M. W. Evans // J. Chem. Phys. – 1945. – Vol. 13, № 11. – P. 507–532.

Отримано 30.03.2011. ХДУХТ, Харків.

© О.І. Торяник, 2011.