

葡萄糖、果糖和蔗糖在甲酰胺溶液中的体积性质*

白同春 韩世钧 汤清虎 卢雁 卢锦梭

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

(河南师范大学化学系, 新乡 453002)

摘要 报导了含葡萄糖、果糖和蔗糖的甲酰胺溶液的密度数据, 无限稀释表现摩尔体积和体积第二维里系数. 利用改进的定标粒子理论、基团几何模型和基团加合方法, 求解了溶质的空腔生成体积, 溶质-溶剂间的氢键作用对体积性质的影响, 并和水溶液中的情况进行了比较.

关键词: 葡萄糖, 果糖, 蔗糖, 甲酰胺, 表现摩尔体积, 定标粒子理论, 几何结构模型, 基团加合

单糖和多糖是自然界存在最广泛的天然化合物之一. 由于它们特殊的生理和生物化学性质, 以及它们在工业上的广泛应用, 其溶液热力学性质也成为人们感兴趣的研究课题之一. 大量文献报导的是糖在水溶液中的热力学性质^[1], 在非水溶液中的数据报导则较少. 而溶液的介质变化又对溶质的溶剂化状态和溶质间的相互作用产生较大的影响. 以酰胺为溶剂, 可以获得模拟蛋白质环境条件下的溶质-溶剂, 溶质-溶质相互作用的信息^[2,3]. 本文报导了 298.15K 葡萄糖、果糖和蔗糖在甲酰胺溶液中的无限稀释表现摩尔体积和体积第二维里系数. 利用改进的定标粒子理论, 基团几何模型和基团加合方法, 求解了溶质-溶剂间的氢键作用对体积性质的影响, 并和水溶液中的情况进行了比较.

1 实验

1.1 试剂

甲酰胺, 化学纯, 用 CaO 干燥后, 真空精馏, 收集中间馏分. 葡萄糖、蔗糖均为分析纯. 373.15 K 下真空干燥 24 小时. 果糖, 分析纯. 343.15 K 下真空干燥. 样品存入装有 CaCl₂ 干燥器中备用.

1.2 仪器

Anton Paar DMA 602 数字密度计. 用循环水恒温, 控温精度为 0.01K. 实验测定 298.15K 时甲酰胺的密度为 1.12916. 文献^[4]值为 1.12918.

2 结果与讨论

2.1 糖在甲酰胺溶液中的表现摩尔体积

1998-01-08 收到初稿, 1998-04-20 收到修改稿. 联系人: 韩世钧. * 浙江省自然科学基金资助项目

实验分别测定了以葡萄糖、果糖和蔗糖为溶质，以甲酰胺为溶剂的二元系溶液的密度数据。结果列在表 1。由密度数据可以求得溶质(糖)的表观摩尔体积。

$$V_2 = [1000(\rho_1 - \rho) + m_2 M_2 \rho_1] / m_2 \rho \rho_1 \quad (1)$$

式中 ρ 、 ρ_1 分别为溶液和纯溶剂的密度， M_2 为溶质的摩尔量， m_2 为每 kg 溶剂中含有溶质的摩尔数。当溶液的过量热力学性质可用维里展开式表示时

$$F^{EX} = f_{22} m_2^2 + f_{222} m_2^3 + \dots \quad (2)$$

溶质的表观摩尔体积可表示成 m_2 的级数展开

$$V_2 = \Phi_2^0 + v_{22} m_2 + v_{222} m_2^2 + \dots \quad (3)$$

式中 Φ_2^0 为溶质的无限稀释表观摩尔体积， v_{22} 、 v_{222} 为体积第二和第三维里系数，对应于双分子和三分子作用对体积的贡献。

由不同 m_2 时的 V_2 数据可拟合出式 (3) 的各个参数。但当 m_2 较小时，由 (1) 求得的 V_2 有较大的误差。将 (1)、(3) 二式联解，得

$$\rho = (1000 + m_2 M_2) \rho_1 / [1000 + (m_2 \Phi_2^0 + v_{22} m_2^2 + v_{222} m_2^3 + \dots) \rho_1] \quad (4)$$

取目标函数

$$\bar{Q} = \left\{ \sum (\rho^{cal} - \rho^{exp})^2 / (n - p) \right\}^{1/2} \quad (5)$$

用 Powell^[5] 极小值优化方法，可得式 (3) 中的各个参数。式 (5) 中 n 为实验数据点个数， p 为所拟合的参数个数。这种方法所得结果误差较小^[6]。将表 1 密度数据用式 (4) 处理，结果由表 2 给出。从中可见， V_2 和 m_2 具有较好的线性关系。其标准偏差为 $s(\rho)$ 。

表 1 298.15 K 时，含葡萄糖、果糖和蔗糖的甲酰胺溶液的密度数据

Table 1 Densities of binary mixtures of glucose, fructose and sucrose with formamide at 298.15K

$m_2/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$m_2/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$m_2/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$m_2/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Glucose							
0.0061	1.12950	0.0728	1.13323	0.1692	1.13840	0.2402	1.14215
0.0122	1.12985	0.0972	1.13456	0.1698	1.13846		
0.0242	1.13049	0.1212	1.13584	0.1932	1.13964		
0.0484	1.13190	0.1457	1.13716	0.2182	1.14099		
Fructose							
0.0060	1.12949	0.0728	1.13326	0.1691	1.13847	0.2434	1.14246
0.0121	1.12985	0.0972	1.13460	0.1695	1.13852		
0.0485	1.13189	0.1212	1.13591	0.1937	1.13978		
0.0727	1.13325	0.1455	1.13723	0.2199	1.14126		
Sucrose							
0.0063	1.12983	0.0389	1.13336	0.0763	1.13729	0.1275	1.14268
0.0127	1.13052	0.0509	1.13466	0.0891	1.13867	0.1402	1.14396
0.0255	1.13193	0.0636	1.13597	0.1017	1.14000	0.1531	1.14528
0.0383	1.13333	0.0648	1.13613	0.1156	1.14145		

表 2 298.15 K 时糖在甲酰胺溶剂中的体积参数

Table 2 Volumetric properties of carbohydrates in formamide at 298.15K

Solute	$\phi_2^0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$v_{22} / \text{cm}^3 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$	$s(\rho)10^6 / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
glucose	115.29	2.46	1.9
fructose	115.08	1.09	2.0
sucrose	217.69	-1.70	1.8

2.2 改进的定标粒子理论

根据定标粒子理论^[7,8], 溶质的无限稀释表现摩尔体积可以表示为

$$\phi_2^0 = V_c + V_1 + \beta RT \quad (6)$$

其中 V_c 为溶解硬球溶质形成的空腔体积, V_1 为由溶质-溶剂相互作用引起的体积变化, β 为溶剂的等温压缩系数, R 为气体常数, T 为绝对温度. 对二元系, V_c 可表示为

$$V_c = (4\pi N/3)r_2^3 + A_1 r_2^2 + A_2 r_2 + A_3 \quad (7)$$

其中 N 为 Avogadro 常数, r_2 为溶质的分子半径. A_1 、 A_2 和 A_3 的表达式分别为

$$A_1 = \beta RT \{12y/(1-y)^2 + 36y^2/(1-y)^3\} / \sigma_1^2 \quad (8)$$

$$A_2 = \beta RT \{6y/(1-y)^2\} / \sigma_1 \quad (9)$$

$$A_3 = \beta RT y / (1-y) \quad (10)$$

$$\text{其中 } y = \pi N \sigma_1^3 / 6V_1 \quad (11)$$

σ_1 为溶剂的硬球直径.

定标粒子理论的一个显著优点在于它给出了一个明确的溶质溶解过程的物理模型. 它适用于球型分子体系. 对大多数实际溶液, 特别是对于一些与生命现象相关的模型分子, 如氨基酸、糖等, 定标粒子理论的缺点就明显地暴露出来. 为避免用球形参数表示 V_c , Chalikian 等^[9] 提出将式 (7) 转换为以分子表面积 S_2 为变量的函数

$$V_c = V_w + B_1 S_2 + B_2 S_2^{1/2} + B_3 \quad (12)$$

式中 V_w 为分子的几何体积, 常用 van der Waals 体积表示. S_2 为溶质分子的 van der Waals 表面积. V_w 和 S_2 用 Bondi^[10] 的方法计算. B_3 是一个与溶质分子参数无关的量, 等于 A_3 . 它表示了一个点粒子 ($r_2=0$) 在溶剂中形成一个空腔的体积. 若以 a 表示点空腔的半径, 则有

$$a = (3V_1^0/4\pi N)^{1/3} - \frac{1}{2}\sigma_1 \quad (13)$$

$$B_3 = \frac{4}{3}\pi N a^3 \quad (14)$$

B_1 和 B_2 表示了 V_c 随溶质分子的 S_2 和 $S_2^{1/2}$ 的变化率. 由式 (12)、(6) 可得:

$$\phi_2^0 - V_w = B_1 S_2 + B_2 S_2^{1/2} + (B_3 + V_1 + \beta RT) \quad (15)$$

由定标粒子理论求溶质的 V_c 需要借助参考溶质或同系物的 ϕ_2^0 数据. 对于同系物, B_1 和 B_2 为常数. 由式 (15) $\phi_2^0 - V_w$ 与 S_2 的函数关系, 可拟合出参数 B_1 和 B_2 .

表 3 298.15 K 时甲酰胺的参数

Table 3 Parameters of formamide at 298.15K

Parameter	Value
σ_1 / nm	0.373
γ	0.41
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.12916
$10^{10}\beta / \text{Pa}^{-1}$	4.0
a / nm	0.0646
$A_3 / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	0.689
$\beta RT / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	0.992

表 3 给出了甲酰胺的一些分子参数和定标粒子理论计算值, (硬球直径 σ_1 , 等温压缩系数 β , βRT , A_3 , a). 为求参数 B_1 和 B_2 , 我们选正丁醇、正戊醇、正己醇为参考溶质. 借助于文献^[11]报导的醇在甲酰胺溶剂中的 ϕ_2^0 数据, 以 $\phi_2^0 - V_w$ 对 S_2 作图, 得到较好的线性关系. 这说明 B_2 的贡献很小, 可以忽略. 由直线的斜率求得参数 B_1 ($B_1=4.822$). 醇和甲酰胺的氢键作用只对直线的截距 ($B_3+V_1+\beta RT$) 产生影响.

由参考溶质 (醇) 得到参数 B_1 和 B_2 , (B_2 近似为零), 结合糖的分子参数 (V_w 和 S_2), 由式 (12) 求得糖在甲酰胺溶剂中的 V_c 数据. 再由糖的 ϕ_2^0 数据和式 (6) 可求得溶质 - 溶剂相互作用的贡献 V_1 .

对于含有亲水基团 X 的有机溶质, Edward 等^[12,13] 提出以 van der Waals 体积为基础的关联式

$$\phi_2^0 = 4\pi N(r_2 + a)^3/3 + \sum n_i V_{1,X} \quad (16)$$

其中 $V_{1,X}$ 为亲水基团与溶剂的相互作用的贡献. Hirata-Arakawa^[7] 注意到式 (16) 中 $4/3\pi N(r_2+a)^3$ 可以转换成式 (7) 的形式. 所以, $\sum n_i V_{1,X}$ 与 V_1 相同. 许多研究^[7,9,12-14] 都支持这样一种观点: 溶质 - 溶剂间的氢键作用对 V_1 的贡献是主要的 (对于电解质溶质, 包括静电作用). 对糖和甲酰胺体系, V_1 来自于糖的羟基与甲酰胺的作用. 由基团加合的概念, 可求得各个羟基的氢键作用的贡献 $V_{1,OH}$.

表 4 给出了葡萄糖、果糖和蔗糖的 V_w 、 S_2 数据, 和由改进的定标粒子理论计算所得的 V_c 、 V_1 和 $V_{1,OH}$ 数据.

采用相同的方法, 借助文献^[1]的正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇和葡萄糖、果糖、蔗糖在水中的 ϕ_2^0 值, 和文献^[7]中有关水的定标粒子理论参数, 计算了葡萄糖、果糖、蔗糖在水溶液中的 V_c 、 V_1 和 $V_{1,OH}$. 结果也列入表 4.

表 4 糖在甲酰胺和水溶剂中的体积参数. 定标粒子理论 (SPT)、几何结构 + 基团加合方法的计算结果 (GS+GAM)

Table 4 Volumetric parameters for carbohydrate in formamide and in water. The results were calculated by scaled particle theory (SPT) and by geometric structure + group additive method (GS+GAM)

Solute	V_w	S_2	V_c	V_l	$V_{l,OH}$	V_c	V_l	$V_{l,OH}$
	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
	SPT				GS+GAM			
	in formamide							
glucose	88.39	11.67	145.35	-31.05	-6.2	148.72	-34.42	-6.9
fructose	88.39	11.88	146.37	-32.27	-6.5	146.49	-32.40	-6.5
sucrose	165.9	21.37	269.64	-52.94	-6.6	266.34	-49.64	-6.2
					-6.4 ⁽¹⁾			-6.5 ⁽¹⁾
$s(\Phi_2^0)/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$					1.2 ⁽²⁾			1.8 ⁽²⁾
	in water							
glucose			135.85	-25.25	-5.1	140.53	-29.93	-5.9
fructose			136.69	-27.39	-5.5	136.97	-27.67	-5.5
sucrose			252.27	-42.07	-5.3	251.16	-40.96	-5.1
					-5.3 ⁽¹⁾			-5.5 ⁽¹⁾
$s(\Phi_2^0)/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$					0.9 ⁽²⁾			2.3 ⁽²⁾

(1): The mean value of $V_{l,OH}$

(2): The standard deviations of Φ_2^0 for the calculated values with the experimental values.

上述计算中涉及到的有关醇的参数、数据及计算结果, 列在表 5.

表 5 用于定标粒子理论计算的醇在水和甲酰胺溶剂中的体积参数 (298.15 K)

Table 5 Volumetric parameters used in calculations by scaled particle theory for alcohols in water and in formamide at 298.15 K

Solute	$V_w / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_2 / \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Φ_2^0	$V_w / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Phi_2^0 - V_w / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
			in water		in formamide
1-Butanol	52.40	7.63		34.20	39.71
1-Pentanol	62.63	8.98		40.05	45.52
1-Hexanol	72.86	10.33		45.79	52.73
1-Heptanol	83.09	11.68		50.34	
B_1 / cm				4.012	4.822

2.3 几何结构模型和基团加合近似

以表面积代替硬球半径的定标粒子理论虽然考虑了溶质分子的非球形结构, 但对糖这样的异构体, 它还是容易掩盖一些分子结构上的细节变化. 另外, 改进的定标粒子理论需借助参考分子的实验数据. 参考分子结构的选取是否恰当则将影响到计算的结果. 若能从分子结构的知识来预测体积性质则是很有意义的.

Hirata-Arakawa^[7] 注意到对球形分子和离子, 式 (7) 可以转换成式 (17) 的形式.

$$V_c = (4\pi N/3)(r_2 + a)^3 \quad (17)$$

此时, 分子周围的空隙体积就是一个具有厚度 a 的空腔壳层. 模仿这一概念, 为了描述具有不同形状的分子的偏摩尔体积, Kharakoz^[14] 提出了一个假定: 分子的空隙体积可以视为一层紧邻于分子表面, 具有相同厚度 a 的壳层. 而 a 与分子表面的曲率无关. 具有简单结构分子的 V_c 求解就转化为一个几何问题. 对于一些简单分子, V_c 的计算公式分别为:

$$\text{球形} \quad V_c = (4/3\pi N) (r + a)^3 \quad (18)$$

$$\text{球柱形} \quad V_c = (4/3\pi N) (r + a)^3 + \pi Nl(r + a)^2 \quad (19)$$

$$\text{桶形} \quad V_c = (4/3\pi N)(r + a)^3 + \pi NR(r + a)^2 + 2\pi NR^2(r + a) \quad (20)$$

$$\text{圆柱形} \quad V_c = \pi Nl(r + a)^2 \quad (21)$$

其中, a 为壳层厚度, r 、 R 、 l 为描述分子几何结构的参数. 对于半径为 r 的球形分子, 其几何体积等于 van der Waals 体积. 对于具有两个参数的几何结构, 如桶形、柱形和球柱体, 其中一个参数从独立的几何结构求出 (文献^[14] 表 AII). 另一个作为可调参数, 使其几何体积等于 van der Waals 体积.

对于含多个基团的复杂分子, Terasawa 等^[15] 提出: 对同系物, Φ_2^0 为各个基团贡献的加合.

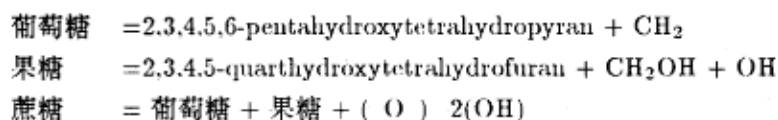
$$\Phi_2^0 = c_1 \sum V_{wi} + \sum V_{li} + c_2 \quad (22)$$

当考虑到只有能与溶剂形成氢键的极性基团或荷电基团才对 V_l 有贡献时, 非极性分子周围的空隙体积就可以表示为:

$$\Phi_2^0 - V_w = (c_1 - 1) \sum V_{wi} + c_2 \quad (23)$$

即为各个基团贡献的加合.

结合 Kharakoz 的几何结构模型和 Terasawa 的基团加合, 可以计算出复杂分子的 V_c , 再由式 (6) 就可求得 V_l . 葡萄糖, 果糖的几何结构分别为含支链的六员环和五员环, 蔗糖为二者的加合, 为求其 V_c , 假定它们的结构基团分别为



各个基团的 V_w 、 V_c 和几何参数列于表 6. 按照这种方法计算得到糖在甲酰胺和水中的 V_c 、 V_l 和溶质羟基的贡献 $V_{l,\text{OH}}$. 结果也列在表 4.

表 6 几何结构参数和几何模型方法计算所得的基团空腔体积 V_c

Table 6 Geometrical parameters and the V_c values of groups calculated by geometrical method

Group	fixed parameter (nm)	$V_w / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_c / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_c / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
			$(a=0.057\text{nm})^{(1)}$	$(a=0.0646\text{nm})^{(2)}$
-OH	$S/2^{(3)}$	8.04	17.96	19.71
$-\text{CH}_2-$	$C, l=0.127^{(3)}$	10.23	16.66	17.63
-O-	$C, l=0.108^{(3)}$	5.2	9.58	10.26
POTHP ⁽⁴⁾	$B, r=0.21^{(3)}$	78.16	123.87	131.09
QOTHF ⁽⁴⁾	$B, r=0.21^{(3)}$	49.89	85.69	91.52

(1): in water, (2): in formamide, (3) $S/2$: half sphere, C: Cylinder, B: Boreer,

(4) POTHP: 2,3,4,5,6- pentahydroxytetrahydropyran

QOTHF: 2,3,4,5-quarthydroxytetrahydrofuran

3 结论

从表 4 结果可知, 改进的定标粒子理论方法和几何结构模型法计算结果基本一致. 两种方法计算得到 $V_{L,OH}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 在水中和在甲酰胺中的平均值分别为:

在水中 定标粒子理论: -5.3 几何结构模型: -5.5

在甲酰胺中 定标粒子理论: -6.4 几何结构模型: -6.5

表 4 还给出了利用此 $V_{L,OH}$ 平均值和各模型的 V_c 值所得的 Φ_2^0 计算值与实验值的标准偏差 $s(\Phi_2^0)$.

改进的定标粒子理论的优点在于: 它是定标粒子理论为模型, 以参考溶质的实验数据为依据进行推算的过程. 使得我们能够借助于参考分子的性质预测复杂分子的性质. 但是参考溶质选取恰当与否, 往往会影响到计算的结果. 直链醇与葡萄糖不属于同系物. 但由直链醇的拟合参数预测糖的 V_c , 而且得到了较好的结果. 这一事实或许是由于: 在这一链长范围内, 醇在溶液中的折叠, 形成了类似于糖的构型.

几何结构模型和基团加合方法的优点在于: 它不用借助于参考溶质的实验数据, 而是依据有关分子结构的知识来进行计算. 构成分子的基本基团的正确选择就很重要了. 根据这一模型知, 空腔的形成除了和分子的几何结构有关外, 主要取决于溶剂的性质 (参数 a). 溶质-溶剂间的氢键作用使溶质的偏摩尔体积减小. 从表 4 中数据知, 糖在水中的氢键作用引起的体积变化小于其在甲酰胺中的变化. 而糖在甲酰胺中的 V_c 又都比其在水中的大.

参 考 文 献

- 1 Hinz H J. Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology, Berlin: Springer-Verlag, 1986. p.17, and 177
- 2 Lilley T H. Pure & Appl. Chem., 1994. 66:429

- 3 Jones M N. *Biochemical Thermodynamics*, 2nd Ed., Amsterdam: Elsevier, 1988, p.1
- 4 Cheng Nenglin(程能林) 编 *Handbook of Solvents (溶剂手册)*, Chemical Engineering Press. (化学工业出版社), Beijing(北京). 1986
- 5 Powell M J D. *Computer J.*, 1964, 7:155
- 6 Leslie T E, Lilley T H. *Biopolymers*, 1985, 24:695
- 7 Hirata F, Arakawa K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, 46:3367
- 8 Pierotti R A. *Chem. Rev.*, 1976, 76:717
- 9 Chalikian T V, Sarvazyan A P, Breslauer K J. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97:13017
- 10 Bondi A. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68:441
- 11 Inglese A, Mavelli F, De Lisi R, Milioto S. *J. Solution Chem.*, 1997, 26:319
- 12 Edward J T, Farrell P G. *Can. J. Chem.*, 1975, 53:2965
- 13 Edward J T, Farrell P G, Shahidi F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1977, 73:705
- 14 Kharakoz D P. *J. Solution Chem.*, 1992, 21:569
- 15 Terasawa S, Itsuki H, Arakawa S. *J. Phys. Chem.*, 1975, 79:2345

Volumetric Properties of Glucose, Fructose and Sucrose in Formamide

Bai Tongchun Han Shijun

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Tang Qinghu Lu Yan Lu Jinsuo

(Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang 453002)

Abstract Densities of binary mixtures of glucose, fructose and sucrose with formamide solvent were measured at 298.15K. From these data, the apparent molar volumes of carbohydrates at infinite dilution were obtained. The cavity volume and the interaction volume between solute and solvent were evaluated by two methods. One is a modified scaled particle theory, which takes into account of the real molecular shape. Another is a combination of a geometrical consideration with a group additive approach, which can be used to analyze molecules of arbitrary shape. The calculated results by these two methods were compared with the results in water.

Keywords: Glucose, Fructose, Sucrose, Formamide, Apparent molar volume, Modified scaled partical theory, Geometrical structure, Group additive method

Received 1998-01-08, revised 1998-04-20. Correspondent: Han Shijun. * The Projects Supported by Science Foundation of Zhejiang Province