

## ЗАСТОСУВАННЯ ВІСКОЗИМЕТРИЧНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ КОНФІГУРАЦІЙНИХ ПЕРЕХОДІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ГЛЮКОЗИ

Л.А. БУЛАВІН, О.М. АЛЕКСЄЄВ, Л.М. ГАРКУША, Ю.Ф. ЗАБАШТА,  
С.Ю. ТКАЧОВ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,  
фізичний факультет

(Просп. академіка Глушкова, 4, Київ 03680, Україна; e-mail: tkacheuserg@gmail.com)

УДК 539.551, 539.193  
©2011

Отримано значення зсувної в'язкості водних розчинів глюкози в інтервалі концентрацій 12,5–100 г/л і температур 293–353 К. Інтерпретацію експериментальних даних проведено на основі теоретичної моделі А. Ейнштейна. Визначено кількість молекул глюкози, що знаходяться в конфігураціях “крісло” та “човен” за різних температур. Одержано значення термодинамічних параметрів, які характеризують конфігураційний перехід “крісло–човен” молекули глюкози. Визначено кількості молекул води, що утворюють гідратну оболонку обох вказаних конфігурацій. Показано, що при згаданому переході практично повністю руйнується гідратна оболонка молекули глюкози. Встановлено, що зв'язки молекули глюкози в конфігурації “крісло” деформовані. Одержано оцінку для енергії деформації цих зв'язків.

### 1. Вступ

Дослідженню водних розчинів глюкози приділено багато уваги [1, 2]. В першу чергу, це пов'язано з широким застосуванням згаданих розчинів у медицині.

Як відомо [3], глюкоза  $C_6H_{12}O_6$  відноситься до класу моносахаридів. У розчинах атоми вуглецю молекули глюкози утворюють кільце – так званий глюкопіранозний цикл.

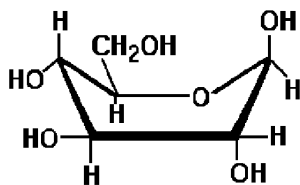


Рис. 1. Молекула глюкози в конфігурації “човен”

За визначенням [4] термін “конфігурація молекули” означає певне розташування у просторі атомів, що входять до складу молекули. Відповідно, для опису конфігурації молекули необхідно задати координати усіх згаданих атомів. Оскільки останні взаємодіють один з одним, то кожна конфігурація характеризується певним значенням потенціальної енергії.

Для деяких конфігурацій потенціальна енергія набуває мінімального значення. Такі конфігурації називають відносно стійкими.

Для молекули глюкози їх прийнято розрізняти за двома ознаками [3].

Перша ознака – розташування атомів вуглецю. З цієї точки зору найбільш стійкими конфігураціями молекули глюкози виявляються конфігурації “човна” (рис. 1) та “крісла” (рис. 2).

Друга ознака, за якою розрізняють відносно стійкі конфігурації молекули – розташування так званого напівацетального гідроксилу (на рис. 3, 4 його обведено колом). Таких конфігурацій дві:  $\alpha$ -форма, для якої напівацетальний гідроксил обернений у той бік, що й більшість інших гідроксилів (рис. 3), та  $\beta$ -форма, для якої напівацетальний гідроксил обернений в протилежному напрямку (рис. 4).

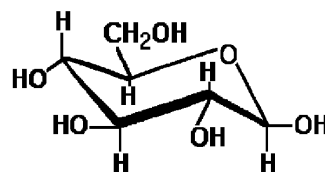
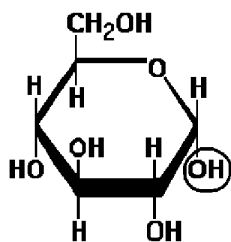
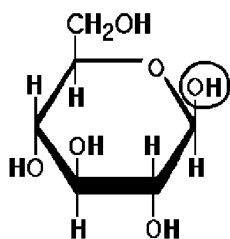


Рис. 2. Молекула глюкози в конфігурації “крісло”


 Рис. 3.  $\alpha$ -форма молекули глюкози

 Рис. 4.  $\beta$ -форма молекули глюкози

Внаслідок теплових флуктуацій між відносно стійкими конфігураціями молекул відбуваються переходи, які називають конфігураційними.

У даній статті для вивчення конфігураційних переходів молекули глюкози застосовано віскозиметричний метод.

Метою даної роботи було, виходячи з експериментальних даних про в'язкість водних розчинів глюкози, визначити, яку частину молекули глюкози тієї чи іншої конфігурації становлять від загальної кількості молекул глюкози.

## 2. Методика експерименту та його результати

Виконано експеримент за допомогою капілярного віскозиметра, опис якого подано в роботі [5]. Вимірювали кінематичну в'язкість  $\nu$  водного розчину глюкози різної концентрації  $c$  в температурному інтервалі 293–353 К. Результати експерименту наведено на рис. 5.

## 3. Обговорення результатів експерименту

У роботах [6, 7] запропоновано визначати розмір молекули розчиненої речовини, вимірюючи зсувну в'язкість розчину. Молекулу розчиненої речовини розглядали як тверду сферу, розчинник – як суцільне середовище. Для зсувної в'язкості розчину було отримано формулу [6]:

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \frac{5}{2} \frac{4\pi R^3}{3} n \right), \quad (1)$$

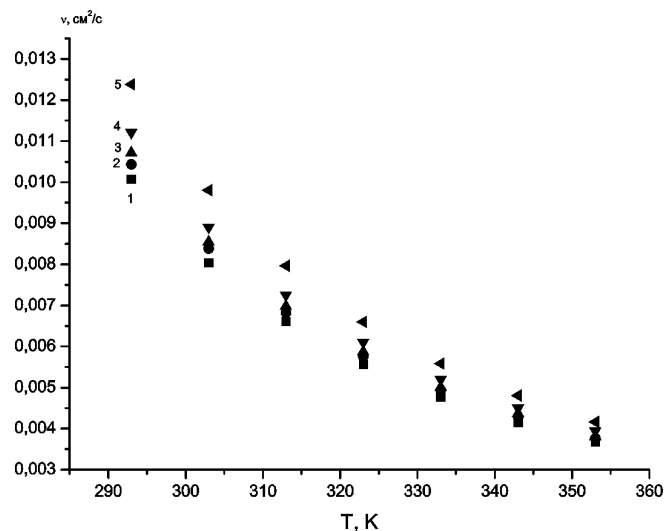


Рис. 5. Температурна залежність кінематичної в'язкості водного розчину глюкози з концентраціями глюкози: 1 – 0 г/л, 2 – 12,5 г/л, 3 – 25 г/л, 4 – 50 г/л, 5 – 100 г/л

де  $\eta_0$  – зсувна в'язкість розчинника,  $R$  – радіус модельної твердої сфери, або, як його ще називає А. Ейнштейн, ефективний гідродинамічний радіус молекули.

У своїй роботі [6] А. Ейнштейн підкреслює, що його модель можна використовувати, якщо розмір молекули розчиненої речовини суттєво перевищує розмір молекули розчинника. У тій же роботі на основі згаданої моделі проаналізовано експериментальні дані по в'язкості водних розчинів сахарози. Іншими словами, А. Ейнштейн вважає, що молекула сахарози відповідає сформульованій вище умові застосовності моделі.

Молекула сахарози складається з двох з'єднаних між собою глюкопіранозних циклів [3]. Молекула глюкози, як уже згадувалось, являє собою один такий цикл, тому радіус інерції останньої не буде значно відрізнятися від радіуса інерції молекули сахарози. Ця обставина дозволяє сподіватись, що застосування моделі А. Ейнштейна по відношенню до водних розчинів глюкози є правомірним.

За допомогою формули (1) за експериментальними даними, наведеними на рис. 5, розраховано ефективний гідродинамічний радіус молекули глюкози для різних температур. Результати розрахунку наведено на рис. 6. Як видно з рисунка, ефективний гідродинамічний радіус молекули глюкози змінюється з температурою.

Аби пояснити цей факт, вважатимемо, що молекула глюкози може перебувати у двох конфігураціях з ефективними гідродинамічними радіусами  $R_1$  і  $R_2$ .

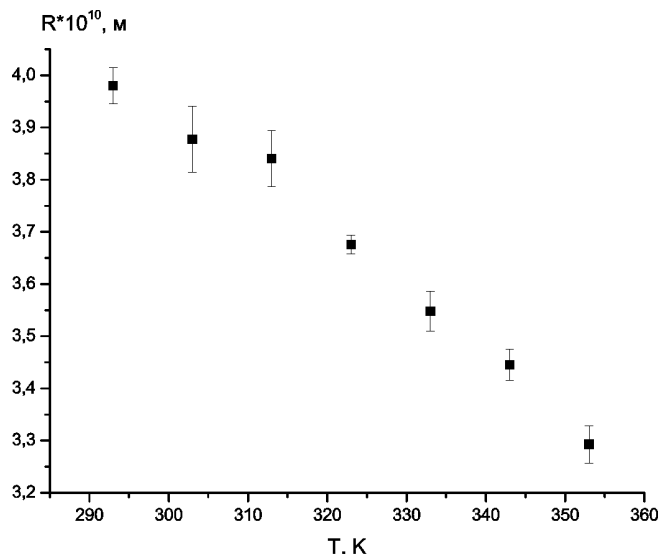


Рис. 6. Температурна залежність ефективного гідродинамічного радіуса молекули глюкози в інтервалі (293–353) К

Це означає, що в розчиннику водночас знаходяться модельні сфери двох сортів, а величина  $R^3$  у формулі (1) є усередненою і визначається за формулою

$$R^3 = R_1^3 w_1 + R_2^3 w_2, \quad (2)$$

де  $w_1$  та  $w_2$  – ймовірності відповідних конфігурацій, для яких виконується рівність

$$w_1 + w_2 = 1. \quad (3)$$

З формул (1) та (2) випливає, що віскозиметричний експеримент може розрізнити конфігурації тільки тоді, коли вони мають різні ефективні гідродинамічні радіуси. Навіть без розрахунків, а тільки використовуючи рис. 3 та 4, можна дійти висновку, що радіуси інерції, а значить і ефективні гідродинамічні радіуси для  $\alpha$  та  $\beta$  форм практично однакові. І навпаки, як це видно з рис. 1 та 2, радіуси інерції конфігурацій “крісло” та “човен” різні, причому радіус інерції першої конфігурації більший. Отже, віскозиметричний експеримент “не бачить” різниці між  $\alpha$ - та  $\beta$ -формами, так що в формулі (3) йдеться про конфігурації “крісло” та “човен”. Позначення  $R_1$  віднесемо до першої конфігурації, позначення  $R_2$  – до другої.

У межах даної моделі температурну залежність  $R$  можна пояснити лише припустивши, що співвідношення між конфігураціями “крісло” та “човен” змінюється з температурою або, іншими словами, що від температури залежать ймовірності  $w_1$  та  $w_2$ .

У розчині молекула глюкози взаємодіє з оточенням, яке в основному складається з молекул води. Тому конфігураційні переходи, про які йдеться,

супроводжуються змінами в оточенні. Опишемо навколо молекули глюкози сферичну поверхню із центром, що збігається з центром мас молекули. Вважатимемо, що зміни структури оточення відбуваються всередині сфери радіусом  $L$ . Сферу такого розміру далі називатимемо підсистемою.

Тоді кожний із згаданих двох відносно стійких конфігурацій молекули глюкози відповідатиме певний рівноважний стан підсистеми. Такі стани прийнято називати станами локальної рівноваги [8], а саму підсистему, в якій встановлюються згадані стани, фізичним нескінченно малим об'ємом [8, 9]. Надалі стани локальної рівноваги називатимемо просто станами.

Отже, ми маємо справу з підсистемою, яка може перебувати у двох станах. Позначимо через  $F_1$  та  $F_2$  їх вільні енергії. Введемо також позначення  $\Delta F = F_2 - F_1$ . Згідно з термодинамічною теорією флуктуацій [10]:

$$w_2/w_1 = \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right), \quad (4)$$

де  $k_B$  – стала Больцмана.

Тоді з урахуванням формули (3) для станів зі значеннями вільної енергії  $F_1$  та  $F_2$  маємо відповідні ймовірності:

$$w_1 = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta F/k_B T)}, \quad (5)$$

$$w_2 = \frac{\exp(-\Delta F/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta F/k_B T)}. \quad (6)$$

Запишемо для вільних енергій відомі вирази

$$F_1 = U_1 - TS_1, \quad (7)$$

$$F_2 = U_2 - TS_2, \quad (8)$$

де  $U_1, U_2$  – енергії,  $S_1, S_2$  – ентропії відповідних станів. Введемо позначення  $\Delta U = U_2 - U_1$ ,  $\Delta S = S_2 - S_1$  і перепишемо формули (5), (6) у вигляді

$$w_1 = \frac{1}{1 + \exp(\Delta S/k_B) \exp(-\Delta U/k_B T)}, \quad (9)$$

$$w_2 = \frac{\exp(\Delta S/k_B) \exp(-\Delta U/k_B T)}{1 + \exp(\Delta S/k_B) \exp(-\Delta U/k_B T)}. \quad (10)$$

Підставляючи рівності (9) і (10) в формулу (2), маємо

$$R^3 = R_1^3 \frac{1}{1 + \exp(\Delta S/k_B) \exp(-\Delta U/k_B T)} +$$

$$+R_2^3 \frac{\exp(\Delta S/k_B) \exp(-\Delta U/k_B T)}{1 + \exp(\Delta S/k_B) \exp(-\Delta U/k_B T)}. \quad (11)$$

Апроксимуючи за формулою (11) експериментальну залежність ефективного гідродинамічного радіуса молекули глюкози від температури, методом найменших квадратів знаходимо невідомі  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $\Delta U$  та  $\Delta S$ . Значення цих величин наведено в табл. 1.

З даних табл. 1 ми, перш за все, отримуємо змогу визначити ймовірності знаходження молекули глюкози в конфігурації “крісла” та “човна”. Використовуючи формули (9) та (10) і значення  $\Delta U$  та  $\Delta S$  з табл. 1, отримуємо температурні залежності  $w_1(T)$ ,  $w_2(T)$  (рис. 7).

Ми також отримуємо змогу визначити концентрації молекул, що знаходяться в конфігураціях “крісла” та “човна”. Позначимо ці концентрації через  $c_1$  і  $c_2$ . Очевидними є рівності

$$c_1 = cw_1, \quad (12)$$

$$c_2 = cw_2. \quad (13)$$

Крім того, ми маємо змогу оцінити зміни, що відбуваються у водному оточенні молекул глюкози. Для цього, використовуючи відомі дані [11] про просторове розміщення атомів молекули глюкози в обох згаданих конфігураціях, розрахуємо відповідні радіуси інерції  $r_1$  та  $r_2$ . Внаслідок такого розрахунку маємо значення  $r_1 = 2,45 \text{ \AA}$  та  $r_2 = 2,29 \text{ \AA}$ , що менші за відповідні значення ефективних гідродинамічних радіусів  $R_1$  та  $R_2$ , які отримані з експерименту (табл. 1). З цього факту випливає висновок, що молекули води, розташовані в шарі з товщиною  $h_1 = R_1 - r_1$  у випадку конфігурації “крісла” та шарі з товщиною  $h_2 = R_2 - r_2$  у випадку конфігурації “човна”, рухаються як одне ціле з молекулою глюкози. Іншими словами, величини  $h_1$  та  $h_2$  – товщини гідратних оболонок для відповідних конфігурацій.

Оцінимо кількість молекул води, які рухаються разом з молекулою глюкози як одне ціле. А. Ейнштейн у роботі [6] таку воду називає зв’язаною. Саме молекули зв’язаної води й утворюють гідратну оболонку.

**Т а б л и ц я 1.** Термодинамічні параметри конфігураційного переходу молекули глюкози

Ефективні гідродинамічні радіуси		Приріст енергії при конфігураційному переході	Приріст ентропії при конфігураційному переході
$R_1, \text{ \AA}$	$R_2, \text{ \AA}$	$\Delta U, \text{ Дж}$	$\Delta S$
4,11	2,65	4300	$12,4 k_B$

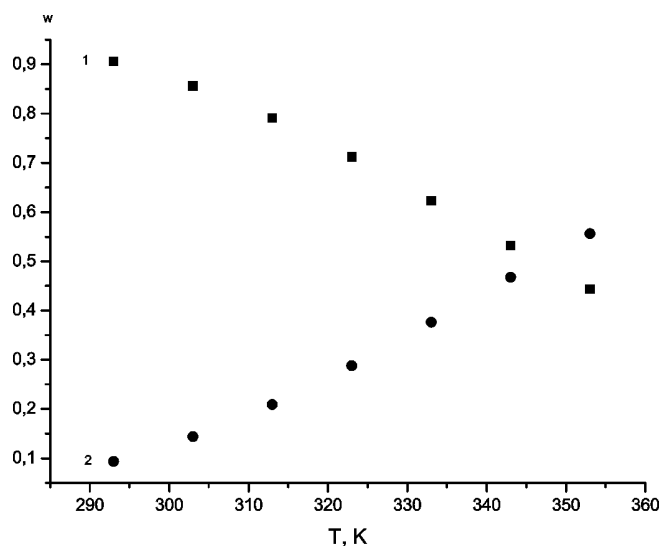


Рис. 7. Ймовірності знаходження молекул глюкози в конфігураціях: 1 – “крісло”, 2 – “човна”

Позначимо відповідні кількості через  $q_1$  у випадку “крісла” та  $q_2$  у випадку “човна”. Розділивши об’єми гідратних оболонок на об’єм  $v$  молекули води, маємо

$$q_1 = \frac{1}{v} \frac{4\pi}{3} (R_1^3 - r_1^3), \quad (14)$$

$$q_2 = \frac{1}{v} \frac{4\pi}{3} (R_2^3 - r_2^3). \quad (15)$$

Розраховані за цими формулами кількості молекул води, які зв’язані з молекулою глюкози у відповідних конфігураціях, наведено у табл. 2. Щодо цих значень слід зауважити: вони отримані у припущенні, що молекулу глюкози можна подати у вигляді сфери, а тому їх варто розглядати як оцінки відповідних величин. Проте навіть такі оцінки дозволяють зробити висновок: при переході від “крісла” до “човна” гідратна оболонка молекули глюкози практично повністю руйнується.

Ще одним аргументом на користь цього висновку є значне зростання ентропії (табл. 1) під час переходу від “крісла” до “човна”, що свідчить про суттєве розупорядкування системи при такому переході.

Використовуючи значення приросту ентропії  $\Delta S$ , знайдемо розмір фізичного нескінченно малого об’єму, притаманного даному конфігураційному переходу. Іншими словами, оцінимо розмір області, яка, оточуючи молекулу глюкози, “відчуває на собі” існування згаданого переходу. Ця область за розміром більша гідратної оболонки, включаючи в себе останню як складову частину.

При отриманні згаданої оцінки ґрунтуватимемося на комірковій моделі рідини [12]. Згідно з цією моделлю простір, зайнятий рідиною, поділяється на комірки. При обчисленні термодинамічних характеристик рідини визначаються імовірності знаходження в комірці однієї, двох і т. д. молекул.

Виберемо розмір комірки у згаданій моделі рідини рівним розмірові елементарної комірки для ґратки, яку утворюють молекули у кристалічній фазі. У цьому випадку ймовірністю знаходження в комірці двох і більше молекул можна знехтувати. Водночас у структурі з'явиться певна кількість порожніх комірок. Вони є аналогами вакансій кристалічної ґратки. Однак на відміну від вакансій, такі порожнини мають неправильну форму, зважаючи на те, що молекули, які оточують порожнини, не знаходяться у вузлах ґратки.

Цією обставиною у нашому наближеному розгляді знехтуємо і для розрахунку колективної ентропії рідини  $S_C$  використаємо відому формулу теорії твердого тіла [13]:

$$S_C = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (16)$$

Для прийнятої моделі рідини величини у формулі (16) означають таке:  $N$  – повна кількість комірок, на яку розділено рідину,  $n$  – кількість порожнин у рідині.

Система, а точніше підсистема, яка нас нині цікавить – це фізичний нескінченно малий об'єм. Тож  $N$  за своїм змістом є кількістю комірок у водному оточенні молекули глюкози.

Як уже згадувалось, при конфігураційному переході “крісло–човен” кількість молекул води в гідратній оболонці молекули глюкози зменшується на величину  $\Delta q = q_1 - q_2$ . Відповідно відстані від центрів інерції цих молекул до центра інерції молекули глюкози збільшуються. У межах прийнятої моделі рідини можна вважати, що при цьому утворюється  $\Delta q$  порожнин, тобто величину  $\Delta q$  можна ототожнити із величиною  $n$  у формулі (16).

За такого підходу, коли розупорядкування зводиться до виникнення порожнин у околі молекули глюкози, приріст ентропії  $\Delta S$  слід ототожнити із колективною ентропією  $S_C$ .

Підставляючи в формулу (16) раніше визначені величини  $n = \Delta q$ ,  $S_C = \Delta S$ , отримуємо значення  $N \approx 25$ .

Зважаючи, що область, яку займає фізичний нескінченно малий об'єм, є сферою радіусом  $L$ , запишу-

ємо для об'єму цієї області формулу

$$vN = \frac{4\pi}{3} (L^3 - r_1^3). \quad (17)$$

Розраховане за цією формулою значення  $L$  наведено в табл. 2.

Згідно з попередніми міркуваннями при переході “крісло–човен” в оточенні молекули глюкози виникає  $\Delta q$  порожнин. Утворення кожної порожнини, як мінімум, повинно супроводжуватись розривом водневого зв'язку. Відповідно, для збільшення енергії внаслідок згаданого переходу маємо оцінку  $\Delta U_C \geq \Delta q E$ , де  $E$  – енергія водневого зв'язку. Підставивши у цей вираз значення енергії  $E$ , можна переконатися, що експериментальне значення  $\Delta U$  виявляється суттєво меншим за розраховане значення  $\Delta U_C$ . Це приводить до висновку, що зв'язки, які утворюють конфігурацію “крісло”, деформовані: відповідна енергія має порядок  $\Delta U_C - \Delta U \sim 10^4$  К. Від цих деформацій практично вільна конфігурація “човен”. Якщо згадати, що для останньої гідратна оболонка практично руйнується, логічно припустити, що деформації зв'язків конфігурації “крісло” виникають під дією молекул води, що утворюють гідратну оболонку.

Як видно з рис. 6, температурна залежність ефективного гідродинамічного радіуса молекули глюкози при 313 К має особливість. Як відомо [14], за цієї температури у воді відбувається динамічний фазовий перехід. Тож спостережена особливість може бути пов'язана з існуванням цього фазового переходу. Відомо також, що цей фазовий перехід супроводжується перебудовою сітки водневих зв'язків. Зрозуміло, що така перебудова відбувається й на гідратних оболонках молекули глюкози. Саме ця обставина й спричиняє спостережену особливість на температурній залежності ефективного гідродинамічного радіуса молекули глюкози.

#### 4. Висновки

Застосування віскозиметричного методу дозволило визначити кількість молекул глюкози, що знаходя-

**Т а б л и ц я 2.** Структурні характеристики водного оточення молекули глюкози

Кількість молекул води в гідродинамічній оболонці		Кількість молекул води у фізичному нескінченно малому об'ємі (ФНМО)	Розмір фізичного нескінченно малого об'єму (ФНМО)
$q_1$	$q_2$	$N$	$2L, \text{Å}$
7	1	25	12

ться в конфігураціях “крісло” та “човен” в інтервалі температур 293–353 К, а також отримати таку нову інформацію щодо переходу молекули глюкози “крісло–човен”:

1) при переході “крісло–човен” гідратна оболонка молекули глюкози зазнає руйнувань – у гідратній оболонці конфігурації “крісло” знаходиться сім, а з конфігурацією “човен” зв’язана лише одна молекула води;

2) у порівнянні зі зв’язками конфігурації “човен”, зв’язки конфігурації “крісло” деформовані: їх енергія деформації становить  $10^4$  К;

3) конфігурації “крісло” та “човен” відповідають станам локальної рівноваги, які встановлюються у фізично нескінченно малому об’ємі розміром  $\approx 1,2$  нм, що включає в себе молекулу глюкози та 25 молекул води.

Спостережена особливість на температурній залежності ефективного гідродинамічного радіуса молекули глюкози при температурі 313 К пов’язана із існуванням динамічного фазового переходу у воді.

1. D. Fioretto, L. Comez, M.E. Gallina, A. Morresi and others, *Chem. Phys. Lett.* **441**, 232 (2007).
2. Xiangjun Liao, G.S.V. Raghavan, Jianming Dai, V.A. Yaylayan, *Food Research International* **36**, 485 (2003).
3. Б.Н. Степаненко, *Курс органической химии* (Высшая школа, Москва, 1981).
4. P. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (Wiley, New York, 1969).
5. П.Ф. Чолпан, Л.Н. Гаркуша, *Экспериментальные методы определения вязкости жидкостей* (УМК, Киев, 1987).
6. A. Einstein, *Annalen der Physik* **19**, 289 (1906).
7. A. Einstein, *Annalen der Physik* **34**, 591 (1911).
8. Ю.Л. Климонтович, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1982).
9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Гидродинамика* (Наука, Москва, 1988).
10. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1985).
11. <http://www.rpi.edu/dept/bcbp/molbiochem/MBWeb/pdb/beta-d-glucose.pdb>.
12. J.M. Ziman, *Models of Disorder* (Cambridge University Press, London, 1979).
13. Я.И. Френкель, *Введение в теорию металлов* (Наука, Ленинград, 1972).

14. A.I. Fisenko and N.P. Malomuzh, *Chem. Phys.* **345**, 164 (2008).

Одержано 28.02.11

#### ПРИМЕНЕНИЕ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНФИГУРАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЛЮКОЗЫ

Л.А. Булавин, А.Н. Алексеев, Л.Н. Гаркуша, Ю.Ф. Забашта, С.Ю. Ткачев

#### Резюме

Получено значение вязкости сдвига водных растворов глюкозы в интервале концентраций 12,5–100 г/л и температур 293–353 К. Интерпретация экспериментальных данных проведена на основе теоретической модели А. Эйнштейна. Определено количество молекул глюкозы, которые находятся в конфигурациях “кресло” и “лодка” при разных температурах. Получены значения термодинамических параметров, которые характеризуют конфигурационный переход “кресло–лодка” молекулы глюкозы. Определено количество молекул воды, которые образуют гидратную оболочку обоих указанных конфигураций. Показано, что при упомянутом переходе практически полностью разрушается гидратная оболочка молекулы глюкозы. Установлено, что связи молекулы глюкозы в конфигурации “кресло” деформированы. Получена оценка для энергии деформации этих связей.

#### APPLICATION OF VISCOSIMETRIC METHOD TO STUDY CONFIGURATIONAL TRANSITIONS IN GLUCOSE AQUEOUS SOLUTIONS

L.A. Bulavin, A.N. Alekseev, L.N. Garkusha, Yu.F. Zabashta, S.Yu. Tkachev

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics (4, Academician Glushkov Ave., Kyiv 03680, Ukraine; e-mail: tkachevserg@gmail.com)

#### Summary

The shear viscosity has been measured for glucose aqueous solutions in the concentration range of 12.5–100 g/l and the temperature interval of 293–353 K. Experimental data are interpreted on the basis of Einstein’s theoretical model. The fractions of glucose molecules in the “chair” and “boat” configurations are determined at various temperatures. The thermodynamic parameters that characterize the “chair”–“boat” configurational transition of a glucose molecule are evaluated. The numbers of water molecules in the hydration shells of both configurations were found. The “chair”–“boat” configurational transition is shown to result in the almost complete destruction of the hydration shell of a glucose molecule. The bonds of a glucose molecule in the “chair” configuration are found to be deformed, and the corresponding deformation energy is evaluated.