

УДК 544.726:544.732.2
DOI: 10.36979/1694-500X-2023-23-8-40-46

ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ НАДМОЛЕКУЛЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.О. Карабаев, А.В. Харченко, И.П. Гайнуллина

Аннотация. По данным о растворимости определены положительные значения сольватационных избытков мочевины, глицина, D-глюкозы над водой на структурных единицах надмолекулы гуминовых кислот, локализованных в жидкой фазе. Рассчитаны автоизбытки в исследуемых составах водных растворов низкомолекулярных органических соединений и относительные поверхностные избытки Гиббса на границе бинарного растворителя с паром. Показано, что в результате направленных межмолекулярных взаимодействий имеет место концентрирование неводных локальных микронеоднородностей бинарного растворителя в виде их гомо- или гетероассоциатов, в ближайшем окружении структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот, находящихся в объеме раствора. Дана размерная оценка структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в исследуемых водных растворах низкомолекулярных органических соединений. Установлены составы водно-органических флюидных фаз, насыщенных структурными единицами гуминовых кислот, которые могут рассматриваться как дисперсные системы или истинные растворы.

Ключевые слова: гуминовые кислоты; надмолекула; сольватационный избыток; относительный поверхностный избыток; мочевины; глицин; D-глюкоза; размерный эффект.

ТӨМӨНКҮ МОЛЕКУЛАЛУУ ОРГАНИКАЛЫК БИРИКМЕЛЕРДИН СУУДАГЫ ЭРИТМЕЛЕРИНДЕГИ ГУМИН КИСЛОТАЛАРЫНЫН СУПРАМОЛЕКУЛАСЫНЫН СТРУКТУРАЛЫК БИРДИКТЕРИНИН ТАЛДАЛМА СОЛЬВАТАЦИЯСЫ

С.О. Карабаев, А.В. Харченко, И.П. Гайнуллина

Аннотация. Эригичтиктин маалыматтары боюнча суюк фазада локализацияланган гумин кислоталарынын супрамолекуласынын структуралык бирдиктеринде, тиешелүүлүгүнө жараша, мочевинын, глицидин жана D-глюкозанын суудан сольватациялык ашыктыгынын оң маанилери аныкталган. Төмөнкү молекулалуу органикалык бирикмелердин суудагы эритмелеринин изилденген курамындагы автоашыктыктар жана бинардык эриткичтин буу менен болгон чегиндеги Гиббстин салыштырма беттик ашыктыктары эсептелген. Багытталган молекулалар аралык өз ара аракеттешүүлөрдүн натыйжасында эритменин көлөмүндө жайгашкан гумин кислоталарынын супрамолекулаларынын структуралык бирдиктеринин эң жакын болгон чөйрөсүндөгү бинардык эриткичтин гомо- же гетероассоциаттары түрүндөгү суу эмес локалдык микрөгетерогендиктеринин топтолушу пайда болору көрсөтүлдү. Сольватациялык ашыктыктар менен Гиббстин салыштырма беттик ашыктыктардын ортосундагы феноменологиялык байланыштын негизинде төмөнкү молекулалуу органикалык бирикмелердин изилденген суудагы эритмелериндеги гумин кислоталарынын супрамолекуласынын структуралык бирдигинин өлчөмдүү баасы берилди. Дисперстик системалар же чыныгы эритмелер катары каралуучу гумин кислоталарынын структуралык бирдиктери менен каныккан суу-органикалык флюиддик фазалардын курамы аныкталды.

Негизги сөздөр: гумин кислоталары; супрамолекула; сольватациялык ашыктык; салыштырма беттик ашыктык; мочевины; глицин; D-глюкоза; өлчөмдүү эффект.

**SELECTIVE SOLVATION OF STRUCTURAL
UNITS OF HUMIC ACID SUPRAMOLECULES IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC COMPOUNDS**

S.O. Karabaev, A.V. Kharchenko, I.P. Gainullina

Abstract. Positive values of solvation excesses of urea, glycine, D-glucose, respectively, over water on structural units of humic acids supramolecule localized in the liquid phase were determined from solubility data. Autoexcesses in the investigated compositions of aqueous solutions of low molecular weight organic compounds and relative surface Gibbs excesses at the binary solvent-vapor boundary have been calculated. It is shown that, as a result of directed intermolecular interactions, there is a concentration of nonaqueous local microheterogeneities of the binary solvent, in the form of their homo- or heteroassociates, in the nearest surroundings of structural units of humic acids supramolecule located in the solution volume. Based on the phenomenological relationship between solvation excesses and relative surface Gibbs excesses, a dimensional evaluation of the structural units of humic acid supramolecule in the investigated aqueous solutions of low molecular weight organic compounds is given. The compositions of aqueous-organic fluid phases saturated with structural units of humic acids, which can be considered as dispersed systems or true solutions, have been established.

Keywords: humic acids; supramolecule; solvation excess; relative surface excess; urea; glycine; D-glucose; size effect.

Введение. Гуминовые кислоты представляют собой твердое аморфное вещество, не имеющее химической формулы, характеризующееся нестехиометричностью состава, нерегулярностью строения, полидисперсностью [1–3]. Описание подобных объектов и их характеристика связаны с использованием супрамолекулярного химического потенциала [4]. Для этого гуминовые кислоты рассматривают как одну большую и сложную надмолекулу, которая включает в себя n структурных единиц [5, 6].

Согласно статистической физике [7], выражение для химического потенциала структурной единицы надмолекулы (M_j) записывается по аналогии с обычным химическим потенциалом:

$$\mu_j = g_j^0 + w_j + kT \cdot \ln(a_j \cdot \lambda_j^3) . \quad (1)$$

В уравнении (1) λ_j обозначает среднюю длину волны де Бройля структурной единицы надмолекулы. Работу (w_j), связанную со взаимодействием структурной единицы надмолекулы со средой, также называют «эффетом среды» и обозначают как $kT \cdot \ln Y_j^0 \equiv w_j$, где Y_j^0 – нулевой коэффициент активности структурной единицы надмолекулы.

Для твердых тел практическое значение имеет нормальная составляющая вектора химического потенциала $M_{j(\text{nn})}$ [5]. В условии материального равновесия твердотельного компонента (структурной единицы) надмолекулы в поверхностном слое с прилегающей флюидной фазой справедливо:

$$\mu_{j(\text{nn})} = \mu_j . \quad (2)$$

В уравнении (2) химический потенциал подвижной структурной единицы надмолекулы в прилегающей флюидной фазе обозначается как M_j . Применяя уравнения (1) и (2) для супрамолекулярного химического потенциала структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот в насыщенных водно-органических растворах заданного состава, легко получить выражение:

$$\lg Y_{ГК} = \lg \frac{C_{ГК}^{\text{нас}}(w)}{C_{ГК}^{\text{нас}}(s)} . \quad (3)$$

Термодинамическое описание избирательной сольватации структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений при использовании функции «сольватационный избыток», аналогичной относительно поверхностному избытку

Гиббса, связано с экспериментальным определением «эффектов среды» по уравнению (3). При этом, для растворов неэлектролитов, в которых допускаемые химические реакции являются реакциями гомо- и гетероассоциации, А.А. Пендиным [8] обосновано базовое соотношение, которое устанавливает связь «эффектов среды» и величин сольватационных избытков:

$$\left(\frac{d \lg Y_{ГК}^0}{d \lg a_s} \right)_{T,P,a_{ГК}} = -\Gamma_{s(w)}^{ГК} \quad (4)$$

В уравнении (4) $\Gamma_{s(w)}^{ГК}$ представляет собой сольватационный избыток органического компонента (s) над водой (w) в сольватном окружении структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот (ГК). Заметим, что для любой стабильной двухкомпонентной системы, состоящей из частиц воды (w) и органического компонента (s), соотношение (4) примет вид [9]:

$$\left(\frac{d \lg y_w}{d \lg a_w} \right)_{T,P} = \Gamma_{w(s)}^w = \Gamma_{s(w)}^s \quad (5)$$

В уравнении (5) $\Gamma_{w(s)}^w$, $\Gamma_{s(w)}^s$ обозначают автоизбытки компонентов водно-органического растворителя данного состава. Если $\Gamma_{w(s)}^w > 0$, $\Gamma_{s(w)}^s > 0$, то говорят о гомоассоциации компонентов бинарного растворителя. Если $\Gamma_{w(s)}^w < 0$, $\Gamma_{s(w)}^s < 0$, то говорят о гетероассоциации компонентов водно-органического растворителя.

При использовании концепции сольватационного избытка, в работах [10, 11] были обсуждены свойства гуминовых кислот как супрамолекулярных систем, локализованных в водно-электролитных растворах. Однако сведения об избирательной сольватации надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений как с положительными, так и отрицательными отклонениями от идеальности, незначительны [12]. В связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию избирательности сольватации структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах мочевины, глицина, D-глюкозы, играющих важную роль как в экологических, так и биохимических системах.

Эксперимент. В работе использовали гуминовые кислоты, полученные щелочной экстракцией бурого угля Кара-Кече. Физико-химическая характеристика исследуемого образца приведена в [13, 14]. Изотермическое насыщение водных растворов D-глюкозы, мочевины и глицина исследуемых образцов гуминовых кислот из угля Кара-Кече осуществлялось при $T = 298\text{K}$ и непрерывном перемешивании в течение 24 часов. Фазы разделяли центрифугированием в течение 15 мин при 4000 оборотах в минуту с последующим применением шприцевых фильтров с диаметром пор 5 мкм для полного отделения растворов от твердых частиц гуминовых кислот. Растворимость гуминовых кислот в водных растворах D-глюкозы, глицина и мочевины определяли спектрофотометрически на спектрофотометре типа SF-721 при использовании кюветы толщиной $l = 10,075$ мм на длине волны 400 нм. Величина E гуминовых кислот в водных растворах D-глюкозы составила $E = 20,3 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, в водных растворах глицина и мочевины – $E = 22,9 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Данные по растворимости гуминовых кислот из угля Кара-Кече в водных растворах D-глюкозы, мочевины, глицина позволили рассчитать по уравнению (3) «эффекты среды» ($\lg Y_{ГК}^0$) структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в исследуемых составах водно-органических растворителей. Полученные величины описывали полиномами заданной степени разложения, аналитическим дифференцированием которых, в соответствии с уравнением (4), рассчитывали сольватационные избытки структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений. Результаты расчетов

приведены на рисунке 1. Там же приведены значения автоизбытков в исследуемых бинарных растворителях, рассчитанные по уравнению (5). Наряду с величинами сольватационных избытков и автоизбытков, на рисунке 1 приведены относительные поверхностные избытки на границе жидкость – пар, рассчитанные по уравнению Гиббса [15].

Соответствующие экспериментальные данные по коэффициентам активности (U_w) и поверхностным натяжениям (U) для водных растворов D-глюкозы, мочевины и глицина взяты из работы [16].

Обсуждение результатов. На рисунке 1 видно, что автоизбытки в водных растворах глицина и мочевины положительные, а в водных растворах D-глюкозы – отрицательные по величине. Это говорит о гомоассоциации глицина, а также мочевины в водных растворах и гетероассоциации моносахарида с водой. Отрицательные значения относительных поверхностных избытков Гиббса для глицина, мочевины, D-глюкозы в водных растворах характеризуют их как поверхностно неактивные низкомолекулярные органические соединения на границе жидкость – пар. При этом, как показано в [17], глицин, мочевина, D-глюкоза в соответствующих водных растворах являются адсорбционно активными на границе с твердыми дисперсными частицами гуминовых кислот.

На рисунке 1 также видно, что сольватационные избытки D-глюкозы, мочевины и глицина над водой на структурных единицах надмолекул гуминовых кислот в жидкой фазе являются положительными величинами. Это значит, что поверхностно неактивный неводный компонент раствора на границе жидкость-пар становится сольватоактивным в окружении структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот, локализованных в объеме жидкой фазы. Таким образом, в результате направленных межмолекулярных взаимодействий, имеет место концентрирование неводных локальных микронеоднородностей бинарного растворителя, в виде их гомо- или гетероассоциатов в ближайшем окружении структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот, находящихся в объеме жидкой фазы.

Представляет интерес дать размерную оценку структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений. Для этого процесс образования сольватного окружения структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в растворе необходимо представить в виде двух этапов.

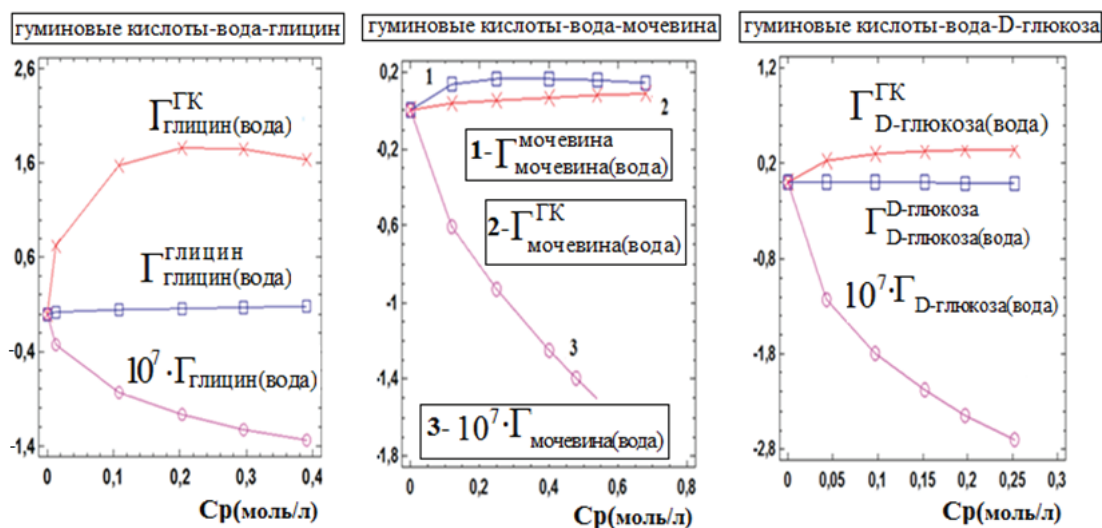


Рисунок 1 – Сольватационные избытки структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в водных растворах низкомолекулярных органических соединений, автоизбытки в бинарных растворителях и поверхностные избытки Гиббса на границе жидкость – пар при 298К

Первый этап. Образование полости размером, соответствующим размеру структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот в данном составе водного раствора глицина, мочевины, D-глюкозы. Очевидно, что при этом со стороны водно-органического раствора образуется поверхностно-активный слой, в котором на единицу поверхности полости проявится избыток поверхностно-активного компонента растворителя, согласно уравнению (6):

$$\Gamma_{s(w)}^n(r_{ГК}) = 4\pi r_{ГК}^2 \cdot N_A \cdot \Gamma_{s(w)} \quad (6)$$

Второй этап. Поместим в полость структурную единицу надмолекулы гуминовых кислот, «включим» ее межмолекулярные взаимодействия с частицами растворителя. Это приведет к изменению в составе сольватационного окружения полости, занятой структурной единицей надмолекулы гуминовых кислот, и ее сольватационный избыток примет вид:

$$\Gamma_{s(w)}^{ГК} = 4\pi r_{ГК}^2 \cdot N_A \cdot \Gamma_{s(w)} + \Delta\Gamma_{s(w)}^{ГК}, \quad (7)$$

где $\Delta_2\Gamma_{s(w)}^{ГК}$ – поправка на «включение» межмолекулярных взаимодействий структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот с частицами водного раствора глицина, мочевины, D-глюкозы.

Соотношение (7) устанавливает феноменологическую связь сольватационных избытков структурных единиц надмолекул гуминовых кислот в водных растворах глицина, мочевины, D-глюкозы, соответственно, с относительными поверхностными избытками Гиббса на границе водно-органический раствор – пар. В этом уравнении вклад межмолекулярных взаимодействий в величины сольватационных избытков оценивали по их предельным значениям: $\Delta\Gamma_{s(w)}^{ГК} \cong \Gamma_{s(w)}^{ГК}(\infty)$. Последние находили графически при использовании линейного уравнения Ленгмюра, записанном в метрике сольватационных избытков. Таким образом, из уравнения (7) можно получить выражение для радиуса структурной единицы надмолекулы гуминовых кислот в заданных составах водных растворов низкомолекулярных органических соединений:

$$r_{ГК} = \sqrt{\frac{\Gamma_{s(w)}^{ГК} - \Gamma_{s(w)}^{ГК}(\infty)}{4\pi \cdot N_A \cdot \Gamma_{s(w)}}} \quad (8)$$

Результаты расчетов, проведенных по уравнению (8) при использовании совокупности экспериментально определенных величин поверхностных и сольватационных избытков, приведены на рисунке 2.

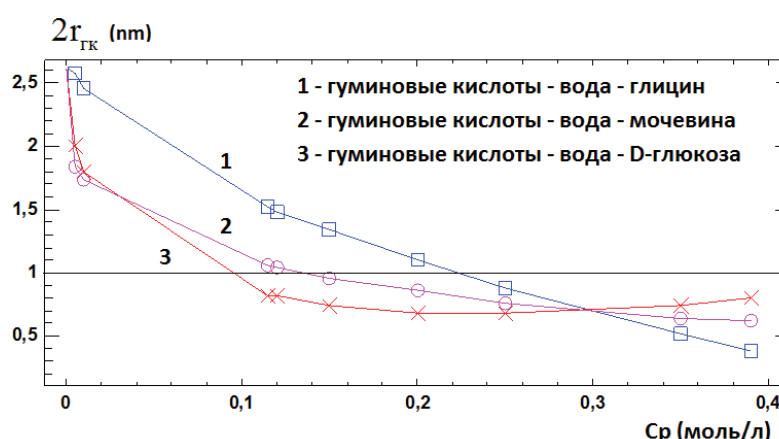


Рисунок 2 – Зависимость радиусов структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот от равновесных концентраций низкомолекулярных органических соединений в водных растворах

Следует отметить, что при описании этапов формирования сольватационных избытков в жидкой фазе размеры структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в объеме водных растворов низкомолекулярных органических соединений данного состава оцениваются в виде сферы диаметром $2r_{\text{гк}}$. Полученные результаты показывают, что при насыщении гуминовыми кислотами водных растворов глицина, мочевины, D-глюкозы, в зависимости от состава бинарного раствора, образуются как наноразмерные дисперсные системы, в которых структурные единицы надмолекулы гуминовых кислот стабилизированы в дисперсионной водной среде органическим компонентом бинарного растворителя, так и истинные растворы.

Выводы. По данным о растворимости гуминовых кислот из угля Кара-Кече в водных растворах низкомолекулярных органических соединений определены положительные сольватационные избытки мочевины, глицина, D-глюкозы над водой на структурных единицах надмолекулы гуминовых кислот, локализованных в жидкой фазе. На основе феноменологической связи между сольватационными избытками и относительными поверхностными избытками Гиббса дана размерная оценка структурных единиц надмолекулы гуминовых кислот в исследуемых водных растворах низкомолекулярных органических соединений. Определены составы водно-органических жидких фаз, при насыщении которых структурными единицами надмолекулы гуминовых кислот образуются или дисперсные системы, или истинные растворы.

Поступила: 04.08.23; рецензирована: 20.08.23; принята: 23.08.23.

Литература

1. *Перминова И.В.* Гуминовые вещества в контексте зеленой химии / И.В. Перминова, Д.М. Жилин. М.: МГУ, 2005. С. 146–162.
2. *Заварзина А.Г.* Гуминовые вещества – гипотезы и реальность (обзор) / А.Г. Заварзина, А.Г. Заварзина, Н.Н. Данченко, В.В. Демин, З.С. Артемьева, Б.М. Когут // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1449–1480.
3. *Попов А.И.* Свойства гуминовых веществ как коллоидных дисперсий (обзор) / А.И. Попов, Е.П. Панина, Т.А. Верлова, Л.А. Солдатова, Е.П. Храпова // Вестник Российской академии естественных наук. 2014. № 6. С. 39–45.
4. *Русанов А.И.* Нанотермодинамика: химический подход / А.И. Русанов // Российский химический журнал. 2006. Т. 1. № 2. С. 145–151.
5. *Русанов А.И.* Лекции по термодинамике поверхности: учеб. пособие / А.И. Русанов. СПб.: Лань, 2013. 240 с.
6. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. Л.: Химия, 1967. 388 с.
7. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика / Ф.М. Куни. М.: Наука, 1981. 351 с.
8. *Пендин А.А.* Избирательная сольватация в трех- и многокомпонентных жидких растворах / А.А. Пендин // Журнал физической химии. 1985. № 9. С. 2193–2197.
9. *Пендин А.А.* Избирательная сольватация неэлектролитов в бинарных растворителях / А.А. Пендин // Журнал физической химии. 1985. № 1. С. 67–71.
10. *Карабаев С.О.* Размерная оценка структурных единиц надмолекул гуминовой кислоты, стабилизированных ионами тяжелых металлов в кислых водных растворах / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, И.М. Локшина, А.К. Джунушалиева, Д.А. Субанкулова // Вестник КРСУ. 2021. Т.21. № 4. С. 50–58.
11. *Karabaev S.O.* Surface and solvation excesses of heavy metal ions from aqueous solutions on dispersed humic acid extracted from brown coals / S.O. Karabaev, I.P. Gainullina, I.M. Lokshina, A.K. Dzhunushaliev, S.V. Lugovskaya, D.R. Kireeva // Башкирский химический журнал. 2021. Т. 28. № 3. С. 97–103.
12. *Karabaev S.* Solvation Excess of Urea over Water in Humic Acid in Three-Component Solutions Saturated with the Biopolymer / S. Karabaev, I. Gainullina, A. Harchenko, M. Satarova, S. Lugovskoy, A. Pendin // J. Solution Chem. 2012. Vol. 41. № 6. Pp. 1013–1019.
13. *Karabaev S.* Physical and chemical characterization of raw and mechanochemically treated Humine and Humic acid from brown coals / S. Karabaev, A. Kharchenko, I. Lokshina, I. Gainullina, F. Dzhunushaliev, S. Lugovskoy, A. Pendin // Defect and Diffusion Forum. 2015. Vol. 364. Pp. 18–26.

14. Харченко А.В. Гуминовая кислота, гумин угля Кара-Кече: морфология поверхности, физико-химическая характеристика / А.В. Харченко, С.О. Карабаев, В.П. Макаров, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина, Р.Э. Алакенова // Вестник КРСУ. 2012. Т. 12. № 5. С. 174–177.
15. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. М.: Мир, 1979. 568 с.
16. Карабаев С.О. Эффекты избирательности сольватации и их проявления в транспортных и термодинамических характеристиках трехкомпонентных растворов: дис. ...д-ра хим. наук / С.О. Карабаев. Бишкек, 2001. 244 с.
17. Карабаев С.О. Адсорбция из водных растворов низкомолекулярных органических лигандов на гуминовой кислоте угля Кара-Кече / С.О. Карабаев, И.П. Гайнуллина, А.В. Харченко // Вестник КРСУ. 2012. Т. 12. № 11. С. 194–196.