

D-山梨醇与 D-甘露醇在水和卤化钠水溶液中的稀释焓

宋明芝 朱兰英[#] 王一蕾 陈新萍 孙德志

(聊城大学化学化工学院 [#]生命科学学院 山东聊城 252059)

摘要 应用流动式精密等温微量热技术, 测定了互为旋光异构体的 D-山梨醇和 D-甘露醇在纯水与卤化钠水溶液中 313.15K 下的稀释焓。根据 McMillan-Mayer 理论对所测数据进行关联, 得到了稀释焓对浓度变化的经验方程和各阶焓相互作用系数 h_2 、 h_3 、 h_4 。结果表明, 在不同介质中, D-甘露醇和 D-山梨醇在微观上的构象异构导致了一系列宏观上热力学性质上的差异。

关键词 D-山梨醇 D-甘露醇 稀释焓 微量热法 焓相互作用系数

Enthalpies of Dilution for D-sorbitol and D-mannitol in Pure Water and Aqueous Sodium Halide Solutions at 313.15K

Song Mingzhi, Zhu Lanying[#], Wang Yilei, Chen Xinping, Sun Dezhi

(College of Chemistry and Chemical Technology, [#]College of Biological Science, Liaocheng University, Liaocheng 252059)

Abstract The enthalpies of dilution of D-sorbitol and D-mannitol, two optical isomers, with water and aqueous sodium halide solutions were determined by isothermal microcalorimetry at 313.15K. Experiential enthalpies of dilution varying with the concentration of the polyols were correlated with virial expansion equation, which was obtained with the McMillan-Mayer theory. Enthalpic interaction coefficients, h_2 , h_3 , h_4 , in the equations are got and the values of pair-wise enthalpic interaction coefficient (h_2) have been discussed in terms of solute-solute and solute-solvent interactions and the different conformations of the two polyols.

Key words D-Sorbitol, D-Mannitol, Enthalpies of dilution, Microcalorimetry, Enthalpic interaction coefficients

D-山梨醇是由葡萄糖经醛糖还原酶催化而还原成的多元醇, 存在于人和动物体内许多细胞中。它在调节细胞内外的渗透平衡以及糖尿病、肝脏功能性疾病和某些老年性疾病的病理学研究和诊治等方面发挥着重要作用^[1~3]。作为 D-山梨醇的一种重要的旋光异构体(仅仅构象不同), D-甘露醇也被广泛应用于医药领域的许多方面。如大脑^[4]、肾脏疾病^[5]和心脏病初期的治疗^[6]。由于普遍存在于生命界的复杂溶液——体液, 大都以水为溶剂且其中共存着各种各样的离子, 因而研究这两种多元醇在水溶液以及含盐水溶液中的物理化学性质与对氨基酸^[7,8]等生物物质进行类似研究同等重要。笔者通过等温微量热技术测定 D-山梨醇和 D-甘露醇在纯水及卤化钠水溶液中的稀释焓。对它们参与溶质-溶质, 溶质-溶剂等弱相互作用的情况进行了探讨, 重点在于讨论实测的两多元醇在不同溶剂中二阶焓相互作用系数的变化及其影响因素。

1 实验部分

D-山梨醇和 D-甘露醇均为 Aldrich 公司(美国)产品, 纯度 $\geq 99\%$ 。氟化钠、氯化钠、溴化钠、碘化钠均为分析纯试剂, 上海试剂公司产品, 在纯水中重结晶提纯后, 393K 下真空干燥 72h。溶液采用称量法配制(所用天平精密为 $\pm 0.01\text{mg}$), 实验用水为新蒸二次重蒸水。用 THERMOMETRIC 2277 TAM(热活性检测器, 瑞典)流动混合式等温精密微量热计测量稀释焓, 测定原理和方法见文献[9]。热功率测定相对平均偏差小于 1%。

2 结果与讨论

实验数据参照文献[10]处理, 用维里展开式进行拟合。摩尔稀释焓 $\Delta_{\text{dil},m}H(m_i \rightarrow m_f)$ 与稀释前后溶液的质量摩尔浓度 m_i 、 m_f 间关系为:

$$\Delta_{\text{dil},m}H(m_i \rightarrow m_f) = h_2(m_f - m_i) + h_3(m_f^2 - m_i^2) + \dots \quad (1)$$

式中 h_2 、 h_3 、 \dots 为各级焓相互作用系数, 可通过实验数据经最小二乘法获得。式(1)中:

$$m_f = m_i f_u / [f_v(m_i M + 1) + f_u] \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{dil},m} = -W / (f_u C_i) \quad (3)$$

式(2)、(3)中, f_u 、 f_v 分别为溶液和溶剂的流速($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$), $C_i = m_i / (m_i M + 1)$ 是以 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (溶液)表示的被稀释组分的稀释前浓度, M 为其摩尔质量($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), W 为稀释过程的热功率(μW), $\Delta H_{\text{dil},m}$ 表示摩尔稀释焓($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)。将实验所得的 $\Delta_{\text{dil},m}H(m_i \rightarrow m_f)$ 、 m_i 、 m_f 代入式(2), 用 Origin 软件的多元线性回归程序拟合得到 $\Delta_{\text{dil},m}H$ 关于 $(m_f - m_i)$ 的经验方程, 同时得各级焓相互作用系数 h_2 、 h_3 、 h_4 。

在实验温度为 313.15K 下 D-山梨醇与 D-甘露醇在水及卤化钠水溶液($0.500\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)中的稀释焓结果分别列于表 1 和表 2 中, 相应的各级焓相互作用系数列于表 3 中。由于三分子以上的相互作用比较复杂^[7], 这里仅讨论作为溶液中被稀释组分两分子之间相互作用能之量度^[11]的二阶焓相互作用系数 h_2 。

表 1 D-山梨醇在水和卤化钠水溶液为溶剂时的稀释焓(313.15 K)

Tab.1 Enthalpies of dilution of D-sorbitol in water and aqueous sodium halide solutions (313.15 K)

$m_i / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_f / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}, \text{exp}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}, \text{cal}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$m_i / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_f / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}, \text{exp}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}, \text{cal}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
H ₂ O							
0.1056	0.0560	-2.41	-2.42	0.3061	0.1619	-10.17	-10.10
0.1366	0.0730	-3.86	-3.67	0.3429	0.1809	-11.59	-11.53
0.1708	0.0909	-4.71	-4.98	0.3814	0.2008	-12.86	-13.09
0.2033	0.1082	-6.23	-6.23	0.4216	0.2217	-14.93	-14.82
0.2369	0.1258	-7.55	-7.48	0.4690	0.2459	-16.97	-16.96
0.2720	0.1441	-8.83	-8.80	0.4854	0.2541	-17.70	-17.74
NaF (0.5 mol · kg ⁻¹)							
0.1064	0.0588	-10.65	-10.71	0.2999	0.1651	-20.64	-20.61
0.1383	0.0765	-12.39	-12.11	0.3330	0.1829	-22.69	-22.45
0.1711	0.0946	-13.66	-13.67	0.3654	0.1999	-24.32	-24.43
0.2037	0.1127	-14.72	-15.01	0.3998	0.2189	-26.33	-26.49
0.2332	0.1283	-16.96	-16.94	0.4338	0.2369	-28.64	-28.615
0.2661	0.1466	-18.72	-18.61	0.4700	0.2563	-30.67	-30.86
NaCl (0.5 mol · kg ⁻¹)							
0.1412	0.0784	-9.63	-9.57	0.3458	0.1905	-19.67	-19.48
0.1740	0.0964	-10.86	-10.88	0.3761	0.2067	-21.31	-21.17

$m_i/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_f/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, exp}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, cal}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$m_i/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_f/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, exp}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, cal}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.2063	0.1138	-12.44	-12.50	0.4095	0.2247	-23.04	-23.11
0.2406	0.1327	-14.15	-14.13	0.4439	0.2431	-25.08	-25.22
0.2780	0.1534	-15.95	-15.94	0.4744	0.2594	-26.99	-27.16
0.3135	0.1735	-18.39	-17.68	0.4984	0.2721	-28.95	-28.77
NaBr (0.5 mol · kg ⁻¹)							
0.1096	0.0597	-2.42	-2.44	0.2854	0.1538	-13.43	-13.46
0.1430	0.0777	-4.35	-4.43	0.3197	0.1723	-15.59	-15.74
0.1676	0.09114	-5.97	-5.94	0.3511	0.1887	-17.69	-17.77
0.1984	0.1077	-7.87	-7.83	0.3867	0.2071	-20.01	-20.15
0.2248	0.12178	-9.60	-9.56	0.4216	0.2263	-22.47	-22.48
0.2545	0.1375	-11.40	-11.43	0.4600	0.2460	-24.74	-24.81
NaI (0.5 mol · kg ⁻¹)							
0.1398	0.0724	-9.29	-9.35	0.3289	0.1690	-22.97	-23.08
0.1730	0.0895	-11.68	-11.738	0.3605	0.1847	-25.48	-25.53
0.2031	0.1049	-13.80	-13.85	0.3941	0.2015	-27.99	-28.07
0.2315	0.1192	-16.23	-16.18	0.4301	0.2191	-30.95	-30.87
0.2665	0.1368	-18.47	-18.53	0.4545	0.2313	-32.75	-32.69
0.2974	0.1528	-20.66	-20.73	0.4812	0.2305	-38.51	-38.52

表 2 D-甘露醇在水和卤化钠水溶液为溶剂时的稀释焓(313.15 K)

Tab.2 Enthalpies of dilution of D-mannitol in water and aqueous sodium halide solutions (313.15K)

$m_i/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_f/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, exp}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, cal}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$m_i/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_f/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, exp}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, cal}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
Water							
0.1024	0.0529	-5.39	-5.40	0.2799	0.1445	-15.55	-15.59
0.1315	0.0679	-6.03	-6.16	0.3158	0.1599	-18.44	-18.37
0.1606	0.0819	-9.25	-9.17	0.3465	0.1781	-19.70	-19.60
0.1920	0.0992	-10.57	-10.64	0.3816	0.1955	-21.95	-21.86
0.2118	0.1096	-11.59	-11.65	0.4214	0.2156	-24.36	-24.45
0.2495	0.1291	-13.53	-13.61	0.4460	0.2284	-25.79	-25.23
NaF (0.5 mol · kg ⁻¹)							
0.1020	0.0532	-11.09	-10.16	0.2797	0.1452	-24.66	-23.74
0.1322	0.0691	-12.02	-12.13	0.3102	0.1609	-26.20	-26.14
0.1626	0.0849	-14.40	-14.52	0.3437	0.1779	-28.80	-28.78
0.1928	0.1006	-16.41	-16.36	0.3723	0.1919	-30.90	-31.07
0.2224	0.1160	-19.40	-19.21	0.4161	0.2145	-33.90	-34.02
0.2533	0.1312	-21.81	-21.72	0.4520	0.2328	-36.45	-36.60
NaCl (0.5 mol · kg ⁻¹)							
0.1139	0.0614	-9.02	-8.95	0.3030	0.1622	-20.85	-20.64
0.1446	0.0778	-10.52	-10.67	0.3419	0.1828	-23.24	-23.21
0.1723	0.09294	-12.78	-12.67	0.3746	0.2003	-25.44	-25.39
0.2061	0.1112	-14.15	-14.20	0.4080	0.2177	-27.63	-27.72
0.2368	0.1275	-16.26	-16.34	0.4432	0.2361	-30.21	-30.20
0.2729	0.1465	-18.59	-18.64	0.4779	0.2538	-32.64	-32.77
NaBr (0.5 mol · kg ⁻¹)							
0.1017	0.0547	-5.17	-5.11	0.2788	0.1492	-18.29	-18.14
0.1325	0.0714	-7.43	-7.35	0.3114	0.1663	-20.53	-20.54
0.1612	0.0866	-9.38	-9.47	0.3431	0.1830	-22.93	-22.89
0.1891	0.1018	-11.44	-11.48	0.3783	0.2015	-25.46	-25.48
0.2196	0.1178	-13.75	-13.77	0.4270	0.2267	-29.10	-29.10
0.2461	0.1318	-15.83	-15.74	0.4512	0.2390	-30.84	-30.93
NaI (0.5 mol · kg ⁻¹)							
0.1129	0.0613	-7.83	-7.84	0.2947	0.1590	-21.04	-21.03
0.1434	0.0777	-10.13	-10.10	0.3309	0.1779	-23.70	-23.72

$m_j/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_l/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, exp}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, cal}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$m_j/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_l/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, exp}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil, cal}} H_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.1719	0.0931	-12.14	-12.16	0.3632	0.1954	-26.03	-26.05
0.2000	0.1085	-14.19	-14.17	0.4041	0.2163	-29.30	-29.22
0.2344	0.1268	-16.64	-16.66	0.4423	0.2364	-32.11	-32.15
0.2643	0.1427	-18.84	-18.84	0.4677	0.2499	-34.08	-34.12

表 3 D-山梨醇和 D-甘露醇在水及卤化钠水溶液为溶剂时的焓对相互作用系数(313.15K)

Tab.3 Enthalpies interaction coefficients of D-sorbitol and D-mannitol in pure water and aqueous sodium halide solutions (313.15K)

solvent	solute	$h_2/(\text{J} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2})$	$h_3/(\text{J} \cdot \text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-3})$	$h_4/(\text{J} \cdot \text{kg}^3 \cdot \text{mol}^{-4})$	R^2	SD
H ₂ O	D-sorbitol	104.61 (± 2.35)	-68.39 (± 5.8)	76.75 (± 5.23)	0.9994	0.36
	D-mannitol	153.23 (± 5.22)	-106.52 (± 8.9)	130.34 (± 11.5)	0.9989	0.28
NaF/(0.5mol·kg ⁻¹)	D-sorbitol	67.53 (± 3.25)	93.19 (± 11.6)	-55.91 (± 5.33)	0.9991	0.26
	D-mannitol	107.76 (± 2.46)	127.79 (± 9.5)	-128.76 (± 2.35)	0.9974	0.54
NaCl/(0.5mol·kg ⁻¹)	D-sorbitol	93.97 (± 2.35)	1.65 (± 0.69)	35.81 (± 2.92)	0.9996	0.14
	D-mannitol	116.59 (± 3.33)	24.56 (± 2.35)	0.09 (± 0.03)	0.9995	0.21
NaBr/(0.5mol·kg ⁻¹)	D-sorbitol	108.20 (± 4.64)	67.21 (± 3.56)	-60.59 (± 2.53)	0.9992	0.28
	D-mannitol	160.46 (± 2.35)	-5.16 (± 0.58)	0.46 (± 0.23)	0.9999	0.09
NaI/(0.5mol·kg ⁻¹)	D-sorbitol	115.04 (± 5.33)	-290.85 (± 11.8)	292.37 (± 2.85)	0.9995	0.23
	D-mannitol	173.44 (± 3.26)	-45.26 (± 2.38)	48.24 (± 1.63)	0.9999	0.04

图 1 表示 D-山梨醇与 D-甘露醇在水和卤化钠水溶液中的二阶焓相互作用系数 h_2 随溶剂中所含盐的不同而变化的趋势。从中可以看出,无论是在以纯水为溶剂还是在以卤化钠为溶剂的溶液中, D-山梨醇与 D-甘露醇的二阶焓对相互作用系数 h_2 的值均为正值。这表明当两个 D-山梨醇分子或两个 D-甘露醇分子相互接近时需要吸收能量^[10]。这主要是因为两醇分子彼此充分靠近时需要能量去(部分)破坏各自周围的水化层。值得注意的是,水溶液中 D-甘露醇的 h_2 值比 D-山梨醇的大 50%左右。说明两种多元醇的分子量和构造式相同仅构象不同^[12,13]这种微观上的差异,就导致了宏观热力学性质的明显差别。因为在 D-甘露醇的稳定构象中四个仲羟基向不同的方向伸展,有较多机会和水分子形成分子间氢键,而 D-山梨醇的 2-和 3-OH 伸向同一方向,更有机会形成分子内氢键,所以两个 D-甘露醇分子相互靠近时需较多能量克服水分子的束缚。

从图 1 中还可以看出,在卤化钠水溶液中 D-山梨醇和 D-甘露醇的二阶焓相互作用系数随着阴离子半径的增大而逐渐增大。在这种水-盐-多元醇三元体系中,已溶解的溶质分子或离子周围都已形成水化层^[14]。当溶质质点相互靠近时,这些分子或盐离子之间的相互作用会引起各自溶剂共球的扰动,导致各水化层中水分子向体相溶剂水的释放^[15]。在卤离子中, F⁻ 半径最小,拥有最大的表观电荷密度,它与水分子之间有最强的作用力,因此在 D-山梨醇或 D-甘露醇的氟化钠水溶液中,当两个多元醇分子相互靠近时,更容易破坏自身周围的水化层。所以 D-山梨醇或 D-

甘露醇的氟化钠水溶液中的二阶焓相互作用系数 h_2 的值最小。在多元醇的卤化钠水溶液中，破坏多元醇分子周围水化层的能力顺序为： $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ ，因此， h_2 的值的顺序为 $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ 。另一方面，离子的色散力会导致溶质分子的部分去溶剂化和溶质分子周围水化层的部分结构重组，但由于不足以破坏一级水化层结构，部分去溶剂化作用只能破坏二级水化层结构^[16,17]并对二阶焓相互作用系数有负贡献。离子半径越大，色散力越强，多元醇周围水化层破坏的越多，对 h_2 的负贡献就越大。在卤离子中，碘离子色散力最强，对 D-山梨醇或 D-甘露醇的二阶焓相互作用系数 h_2 的负贡献就最大。然而，色散力与氢键以及离子-偶极相互作用相比是非常微弱的，因此它不能决定 h_2 的变化趋势。

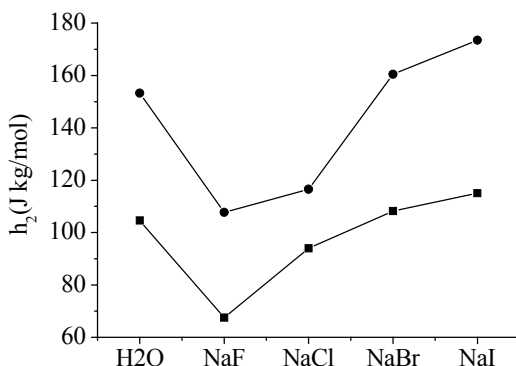


图 1 D-山梨醇(■)和 D-甘露醇(●)的焓对相互作用系数随混合溶剂中所含盐的变化关系图

Fig.1 Variation of homogeneous enthalpic pair-wise interaction coefficients of D-sorbitol (■) and D-mannitol (●) in water and aqueous sodium halide solutions ($0.500 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) at 313.15 K

3 结论

利用流动式等温微量热技术在 313.15 K 下分别测定了 D-山梨醇与 D-甘露醇在纯水及卤化钠水溶液中的稀释焓，根据 McMillan-Mayer 理论对所测数据进行关联，得到了稀释焓对浓度变化的经验方程和各阶焓相互作用系数 h_2 、 h_3 、 h_4 。结果表明，无论是纯水还是卤化钠水溶液为溶剂，D-山梨醇与 D-甘露醇的二阶焓相互作用系数 h_2 均为正值。由于两种多元醇的构象不同，水溶液中 h_2 表现出明显差异。在 D-山梨醇和 D-甘露醇的卤化钠水溶液中，随卤离子半径的增大，被稀释组分二阶焓相互作用系数依次增大，这种变化趋势主要是由卤离子在水溶液中的不同水化能力所致。

参考文献

- [1] G R Kracke, G G Preston, T H Stanley. *Am. J. Physiol.*, 1994, 266: 343~350.
- [2] S Keiding, E Engsted, P Ott. *Hepatology*, 1998, 28: 50~56.
- [3] F A Lederle, D L Busch, K M Mattox et al. *Am. J. Med.*, 1990, 89: 597~601.
- [4] M L McManus, S G Soriano. *Anesthesiology*, 1998, 88: 1586~1591.
- [5] J S Ogiste, R J Nejat, H H Rashid et al. *J. Urol.*, 2003, 169: 875~877
- [6] M Poullis Thorac. *Cardiovasc. Surg.*, 1999, 47: 58~62.
- [7] X R Liu, S Y He, D S Song et al. *Thermochim. Acta*, 2002, 390: 55~59.
- [8] 周传佩, 刘义, 饶泽萍 等. *化学通报*, 2002: (7), 488~491.
- [9] 任小铃, 林瑞森, 倪亚明. *化学通报*, 1999, (5): 36~38.
- [10] F Franks, M Pedley, D S Reid. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1976, 729: 359~367.

- [11] A H Sijpkes, P O Staneke, G Somsen. *Thermochimica acta*, 1990, 167: 65~72.
- [12] R C Weast, G R Tuve. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Edition; 18901 Cranwood Parkway Cleveland Ohio 44128: The Chemical Rubber Co., 1974~1975, C-363.
- [13] R C Weast, G R Tuve. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Edition; 18901 Cranwood Parkway Cleveland Ohio 44128: The Chemical Rubber Co., 1974~1975, C-491.
- [14] R S Humphrey, G R Hedwig, I D Watson et al. *J. Chem. Thermodyn.*, 1980, 12: 595~603.
- [15] B Palecz, H Diekarski. *Fluid Phase Equilib.*, 1999, 164: 257~265.
- [16] Y Lu, Y Chen, T Bai et al. *Thermo chim. Acta*, 1995, 253: 85~91.
- [17] K G Davis, T H Lilley. *Thermochim. Acta*, 1986, 107: 267~276.