



## Термохимические характеристики образования водных растворов $\alpha$ - и $\beta$ -аланина

Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Черенкова Ю.А., Давыдова Е.Г.

*Воронежский государственный университет*

### Аннотация

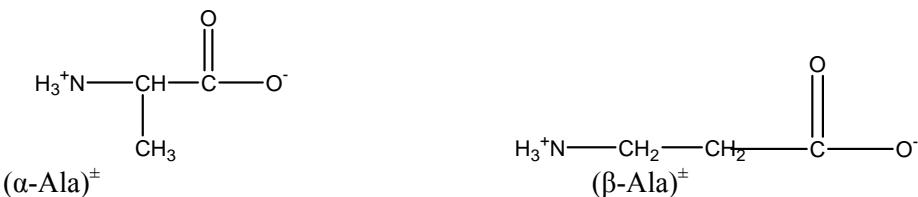
Установлены закономерности влияния концентрации и структуры бокового радикала на термохимические характеристики образования водного раствора  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланина при температуре 293 К. Выявлено, что характер концентрационной зависимости энталпии растворения определяется взаимовлиянием эффектов гидрофильной и гидрофобной гидратации, а также образованием ассоциатов аминокислот. Определена энталпия растворения аминокислот при бесконечном разбавлении.

### Введение

Исследование гидратационных характеристик биологически активных соединений представляет особый интерес не только для дальнейшего развития структурной химии растворов аминокислот, но и для понимания высокой избирательности их сорбции, что способствует решению технологических проблем выделения и разделения цвиттерлитов. Структурные перестройки, происходящие в растворах аминокислот, отражаются в термохимических характеристиках образования таких растворов. Особый интерес представляет термодинамическое описание процесса образования водного раствора аминокислот, отличающихся структурой бокового радикала, в широком интервале их концентраций. Известно [1], что термодинамический параметр растворения (интегральная теплота растворения) является суммой двух основных эффектов: эндотермического эффекта, обусловленного разрушением кристаллической решетки аминокислоты, и экзотермического эффекта гидратации, который является суммой ряда эндо- и экзоэффектов. Настоящая работа посвящена изучению закономерностей образования водных растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланина.

### Экспериментальная часть

В работе использовали алифатические аминокислоты  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланин ( $\alpha$ -Ala и  $\beta$ -Ala) фирмы «Reanal» Венгрия и бидистиллированную воду с удельной электропроводностью не более  $1.4 \cdot 10^{-6}$  (Ом/см)<sup>1</sup>. Исследуемые аминокислоты в водном растворе присутствуют в виде биполярного иона:



Термохимические измерения образования водных растворов аминокислот в диапазоне концентраций  $1,0 \cdot 10^{-3}$ – $12,0 \cdot 10^{-3}$  моль/кг проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при  $293 \pm 1$  К [2,3]. Взвешенный с точностью  $\pm 0,0002$  г образец аминокислоты помещали в тонкостенную ампулу, которую погружали в воду объемом  $50,0 \text{ см}^3$  и оставляли термостатироваться в адиабатическом калориметре в течение 24 ч. Затем ампулу разбивали, и навеска аминокислоты высыпалась в растворитель. Момент установления равновесия в результате перераспределения молекул аминокислоты в растворе определяли по выходу термокинетической кривой на нулевую линию.

Расчет энталпии процесса растворения аминокислоты осуществляли интегрированием временной зависимости тепловой мощности. Для оценки точности и надежности калориметрических данных проводили серию измерений теплового эффекта растворения KCl в воде при 298 К. Из расчета конечной концентрации раствора, равной 0,278 моль/1000 г воды, использовали навеску KCl массой 1,0642 г. По результатам пяти независимых измерений полученное значение энталпии образования раствора KCl при бесконечном разведении составляло  $17,34 \pm 0,28$  кДж/моль, что согласовалось с данными работы [4].

## Обсуждение результатов

Полученные термокинетические кривые растворения исследуемых аминокислот в воде, которые представляют собой зависимость энергии процесса от времени  $W = f(\tau)$ , представлены на примере  $\beta$ -аланина (рис.1). Выявлено, что кривые для исследуемых аминокислот имеют ярко выраженный максимум, который наблюдается в начальный период растворения. Для  $\beta$ -аланина максимальная интенсивность термоэффекта растворения приходится на первую минуту процесса, тогда как для  $\alpha$ -аланина на 2–5 минуту.

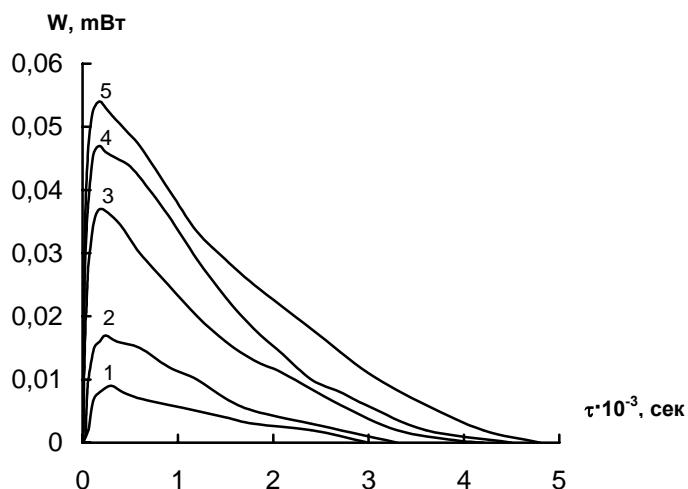


Рис.1. Термокинетические кривые растворения  $\beta$ -аланина в воде при образовании раствора с концентрацией, моль/кг: 1 –  $2,0 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $5,0 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $8,0 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $10,0 \cdot 10^{-3}$

Установлено, что влияние строения бокового радикала аминокислоты проявляется на термокинетических характеристиках образования водного раствора цвиттерлитов. Выявлено, что время установления равновесия ( $\tau_{\text{равн}}$ ) в системе "аминокислота-вода" (рис.2) и интенсивность теплового потока ( $W_{\text{max}}$ ) образования водных растворов аминокислот в исследуемом диапазоне концентраций (рис.3) изменяется пропорционально росту их концентрации.

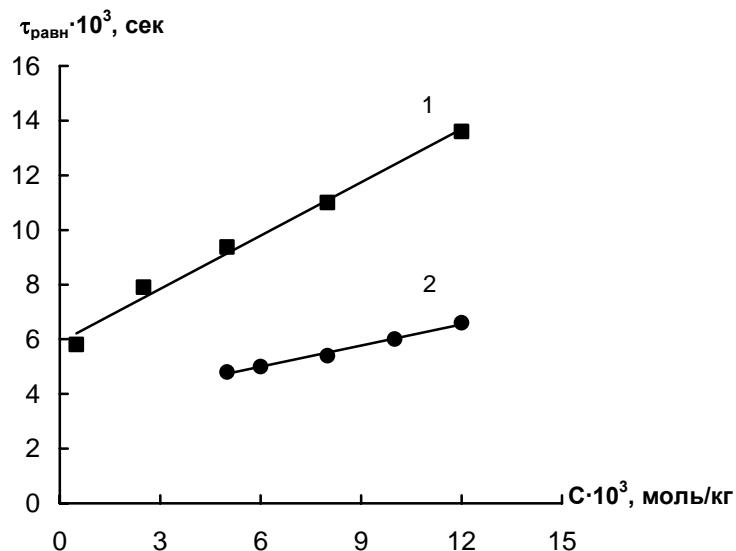


Рис.2. Зависимость времени установления равновесия от концентрации образующегося раствора: 1 –  $\alpha$ -Ala, 2 –  $\beta$ -Ala

Показано, что при одном и том же значении концентрации аминокислоты ( $C = 10,0 \cdot 10^{-3}$  моль/кг) термокинетические характеристики образования водного раствора  $\alpha$ -аланина выше чем для  $\beta$ -аланина, что свидетельствует об образовании более сильных межмолекулярных и внутримолекулярных связей в структуре  $\alpha$ -Ala.

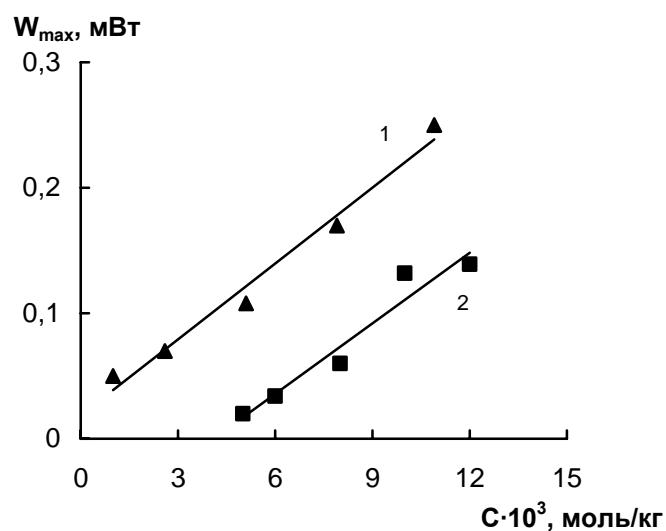


Рис.3. Зависимость интенсивности теплового потока от концентрации образующегося раствора: 1 –  $\alpha$ -Ala, 2 –  $\beta$ -Ala ( $W_{\text{max}}$  – интенсивность теплового потока)

Установлено, что скорость изменения интенсивности теплового потока ( $v, \text{мВт/с}$ ) при растворении  $\beta$ -аланина линейно возрастает с увеличением концентрации образующегося раствора, тогда как для  $\alpha$ -Ala отмечено наличие двух линейных участков: при концентрации

менее  $8,0 \cdot 10^{-3}$  моль/кг наблюдается медленный рост скорости изменения интенсивности теплового потока и ее резкое увеличение при  $C > 8,0 \cdot 10^{-3}$  моль/кг.

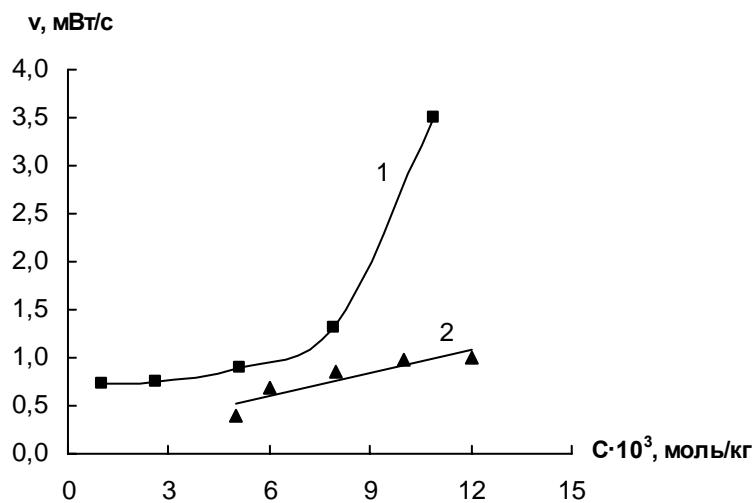


Рис.4. Зависимость скорости изменения теплового потока от концентрации образующегося раствора: 1 –  $\alpha$ -Ala, 2 –  $\beta$ -Ala

Полученные изотермы растворения исследуемых аминокислот, представленные на рис.5, имеют экстремальный характер. Данный вид изотерм определяется конкуренцией двух эффектов: стабилизацией структуры воды под действием неполярного радикала (эффект гидрофобной гидратации) и разрушением ее структуры под влиянием цвиттерионной группировки аминокислоты [5,6]. Показано, что образование водных растворов исследуемых аминокислот в выбранном диапазоне концентраций протекает с поглощением тепла, что указывает на нескомпенсированность энергетических затрат, связанных с разрушением кристаллической структуры и образованием структурной полости в растворителе под влиянием цвиттерида, энергетическими эффектами экзотермических процессов гидратации [7].

Возрастание величины  $\Delta_{sol}H$  в определенной области концентраций свидетельствует о локальной упорядоченности молекул воды вблизи цвиттерионных групп аминокислот и разрушающем влиянии на структуру растворителя (преобладание гидрофильной гидратации) [8]. Для  $\alpha$  - аланина наблюдаемое увеличение энталпии растворения с ростом концентрации выражено в большей степени.

Установлено, что в определенной области концентраций, определяемой строением аминокислоты, наблюдается независимость значения интегральной теплоты растворения от концентрации. Используя экспериментальные данные и метод экстраполяции [9] определены  $\Delta_{sol}H$  при образовании бесконечно разбавленного раствора, которые для  $\alpha$ - и  $\beta$  - аланина составили соответственно:  $6,03 \pm 0,04$  и  $0,93 \pm 0,04$  кДж/моль. Низкое значение предельной энталпии растворения для  $\beta$  – Ala может быть связано с близостью соотношений эффектов гидрофобной и гидрофильной гидратации.

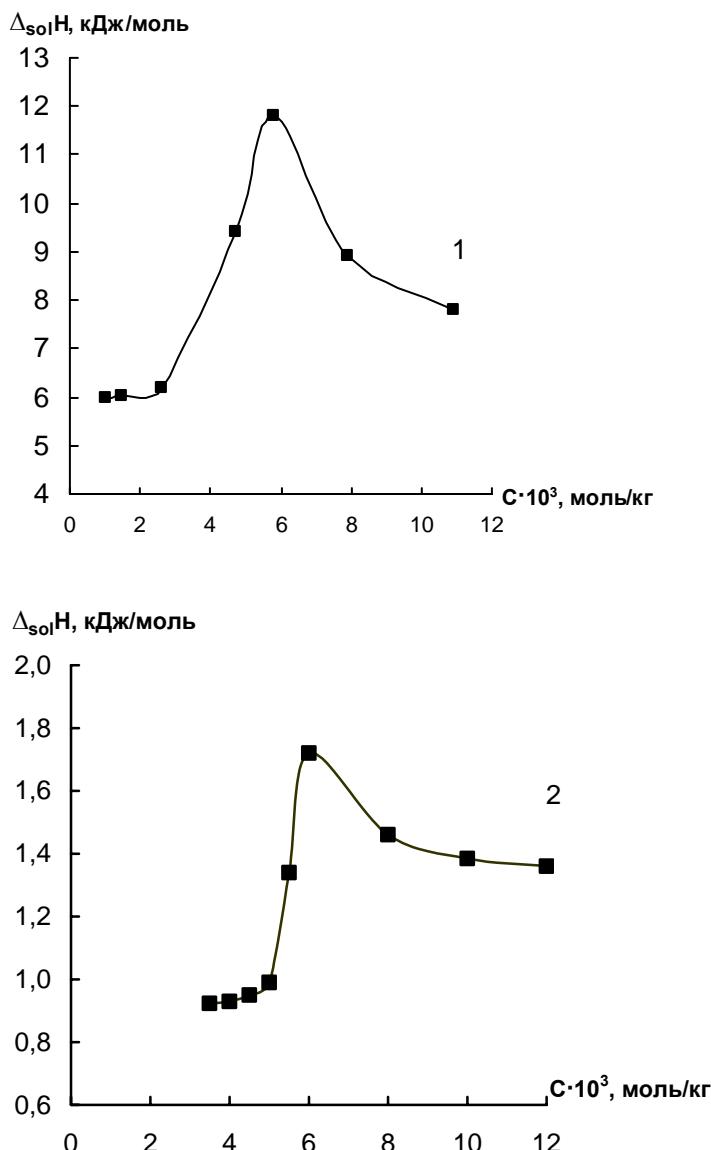


Рис.5. Изотермы растворения в воде аминокислот: 1 –  $\alpha$ -Ala, 2 –  $\beta$ -Ala

Изменение характера концентрационной зависимости энталпии растворения с ростом концентрации аминокислот обусловлено возможностью образования ассоциатов в растворе. Снижение эндотермического эффекта на изотерме растворения исследуемых аминокислот может быть связано с конкуренцией эффектов гидратации и ассоциации аминокислот. В данном случае эндотермический эффект гидрофильной гидратации будет уменьшаться за счет участия цвиттерионной группировки в образовании ассоциатов аминокислот. Наблюдаемые значительные различия в величине энталпии образования раствора во всем исследуемом диапазоне концентраций для  $\alpha$  - и  $\beta$  - аланина связаны с расположением  $\text{COO}^-$  и  $\text{NH}_3^+$ -групп в структуре соединений. Более высокие значения  $\Delta_{\text{sol}}H$  для  $\alpha$  - Ala указывают на преобладание эффекта гидрофильной гидратации. Для  $\beta$ -Ala разделение зарядов в цвиттерионе обуславливает ослабление взаимного притяжения зарядов и приводит к уменьшению подвижности молекул воды в результате образования более упорядоченной системы водородных связей [10].

## Литература

1. Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 403 с.
2. Котова Д.Л., Бейлина Д.С. // Журн.физ.химии. 2003. Т. 77. №4. С. 672.
3. Амелин В.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 102 с.
4. Экспериментальные методы химии растворов. Спектроскопия и калориметрия / И.С. Перелыгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. М.: Наука, 1985. 380 с.
5. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов. Л.: Химия, 1976. 327 с.
6. Хургин Ю.И., Баранов А.А., Воробьев М.М. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1994. № 11. С. 2031.
7. Parker V. B. / Wach.: MS Depart of Commerce Nat. Bur. of Stand. NSRDS-NDS 2. 1982. P. 319.
8. P.L. Privalov and S.J. Gill // Adv. Protein Chem.. 1988.V. 39. P.191.
9. Ларин В.И. Шаповалов С.А. // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 5. С.10.
10. Биоорганическая химия / Дюга Г., Пенни К. М.: Мир, 1983. 512 с.