



Термохимические характеристики образования водных растворов α - и β - аланина

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

Воронежский государственный университет

Аннотация

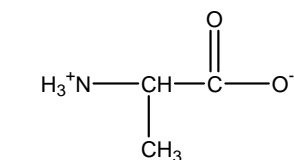
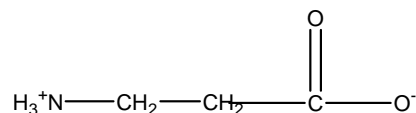
Установлены закономерности влияния концентрации и структуры бокового радикала на термохимические характеристики образования водного раствора α - и β - аланина при температуре 293 К. Выявлено, что характер концентрационной зависимости энтальпии растворения определяется взаимодействием эффектов гидрофильной и гидрофобной гидратации, а также образованием ассоциатов аминокислот. Определена энтальпия 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 экзотермических эффектов. Настоящая работа посвящена изучению закономерностей образования водных растворов α - и β -аланина.

Экспериментальная часть

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

 $(\alpha\text{-Ala})^\pm$  $(\beta\text{-Ala})^\pm$

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 $293 \pm 1\text{K}$ [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 энтальпии 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 энтальпии 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 β -аланина (рис.1). Выявлено, что кривые для исследуемых аминокислот имеют ярко выраженный максимум, который наблюдается в начальный период растворения. Для β -аланина максимальная интенсивность термоэффекта растворения приходится на первую минуту процесса, тогда как для α -аланина на 2-5 минуту.

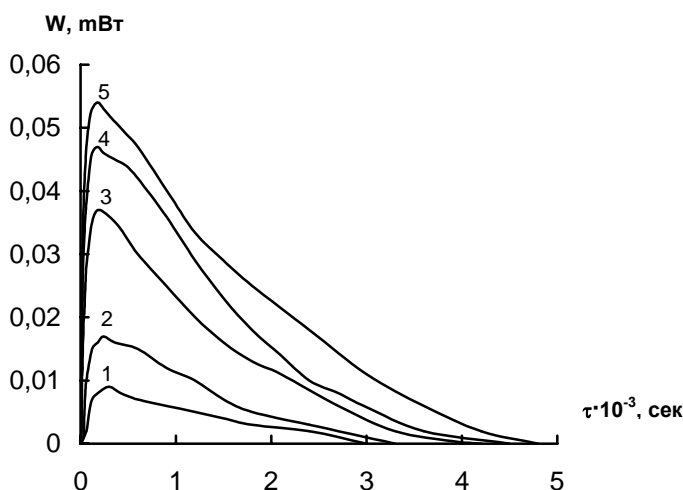


Рис.1. Термокинетические кривые растворения β -аланина в воде при образовании раствора с концентрацией, моль/кг: 1 – $2,0 \cdot 10^{-3}$; 2 – $3,0 \cdot 10^{-3}$; 3 – $5,0 \cdot 10^{-3}$; 4 – $8,0 \cdot 10^{-3}$; 5 – $10,0 \cdot 10^{-3}$

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_{max}) образования водных растворов аминокислот в исследуемом диапазоне концентраций (рис.3) изменяется пропорционально росту их концентрации.

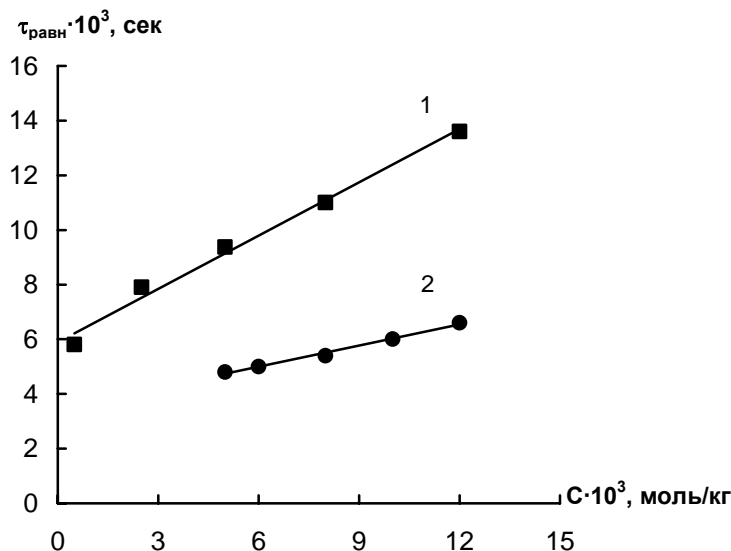


Рис.2. Зависимость времени установления равновесия от концентрации образующегося раствора: 1 – α -Ala, 2 – β -Ala

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

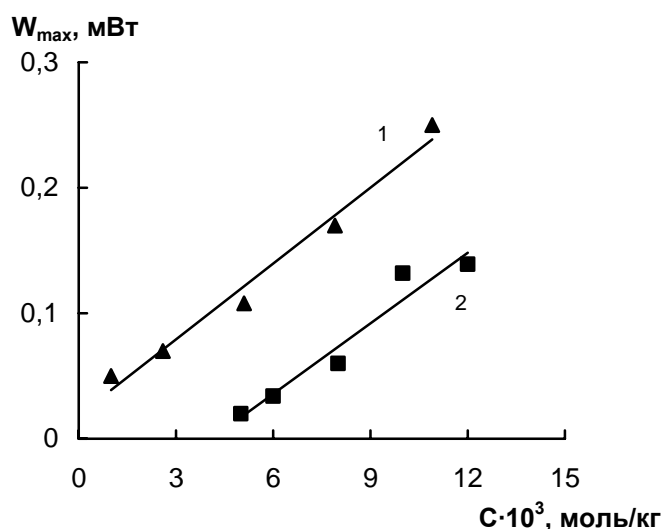


Рис.3. Зависимость интенсивности теплового потока от концентрации образующегося раствора: 1 – α -Ala, 2 – β -Ala (W_{max} – интенсивность теплового потока)

Установлено, что скорость изменения интенсивности теплового потока (v , мВт/с) при растворении β -аланина линейно возрастает с увеличением концентрации образующегося раствора, тогда как для α -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.

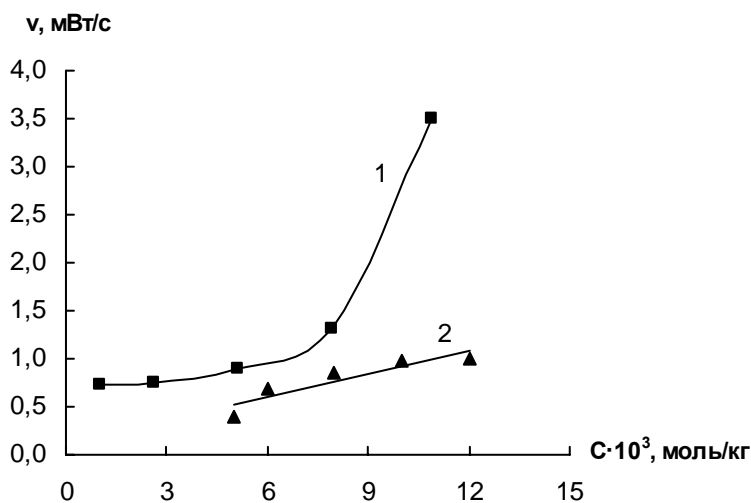


Рис.4. Зависимость скорости изменения теплового потока от концентрации образующегося раствора: 1 – α -Ala, 2 – β -Ala

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 цвиттерлита, 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 α - аланина наблюдаемое увеличение энтальпии 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 α - и β - аланина составили соответственно: $6,03 \pm 0,04$ и $0,93 \pm 0,04$ кДж/моль. Низкое значение предельной энтальпии растворения для β – Ala может быть связано с близостью соотношений эффектов гидрофобной и гидрофильной гидратации.

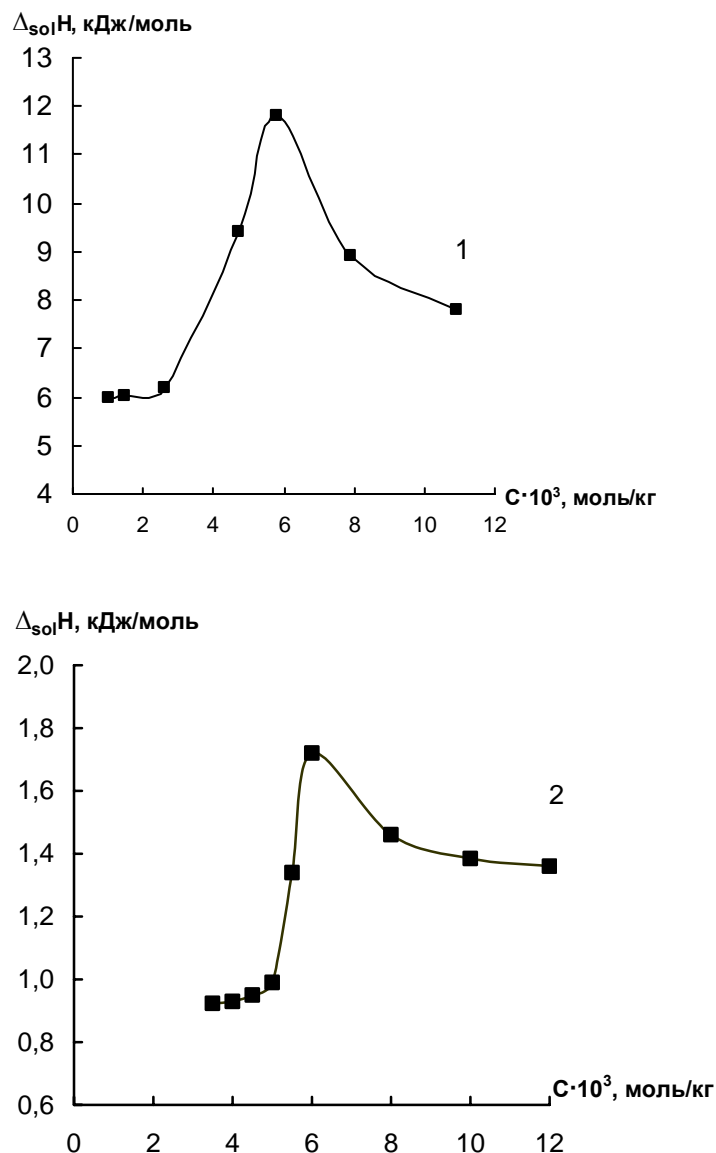


Рис.5. Изотермы растворения в воде аминокислот: 1 – α -Ala, 2 – β -Ala

Изменение характера концентрационной зависимости энтальпии 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 энтальпии образования раствора во всем исследуемом диапазоне концентраций для α - и β -аланина связаны с расположением COO^- - и NH_3^+ -групп в структуре соединений. Более высокие значения $\Delta_{sol}H$ для α -Ala указывают на преобладание эффекта гидрофильной гидратации. Для β -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. Перельгин, 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.