

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОТНО-
ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ L-АСПАРАГИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ© 2019 г. А. И. Лыткин^а, О. Н. Крутова^а, В. Г. Баделин^{б,*}, Е. Ю. Тюнина^{б,*}, А. А. Голубев^а^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия^б Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

* e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.10.2018 г.

После доработки 24.11.2018 г.

Принята к публикации 11.12.2018 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия L-аспарагина с HNO₃ и HCl в водных растворах в различных интервалах pH при температуре 298.15 К; значениях ионной силы 0.5–1.5 на фоне различных фоновых электролитов. Определены тепловые эффекты ступенчатой диссоциации L-аспарагина. Рассмотрено влияние природы фонового электролита на термодинамические характеристики диссоциации L-аспарагина.

Ключевые слова: L-аспарагин, диссоциация, калориметрия, энтальпия, энтропия

DOI: 10.1134/S0044453719080193

Аминокислоты и пептиды относятся к биологически активным веществам, которые используют в качестве модельных соединений белков при изучении различных биохимических процессов. Каждая молекула аминокислот обладает боковыми радикалами, различающимися по наличию в их структуре заряженных, полярных или гидрофобных групп.

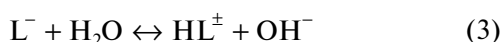
В нейтральной среде L-аспарагин находится в цвиттер-ионной форме NH₃⁺CH(CH₂CONH₂)COO⁻ (HL[±]). В водном растворе при pH < 3 определяющее значение имеет кислотная диссоциация L-аспарагина по первой ступени:



При pH > 9 происходит кислотная диссоциация по второй ступени:



Кроме того, можно говорить об основной диссоциации L-аспарагина, выражаемой уравнением (3):



Процесс, обратный схеме уравнения (3), является, очевидно, нейтрализацией. Константы равновесия этих процессов K₁, K₂ и K₃ соответственно установлены достаточно надежно [1–15]. Термодинамические константы ступенчатой

диссоциации L-аспарагина можно определить графическим методом [16]. После графической обработки литературных данных [1–15], в качестве наиболее вероятных значений термодинамической константы диссоциации L-аспарагина можно принять при 298.15 К: pK₁⁰ = 2.14 ± 0.04, pK₂⁰ = 8.43 ± 0.08.

Константа основной диссоциации, будет равна: K₃ = K_W/K₂, где K_W – ионное произведение воды.

Разница между константами ступенчатой диссоциации, как видно, превышает 6 порядков, поэтому тепловые эффекты диссоциации по каждой ступени можно определить независимо один от другого.

Данные по энтальпиям реакций кислотно-основного взаимодействия с участием L-аспарагина весьма немногочисленны [9, 17–20] табл. 1. Значения теплот диссоциации частицы HL[±] по данным работ [17–20] значительно отличаются от результатов Грехема [9], что связано, по-видимому, с влиянием природы и концентрации фонового электролита.

Целью настоящей работы является изучение влияния природы фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации L-аспарагина методом прямой калориметрии, расчет стандартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах

Таблица 1. Литературные данные по тепловым эффектам диссоциации L-аспарагина в водных растворах ($T = 298.15$ К)

Ссылка	I	Электролит	$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{HL}^{\pm}}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{H}_2\text{L}^{\pm}}$, кДж/моль
[17]	0.2	KNO ₃	40.79	—
[9]	3.0	NaClO ₄	50.5	7.5
[18]	0.1		40.6	5.02
[19]	0.0	KNO ₃	41.17	3.09
[20]	0.0	KNO ₃	40.76	3.88

Таблица 2. Теплоты взаимодействия (кДж/моль) раствора минеральной кислоты с 0.03 М раствором L-аспарагина в интервале pH 9.0–8.8

I	$-\Delta_{\text{mix}}H$	$-\Delta_{\text{neut}}H$	$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{HL}^{\pm}}$
NaCl			
0.5	13.94 ± 0.30	13.15 ± 0.02	44.07 ± 0.30
1.0	11.45 ± 0.30	10.86 ± 0.02	46.62 ± 0.30
1.5	9.03 ± 0.30	8.82 ± 0.02	49.22 ± 0.30
NaNO ₃			
0.5	14.94 ± 0.30	14.03 ± 0.02	42.93 ± 0.30
1.0	13.09 ± 0.03	12.53 ± 0.02	44.49 ± 0.30
1.5	10.91 ± 0.30	11.04 ± 0.02	46.03 ± 0.30
NaClO ₄			
0.5	16.32 ± 0.30	15.51 ± 0.02	40.96 ± 0.30
1.0	16.19 ± 0.30	15.78 ± 0.02	40.34 ± 0.30
1.5	15.95 ± 0.30	15.97 ± 0.02	39.79 ± 0.30

аминокислоты; обсуждение полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован препарат L-аспарагина марки “хроматографически чистый” фирмы “Reanal” (Венгрия). Бескарбонатный раствор KOH, NaOH, LiOH и растворы HNO₃ и HCl приготавливали из реактивов марки “х.ч.” по обычной методике [21]. Для поддержания заданного значения ионной силы в раствор аспарагина вводились нитраты калия, натрия, лития и хлорид натрия, приготовленные из перекристаллизованных реактивов марки “х.ч.”.

Равновесный состав растворов до и после калориметрического опыта рассчитывали с использованием универсальной программы RRSU [22].

В настоящей работе были измерены теплоты смешения растворов L-аспарагина с растворами HNO₃ и HCl в различных интервалах pH на кало-

риметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [23]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат KCl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки “х.ч.” из бидистиллята. Согласование экспериментально полученных теплот растворения KCl(кр.) в воде $\Delta_{\text{sol}}H_{(\infty\text{H}_2\text{O})} = -17.25 \pm 0.06$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [24] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

Исследование процесса протонирования частицы L⁻ проводилось в интервале pH от 9.0 до 8.8. В калориметрический стаканчик помещали 43.12 мл 0.03 М раствора L-аспарагина с введенным в него необходимым количеством раствора щелочи для создания нужного значения pH и фонового электролита для поддержания ионной силы раствора. В ампулу вводили точную навеску раствора HNO₃ (концентрация 0.8601 моль/кг раствора) или HCl (концентрация 0.7201 моль/кг раствора). Были измерены также теплоты разведения раствора минеральных кислот в растворах фонового электролита. Измерение теплот смешения и разведения проводили при значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0, 1.5 и температуре 298.15 К. Экспериментальные данные по теплотам смешения и разведения приведены в табл. 2.

При определении тепловых эффектов процесса присоединения протона к карбоксильной группе L-аспарагина использовали следующую методику. Калориметрической жидкостью был 0.02 М раствор L-аспарагина pH_{исх} 3.6, а в ампуле находилась точная навеска раствора HNO₃ (концентрация раствора 0.8601 моль/кг раствора) или HCl (концентрация 0.7201 моль/кг раствора). Измерения проводили в интервале pH от 3.6 до 2.7. Были измерены также теплоты разведения растворов минеральных кислот в растворах фоновых электролитов. Результаты представлены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловой эффект присоединения протона к карбоксильной группе L-аспарагина в интервале pH 3.6–2.7 рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+) = -(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)/\alpha_1, \quad (4)$$

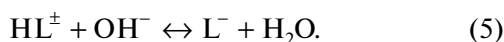
где $\Delta_{\text{mix}}H$ – теплота взаимодействия раствора минеральной кислоты с 0.02 М раствором L-аспарагина, имеющего pH 3.6, Дж/моль; $\Delta_{\text{dil}}H$ – теплота разведения минеральной кислоты в растворе фонового электролита, Дж/моль; α_1 – полнота протекания реакции протонирования частицы HL[±]

Таблица 3. Теплоты взаимодействия (кДж/моль) раствора HNO_3 (0.8601 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором L-аспарагина в интервале рН 3.6–2.7 при $T = 298.15 \text{ K}$

I	$-\Delta_{\text{mix}}H$	$-\Delta_{\text{dil}}H$	$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{H}_2\text{L}^+}$
LiNO ₃ [20]			
0.5	3.18 ± 0.03	-0.18 ± 0.02	5.00 ± 0.05
1.0	3.79 ± 0.03	-0.05 ± 0.02	6.03 ± 0.07
1.5	4.38 ± 0.03	0.05 ± 0.02	7.02 ± 0.05
NaNO ₃			
0.5	5.01 ± 0.03	1.68 ± 0.02	4.83 ± 0.05
1.0	4.77 ± 0.03	0.85 ± 0.02	5.77 ± 0.07
1.5	4.37 ± 0.03	-0.25 ± 0.02	6.70 ± 0.05
KNO ₃ [20]			
0.5	4.27 ± 0.03	1.02 ± 0.02	4.71 ± 0.07
1.0	3.75 ± 0.03	0.16 ± 0.02	5.31 ± 0.05
1.5	1.85 ± 0.03	-2.04 ± 0.04	6.32 ± 0.06

($\alpha = 58\text{--}69\%$). Результаты расчетов по уравнению (4) представлены в табл. 2.

Процесс нейтрализации цвиттер-иона L-аспарагина в водном растворе можно представить уравнением:



Изменение энтальпии в этом процессе равно:

$$\Delta_{\text{neut}}H = (\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)/\alpha_2, \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект смешения раствора минеральной кислоты с 0.03 М раствором аминокислоты, имеющим рН 9.0, кДж/моль; $\Delta_{\text{dil}}H$ – тепловой эффект разведения раствора минеральной кислоты в растворе фонового электролита, кДж/моль; $\alpha_3 = ([\text{HL}^\pm]_{\text{кон}} - [\text{HL}^\pm]_{\text{нач}})/C_{\text{H}^+}^0$ – полнота протекания процесса нейтрализации аминокислоты; $C_{\text{H}^+}^0$ – общая концентрация введенной с ампулой минеральной кислоты с учетом разбавления до объема калориметрической жидкости.

Введенная в раствор минеральная кислота вступала в реакцию примерно на 99.9%. В связи с этим, тепловой эффект нейтрализации практиче-

ски равен разнице экспериментально измеренных теплот смешения и разведения.

По результатам определений энтальпий нейтрализации L-аспарагина были рассчитаны энтальпии ионизации бетаинового протона по следующей формуле:

$$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{HL}}^\pm = \Delta_{\text{neut}}H + \Delta H_w, \quad (7)$$

где ΔH_w – теплота диссоциации воды в растворах поддерживающих электролитов [25–27].

Тепловые эффекты диссоциации аминокислоты в стандартном растворе найдены экстраполяцией теплот ступенчатой диссоциации при фиксированных значениях ионной силы на нулевую ионную силу по уравнению, предложенному в работе [16]:

$$\Delta_r H_i - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_r H_i^0 + bI, \quad (8)$$

где $\Delta_r H_i$, $\Delta_r H_i^0$ – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$ соответственно, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически, Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов, b – эмпирический коэффициент. Точки в координатах ($\Delta H - \Delta z^2 \Psi(I)$ от I), удовлетворительно укладывались на прямую и описываются следующими уравнениями: $y = 40.91 + 4.98I$ (для NaCl), $y = 40.81 + 2.93I$ (для NaNO₃), $y = 40.96 - 1.34I$ (для NaClO₄).

Стандартные тепловые эффекты диссоциации L-аспарагина по первой и второй ступеням приведены в табл. 4.

Из данных табл. 2 и 3 видно, что природа фонового электролита оказывает влияние на тепловые эффекты процессов диссоциации L-аспарагина. Тепловые эффекты при фиксированных значениях ионной силы отличаются для разных электролитов, особенно при больших значениях ионной силы, величина теплового эффекта в стандартных условиях ($I = 0$) остается постоянной. Увеличение радиусов катионов приводит к увеличению i (углового коэффициента). Такой же эффект вызывает увеличение радиуса аниона. Ионы малого радиуса относятся к группе упрочняющих структуру H_2O , а ионы большего радиуса к группе разрушающих ее. Чем крупнее ион, тем сильнее проявляется его деструктурирующее действие. В связи с этим “замораживание” молекул

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики диссоциации и нейтрализации L-аспарагина

Характеристика	$\text{H}_2\text{L}^+ \leftrightarrow \text{HL}^\pm + \text{H}^+$	$\text{HL}^\pm \leftrightarrow \text{L}^- + \text{H}^+$	$\text{L}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HL}^\pm + \text{OH}^-$
ΔH , кДж/моль	3.88 ± 0.09	40.76 ± 0.45	15.15 ± 0.25
ΔG , кДж/моль	12.33 ± 0.23	51.20 ± 0.46	31.79 ± 0.28
ΔS , Дж/(моль К)	-28.5 ± 0.9	-35.0 ± 2.2	-55.81 ± 2.2

H_2O , сильнее происходит в растворах солей лития (самый маленький радиус катиона), процесс “замораживания” – образования сольватных оболочек – это процесс экзотермичный. В связи с этим становится понятным тот факт, что $\Delta_{\text{dis}}H$ менее экзотермичен в растворах солей лития и более экзотермичен на фоне NaClO_4 при увеличении концентрации постороннего электролита в растворе. Таким образом, угловой коэффициент i в уравнении (8) можно рассматривать, как меру структурирующего действия иона в растворе. Чем более положительным является угловой коэффициент i , тем большим стабилизирующим действием обладают ионы соли.

Зависимость углового коэффициента от суммы термодинамических радиусов ионов, составляющих электролит, является линейной, как в случае нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, так и при нейтрализации слабых кислот.

$$\Delta H - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta H^0 + [K_1 + K_2/r_k + r_a]I, \quad (9)$$

где r_k и r_a – термодинамические радиусы катиона и аниона; K_1 и K_2 – константы.

Это уравнение позволяет рассчитать тепловые эффекты диссоциации и предвидеть их изменение с ростом ионной силы раствора, создаваемой различными фоновыми электролитами типа 1 : 1.

Изменения энтропии в процессе ионизации обычно выражаются большими отрицательными значениями. Такие изменения в $\Delta_{\text{dis}}S$ во многом связаны с тем, что в процессе диссоциации изменение энтропии характеризуется изменением гидратационных равновесий в растворе. При этом основной вклад в $-\Delta S$ вносит процесс сольватации H^+ . Введение в раствор электролита вызывает ориентацию полярных молекул растворителя вокруг ионов. Этот процесс приводит к упорядочиванию системы, а следовательно к уменьшению ΔS процесса диссоциации. В то же время окружение ионов сольватными оболочками сопровождается разрушением структуры растворителя. Последний вклад вносит положительный вклад в изменение ΔS . Таким образом по мере увеличения ионной силы при постоянной температуре ΔS становится менее отрицательным. В этом случае, вероятно, увеличивается влияние ионов на структуру воды, а вместе с ним возрастает и положительный вклад в изменение энтропии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanford C., Shore W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 816.
2. *Perkins D.* // Biochem. J. 1953. V. 55. P. 649.
3. *Perrin D.* // J. Chem. Soc. 1958. № 9. P. 3125.
4. *Norman B., Li C., Doody B.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 5901.
5. *Perrin D.* // J. Chem. Soc. 1959. № 1. P. 290.
6. *Nageswara Rao G., Subrahmanya R.* // Proc. Indian Acad. Sci. 1964. V. 60. P. 165.
7. *Ritsama H., Wiegers G.* // Rec. Trav. Chem. 1965. V. 85. P. 1577.
8. *Азизов Ю.М., Муфтакова А.Х., Торопова В.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. С. 661.
9. *Graham R., Willmans D., Yeo P.* // J. Chem. Soc. Perkin II. 1972. P. 1876.
10. *Tewari P., Srivastara M.* // Talanta. 1973. V. 20. № 1. P. 133.
11. *Boraei A., Taha F., Mohamed A.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 267.
12. *Kiss T., Sovago I., Toth I.* // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1967.
13. *Boraei A., Ibrahim S., Mohamed A.* // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. P. 907.
14. *Arena G., Conato C., Contino A.* // Ann. Chim. (Rome), 1998. V. 88. P. 1.
15. *Zhang F., Yajima T., Yamauchi O.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 278. P. 136.
16. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200.
17. *Barnes D., Pettit L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 2177.
18. *Martell A., Smit R.* Critical Stability Constants, New York; London: Plenum Press, 1974. V. 1. P. 713.
19. *Rodante F.* // Thermochim. Acta. 1989. V. 144. № 75. P. 275.
20. *Кочергина Л.А., Грошева С.Г., Крутова О.Н.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 56. № 9. С. 1557.
21. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для микро-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 235.
22. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985, С. 219.
23. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.* // J. Therm. Anal. and Cal. 2017. V. 130. № 1. P. 457–460. DOI: 10.1007/s10973-017-6134.
24. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1–16. DOI: 10.1063/1.556034
25. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 740.
26. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
27. *Васильев В.П.* // Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.