

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО DL-ВАЛИЛ-DL-ЛЕЙЦИНА В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН

© 2019 г. А. И. Лыткин^а, В. В. Черников^а, О. Н. Крутова^{а,*}, Д. К. Смирнова^а

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

* e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.12.2018 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования кристаллического DL-валил-DL-лейцина. Определены тепловые эффекты растворения кристаллического DL-валил-DL-лейцина в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования пептида и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Ключевые слова: дипептиды, DL-валил-DL-лейцин, калориметр, энтальпии растворения

DOI: 10.1134/S0044453719090127

Одной из центральных задач современной физической химии является всестороннее исследование различного рода систем, состоящих из биоорганических молекул, что объясняется неослабевающим интересом к поиску путей создания новых перспективных материалов с заданными свойствами [1]. Подобные системы могут выступать в качестве биодатчиков, оптических фильтров, носителей лекарственных препаратов и др. Дипептиды – соединения, состоящие из двух остатков аминокислот, соединенных друг с другом амидной (пептидной) связью. В водном растворе они существуют в виде цвиттер-ионов.

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования DL-валил-DL-лейцина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения пептида в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован препарат DL-валил-DL-лейцина (C₁₁H₂₂N₂O₃) марки “хроматографически гомогенный” фирмы “Reanal” (Венгрия) содержание основного вещества составило 98.9% без дополнительной очистки.

Измерения теплот растворения кристаллического DL-валил-DL-лейцина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [2]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 42.32 мл. Работа калоримет-

рической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат КСl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки “х.ч.” из бидистиллята. Согласование экспериментально полученных энтальпий растворения КСl(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 [3] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески пептида взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г. Перед взятием навески препарат высушивали до постоянной массы при 150°C. Содержание H₂O в пептиде составляло не более 0.2–0.3% по массе. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [4]. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения DL-валил-DL-лейцина в воде можно представить схемой:

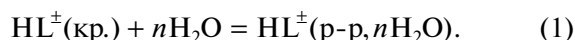


Таблица 1. Тепловые эффекты растворения DL-валил-DL-лейцина в воде при 298.15 К (Дж/моль)

$x, \text{ г}$	$m \times 10^3, \text{ моль}$ HL $^\pm$ /1000 кг H $_2$ O	$C, \text{ моль}$ H $_2$ O/моль HL $^\pm$	$-\Delta_{\text{sol}}H$	$x, \text{ г}$	$m \times 10^3, \text{ моль}$ HL $^\pm$ /1000 кг H $_2$ O	$C, \text{ моль}$ H $_2$ O/моль HL $^\pm$	$-\Delta_{\text{sol}}H$
0.0074	0.763	72736	6118	0.0439	4.527	12261	6425
0.0082	0.845	65640	6115	0.0505	5.207	10658	6502
0.0085	0.876	63323	6129	0.0708	7.301	7602	6529
0.0116	1.196	46401	6200	0.0809	8.343	6653	6552
0.0119	1.227	45231	6210	0.0812	8.374	6629	6549
0.0203	2.093	26515	6280	0.0913	9.415	5895	6680
0.0235	2.423	22904	6310	0.0918	9.467	5863	6728
0.0337	3.475	15972	6330				

Обозначения: x – навеска пептида, C – разведение.

Стандартные энтальпии образования раствора DL-валил-DL-лейцина при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}), \quad (2)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K})$ – стандартная энтальпия образования кристаллического DL-валил-DL-лейцина; $\Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K})$ – теплота растворения пептида (табл. 1).

Величины стандартных энтальпий сгорания и образования DL-валил-DL-лейцина были рассчитаны по аддитивно групповому методу [6–8] основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первоначально окружения для атомов. Расчет энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле:

Таблица 2. Численные значения энергетических вкладов в величины энтальпий образования по классификации Бенсона [6–8]

Группа	n	$-\Delta_f H^\circ_{(\text{гв.}i)}, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta_c H^\circ_{(\text{гв.}i)}, \text{ кДж/моль}$
(C)–COOH	1	435.30 ± 2.3	100.7 ± 2.2
(C)–NH $_2$	1	50.8 ± 21.2	232.1 ± 20.4
(C)–CH $_3$	4	64.3 ± 12.6	758.2 ± 35.5
(N)(C) $_2$ –CH	2	21.6 ± 3.4	516.7 ± 30.4
(N)(C)–C=O	1	182.3 ± 20.6	211.7 ± 16.7
(C) $_2$ –NH	1	–28.9 ± 38.1	168.1 ± 36.7
CH $_2$ –(C) $_2$	1	27.8 ± 1.8	651.7 ± 32.4
CH–(C) $_3$	2	–19.9 ± 1.2	556.4 ± 31.5

Обозначения: n – количество групп.

$${}_{c(f)}H^\circ(\text{тв.}) = \sum A_i \Delta_{c(f)} H_i^\circ, \quad i = 1, 2, 3 \dots n, \quad (3)$$

где $\Delta_{c(f)} H_i^\circ$ – энергетический вклад в теплоту сгорания и образования определенной атомной группы, A_i – число таких атомных групп в молекуле, n – число типов атомных групп в молекуле.

Исходные данные для расчета $\Delta_f H^\circ_{(\text{кр.})}(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3) = -927.5 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_c H^\circ_{(\text{кр.})}(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3) = -6544.9 \text{ кДж/моль}$ представлены в табл. 2.

Из табл. 1 видно, что теплота образования DL-валил-DL-лейцина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования цвиттер-иона DL-валил-DL-лейцина в состоянии гипотетически недиссоциированном при конечном разведении в водном растворе находили по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \alpha(\text{H}_2\text{L}^+) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+) - \alpha(\text{L}^-) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm), \quad (4)$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$, $\alpha(\text{L}^-)$ – доли частиц H_2L^+ , L^- соответственно; $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_2\text{L}^+)$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{HL}^\pm)$ – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частицы H_2L^+ . Значения $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+) = 45.82 \pm 0.20 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm) = -2.32 \pm 0.13 \text{ кДж/моль}$ определены ранее [9]. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (4) не превышал 0.21 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

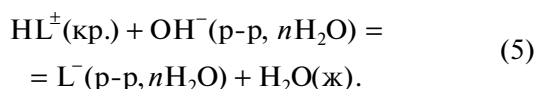
Стандартную энтальпию образования DL-валил-DL-лейцина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, получен-

ных по уравнению (4), на нулевое значение моляльности раствора m .

В результате по МНК найдена величина:

$$\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298.15 K}) = -933.9 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартную энтальпию образования частицы L^- в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения пептида в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1 : 2 (табл. 3). Процесс растворения пептида в растворе КОН можно представить схемой:



Расчет показал, что полнота протекания реакции (5) составляла не менее 99.7%.

Поскольку в реакции (5) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения пептида при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [10]:

$$\Delta_f H_{(5)} = \Delta_f H_{(5)}^\circ + iI, \quad (6)$$

где $\Delta_f H_{(5)}$ и $\Delta_f H_{(5)}^\circ$ – тепловые эффекты процесса (5) при конечном и нулевом значениях ионной силы.

Используя полученные величины $\Delta_f H_{(5)}^\circ$ и значения $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p H}_2\text{O, станд. с., 298.15 K})$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O, ж, 298.15 K})$, рекомендованные справочником [11], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., 298.15 K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{кр., 298.15 K}) + \\ + \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p H}_2\text{O, станд. с., 298.15 K}) + \\ + \Delta_f H_{(5)}^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O, ж, 298.15 K}) = \\ = -927.5 - 230.04 - 16.37 + 285.83 = \\ = -888.1 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (7)$$

Стандартную энтальпию образования частицы HL^\pm в состоянии станд. с., гип. недисс рассчитывали также по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298.15 K}) = \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., 298.15 K}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 K) = \\ = -888.1 - 45.82 = -933.9 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (8)$$

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона пептида хорошо согласуется с ранее полученной величиной.

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению:

Таблица 3. Тепловые эффекты растворения DL-валил-DL-лейцина в растворах КОН при 298.15K (кДж/моль)

x , г	C_{KOH}° , моль/л	$-\Delta H_{\text{sol}}$, кДж/моль	α
0.0085	0.001725	16.70 ± 0.20	0.9970
0.0085		16.82 ± 0.20	0.9964
0.0082		16.69 ± 0.20	0.9965
0.0166	0.003363	17.12 ± 0.21	0.9971
0.0168		17.21 ± 0.20	0.9971
0.0166		17.09 ± 0.21	0.9975
0.0507	0.01022	18.64 ± 0.20	0.9983
0.0508		18.67 ± 0.20	0.9983
0.0507		18.69 ± 0.21	0.9985

Обозначения: x – масса навески.

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования DL-валил-DL-лейцина и продуктов его диссоциации в водном растворе

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15\text{K})$, кДж/моль
HL^\pm	крис. p-p, H ₂ O, станд. с., гип. недисс.	927.5 ± 1.9 933.9 ± 1.9
H_2L^+	p-p, H ₂ O, станд. с., гип. недисс.	931.6 ± 1.9
L^-	p-p, H ₂ O, станд. с.	888.1 ± 1.9

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298.15 K}) = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p, H}_2\text{O, станд. с., гип. недисс., 298.15 K}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, 298.15 K) = \\ = -933.9 - 2.32 = \\ = -931.6 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (9)$$

Значения стандартных энтальпий образования DL-валил-DL-лейцина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 4) получены впервые. Они являются ключевыми величинами в термодинамике пептида, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с DL-валил-DL-лейцина.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № 4.7104.2017/89.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. М.: изд-во БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. 134 с.

2. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н.* // Изв. вузов. химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 6. С. 69.
3. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1.
4. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. М.: Высш. школа. 2001. 463 с.
5. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* “Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах”. М.: Высш. школа. 1993. 112 с.
6. *Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
7. *Кизин А.Н., Лебедев Ю.А.* // Докл. АН СССР 1982. Т. 262. № 4. С. 914.
8. *Тахистов А.В., Пономарев Д.А.* Органическая масс-спектрометрия. С.-Петербург.: ВВМ, 2002. С. 346.
9. *Гридчин С.Н.* // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 563.
10. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. С. 200, 313.
11. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ. 1965–1971.
12. *Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.