

УДК 541.11:536.7

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ $\beta$ -АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. А. И. Лыткин<sup>а</sup>, В. В. Черников<sup>а</sup>, О. Н. Крутова<sup>а,\*</sup>, Г. Нягоя<sup>а</sup><sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.04.2019 г.

После доработки 02.07.2019 г.

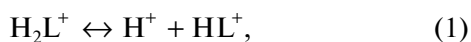
Принята к публикации 15.07.2019 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия раствора  $\beta$ -аминомасляной кислоты с растворами  $\text{HNO}_3$  и  $\text{KOH}$  в различных интервалах pH при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.25; 0.5 и 0.75 ( $\text{KNO}_3$ ). Определены тепловые эффекты ступенчатой диссоциации аминокислоты. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ( $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ) реакций кислотного-основного взаимодействия в водных растворах  $\beta$ -аминомасляной кислоты. Рассмотрена связь термодинамических характеристик диссоциации аминокислоты со структурой данного соединения.

**Ключевые слова:** термодинамика, растворы, химия, калориметр, аминокислоты

**DOI:** 10.31857/S0044453720020259

Диссоциацию  $\beta$ -аминомасляной кислоты ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ ) в водном растворе можно представить схемой:



В литературе имеются надежные данные по константам ионизации  $\beta$ -аминомасляной кислоты [1–5]. Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Для того, чтобы можно было сравнивать значения констант ступенчатой диссоциации  $\beta$ -аминомасляной кислоты, полученные разными авторами, мы пересчитали величины  $pK_1$  и  $pK_2$  на нулевую ионную силу. Термодинамические константы ступенчатой диссоциации  $\beta$ -аминомасляной кислоты определяли также графическим методом по уравнению [6]:

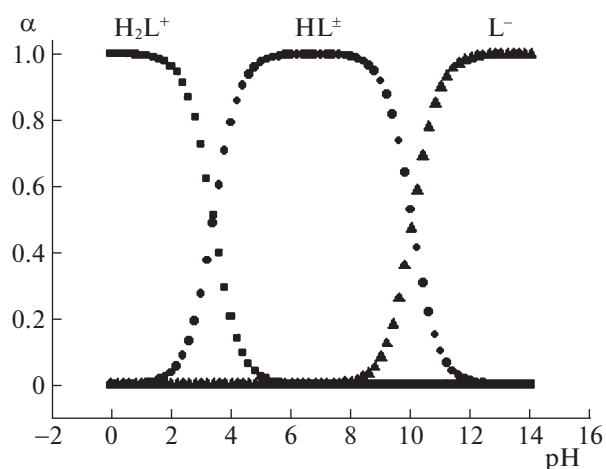
$$pK^c = pK^\circ - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} + \delta I. \quad (3)$$

После графической обработки литературных данных [1–5], в качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации  $\beta$ -аминомасляной кислоты можно принять при 298.15 К:  $pK_1^0 = 3.53 \pm 0.02$ ,  $pK_2^0 = 10.11 \pm 0.03$ . На рис. 1 представлена диаграмма равновесий в

водном растворе  $\beta$ -аминомасляной кислоты, построенная на основании расчетов равновесного состава растворов аминокислоты при различных значениях pH с использованием программы KEV [7].

Данные по теплотам реакций кислотного-основного взаимодействия с участием  $\beta$ -аминомасляной кислоты в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является изучение влияния концентрации фонового электролита на



**Рис. 1.** Диаграмма равновесий в водном растворе D,L-3 аминокислоты при 298.15 К и ионной силе  $I = 0.0$ .

**Таблица 1.** Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия 0.02 М раствора β-аминомасляной кислоты с раствором HNO<sub>3</sub> (pH<sub>исх</sub> 3.8 – pH<sub>кон</sub> 2.2), T = 298.15 К

<i>I</i>	<i>m</i> , г	$-\Delta_{\text{mix}}H$ , Дж/моль	<i>m</i> , г	$-\Delta_{\text{dil}}H$ , Дж/моль	$\alpha$	$-\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$ Дж/моль
0.25	0.5011	1662	0.5001	1052	0.8248	2011 ± 200
	0.5011	1660	0.5005	1089	0.8247	
	0.5011	1656	0.5006	1076	0.8248	
		(1659 ± 170)		(1072 ± 150)		
0.5	0.5022	912	0.5006	890	0.8249	2392 ± 200
	0.5022	915	0.5002	896	0.8248	
	0.5023	910	0.5001	894	0.8248	
		(913 ± 180)		(893 ± 150)		
0.75	0.5011	2706	0.5002	394	0.8245	2834 ± 200
	0.5012	2699	0.5003	383	0.8242	
	0.5012	2703	0.5006	362	0.8243	
		(2702 ± 180)		(379 ± 150)		

Примечание. В скобках приведены средние значения.

тепловые эффекты диссоциации β-аминомасляной кислоты методом прямой калориметрии, расчет стандартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах аминокислоты; обсуждение полученных результатов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор концентрационных условий проведения калориметрических опытов проводился на основании диаграммы равновесий в водном растворе D,L-3 аминокислоты (рис. 1). Долевое распределение частиц H<sub>2</sub>L<sup>+</sup>, HL<sup>±</sup> и L<sup>-</sup> при различных значениях pH среды (рис. 1) указывает на возможность независимого определения теплот диссоциации катиона и цвиттер-иона D,L-3 аминокислоты.

Были измерены теплоты смешения растворов D,L-3 аминокислоты с растворами HNO<sub>3</sub> и KOH в различных интервалах pH на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура-время [8]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятому калориметрическому стандарту – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат KCl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки “х.ч.” из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных энтальпий 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 [9] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешно-

сти в работе калориметрической установки. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью  $2 \times 10^{-4}$  г.

В работе использован препарат D,L-3 аминокислоты фирмы “ТСИ” (Япония), без дополнительной очистки содержание основного вещества в препарате составляло 98.0%. Растворы аминокислоты готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном бидистилляте непосредственно перед проведением опыта. Перед взятием навесок кристаллические препараты высушивали до постоянной массы при температуре 343.15 К. Бескарбонатный раствор KOH и раствор HNO<sub>3</sub> приготавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [10].

При определении теплового эффекта присоединения протона к карбоксильной группе D,L-3 аминокислоты в качестве калориметрической жидкости использовался 0.02 М раствор аминокислоты (pH<sub>исх</sub> = 3.8), а в ампулу соответственно помещали точную навеску раствора HNO<sub>3</sub> (с концентрацией 0.8814 моль/кг раствора). После смешения растворов величина pH была близка к 2.2. Экспериментальные данные по теплотам смешения и разведения приведены в табл. 1.

При определении тепловых эффектов процесса (2), были измерены теплоты взаимодействия водного раствора аминокислоты (концентрация раствора 0.8927 моль/кг раствора) с 0.1 М раствором KOH, а также теплоты разведения раствора D,L-3 аминокислоты в растворах фонового электролита (KNO<sub>3</sub>). Полученные величины теплот смешения и разведения D,L-3 аминокислоты представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора β-аминомасляной кислоты с 0.02 М растворами КОН при  $T = 298.15$  К

$I$	$m$ , г	$-\Delta_{\text{mix}}H^1$ , Дж/моль	$-\Delta_{\text{dil}}H^1$ , Дж/моль	$-\Delta_{\text{neut}}H$ , Дж/моль	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^\pm)$ , Дж/моль
0.25	0.5005	18003	7896	10154	$47165 \pm 340$
	0.4991	18120	7832	10145	
	0.5003	17899	7796	10200	
		$(18007 \pm 260)$	$(7841 \pm 150)$	$(10166 \pm 260)$	
0.5	0.5002	14500	5804	8684	$48269 \pm 300$
	0.4993	14460	5771	8659	
	0.4998	14529	5815	8756	
		$(14496 \pm 210)$	$(5797 \pm 150)$	$(8699 \pm 220)$	
0.75	0.57003	11081	3256	7849	$48920 \pm 310$
	0.5000	10958	3225	7835	
	0.4997	11001	3143	7822	
		$(11013 \pm 200)$	$(3174 \pm 120)$	$(7839 \pm 220)$	

Примечание. В скобках приведены средние значения.

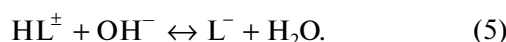
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловой эффект диссоциации частицы  $\text{H}_2\text{L}^+$  ( $\Delta_{\text{dis}}H_{\text{H}_2\text{L}}^+$ ) 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 0.1 М раствора  $\text{HNO}_3$  с раствором β-аминомасляной кислоты,  $\Delta_{\text{dil}}H$  – теплота разведения раствора минеральной кислоты в растворе фонового электролита,  $\alpha_1$  – полнота протекания реакции протонирования частицы  $\text{HL}^\pm$  ( $\alpha = 0.83$ ). Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Процесс нейтрализации водного раствора β-аминомасляной кислоты можно представить уравнением:



Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона β-аминомасляной кислоты ( $\Delta_{\text{dis}}H_{\text{HL}}^\pm$ ) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\text{neut}}H = (\Delta_{\text{mix}}H^1 - \Delta_{\text{dil}}H^1)/\alpha_2 \quad (6)$$

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

где  $\Delta_{\text{mix}}H^1$  – тепловой эффект смешения раствора аминокислоты с раствором КОН;  $\Delta_{\text{dil}}H^1$  – тепловой эффект разведения раствора аминокислоты в растворе фонового электролита;  $\alpha_2$  – полнота протекания процесса (5) 0.999;  $\Delta H_w$  – теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием на фоне поддерживающего электролита.

Величина  $\Delta H_w$  была взята из работы [11] для фонового электролита, использовавшегося в нашей работе. Найденные тепловые эффекты диссоциации аминокислоты приведены в табл. 2.

Погрешность определена как стандартное отклонение средней величины из трех–четырёх параллельных опытов.

Тепловые эффекты диссоциации β-аминомасляной кислоты в стандартном растворе найдены экстраполяцией теплот ступенчатой диссоциации при фиксированных значениях ионной силы на нулевую ионную силу по уравнению, предложенному в [6]:

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

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,  $\Delta z^2$  – 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. При обработке по МНК получили энтальпии диссоциации β-аминомасляной кислоты при нулевой ионной силе:  $\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^\pm) = -1.56 \pm 0.20$  кДж/моль и  $\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^\pm) = 46.99 \pm 0.30$  кДж/моль.

Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации β-аминомасляной кислоты представлены в табл. 3.

Для анализа данных по термодинамике реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования с биолигандами оказывается полезным подход, основанный на представлениях Герни, подробно описанный в работе [12]. Изменение энтальпии можно представить в виде суммы температурно-зависимого ( $\Delta_r H_3$ ) и температурно-независимого ( $\Delta_r H_{\text{H}_3}$ ) слагаемых

$$\Delta_r H = \Delta_r H_3 + \Delta_r H_{\text{H}_3}. \quad (9)$$

**Таблица 3.** Стандартные термодинамические характеристики (кДж/моль) кислотной диссоциации  $\beta$ -аминомасляной кислоты ( $T = 298.15$  К)

Процесс	$pK^0$	$\Delta_r H^0$ ,	$\Delta_r G^0$ ,	$A$	$-\Delta_r H_3^0$	$\Delta_r H_{нз}^0$	$\Delta_r S^0$ , Дж/(моль·К)
$H_2L^+ = HL^\pm + H^+$	$3.53 \pm 0.03$	$-1.56 \pm 0.20$	$20.15 \pm 0.35$	1301	12.88	11.32	$-72.8 \pm 1.1$
$HL^\pm = L^- + H^+$	$10.11 \pm 0.05$	$46.99 \pm 0.30$	$57.71 \pm 0.35$	943	2.52	49.51	$-35.9 \pm 1.4$

В работе [12] было предложено разделить протонакцепторные частицы на две группы в зависимости от величины вклада  $|\Delta_r H_{нз}| = |\Delta_r G_{нз}|$ . Первая группа характеризуется высоким значением данного вклада. Сюда относятся все частицы, содержащие аминогруппу. Численные значения вклада  $|\Delta_r H_{нз}| = |\Delta_r G_{нз}|$  при протонировании частиц этого типа составляют, как правило 30–40 кДж/моль и больше. Эту группу называют неэлектростатической. Значение зависящего от температуры вклада при протонировании частиц этого типа невелико.

У частиц второй группы, протонирование которых происходит через кислород, величина независимого от температуры вклада много меньше и лишь в редких случаях превышает 12 кДж/моль. Примерно ту же величину составляет у частиц этой группы и зависящий от температуры вклад  $\Delta_r H_3$ .

В нашем случае молекула аминокислоты содержит обе эти функциональные группы; протонирование  $R-NH_2$  происходит очевидно, как у частиц первой группы ( $\Delta_r H_{нз}$  для  $\beta$ -аминомасляной кислоты составляет 49.51 кДж/моль), а протонирование кислород содержащего фрагмента – как у частиц второй группы ( $\Delta_r H_{нз}$  для  $\beta$ -аминомасляной кислоты равняется 11.32 кДж/моль) (табл. 3).

В литературе имеются данные по термодинамическим характеристикам 2-аминомасляной кислоты и 4-аминомасляной кислоты [13, 14]. Аминогруппа 3-аминомасляной кислоты проявляет более сильные основные свойства (более высокое значение  $pK_2^0 = 10.11$ ), чем аминогруппа 2-аминомасляной кислоты ( $pK_2^0 = 9.18$ ) и менее сильные чем аминогруппа 4-аминомасляной кислоты ( $pK_2^0 = 10.48$ ). Единичный отрицательный заряд карбоксильной группы, приводит к повышению электронной плотности на аминогруппе и электростатическое притяжение (эффект поля) между аммоний-катионом и карбоксилат-анионом затрудняет отрыв протона от аммонийной группы. При переходе от 2-аминомасляной кислоты к 4-аминомасляной кислоте ослабевает действие индукционного эффекта, так как аминогруппа отделена от карбоксильной группы большим количеством углеродных атомов. Ослабление действия индукционного эффекта ведет к ослаблению азот-водородной связи и, как следствие, заря-

женные амино группы 4-аминомасляной кислоты могут связывать больше воды, чем  $NH_3^+$ -группа в 2-аминомасляной кислоте. Это проявляется, в частности в том, что  $|\Delta S_1^0|$  при диссоциации 4-аминомасляной кислоты больше по абсолютной величине, чем  $|\Delta S_1^0|$  при диссоциации 2-аминомасляной кислоты и 3-аминомасляной кислоты.

Работа выполнена в рамках НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № 4.7104.2017/89 с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ (ЦКП ИГХТУ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharma V., Mathur H., Kilarni P. et al. // Indian J. Chem. 1965. V. 3. P. 475.
2. Letter J., Bauman J. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 3. P. 437.
3. Sostaric I., Simeom V. // Monatsh. Chem. 1975. V. 106. P. 169.
4. Bottari E. // Ann. Chim. (Rome). 1976. V. 66. P. 193.
5. Brandariz I., Fiol S., Sastre de Vicente M. // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. № 4. P. 531.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов, М.: Высш. школа, 1982. 313 с.
7. Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
8. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 130 (1). P. 457.
9. Parcker W.B. Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965. B. 2. P. 342.
10. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ, М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
11. Лобанов Г.А., Васильев В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 6. С. 740.
12. Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.
13. Lin H.-K., Gu Z.-Z., Chen X.-M. // Thermochim. Acta. 1988. V. 123. P. 201.
14. Лыткин А.И., Крутова О.Н., Черников В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Том 91. № 1. С. 5.