

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ β -АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ДИССОЦИИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2020 г. А. И. Лыткин^а, В. В. Черников^а, О. Н. Крутова^а, П. Д. Крутов^{а,*}^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@dsn.ru

Поступила в редакцию 11.06.2019 г.

После доработки 11.06.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Измерены теплоты растворения β -аминомасляной кислоты в воде и в водных растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования аминокислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

Ключевые слова: термодинамика, аминокислота, растворы, калориметр, энтальпия

DOI: 10.31857/S004445372004010X

Изучение природы взаимодействий в растворах биомолекул и их модельных соединений является актуальной задачей, так как особенности сольватации (гидратации) простых структурных элементов (аминокислот и олигопептидов) во многом определяют сольватацию и биологическую активность более сложных биосистем. Аминокислоты, как класс азот органических соединений, занимают особое место среди других производных трех координированного атома азота. Значение аминокислот как класса соединений трудно переоценить, так как чередование в определенной последовательности стандартных аминокислот дает первичную структуру белка. Свободные аминокислоты также играют важную роль в метаболических процессах в организме человека и выполняют функцию биорегуляторов [1–3].

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования β -аминомасляной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения аминокислоты в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован препарат β -аминомасляной кислоты фирмы “ТСИ” (Япония), без дополнительной очистки содержание основного вещества в препарате составляло 98.0%. Дополнительной очистке вещество не подвергалось. Перед взятием навесок кристаллические препараты высушивали до постоянной массы при температуре 343.15 К. Навески взвешивали на весах

марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки “х. ч.” по обычной методике [4]. Измерения теплот растворения кристаллических биолитандов проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [5]. Работа калориметрической 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. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот 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 [6] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы KEV [7].

Процесс растворения β -аминомасляной кислоты в воде можно представить схемой:

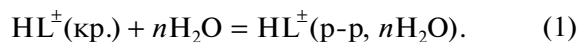


Таблица 1. Энтальпии растворения β -аминомасляной кислоты в воде при 298.15 К

Масса навески, г	$m \times 10^3$, моль $H_2L/1000$ г H_2O	n , моль $H_2O/моль HL^\pm$	$-\Delta_{sol}H$, кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ(H_2L, p-p, nH_2O, 298.15 K)$	$-\Delta_f H^\circ(H_2L, p-p, nH_2O, гип., недисс., 298.15 K)$
0.0081	1.821	29772	$2.65 \pm 0.25^*$	597.15	597.13
0.0095	2.136	25384	2.66	597.14	597.12
0.0099	2.226	24359	2.66	597.14	597.12
0.0116	2.608	20789	2.89	596.91	596.89
0.0125	2.811	19292	2.99	596.81	596.79
0.0269	6.049	8964	3.01	596.79	596.77
0.0291	6.544	8287	3.02	596.78	596.76
0.0369	8.298	6535	3.09	596.71	596.69
0.0458	10.30	5265	3.12	596.68	596.66
0.0505	11.35	4775	3.22	596.58	596.56
0.0682	15.33	3535	3.25	596.55	596.53
0.0856	19.25	2817	3.56	596.24	596.22
0.0975	21.92	2473	3.78	596.02	596.00
0.1023	23.00	2357	3.8	596	595.98
0.1056	23.74	2283	3.89	595.91	595.89
0.1069	24.04	2255	4.01	-595.79	-595.77

* Погрешность в энтальпиях растворения кислоты в воде.

Стандартные энтальпии образования растворов аминокислоты при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(HL^\pm, p-p, nH_2O, 298.15 K) = \\ = \Delta_f H^\circ(HL^\pm, кр., 298.15 K) + \\ + \Delta_{sol} H(HL^\pm, кр., 298.15 K), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta_f H^\circ(HL^\pm, кр., 298.15 K)$ – стандартная энтальпия образования кристаллической β -аминомасляной кислоты; $\Delta_{sol} H(HL^\pm, 298.15 K)$ – энтальпия растворения β -аминомасляной кислоты (табл. 1).

Величины стандартных энтальпий сгорания и образования β -аминомасляной кислоты были рассчитаны по аддитивно групповому методу [8–10] основанному на групповой систематике с

Таблица 2. Численные значения энергетических вкладов в величины энтальпий образования по классификации Бенсона ($n = 1$ – количество групп)

Группа	$-\Delta_f H_{(ТВ)}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_c H_{(ТВ)}^\circ$, кДж/моль
(C)–COOH	435.30 ± 2.3	100.7 ± 2.2
(C)–NH ₂	50.8 ± 21.2	232.1 ± 20.4
(C)–CH ₃	64.3 ± 12.6	758.2 ± 35.5
(N)(C) ₂ –CH	21.6 ± 3.4	516.7 ± 30.4
CH ₂ –(C) ₂	27.8 ± 1.8	651.7 ± 32.4

классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первоначального окружения для атомов. Расчет энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле:

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

где ${}_{c(f)} H_i^\circ$ – 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 $\Delta_f H_{(кр)}^\circ = -599.8$ кДж/моль и $\Delta_c H_{(кр)}^\circ = -1673.8.9$ кДж/моль представлены в табл. 2.

Энтальпии образования β -аминомасляной кислоты в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависят от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования цвиттер-иона аминокислоты в состоянии гипотетическом недиссоциированном при конечном разведении в водном растворе находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(HL^\pm, p-p, nH_2O, гип., недисс., \\ 298.15 K) = \Delta_f H^\circ(HL^\pm, p-p, nH_2O, 298.15 K) + \\ + \alpha(H_2L^+) \Delta_{dis} H^\circ(H_2L^+) - \alpha(L^-) \Delta_{dis} H^\circ(HL^\pm), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$, $\alpha(\text{L}^-)$ – доли частиц H_2L^+ , L^- соответственно; $\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+) = -1.56$ кДж/моль, $\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^\pm) = 46.9$ кДж/моль – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частицы H_2L^+ , определены в нашей лаборатории ранее. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (5) не превышал 0.17 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

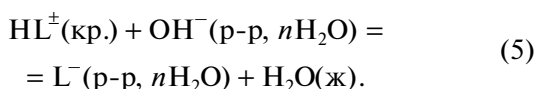
Стандартную энтальпию образования β -аминомасляной кислоты в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (4), на нулевое значение моляльности раствора m . Точки в координатах $(-\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - m)$, удовлетворительно укладывались на прямую, зависимость оказалась линейной.

В результате по МНК найдены величины:

$$\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с., гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -597.1 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартную энтальпию образования частицы L^- в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения β -аминомасляной кислоты в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1:2 (табл. 3).

Процесс растворения аминокислоты в растворе КОН можно представить схемой:



Расчет показал, что полнота протекания реакции (5) составляла не менее 99.9%. Поскольку в реакции (5) разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения аминокислоты при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [11]:

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

где $\Delta_f H_{(5)}$ и $\Delta_f H_{(5)}^\circ$ – тепловые эффекты процесса (5) при конечном и нулевом значениях ионной силы; i – эмпирический коэффициент; I – ионная сила раствора.

Используя полученные величины $\Delta_f H_{(5)}^\circ$ и значения $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K})$, рекомендованные справочником [12], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона:

Таблица 3. Энтальпии растворения кислоты в растворе КОН при различных концентрациях и $T = 298.15 \text{ K}$

Масса навески, г.	c_{KOH}° , моль/л	$C_{\text{H}_2\text{L}}$, моль/л	$-\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль
0.1002	0.003801	0.001777	11.95 ± 0.20
0.1011			12.01 ± 0.25
0.1001			11.89 ± 0.25
0.0825	0.02849	0.03041	10.69 ± 0.20
0.0820			10.42 ± 0.25
0.0831			10.76 ± 0.25
0.0465	0.01786	0.01520	8.61 ± 0.27
0.0450			8.95 ± 0.25
0.0475			8.48 ± 0.25

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15 \text{ K}) = & \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + & \\ + \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15 \text{ K}) & \quad (7) \\ + \Delta_f H_{(5)}^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}). & \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования частицы HL^\pm в стандартном гипотетическом недиссоциированном состоянии рассчитывали также по уравнению:

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

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона β -аминомасляной кислоты удовлетворительно согласуется с величиной полученной на основании теплот растворения аминокислоты в воде. В качестве наиболее вероятной принята среднеарифметическая величина по результатам двух независимых определений $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с., гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -597.2 \pm 1.9$ кДж/моль.

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению:

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

Значения стандартных энтальпий образования β -аминомасляной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе (табл. 4) являются ключевыми величинами в термодинамике аминокислот, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах этих соединений.

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования β -аминомасляной кислоты и продуктов ее диссоциации в водных растворах (кДж/моль)

Частицы	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль
HL^\pm	крист.	599.8 ± 1.9
HL^\pm	р-р, H_2O , станд. с., гип. недисс.	597.3 ± 1.9
H_2L^+	р-р, H_2O , станд. с., гип. недисс.	595.6 ± 1.9
L^-	р-р, H_2O , станд. с.	550.3 ± 1.9

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 3 (33). С. 64–73
2. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1720.
3. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Там же. 2016. Т. 90. № 4. С. 513.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
5. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 130(1). P. 457.
6. Parcker W.B. Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965. В. 2. P. 342.
7. Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198. P. 200–205.
8. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. // Журн. физич. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
9. Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. Расчет энтальпий образования полизамещенных алифатических соединений в твердой фазе // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 914.
10. Тахистов А.В., Пономарев Д.А. Органическая масс-спектрометрия. С.-Петербург: ВВМ, 2002. С. 346.
11. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов, М: Высшая школа, 1982. С. 313.
12. Термические константы веществ. Вып III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ. 1965–1971.