

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ГЛИЦИЛ-L-ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. С. Н. Гридчин^{a,*}, В. М. Никольский^b

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

^b Тверской государственный университет, Тверь, Россия

*e-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 02.02.2021 г.

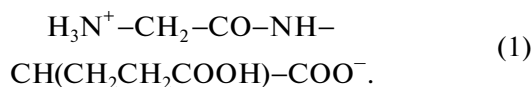
Принята к публикации 22.02.2021 г.

Потенциометрическим методом определены константы ступенчатой диссоциации глицил-L-глутаминовой кислоты при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5 (KNO₃). Полученные данные экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром, и рассчитаны величины термодинамических констант диссоциации.

Ключевые слова: глицил-L-глутаминовая кислота, константы диссоциации, ионная сила, потенциометрический метод

DOI: 10.31857/S0044453721100095

Ранее [1–3] в нашей лаборатории были исследованы равновесия кислотно-основного взаимодействия в водных растворах D,L-аланил-D,L-серина, D,L-аланил-глицина, D,L-аланил-D,L-лейцина, L-аланил-L-изолейцина, D,L-аланил-D,L-валина, D,L-аланил-D,L-аланина, D,L-аланил-D,L-аспарагина, глицил-L-аспарагина, глицил-L-аспарагиновой кислоты, глицил-D,L-серина, глицил-D,L-треонина, глицил-D,L-валина, L-валил-L-валина, D,L-валил-D,L-лейцина, L-лейцил-L-лейцина, D,L-лейцил-глицина, глицил-D,L-лейцина, глицил-глицина, глицил-β-аланина, β-аланил-β-аланина и β-аланил-глицина, проанализировано влияние ионной силы раствора на реализацию исследованных процессов, и определены стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций. В настоящей работе объектом исследования является глицил-L-глутаминовая кислота (H₂L):



В литературе отсутствует информация о влиянии ионной силы на протолитические равновесия указанного дипептида. В то же время эта информация имеет первостепенное значение для описания равновесий в растворах соединений с пространственным разделением зарядовых центров (амино- и карбоксилатных групп), поскольку большинство существующих схем теоретической оценки влияния концентрационных условий на

изменение термодинамических характеристик реакций основано на моделях электростатических взаимодействий в предположении геометрически правильной сферической или эллипсоидальной формы заряженных частиц, и приемлемые по точности результаты могут быть получены лишь после определения индивидуальных для каждой конкретной системы эмпирических параметров экстраполяционных уравнений, определение которых, в свою очередь, требует предварительного экспериментального исследования соответствующих равновесий в широком интервале значений ионной силы раствора. Поэтому целью настоящей работы является потенциометрическое исследование процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах глицил-L-глутаминовой кислоты при нескольких значениях ионной силы и определение значений термодинамических констант соответствующих реакций.

Протолитические равновесия в растворах глицил-L-глутаминовой кислоты исследованы методом потенциометрического титрования при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 и 1.5 моль/л. В качестве “фонового” электролита использован нитрат калия. Точный объем раствора дипептида помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальная концентрация дипептида варьировалась в интервале 4×10^{-3} – 6×10^{-3} моль/л. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия и азотной кислоты, содержащими “фоновый”

Таблица 1. Величины pK диссоциации глицил-L-глутаминовой кислоты при 298.15 К

I (KNO ₃)	H ₃ L ⁺ = H ₂ L + H ⁺	H ₂ L = HL ⁻ + H ⁺	HL ⁻ = L ²⁻ + H ⁺
0	2.87 ± 0.04	4.59 ± 0.04	8.77 ± 0.04
0.1	2.87 ± 0.04	4.39 ± 0.04	8.36 ± 0.03
0.3	2.90 ± 0.04	4.35 ± 0.03	8.31 ± 0.03
0.5	2.92 ± 0.04	4.37 ± 0.03	8.29 ± 0.04
1.0	2.96 ± 0.04	4.43 ± 0.03	8.38 ± 0.04
1.5	3.01 ± 0.04	4.47 ± 0.04	8.49 ± 0.04

электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления.

Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ±0.1 мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью ±0.05 К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HNO₃ и KOH, содержащими “фоновый” электролит для создания необходимой ионной силы.

Обработку потенциометрических данных осуществляли по программе РНМЕТР, предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равно-

весной концентрации одной из частиц [4]. В основу работы программы положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений pK :

$$F = \sum (\lg[H^+]_{j, \text{эксп}} - \lg[H^+]_{j, \text{расч}})^2 \rightarrow \min, \quad (2)$$

где $\lg[H^+]_{j, \text{эксп}}$, $\lg[H^+]_{j, \text{расч}}$ – логарифмы равновесных концентраций, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях pK . Для минимизации критериальной функции использован модифицированный алгоритм Хука–Дживса [5]. Расчет равновесных концентраций осуществлялся по методу Бринкли [6]. Величины констант диссоциации исследуемого дипептида, найденные при 298.15 К и $I = 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$ и 1.5 (KNO₃), представлены в табл. 1. В качестве примера на рис. 1 приведена диаграмма равновесий в водном растворе глицил-L-глутаминовой кислоты при $T = 298.15$ К и $I = 0.5$ (KNO₃), рассчитанная с использованием определенных нами констант диссоциации дипептида.

Величины термодинамических констант ступенчатой диссоциации глицил-L-глутаминовой кислоты, также представленные в табл. 1, рассчитывали экстраполяцией данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу (рис. 2) по уравнению с одним индивидуальным параметром [7]:

$$pK + A\Delta z^2 I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2}) = pK^\circ - bI, \quad (3)$$

где pK и pK° – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации соответственно при конечной и нулевой ионных силах, A – по-

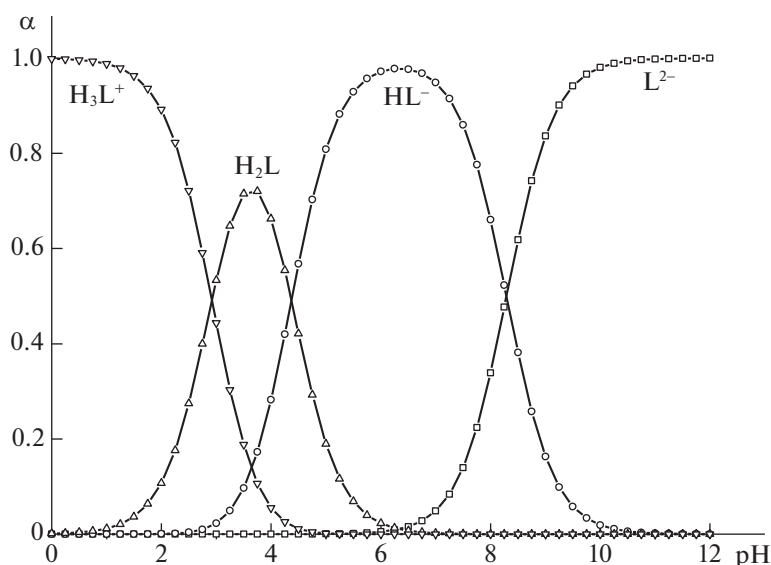


Рис. 1. Диаграмма протолитических равновесий глицил-L-глутаминовой кислоты при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO₃).

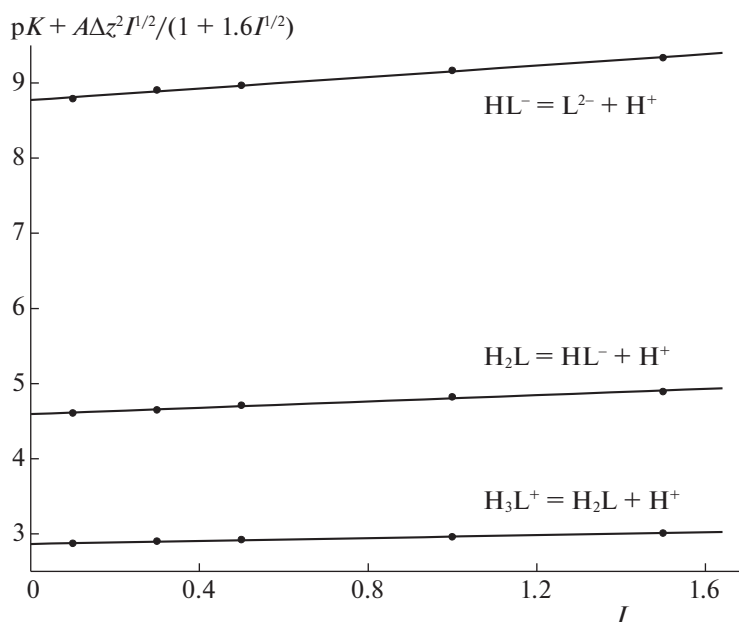


Рис. 2. Влияние ионной силы раствора на константы ступенчатой диссоциации глицил-L-глутаминовой кислоты при 298.15 К (“фоновый” электролит – нитрат калия).

стоянная теории Дебая–Хюккеля, Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц, I – ионная сила раствора, b – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и ряд других эффектов [7]. Найденные значения pK позволяют выполнять строгие термодинамические расчеты равновесий с участием глицил-L-глутаминовой кислоты как в солевых растворах, так и при стандартных условиях ($I=0$). Полученные константы ионизации, в частности, могут быть использованы для надежной интерпретации результатов калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования с участием исследуемого дипептида.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рам-

ках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorboletova G.G., Kochergina L.A. // J. Term. Anal. Cal. 2007. V. 87. № 2. P. 561.
2. Гридчин С.Н. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1649.
3. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 6. С. 69.
4. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С.10.
5. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 417 с.
6. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.