

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ ГЛИЦИЛГЛИЦИНА И ГЛИЦИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА: РАСЧЕТ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2021 г. В. А. Исаева^{а,*}, В. А. Шарнин^а

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

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 27.01.2021 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 06.02.2021 г.

Представлены значения изменения энтальпии реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водных растворах диметилсульфоксида различного состава, рассчитанные, исходя из энтальпий пересольватации участников кислотно-основных взаимодействий в водно-диметилсульфоксидном растворителе. Сравнение расчетных значений энтальпии диссоциации глицина в водно-диметилсульфоксидных растворах с полученным экспериментальным методом показало хорошую сходимость результатов. Рассчитаны значения изменения энтропии реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водных растворах диметилсульфоксида, на основании чего показано, что в водно-диметилсульфоксидных смесях энтальпийный и энтропийный вклад в изменение энергии Гиббса изучаемых реакций в значительной мере компенсируют друг друга.

Ключевые слова: реакция диссоциации, глицин, глицилглицин, изменение энтальпии, пересольватация, водно-диметилсульфоксидный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453721100101

Изучение кислотно-основных свойств лигандов в неводных и водно-органических растворах является необходимым условием корректной интерпретации термодинамических характеристик реакций комплексообразования в этих же средах, поскольку кислотно-основные взаимодействия лиганда являются конкурирующими реакциями в процессах образования их комплексов с металлами. Исследование реакций протонирования (депротонирования) лигандов представляет также самостоятельный интерес для установления закономерностей влияния растворителя на смещение протолитических равновесий.

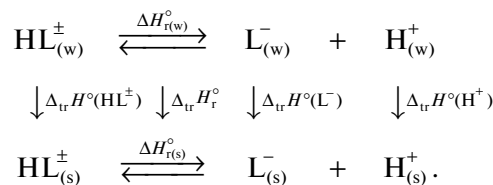
Известно, что изменение термодинамических параметров ($\Delta_{\text{r}}Y_{\text{r}}^{\circ} = \Delta_{\text{r}}G_{\text{r}}^{\circ}$, $\Delta_{\text{r}}H_{\text{r}}^{\circ}$, $T\Delta_{\text{r}}S_{\text{r}}^{\circ}$) реакций, протекающих в водно-органических смесях, зависит от изменения соответствующих термодинамических функций переноса из воды в смешанные растворители участников равновесного процесса. Знание величин ΔY пересольватации участников реакции позволяет с достаточной точностью вычислять термодинамические параметры процесса в водно-органических средах.

В настоящей работе, используя значения ΔH° пересольватации частиц в водно-диметилсульфоксидном растворителе, полученные экспериментальными методами разными авторами, рас-

считаны энтальпийные характеристики реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водных растворах диметилсульфоксида. Для реакции диссоциации глицина сопоставление расчетных значений изменения энтальпии реакции с величинами $\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$, определенных калориметрическим методом, показало хорошую сходимость результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Значения изменения энтальпии реакций ($\Delta_{\text{r}}H_{\text{r}}^{\circ}$) кислотной диссоциации цвиттер-ионов (HL^{\pm}) глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидном растворе рассчитали, исходя из термодинамического цикла (w – вода, s – водно-диметилсульфоксидный растворитель):



Значения $\Delta_{\text{r}}H^{\circ}$ протона в растворителе вода–диметилсульфоксид определены в работе [1], на

Таблица 1. Изменение энтальпии реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидных растворах, $T = 298$ К

$X_{\text{ДМСО}}$, мол. доли	0.0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
$\text{HGG}^{\pm} \rightleftharpoons \text{GG}^{-} + \text{H}^{+}$, $\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$						
$\Delta H_r \pm 1.2$, кДж/моль	44.3	44.6	44.3	48.4	58.5	67.6
$\text{HG}^{\pm} \rightleftharpoons \text{G}^{-} + \text{H}^{+}$, $\mu = 0.3(\text{NaClO}_4)$						
$\Delta H_r \pm 1.1$, кДж/моль (расчетное)	44.2	46.5	47.2	48.7	51.8	61.2
$\Delta H_r \pm 1.0$, кДж/моль (экспериментальное)	44.2	47.4	48.1	49.4	51.6	–

основе измерения теплового эффекта растворения хлорной кислоты в воде и водно-диметилсульфоксидных смесях при температуре 298 К. Изменение энтальпии пересольватации глицилглицинат-иона и глицинат-иона в растворителе вода-ДМСО определено нами [2] и авторами [3], на основе измерения тепловых эффектов смешения водных растворов глицилглицината натрия (глицината натрия) с водно-диметилсульфоксидным растворителем при температуре 298 К.

Величины $\Delta_r H^{\circ}$ глицилглицина (HGG^{\pm}) и глицина (HG^{\pm}) рассчитали в настоящей работе на основе данных по энтальпиям растворения в воде глицилглицина [4] и глицина [5], а также энтальпиям растворения этих частиц в водно-диметилсульфоксидном растворителе [6] при $T = 298$ К.

Используя рассчитанные из термодинамического цикла значения функций переноса $\Delta_r H_r^{\circ}$ из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси и значения ΔH_r диссоциации глицилглицина [7] и глицина [8] в водных растворах, рассчитали значения энтальпии изучаемых реакций в водных растворах диметилсульфоксида переменного состава. В области низких значений ионной силы растворов ($\mu = 0.0-0.3$) не прослеживается зависимость энтальпий реакций от ионности среды [8], поэтому в расчетах исходили из допущения, что изменение термодинамических параметров реакций при переходе от воды к водно-органическим смесям также от ионной силы растворов не зависит ($\Delta_r H_r^{\circ} = \Delta_r H_r$). Соответственно полученные величины ΔH реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидных смесях отнесены к той ионной силе, при которой определены тепловые эффекты реакций диссоциации в водном растворе.

Оценку погрешности рассчитываемых значений ΔH_r проводили по формуле для нахождения погрешности косвенно определяемых величин:

$$\Delta y = \sqrt{(\Delta x)_1^2 + (\Delta x)_2^2 + (\Delta x)_3^2 \dots},$$

где Δy – погрешность косвенно определяемой величины Y , $(\Delta x)_i$ – погрешность величины X , с помощью которой рассчитывается величина Y .

Экспериментальное определение тепловых эффектов реакции диссоциации глицина в водных и водно-диметилсульфоксидных растворах проведено при ионной силе растворов $0.3(\text{NaClO}_4)$ и температуре 298 К [8]. Величина ΔH реакции диссоциации взята как обратная величине ΔH протонирования глицинат-иона. Тепловые эффекты реакции протонирования глицинат-иона были измерены на прецизионном ампульном калориметре с изотермической оболочкой как описано в работе [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В водных растворах глицилглицин и глицин существуют в виде биполярных цвиттер-ионов, диссоциация которых идет по аминогруппе:



Реакции характеризуются значительными тепловыми эффектами, в водном растворе равными для глицилглицина 44.3 кДж/моль ($0.1(\text{NaClO}_4)$) [7], для глицина 44.2 кДж/моль ($0.3(\text{NaClO}_4)$) [8], сопоставимыми с тепловым эффектом реакций диссоциации протонированных аминов (для иона аммония $\Delta H_r^{\circ} = 53.8$ кДж/моль [9], для протонированного этилендиамина $\Delta H_r^{\circ} = 51.6$ кДж/моль [10]).

Энтальпии реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидных растворах при различной концентрации ДМСО представлены в табл. 1. Сопоставление расчетных значений энтальпии реакции диссоциации глицина в водно-диметилсульфоксидных смесях с определенными экспериментально показывает (табл. 1), что различие в каждой точке составов водно-диметилсульфоксидного растворителя не превышает заявленную в [8] экспериментальную погрешность определения теплового эффекта реакции диссоциации.

При переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным смесям происходит изменение энтальпий пересольватации всех участников кислотно-основных равновесий, соотношение этих величин определяет величину изменения ΔH реакций диссоциации глицилглицина и глицина (рис. 1). Так как изменение сольватного состоя-

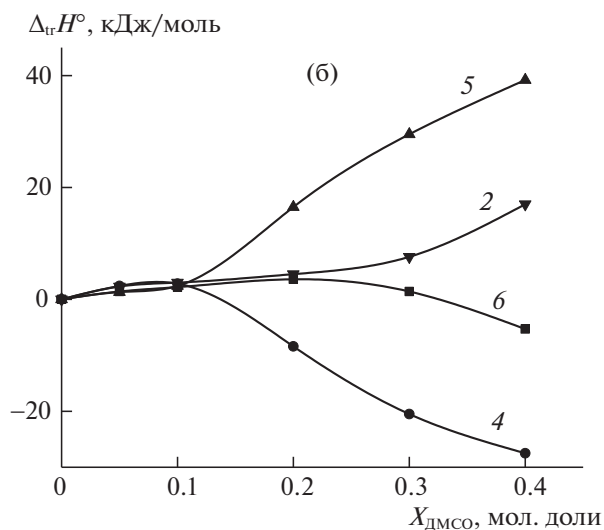
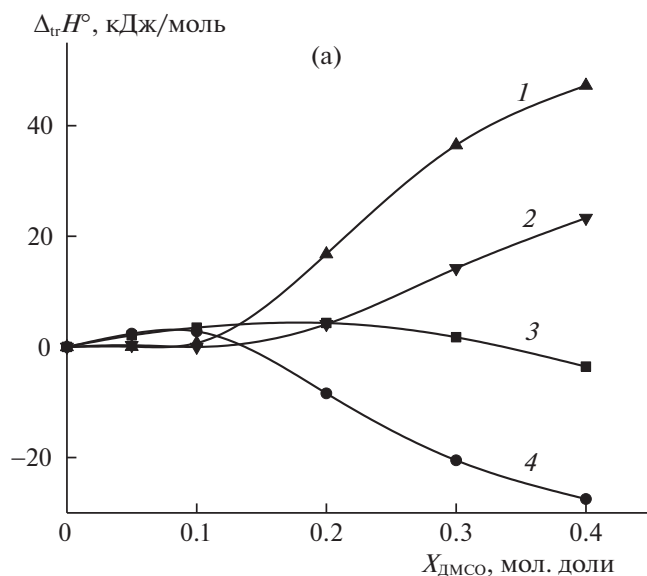


Рис. 1. Изменение энтальпии реакций диссоциации глицилглицина (а) и глицина (б) и пересольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидных растворах: 1 – $\Delta_{tr}H^\circ(GG^-)$, 2 – $\Delta_{tr}H^\circ(G^-)$, 3 – $\Delta_{tr}H^\circ(HGG^\pm)$, 4 – $\Delta_{tr}H^\circ(H^+)$, 5 – $\Delta_{tr}H^\circ(G^-)$, 6 – $\Delta_{tr}H^\circ(HG^\pm)$.

ния недиссоциированных форм глицилглицина и глицина незначительно, величина $\Delta_{tr}H_r$ зависит в основном от разницы в изменении энтальпий пересольватации протона и отрицательно заряженного иона. Эндоеффект процесса пересольватации глицилглицинат- и глицинат-ионов превышает экзотермичность процесса пересольватации протона в водно-диметилсульфоксидных смесях, что приводит к росту положительного значения ΔH реакций диссоциации глицилглицина и глицина (рис. 1). Наибольшие различия в изменении сольватного состояния участников реакций диссоциации проявляются при высоком содержании

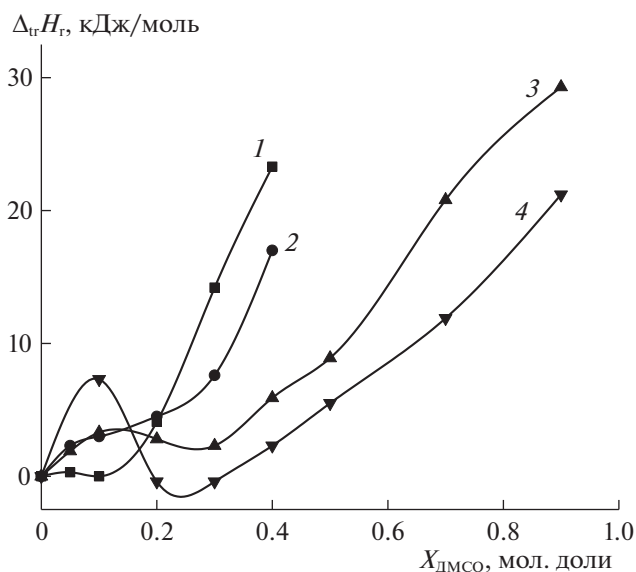


Рис. 2. Изменение энтальпии реакций диссоциации глицилглицина ($\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$) (1), глицина ($\mu = 0.3(\text{NaClO}_4)$) (2), иона аммония ($\mu = 0$) (3), протонированного этилендиамина ($\mu = 0$) (4) в водно-диметилсульфоксидных растворах.

диметилсульфоксида в растворе. Поэтому при низкой концентрации ДМСО наблюдается малое изменение теплового эффекта реакций диссоциации и значительный его рост при $X_{\text{ДМСО}} > 0.2$ мол. доли. Схожий характер изменения теплового эффекта реакции в зависимости от состава водно-диметилсульфоксидного растворителя отмечен для процессов диссоциации протонированных аминов (иона аммония [9], протонированного этилендиамина [10]) (рис. 2).

С использованием литературных данных о константах диссоциации глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидных растворителях [11, 12] были рассчитаны значения энергии Гиббса реакций и энтропийная составляющая процессов ($-T\Delta S_r$). Расчеты показали, что по абсолютной величине энтальпийная составляющая энергии Гиббса реакций диссоциации глицилглицина и глицина значительно превышает энтропийную, но изменения величин ΔH_r и ($-T\Delta S_r$) соизмеримы в рассматриваемой области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя (рис. 3). Аналогичное соотношение энтальпийного и энтропийного вкладов в изменение энергии Гиббса реакции и их динамика при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным смесям выявлены для процессов диссоциации иона аммония [9] и протонированного этилендиамина [10]. Взаимокомпенсация изменения энтальпий-

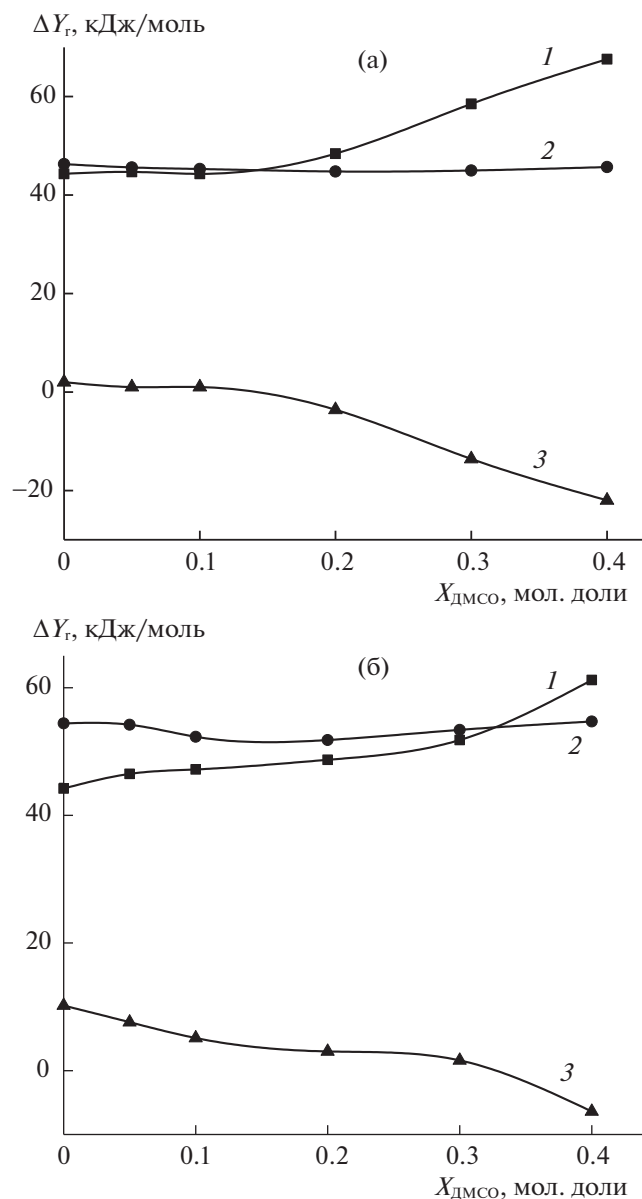


Рис. 3. Изменение термодинамических параметров реакций диссоциации глицилглицина ($\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$) (а) и глицина ($\mu = 0.3(\text{NaClO}_4)$) (б) в водно-диметилсульфоксидных растворах: 1 – $-\Delta H_r$, 2 – $-\Delta G_r$, 3 – $(-T\Delta S_r)$.

ной и энтропийной составляющих процессов диссоциации глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидных смесях определяет незначительное изменение энергии Гиббса реакций в области низких концентраций ДМСО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 927.
2. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Там же. 2014. Т. 88. № 3. С. 443.
3. Шорманов В.А., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Там же. 1996. Т. 70. № 8. С. 1521.
4. Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н. // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1299.
5. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 732.
6. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 39.
7. Brunetti A., Lim G., Nancolas G. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5120.
8. Gesse Zh.F., Repkin G.I., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // J. Therm. Anal. and Calorim. 2012. V. 110. № 3. P. 1457.
9. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.
10. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 1. С. 254.
11. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Там же. 2011. Т. 85. № 10. С. 1881.
12. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.