*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1430–1434*

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

*УДК 546.722+546.723+661.741.1*

# КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ L-АЛАНИНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ СИЛАХ РАСТВОРА И КОНЦЕНТРАЦИЯХ АМИНОКИСЛОТЫ

**© 2023 г. Г. Б. Эшова[a,*], Дж. А. Давлатшоева[b], М. Рахимова[a], Ф. Мираминзода[a], М. А. Тоирзода[c]**

[a] *Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан*

[b] *Таджикский национальный университет, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан*

[c] *Педагогический институт, Душанбе, Республика Таджикистан*

**e-mail: eshova81@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.
После доработки 13.04.2023 г.
Принята к публикации 14.04.2023 г.

Методом потенциометрии при температуре 298.15 K, при различной ионной силе раствора ($Na(H)ClO_4$) изучены процессы ионизации аланина. При трех концентрациях аланина рассчитаны термодинамические значения констант ионизации кислоты. Для расчета коэффициентов активностей ионов применялись различные эмпирические и полуэмпирические уравнения на основе второго и третьего приближения теории Дебая–Хюккеля. Рассчитаны величины $pK_{a1}$ и $pK_{a2}$ при 298.15 K, при ионной силе раствора 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 моль/л и концентрации $1.0–3.0 \times 10^{-3}$ моль/л с доверительной вероятностью $P = 0.95$.

*Ключевые слова:* потенциометрия, аланин, концентрация, констант ионизации, ионная сила, pH, цвиттер-ион

**DOI:** 10.31857/S0044453723100084, **EDN:** TQOWHK

Аланин (α-аминопропионовая кислота) – одна из аминокислот, играющая большую роль в обмене веществ; входит в состав различных белков, встречается и в свободном состоянии. Аланин является простейшей оптически активной аминокислотой; большинство других природных аминокислот можно рассматривать как производные аланина, в которых один водородный атом у третьего углеродного атома цепи заменен на тот или иной радикал. В зависимости от положения аминогруппы в углеводородной цепи относительно карбоксильной группы различают α-, β-, γ- и другие аминокислоты. Они играют очень важную роль в жизни организмов, т.к. все белковые вещества построены из аминокислот [1–3]. Аланин относится к группе моноаминокарбоновых кислот, его химическая формула $NH_2–CH(CH_3)–COOH$. Это бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде, а температура плавления равна 295–316°C. Высокое значение температуры плавления аланина, и вообще аминокислот связано амфотерностью их структуры, т.е. в своей молекуле содержат положительный и отрицательный заряд. Так формулу аланина более правильно следует представить, как $\overset{+}{N}H_3CH(CH_3)C\overline{O}O$ [3].

Ионное равновесие аланина в водных растворах в зависимости от pH среды имеет три формы: катионная, цвиттерионная и анионная, т.е. имеются равновесия протонирования при кислотном титровании и ионизации при титровании щелочами. Катионная форма может доминировать только в кислой области, в слабокислых и нейтральных средах в растворах доминирует цвиттерионная, а ближе к щелочной среде увеличиваются молярные доли анионной формы. Согласно таким физико-химическим свойствам аминокислот обычно в литературе приводятся два значения констант для аминокислот: $pK_{a1}$ и $pK_{a2}$. В [3, 4] приведены данные двух констант аланина: $pK_{a1} = 3.56$ и $pK_{a2} = 10.34$ методом калориметрии, $t = 25$°C, $pK_{a1} = 2.22$ и $pK_{a2} = 9.97$ методом потенциометрии при $t = 20$°C.

Из приведенных данных видно, что численные значения констант ионизации аланина зависят от температуры, ионной силы и концентрации кислоты, поэтому эти результаты относятся к концентрационным константам ионизации.

**Таблица 1.** Титрование аланина раствором $HClO_4$ и расчет величины $pK_{a1}$ при 298.15 K, $I = 1.0$, концентрации 0.002 M с доверительной вероятностью $P = 0.95$

| $V$, мл | pH | $C_{кис}$ | $C_{сол}$ | $pK_{am1}$ | $pK_{a1}(1)$ | $pK_{a1}(2)$ | $pK_{a1}(3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 5.58 | 0 | 0.0032 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.5 | 3.02 | 0.000255 | 0.002909 | 1.962 | 2.156 | 1.916 | 1.916 |
| 3.0 | 2.87 | 0.000467 | 0.002667 | 2.113 | 2.307 | 2.067 | 2.067 |
| 4.5 | 2.77 | 0.000646 | 0.002462 | 2.189 | 2.383 | 2.143 | 2.143 |
| 6.0 | 2.69 | 0.0008 | 0.002286 | 2.234 | 2.429 | 2.188 | 2.188 |
| 7.5 | 2.63 | 0.000933 | 0.002133 | 2.271 | 2.465 | 2.225 | 2.225 |
| 9.0 | 2.57 | 0.00105 | 0.002 | 2.290 | 2.484 | 2.244 | 2.244 |
| 10.5 | 2.53 | 0.001153 | 0.001882 | 2.317 | 2.511 | 2.271 | 2.271 |
| 12.0 | 2.50 | 0.001244 | 0.001778 | 2.345 | 2.539 | 2.299 | 2.299 |
| 13.5 | 2.47 | 0.001326 | 0.001684 | 2.366 | 2.56 | 2.320 | 2.320 |
| 15.0 | 2.47 | 0.0014 | 0.0016 | 2.412 | 2.606 | 2.366 | 2.366 |
| | | | | 2.249 | 2.444 | 2.204 | 2.204 |
| Среднее значение $pK_{a1}$ | | | | $2.25 \pm 0.05$ | | 2.2 | 2.2 |

**Таблица 2.** Титрование аланина раствором NaOH и расчет величины $pK_{a2}$ при 298.15 K, $I = 1.0$ концентрации 0.002 M с доверительной вероятностью $P = 0.95$

| $V$, мл | pH | $C_{щел}$ | $C_{сол}$ | $pK_{am2}$ | $pK_{a2}(1)$ | $pK_{a2}(2)$ | $pK_{a2}(3)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 5.51 | 0.0028 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1.5 | 7.70 | 0.002545 | 0.000291 | 8.642 | 8.836 | 8.616 | 8.616 |
| 3.0 | 7.98 | 0.002333 | 0.000533 | 8.621 | 8.815 | 8.595 | 8.595 |
| 4.5 | 8.23 | 0.002154 | 0.000738 | 8.695 | 8.889 | 8.669 | 8.669 |
| 6.0 | 8.39 | 0.002 | 0.000914 | 8.729 | 8.924 | 8.704 | 8.704 |
| 7.5 | 8.51 | 0.001867 | 0.001067 | 8.753 | 8.947 | 8.727 | 8.727 |
| 9.0 | 8.70 | 0.00175 | 0.0012 | 8.863 | 9.058 | 8.838 | 8.838 |
| 10.5 | 8.78 | 0.001647 | 0.001318 | 8.877 | 9.071 | 8.851 | 8.851 |
| 12.0 | 8.86 | 0.001556 | 0.001422 | 8.899 | 9.093 | 8.873 | 8.873 |
| 13.5 | 8.92 | 0.001474 | 0.001516 | 8.908 | 9.101 | 8.882 | 8.882 |
| 15.0 | 8.96 | 0.0014 | 0.0016 | 8.902 | 9.096 | 8.876 | 8.876 |
| | | | | 8.789 | 8.983 | 8.763 | 8.763 |
| Среднее значение $pK_{a2}$ | | | | $8.79 \pm 0.04$ | | 8.76 | 8.76 |

Целью работы является определение константы ионизации аланина при 298.15 K и различных ионных силах. Данная информация о константах ионизации используется в дальнейшем при исследовании процессов комплексообразования в системах Fe(0)–Fe(II)–L-Ala–$H_2O$ и Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–$H_2O$ и расчеты ионного равновесия по программе Excel при данных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ионная сила достигалась добавлением рассчитанного количества перхлората натрия ($NaClO_4$,

моль/л). Константы ионизации были определены методом pH-метрического титрования, способ расчета и статистической обработки результатов эксперимента описан в работе [5], а расчеты ионного равновесия выполнены по программе Excel [6].

Результаты pH-метрического тирования, расчет величины $pK_{a1}$ и $pK_{a2}$ при 298.15 K, $I = 1.0$, концентрации 0.002 M с доверительной вероятностью $P = 0.95$ приведены в табл. 1 и 2. Экспериментально величина $pK_{a1}$ была определена титрованием хлорной кислотой, а $pK_{a2}$ – тированным раствором NaOH.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании вышеизложенного можно представить, что в водных растворах аланина (рис. 1) в зависимости от изменения кислотности среды могут протекать следующие ионные равновесия:

$$\overset{+}{N}H_3CH(CH_3)COOH \xleftrightarrow{K_{a1}}$$

Катионная форма

$$\xleftrightarrow{K_{a1}} H^+ + \overset{+}{N}H_3CH(CH_3)COO^- \xleftrightarrow{K_{a2}} \quad (1)$$

Цвиттер-ионная форма

$$\xleftrightarrow{K_{a2}} NH_2CH(CH_3)COO^- + H^+.$$

Анионная форма

Необходимо сказать, что при вычислении различных констант устойчивости комплексов 3*d*-металлов с участием аминокислот в качестве лиганда, величины $pK_a$ ионизации играют существенную роль. В тех условиях, когда реакции не подчиняются закону действующих масс в расчетах необходимо внести поправку на активность, что является довольно сложной задачей. Константы ионизации, полученные экспериментальным путем с применением стеклянного электрода обозначаются как $K_{am}$. Эта величина постоянна лишь для концентрации ионизированных частиц, для которых были измерены величины pH при титровании [7]. Выражение для констант ионизации равновесий катионной и цвиттер-ионной формы аланин можно выразить следующим образом:

$$K_{a1} = \frac{[\overset{+}{N}H_3CH(CH_3)COOH]}{[\overset{+}{N}H_3CH(CH_3)COO^-][H^+]}, \quad (2)$$

$$K_{a2} = \frac{[\overset{+}{N}H_3CH(CH_3)COO^-]}{[NH_2CH(CH_3)COO^-][H^+]}. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) являются основными уравнениями для вычисления констант ионизации кислот. Если учесть, что при бесконечном разбавлении концентрационные константы приближаются к термодинамическим величинам, т.к. при

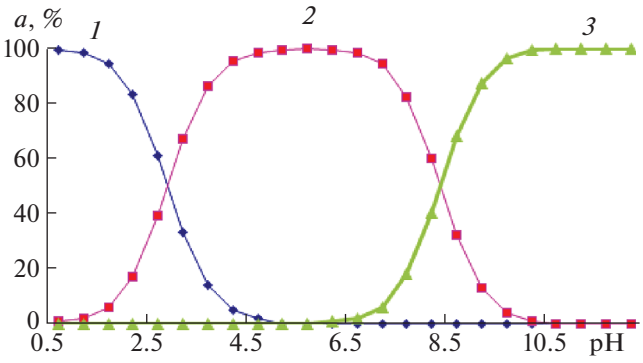


**Рис. 1.** Диаграмма распределения формы аланина. *1* – катионная форма, *2* – цвиттер-ионная форма, *3* – анионная форма.

этом согласно теории Дебая–Хюккеля [4], усредненный коэффициент активности иона $\gamma_{\pm} \to 1$, а $a_{\pm} \to C_{\pm}$. При этом, чтобы сохранить постоянство коэффициентов активностей все измерения проводят при постоянной ионной силе, *I*. Ионная сила раствора вычисляется согласно следующему уравнению:

$$I = 1/2(\Sigma C_+ Z_+^2 + C_- Z_-^2), \quad (4)$$

где, $C_+$ и $C_-$ – молярная концентрация ионов, а $Z$ – их степень окисления.

Из уравнений (2) и (3) при условии, что кислота является слабой и равновесная концентрация аниона равна общей концентрации кислоты, для расчета $pK_{a1}$ и $pK_{a2}$ имеем следующие выражения:

$$pK_{a1} = pH + \lg C_{кислоты}/C_{соли}, \quad (5)$$

$$pK_{a2} = pH + \lg C_{кислоты}/C_{соли}. \quad (6)$$

Фактически согласно уравнениям (5) и (6) мы находим величины смешанных констант, которые в таблицах обозначены как $pK_{am1}$ и $pK_{am2}$. Это связано с измерениями значения pH стеклянным электродом, а остальные концентрационными выражениями.

Чтобы получить термодинамические значения констант ионизации кислоты для расчета коэффициентов активностей ионов применяются различные эмпирические и полуэмпирические уравнения, согласно электростатической теории Дебая–Хюккеля для сильных электролитов. Эти уравнения для процесса ионизации кислот принимают следующие выражения:

$$pK_a^T = pH + \lg[HA]/[A-] + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}), \quad (7)$$

$$pK_a^T = pH + \lg[HA]/[A-] + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) + B'I. \quad (8)$$

**Таблица 3.** Значения $pK_{a1}$ аланина с доверительной вероятностью $P = 0.95$ при 298.15 K

| [Ala] | $I$ | $pK_{a1} = pK_{am1}$ | $pK_{a1}(1)$ | $pK_{a1}(2)$ | $pK_{a1}(3)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.001 | 0.10 | 2.50 ± 0.01 | 2.61 | 2.58 | 2.53 |
| | 0.25 | 2.76 ± 0.08 | 2.90 | 2.84 | 2.78 |
| | 0.50 | 2.76 ± 0.09 | 2.93 | 2.81 | 2.76 |
| | 0.75 | 2.39 ± 0.07 | 2.57 | 2.39 | 2.37 |
| | 1.00 | 2.22 ± 0.08 | 2.41 | 3.17 | 3.17 |
| 0.002 | 0.10 | 2.38 ± 0.04 | 2.49 | 2.47 | 2.41 |
| | 0.25 | 2.53 ± 0.06 | 2.67 | 2.61 | 2.55 |
| | 0.50 | 2.53 ± 0.05 | 2.70 | 2.58 | 2.53 |
| | 0.75 | 2.49 ± 0.04 | 2.67 | 2.49 | 2.46 |
| | 1.00 | 2.20 ± 0.09 | 2.40 | 2.16 | 2.16 |
| 0.003 | 0.10 | 2.19 ± 0.04 | 2.30 | 2.28 | 2.22 |
| | 0.25 | 2.59 ± 0.04 | 2.73 | 2.67 | 2.61 |
| | 0.50 | 2.43 ± 0.03 | 2.60 | 2.48 | 2.43 |
| | 0.75 | 2.27 ± 0.05 | 2.46 | 2.28 | 2.25 |
| | 1.00 | 1.87 ± 0.05 | 2.07 | 1.83 | 1.83 |

**Таблица 4.** Значения $pK_{a2}$ аланина с доверительной вероятностью $P = 0.95$ при 298.15 K

| [Ala] | $I$ | $pK_{a2} = pK_{am2}$ | $pK_{a2}(1)$ | $pK_{a2}(2)$ | $pK_{a2}(3)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.001 | 0.10 | 9.46 ± 0.01 | 9.56 | 9.54 | 9.49 |
| | 0.25 | 8.97 ± 0.1 | 9.11 | 9.06 | 9.00 |
| | 0.50 | 8.77 ± 0.02 | 8.94 | 8.83 | 8.78 |
| | 0.75 | 8.69 ± 0.07 | 8.87 | 8.71 | 8.68 |
| | 1.00 | 8.89 ± 0.05 | 9.09 | 8.87 | 8.87 |
| 0.002 | 0.10 | 9.56 ± 0.02 | 9.66 | 9.64 | 9.59 |
| | 0.25 | 9.21 ± 0.01 | 9.35 | 9.30 | 9.24 |
| | 0.50 | 9.22 ± 0.03 | 9.39 | 9.28 | 9.24 |
| | 0.75 | 8.86 ± 0.02 | 9.04 | 8.88 | 8.85 |
| | 1.00 | 9.48 ± 0.05 | 9.67 | 9.45 | 9.45 |
| 0.003 | 0.10 | 9.63 ± 0.02 | 9.73 | 9.71 | 9.66 |
| | 0.25 | 9.33 ± 0.01 | 9.47 | 9.42 | 9.36 |
| | 0.50 | 9.22 ± 0.03 | 9.39 | 9.28 | 9.23 |
| | 0.75 | 9.04 ± 0.05 | 9.23 | 9.06 | 9.04 |
| | 1.00 | 9.45 ± 0.03 | 9.64 | 9.42 | 9.42 |

Уравнения (7) и (8) получены на основе второго и третьего приближения теории Дебая–Хюккеля, где постоянные 0.505 и 1.6 рассчитаны для одно-одновалентного электролита, которые зависят от диэлектрической постоянной и температуры растворителя. В то же время, физическое представление возникновения ионного облака в растворах электролитов намного сложнее, так как нельзя рассматривать растворитель как некую макроскопическую среду, в которой распределено ионное облако как молекулярная система [8]. Очевидно, эти факты являются одной из причин ограниченности применения уравнения Дебая–Хюккеля к менее разбавленным растворам.

В случае с аланином этот факт подтверждается. В качестве примера, в табл. 2 и 3 приведены результаты титрования аланина с концентрацией 0.002 M растворами хлорной кислоты и едкого натрия при 298.15 K и доверительной вероятности $P = 0.95$. Аналогичные титрования аланина были проведены также для других концентраций и при различных ионных силах.

В этих таблицах $pK_{am1}$ и $pK_{am2}$ – значения константы ионизации аланина, определенные экспериментально, а $pK_{a1}(1)$, $pK_{a1}(2)$, $pK_{a2}(1)$ и $pK_{a2}(2)$ – рассчитанные теоретически с помощью второго и третьего приближения теории Дебая–Хюккеля. Величины $pK_{a1}(3)$ и $pK_{a2}(3)$ – рассчитаны с помощью предложенного нами эмпирического выражения. Эти уравнения выражаются следующим образом:

$$pK_{a1}(1) = pK_{am1} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}), \quad (9)$$

$$pK_{a1}(2) = pK_{am1} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.24I, \quad (10)$$

$$pK_{a1}(3) = pK_{am1} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.24I^{1/2}, \quad (11)$$

$$pK_{a2}(1) = pK_{am2} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}), \quad (12)$$

$$pK_{a2}(2) = pK_{am2} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.22I, \quad (13)$$

$$pK_{a2}(3) = pK_{am2} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.22I^{1/2}. \quad (14)$$

Из результатов, приведенных в табл. 2 и 3 видно, что наиболее близкие значения расчетных величин к экспериментальным значениям $pK_{a1}$ и $pK_{a2}$ имеют величины констант ионизации аланина, полученные расчетными уравнениями (11) и (14). Эмпирические уравнения (11) и (14) от уравнений Дебая–Хюккеля (10) и (13) отличаются тем, что в этих выражениях коэффициенты 0.24 и 0.22 умножаются не на величину ионной силы, а на величину корня квадратного от ионной силы. Анализ результатов показал, что такая закономерность практически сохраняется для всех трех концентраций аланина, т.е. 0.001, 0.002 и 0.003 M

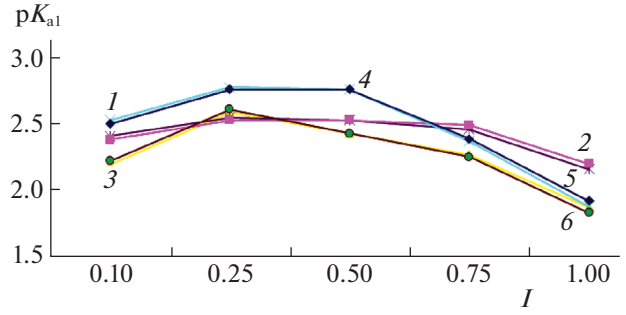


**Рис. 2.** Зависимости $pK_{a1}$ аланина от ионной силы; *1–3* – экспериментальные кривые, *4–6* – расчетные; [Ala] = 0.001 (*1.4*), 0.002 (*2.5*), 0.003 М (*3.6*).

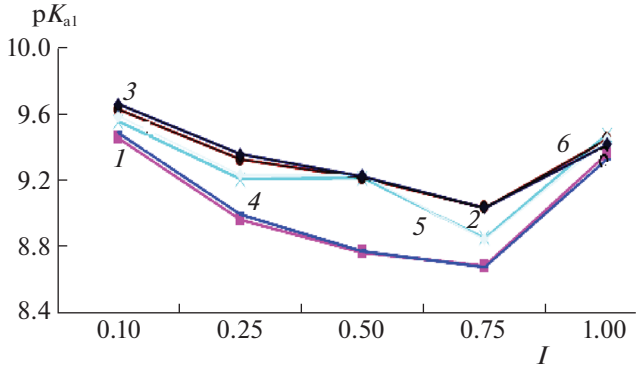


**Рис. 3.** Зависимости $pK_{a2}$ аланина от ионной силы; *1–3* – экспериментальные кривые, *4–6* – расчетные; [Ala] = 0.001 (*1.4*), 0.002 (*2.5*), 0.003 М (*3.6*).

при ионных силах равных 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 и 1.00.

Полученные конечные результаты для трех концентраций аланина и во всем выбранном интервале ионных сил приведены в табл. 3 и 4. Из этих данных можно заключить, что величины $pKa_1$ и $pKa_2$, рассчитанные с помощью уравнений $pK_{a1}(3)$ и $pK_{a2}(3)$ дают наиболее близкие значения констант к экспериментально найденным величинам.

Эти величины находятся в пределах погрешностей экспериментальных измерений и расчетов. Влияние ионной силы на величины констант ионизации аланина можно наглядно представить на графиках зависимости $pK_{a1}$ и $pK_{a2}$ от $I$, которые приведены на (рис. 2, 3), что подтверждают близость термодинамических констант к экспериментально найденным величинам.

Таким образом, полученные результаты показывают, что влияние ионной силы на процессы ионизации имеет сложную зависимость от коэффициента активностей взаимодействующих ионов. На величину константы ионизации оказывают влияние физико-химические свойства кислоты как электролита, а также природа растворителя. Растворители отличаются диэлектрической постоянной, структурой, наличием или отсутствием водородных связей и дипольным моментом. Поэтому не имеется единой закономерности вида графика зависимости величины $pK_{ai}$ от ионной силы для всех карбоновых кислот.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института при Таджикском национальном университете.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Erensoy H., Alkaya D.B., Seyhan S.A.* // Ovidius University Annals of Chemistry. 2022. V. 33. № 2. P. 99.
2. *Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Бычкова С.А.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 3. С. 95.
3. *Сыровая А.О., Шаповал Л.Г., Макаров В.А. и др.* Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов: в 2-х т, Том. 1. Х.: Щедра садиба плюс, 2014. С. 12.
4. *Кочергина Л.А., Платонычева О.В., Дробилова О.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 377. (*Kochergina L.A., Platonycheva O.V., Drobilova O.M.* et al. // Rus. J. Of Inorganic Chemistry 2009. V. 54. № 2. P. 332.) https://doi.org/10.1134/S0036023609020302
5. *Рахимова М.* Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Душанбе: Эр-граф, 2013. 34 с.
6. *Уокенбах Д.* Формулы в Excel 2013. М.: Диалектика, 2019. 720 с.
7. *Оттo М.* Современные методы аналитической химии / Пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. (в 2-х томах) Том I. М.: Техносфера, 2003. С. 70.
8. *Rakhimova M., Eshova G.B., Davlatshoeva D.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2020. Т. 94. № 8. P. 1560. https://doi.org/10.1134/S0036024420080233