

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.35:544.355-128:547.112.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СТРУКТУРА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
L-ПРОЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СПИРТОВ И МОЧЕВИНЫ

В.П. Королёв, О.А. Антонова, Н.Л. Смирнова

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

E-mail: korolev@isuct.ru

Статья поступила 10 июля 2012 г.

Калориметрическим методом при 313,15 К измерены энтальпии растворения иминокислоты L-пролина в водных растворах метанола, 2-пропанола, этиленгликоля, глицерина и мочевины. Энтальпийные параметры взаимодействия L-пролина с неводными компонентами рассчитаны и сопоставлены с данными при 298,15 К. Обнаружено, что знак теплоемкостного параметра парного и тройного взаимодействия зависит от того, является неводный компонент растворителя разрушителем или стабилизатором структуры воды. Методом интегральных теплот растворения получены парциальные молярные теплоемкости пролина в смешанных растворителях. При повышении температуры от 298 К до 313 К определены температурные изменения приведенной энтальпии и энтропии растворения пролина. Показано, что имеет место энтропийно-энтальпийная компенсация при температурных изменениях характеристик в процессе растворения.

Ключевые слова: калориметрия, энтальпийные и теплоемкостные характеристики, этиленгликоль, глицерин, метанол, L-пролин, 2-пропанол, мочевина.

Исследование термодинамики тройных водосодержащих смесей имеет большое значение для понимания механизма гидрофобных эффектов, а значит, и структурных особенностей таких систем [1–3].

Известно, что такие биологически активные вещества, как глицерин и этиленгликоль, действуют как протекторы, которые защищают протеины от воздействия, вызванного влиянием некоторых добавок, таких как, например, мочевина (см. [4–9] и ссылки в них). Также известно, что мочевина уменьшает температуру денатурации протеина [7], тогда как полиолы увеличивают их термическую стабильность [8]. Необходимо подчеркнуть, что различные добавки по-разному воздействуют на структуру воды. Согласно классификации [10–13], основанной на термодинамических параметрах парного взаимодействия, мочевина может быть охарактеризована как гидрофильный разрушитель структуры, а этиленгликоль и глицерин — как гидрофильные стабилизаторы структуры воды. Для исследователей значительный интерес также представляет изучение таких добавок, как одноатомные спирты, которые относят к гидрофобным стабилизаторам структуры.

Авторы [14] заметили, что а) денатурация протеина уменьшается в присутствии средних концентраций пролина; б) пролин часто проявляет "необычные термодинамические характеристики раствора" и может выступать как стабилизатор или разрушитель структуры воды.

В работе [15] при 298 К мы исследовали термальные свойства и взаимодействие пролина со спиртами в водном растворе и обнаружили, что энтальпийные параметры парного взаимодействия пролин—спирт положительные, и взаимодействие отталкивания между пролином и спиртом усиливается в ряду растворителей: глицерин, этиленгликоль, метанол, 2-пропанол.

Т а б л и ц а 1

Стандартные энтальпии растворения (ΔH^0 , кДж/моль) L-пролина в смесях воды со спиртами или мочевиной при 313,15 К

m	ΔH^0	m	ΔH^0	m	ΔH^0	m	ΔH^0	m	ΔH^0
Вода—метанол		Вода—2-пропанол		Вода—этиленгликоль		Вода—глицерин		Вода—мочевина	
0,566	-2,22	0,646	-1,64	0,561	-2,34	0,612	-2,41	0,501	-2,96
1,800	-1,18	1,782	0,74	1,435	-1,72	1,435	-1,92	1,421	-3,31
3,144	-0,09	3,119	2,82	3,312	-0,67	2,971	-1,10	2,955	-3,83
4,906	1,05	5,416	4,58	4,294	-0,14	4,287	-0,62	4,540	-4,30
7,164	1,98	6,610	5,16	7,434	0,93	6,291	-0,02	6,298	-4,83

Примечание. m — моляльность раствора.

Целью настоящей работы является исследование влияния температуры на термодинамические свойства пролина в растворах добавок, оказывающих различное влияние на структуру воды.

Экспериментальная часть. L-пролин Fluka (Analytical) >99,5 %, метанол HPLC grade Fisher Scientific 99,99 %, 2-пропанол ALDRICH anhydrous, 99,5 %, этиленгликоль Fluka (puriss. p.a.) $\geq 99,5$ %, глицерин SIGMA-ALDRICH spectrophotometric grade $\geq 99,5$ % и мочевина (puriss. p.a.) Reag. ACS, Riedel de Haen были использованы без дополнительной очистки. Смешанные растворители были приготовлены гравиметрическим способом, используя свежеперегнанную бидистиллированную воду.

Энтальпии растворения L-пролина в водных растворах спиртов или мочевины измеряли калориметрическим методом. Аппаратура и методика были описаны ранее [15—18]. Измерения энтальпий растворения пролина выполняли в ряду концентраций от 0,015 до 0,026 моль пролина/кг водного спирта и от 0,014 до 0,023 моль пролина/кг водной мочевины. Полная погрешность наших измерений составляет 1 %. Стандартные энтальпии растворения L-пролина в водных смешанных растворителях принимались равными экспериментальным энтальпиям растворения, согласно результатам работ [17, 19], где было показано, что интегральные энтальпии растворения не зависят от исследуемой концентрации пролина (табл. 1).

Результаты и их обсуждение. Энтальпии растворения L-пролина в воде и водных растворах мочевины при 288, 298, 308 и 318 К при концентрациях мочевины $m \leq 6$ моль/кг воспроизводятся уравнением [18]:

$$\Delta H^0(W + U) = -3,17 - 0,476m + 0,01876m^2 + (0,0254 + 0,00605m - 0,000637m^2) (T = 298,15). \quad (1)$$

Это уравнение хорошо описывает данные при 313,15 К, полученные в настоящей работе (рис. 1).

Стандартные энтальпии растворения L-пролина в воде и водных смешанных растворителях были использованы для определения энтальпийных параметров взаимодействия (в рамках формализма МакМиллана—Майера [20]) пролина (j) с неводным со-растворителем (i). Стандартные энтальпии растворения L-пролина

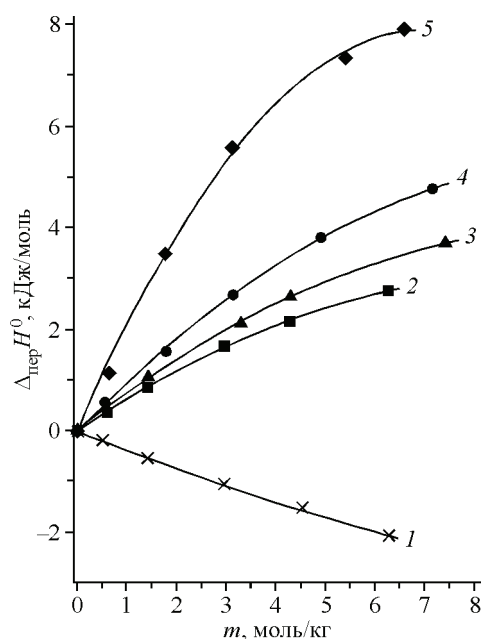


Рис. 1. Энтальпии переноса L-пролина из воды в водные растворы мочевины (1), глицерина (2), этиленгликоля (3), метанола (4) и 2-пропанола (5) при 313,15 К.

Линия 1 — уравнение (1). Линии 2—5 — уравнение (2)

Энтальпийные и теплоемкостные параметры парных (h_{ij} , Дж·кг/моль² и c_{ij} , Дж·кг/(К·моль²)) и тройных (h_{ijj} , Дж·кг²/моль³ и c_{ijj} , Дж·кг²/(К·моль³)) взаимодействий L-пролина со спиртами или мочевиной в воде

Добавка	h_{ij}^{298}	h_{ij}^{313}	A_{ij}	c_{ij}	h_{ijj}^{298}	h_{ijj}^{313}	A_{ijj}	c_{ijj}
2-Пропанол	1193±3	1126±36	0,944	-4,5	-39,3±3,3	-53,4±4,1	1,36	-0,94
Метанол	543±5	504±6	0,928	-2,6	-11,5±0,6	-15,8±0,7	1,37	-0,29
Этиленгликоль	424±2	387±6	0,913	-2,5	-13,5±0,2	-12,3±0,6	0,91	0,08
Глицерин	362±9	332±5	0,917	-2,0	-13,5±1,1	-11,9±0,6	0,88	0,11
Мочевина	-238±1	-193±1	0,811	3,0	6,3±0,1	3,1±0,1	0,49	-0,21

Примечание. Величины при 298,15 К для спиртов взяты из работы [15]. $A = h^{313}/h^{298}$.

в воде и водных смешанных растворителях описаны уравнением [20, 21]:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0(W) + 2h_{ij}m + 3h_{ijj}m^2, \quad (2)$$

где $\Delta H^0(W)$ — стандартная энтальпия растворения L-пролина в чистой воде; h_{ij} — энтальпийный параметр парного взаимодействия пролина с со-растворителем; h_{ijj} — энтальпийный параметр тройного взаимодействия. Полученные величины приведены в табл. 2.

Сумма второго и третьего слагаемых уравнения (2) представляет собой энтальпию переноса L-пролина из воды в водный раствор. Энтальпии переноса представлены на рис. 1, откуда видно, что энтальпия переноса пролина в водные растворы мочевины экзотермична, тогда как в смеси воды со спиртами — эндотермична. Эндотермичность переноса увеличивается в ряду добавок: глицерин, этиленгликоль, метанол, 2-пропанол.

Величины h_{ij} при 313,15 К в табл. 2 сравниваются с параметрами h_{ij} при 298,15 К, определенными нами в работе [15], а для водных растворов мочевины в [18].

Энтальпийный параметр парного взаимодействия h_{ij} представляет собой сумму энтальпийного эффекта взаимодействия между компонентами в водном растворе и также вклад дегидратации растворенных веществ. Из данных табл. 2 видно, что величины h_{ij} положительны в случае спиртовых растворов. Это свидетельствует о преобладании эндотермического эффекта частичной дегидратации пролина и спирта в водном растворе над экзотермическим эффектом прямого взаимодействия между иминокислотой и спиртом. Величины h_{ij} уменьшаются в следующем ряду: 2-пропанол, метанол, этиленгликоль, глицерин, мочевина. Сильная гидратация компонентов приводит к положительной величине параметра парного взаимодействия.

Классификация упомянутых выше добавок как стабилизаторов и разрушителей структуры воды [10—13] основана на величинах термодинамических параметров парного взаимодействия в бинарных смешанных растворителях:

- а) гидрофильные разрушители структуры: $g_{ii} < 0$, $h_{ii} < Ts_{ii} < 0$;
- б) гидрофильные стабилизаторы структуры: $g_{ii} > 0$, $h_{ii} > Ts_{ii} > 0$;
- в) гидрофобные стабилизаторы структуры: $g_{ii} < 0$, $Ts_{ii} > h_{ii} > 0$.

Возникает вопрос о взаимоотношении энтальпийных параметров для тройных систем (см. табл. 2) со способностью добавок влиять на уникальную структуру чистой воды разными способами. Проанализировав данные табл. 2, мы ввели такую характеристику как отношение параметров взаимодействия, взятое при различных температурах:

$$A = h^{313}/h^{298}, \quad (3)$$

где $h = h_{ij}$ или $h = h_{ijj}$.

Наша новая характеристика связана с теплоемкостным параметром взаимодействия $c = \Delta h/\Delta T$ следующим уравнением:

$$c = h^{298}(A - 1)/\Delta T, \quad (4)$$

где $\Delta T = 313 - 298 = 15$ К.

Очевидно, что знак теплоемкостного параметра зависит от знаков h^{298} и разности $(A - 1)$. Из данных табл. 2 видно, что для всех исследованных нами добавок $A_{ij} < 1$. Вещество-разрушитель структуры воды — мочевины от веществ-стабилизаторов, какими являются спирты, отличают параметры парного взаимодействия h_{ij}^{298} и c_{ij} . В первом случае $h_{ij}^{298} < 0$, $c_{ij} > 0$, во втором — $h_{ij}^{298} > 0$, $c_{ij} < 0$.

Величины A_{ij} для четырех исследованных нами спиртов имеют близкие значения. Для этих веществ можно записать:

$$h_{ij}^{313} = 0,925h_{ij}^{298}, \quad (5)$$

где 0,925 — средняя величина A_{ij} . При наличии данных для стандартной температуры соотношение (5) позволяет оценить параметр h_{ij}^{313} . Предсказанные величины даны в табл. 3.

Параметры парного взаимодействия не позволяют отличить спирты по их характеру воздействия на структуру воды. Сказанное справедливо и в отношении параметра тройного взаимодействия h_{ijj}^{298} . Для исследованных спиртов $h_{ijj} < 0$. Чтобы отличить гидрофильный стабилизатор структуры от гидрофобного необходимо знать, как параметр тройного взаимодействия зависит от температуры. Из табл. 2 видно, что в случае гидрофильных стабилизаторов структуры этиленгликоля и глицерина: $A_{ijj} < 1$, $c_{ijj} > 0$, тогда как для гидрофобных метанола и 2-пропанола $A_{ijj} > 1$, $c_{ijj} < 0$.

Интересно сопоставить полученные данные с параметрами парного взаимодействия n -BuOH (вещество с выраженными гидрофобными свойствами) с метанолом и этиленгликолем в воде [3]. Так, энтальпийный параметр парного взаимодействия n -BuOH с MeOH равен 586, а с этиленгликолем 643 Дж·кг/моль², что близко по величине к параметрам для пролина (см. табл. 2). Теплоемкостный параметр парного взаимодействия n -BuOH с MeOH равен $-2,0$, а с этиленгликолем $-8,9$ Дж·кг/(К·моль²). Они отрицательны, как и в случае пролина. Для пролина они близки по величине в MeOH и этиленгликоле (см. табл. 2). Отсюда можно заключить, что пролин обладает менее выраженными гидрофобными свойствами по сравнению с n -BuOH.

Важной структурно-чувствительной характеристикой является стандартная парциальная молярная теплоемкость. Ее величина определяется методом интегральных теплот [17] или из кажущейся теплоемкости [22].

Величина средней теплоемкости растворения ΔC_p^0 пролина в температурном интервале 298—313 К может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta C_p^0 = ((\Delta H^0)^{313} - (\Delta H^0)^{298}) / 15. \quad (6)$$

Величины ΔH^0 при 298 и 313 К рассчитывали, используя данные табл. 2, в водных растворах мочевины по уравнению (1), а в водных растворах спиртов — по уравнению (2). Величины ΔC_p^0 использовали для определения парциальных молярных теплоемкостей \bar{C}_p^0 :

$$\bar{C}_p^0 = \Delta C_p^0 + C_{p \text{ крист}}, \quad (7)$$

где $C_{p \text{ крист}}$ — теплоемкость кристаллического L-пролина, которая была получена при 11—302 К в работе [23]. Зависимость $C_{p \text{ крист}} = f(T)$ при 250—302 К была описана нами в работе [24] следующим уравнением:

$$C_{p \text{ крист}} = (139,8 \pm 0,1) + (0,459 \pm 0,006)(T - 273,15), \quad R = 0,9995, \quad \text{sd} = 0,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (8)$$

Величины парциальных молярных теплоемкостей L-пролина в водных растворах спиртов или мочевины при 306 К при $m = 0$ —6 моль/кг представлены на рис. 2. Полученные результаты

Т а б л и ц а 3

Энтальпийные (h_{ij} , Дж·кг/моль²)
и теплоемкостные (c_{ij} , Дж·кг/(К·моль²))
параметры парных взаимодействий
L-пролина со спиртами в воде

Спирт	h_{ij}^{298}	h_{ij}^{313}	c_{ij}
Этанол	745	689	-3,7
1-Пропанол	1049	970	-5,3
1-Бутанол	1350	1249	-6,7
1,2-Пропандиол	744	688	-3,7
1,2-Бутандиол	1041	963	-5,2
1,2-Пентандиол	1324	1225	-6,6
1,3-Пропандиол	791	732	-3,9

Примечание. Величины при 298,15 К взяты из работы [15].

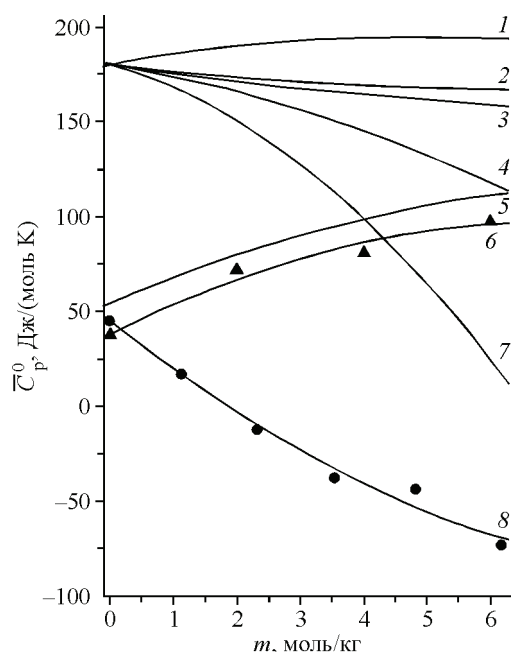


Рис. 2. Парциальные молярные теплоемкости L-пролина в водных растворах мочевины (1), глицерина (2), этиленгликоля (3), метанола (4), 2-пропанола (7) и глицина в водных растворах мочевины (5, 6) и *t*-бутанола (8)

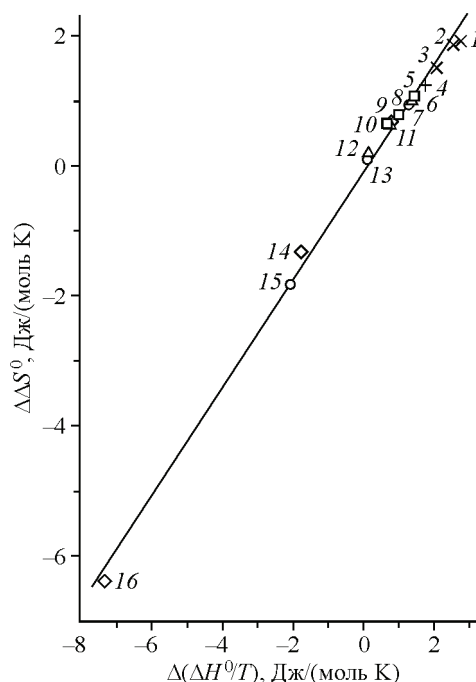


Рис. 3. Зависимость величин $\Delta\Delta S^0$ L-пролина в водных растворах спирта или мочевины от величин $\Delta(\Delta H^0/T)$ при $m = 0$ (4), $m = 1$ (1, 5, 6, 7, 9), $m = 3$ (2, 8, 11, 13, 14), $m = 6$ моль/кг (3, 10, 12, 15, 16).

Добавки: + — вода, ○ — метанол, ◇ — 2-пропанол, △ — этиленгликоль, □ — глицерин, × — мочевины. Линия — уравнение (12)

позволяют исследуемые растворители расположить в ряд: мочевины, глицерин, этиленгликоль, MeOH, 2-PrOH в порядке усиления эффекта гидрофобной гидратации. Величины \bar{C}_p^0 глицина в водных системах с гидрофобной (*t*-BuOH) и гидрофильной (мочевина) добавками также представлены на рис. 2 для сравнения.

Теплоемкость кристаллического глицина была определена при 11—305 К в работе [19] и описана для температурного интервала 250—302 К следующим уравнением [18]:

$$C_{p, \text{крист}} = (92,3 \pm 0,1) + (0,276 \pm 0,007)(T - 273,15), \quad R = 0,9976, \quad \text{sd} = 0,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (9)$$

Величины парциальной молярной теплоемкости глицина в водном растворе *t*-BuOH (темные кружки на рис. 2) были получены с использованием данных ΔC_p^0 при 303 К [25]. Величины \bar{C}_p^0 глицина в водном растворе мочевины (темные треугольники на рис. 2) получены из кажущейся теплоемкости при 298 К [22]. Также величины \bar{C}_p^0 глицина в водных растворах мочевины были рассчитаны методом интегральных теплот [18]. Пролин и глицин в водных системах с гидрофобными добавками (2-PrOH и *t*-BuOH) ведут себя противоположным образом по сравнению с водными растворами мочевины.

Функции теплоемкостей отражают изменения в структурных взаимодействиях [6]. С этой точки зрения можно заключить (см. рис. 2), что аминокислоты в водных растворах мочевины проявляют себя как типичные разрушители структуры воды, а в смесях вода—моноатомный спирт — как типичные стабилизаторы. Двойственная природа пролина в водных растворах этиленгликоля и глицерина выражается в его способности проявлять себя как стабилизатором, так и разрушителем структуры воды.

Энтальпии растворения, измеренные при различных температурах, позволяют определить изменения приведенной энтальпии и изменения энтропии растворения при повышении температуры от T_1 до T_2 , используя известные термодинамические соотношения:

$$\Delta(\Delta H^0 / T) = \Delta H_2^0 / T_2 - \Delta H_1^0 / T_1, \quad (10)$$

$$\Delta\Delta S^0 = \Delta S_2^0 - \Delta S_1^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p^0}{T} dT. \quad (11)$$

Изменения энтропии в каком-либо процессе, как известно, указывают на то, становится ли система более или менее упорядоченной. Ранее [18] нами было показано, что для процессов растворения и переноса L-пролина в водные растворы мочевины имеет место энтропийно-энтальпийная компенсация, известная как правило Баркляя—Батлера [26]. Было интересно проверить, наблюдается ли корреляция между энтропийными и энтальпийными компонентами в водных растворах спиртов. Такое соотношение действительно имеет место. Зависимость $\Delta\Delta S^0 = f(\Delta(\Delta H^0/T))$ L-пролина в водных растворах спиртов и мочевины при нескольких концентрациях различных добавок показана на рис. 3. Точки для пролина в водных растворах как спиртов, так и мочевины при различных концентрациях смешанного растворителя принадлежат одной общей линии:

$$\Delta\Delta S^0 = (0,82 \pm 0,02)\Delta(\Delta H^0/T), \quad R = 0,996, \quad \text{sd} = 0,17 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (12)$$

При полной компенсации наклон зависимости $\Delta\Delta S^0 = f(\Delta(\Delta H^0/T))$ должен быть равен единице. На самом деле изменения энтальпийного компонента немного превосходят изменения энтропийного компонента: наклон меньше единицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольфобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
2. Куликов О.В., Лапшев П.В. Термодинамические аспекты молекулярного "узнавания" в растворах модельных биологических и макроциклических соединений // Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2001.
3. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47. – С. 715 – 725.
4. Jarabak J., Seeds E., Talalay P. // Biochemistry. – 1966. – 5. – P. 1269 – 1279.
5. DiPaola G., Belleau B. // Canad. J. Chem. – 1975. – 53. – P. 3452 – 3461.
6. DiPaola G., Belleau B. // Canad. J. Chem. – 1978. – 56. – P. 1827 – 1831.
7. Alberola N., Perez J., Tatibouet J. et al. // J. Phys. Chem. – 1982. – 86. – P. 2998 – 3002.
8. Cao X., Tian Y., Wang Z. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – 102. – P. 75 – 81.
9. Back J.F., Oakenfull D., Smith M.B. et al. // Biochemistry. – 1979. – 18. – P. 5191 – 5196.
10. Barone G., Castronuovo G., Della Volpe C. et al. // J. Phys. Chem. – 1979. – 83. – P. 2703 – 2706.
11. Barone G., Castronuovo G., Elia V., Meñña A. // J. Solut. Chem. – 1979. – 8. – P. 157 – 163.
12. Cascella C., Castronuovo G., Elia V. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1989. – 85. – P. 3289 – 3299.
13. Castronuovo G., Elia V., Niccoli M. et al. // Thermochim. Acta. – 2002. – 389. – P. 1 – 9.
14. Rudolf A.S., Crowe J.H. // Biophys. J. – 1986. – 50. – P. 423 – 430.
15. Королев В.П., Антонова О.А., Смирнова Н.Л. // Журн. физ. химии. – 2010. – 84. – С. 2250 – 2254.
16. Королев В.П., Батов Д.В., Смирнова Н.Л., Кустов А.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – 48. – С. 717 – 723.
17. Королев В.П., Антонова О.А., Смирнова Н.Л. // Журн. физ. химии. – 2010. – 84. – С. 1827 – 1831.
18. Korolev V.P., Antonova O.A., Smirnova N.L. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2012. – 108. – P. 1 – 7.
19. Palecz B., Piekarski H., Romanowski S. // J. Mol. Liq. – 2000. – 84. – P. 279 – 288.
20. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. – 1945. – 13. – P. 276 – 305.
21. Desnoyers J.E., Perron G., Avédikian L. et al. // J. Solut. Chem. – 1976. – 5. – P. 631 – 644.
22. Hakin A.W., Groft L.L., Marty J.L. et al. // Canad. J. Chem. – 1997. – 75. – P. 456 – 464.
23. Cole A.G., Hutchens J.O., Stout J.W. // J. Phys. Chem. – 1963. – 67. – P. 1852 – 1855.
24. Hutchens J.O., Cole A.G., Stout J.W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – 82. – P. 4813 – 4815.
25. Mishra A.K., Ahluwalia J.C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1981. – 77. – P. 1469 – 1483.
26. Barclay I.M., Butler J.A.V. // Trans. Faraday Soc. – 1938. – 34. – P. 1445 – 1454.