

УДК 544.35:544.018.4:547.112.3:547.495.2

## ГИДРАТАЦИЯ $\alpha$ -АЛАНИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ И МОЧЕВИНЫ

В.П. Королёв, А.Л. Серебрякова

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*  
E-mail: korolev@isuct.ru

*Статья поступила 26 сентября 2011 г.*

Гидратное число  $\alpha$ -аланина в водном растворе мочевины больше, чем в водном растворе NaCl; отношение гидратных чисел увеличивается от 0,2 ( $m = 1$ ) до  $\approx 2$  ( $m = 6$ ). Взятые при одинаковом парциальном объеме воды гидратные числа  $\alpha$ -аланина в двух системах имеют близкие значения.

**Ключевые слова:** хлорид натрия, мочевина, аланин, водные растворы, парциальные объемы, гидратные числа.

Цель настоящей работы — провести сравнительное исследование гидратации аминокислоты  $\alpha$ -аланина в водных растворах хлорида натрия и мочевины в широком интервале концентраций добавок. Характеристика, на основе которой будет проведено исследование, — гидратное число аминокислоты. Этот важный в структурном отношении параметр можно найти в том числе из данных о парциальных объемах вещества. Кажущиеся  $\phi$  и парциальные  $\bar{V}$  объемы в водных растворах также позволяют отнести вещества к стабилизаторам или разрушителям структуры воды. Согласно [1, 2], соединения, для которых зависимость  $\phi$  или  $\bar{V}$  от концентрации имеет минимум, упрочняют структуру воды. Для водных растворов хлорида натрия, мочевины и аланина эти зависимости являются возрастающими функциями. Значит, по классификации [1, 2] указанные вещества являются разрушителями структуры воды.

Тройная система вода—мочевина— $\alpha$ -аланин была подробно изучена в работе [3]. Объемные характеристики растворов аланина в системе вода+NaCl получены авторами [4–8]. Данные [4, 5, 7, 8] для стандартных значений парциального объема аланина приведены в табл. 1\*. Имеет место превосходная согласованность данных для водного раствора аминокислоты. В случае солевых растворов наблюдаются значительные расхождения. При этом данные более поздней работы [8] очень хорошо согласуются с [4], тогда как в [5] получены более низкие, а в [7] значительно более высокие значения.

Кажущиеся объемы аланина при различных концентрациях аминокислоты и хлорида натрия [7, 8] представлены на рис. 1. Нижняя прямая (водный раствор аланина) задается уравнением [3]

Т а б л и ц а 1

*Стандартные парциальные объемы  $\alpha$ -аланина  
(см<sup>3</sup>/моль) при различных концентрациях NaCl  
( $m_s$ , моль/кг воды)*

Соединение		$m_s$			
		0	1	2	3
L-Ala	[4]	60,50	62,08	63,19	—
DL-Ala	[5]	60,62	61,40	—	61,68
DL-Ala	[7]	60,426	63,458	—	—
L-Ala	[8]	60,49	62,26	63,21	64,03

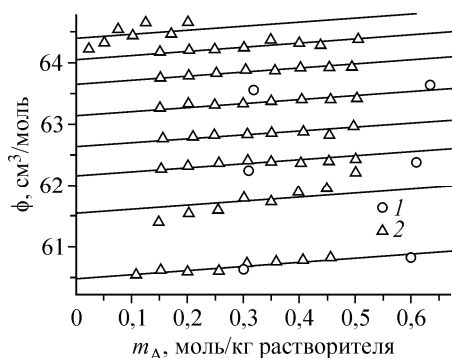


Рис. 1. Кажущиеся объемы  $\alpha$ -аланина в водных растворах хлорида натрия. Молярность NaCl снизу вверх [7]: 0, 0,5, 1; молярная концентрация NaCl снизу вверх [8]: 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5.

1 — данные [7], 2 — данные [8], линии — уравнения в тексте

$$\phi = 60,50 + 0,65m_A, \quad (1)$$

где  $m_A$  — молярность аминокислоты.

Из рис. 1 видно, что данные для 0,5M раствора NaCl, полученные нами интерполяцией (0,4—0,6M [7]), примыкают к величинам  $\phi$  [8] для 1M раствора NaCl (1,02M).

Данные [7] для 1M раствора соответствуют величинам  $\phi$  [8] для 2M раствора NaCl (2,09M). Спрашивается, какие различия в плотности приводят к наблюдаемому расхождению значений  $\phi$ ? Отметим, что экспериментальная погрешность составляет несколько единиц в пятом знаке после запятой.

Проведем расчет для 1M раствора [7]. Его плотность  $\rho_0 = 1,03617$  г/см<sup>3</sup>. Для  $m_A = 0,6351$   $\rho = 1,05080$  г/см<sup>3</sup> и  $\phi = 63,63$  см<sup>3</sup>/моль. Из рис. 1 видно, что данные [7] завышены относительно [8] примерно на 1 см<sup>3</sup>/моль. Расчет для  $\phi = 62,6$  см<sup>3</sup>/моль приводит к  $\rho = 1,05148$  г/см<sup>3</sup>. Эта величина отличается от приведенной выше на  $7 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>, что по крайней мере на порядок превышает экспериментальную погрешность.

Имеющийся материал позволяет оценить данные [7] как завышенные, при этом авторы ограничили исследования 1M раствором хлорида натрия. Наиболее достоверными представляются результаты [8].

Вернемся к рис. 1. Ранее [3] было показано, что линейная зависимость  $\phi(m)$  с постоянным наклоном наблюдается для аланина в водных растворах мочевины. Видно по рис. 1, что сказанное справедливо и в отношении солевых растворов аланина (уравнение (2)):

$$\phi = \phi^0 + 0,65m_A, \quad (2)$$

где  $\phi^0 = \bar{V}^0$ .

Полученные в настоящей работе значения  $\bar{V}^0$  для  $\alpha$ -аланина в водном растворе NaCl при различной концентрации соли воспроизводятся уравнением\* (рис. 2)

$$\bar{V}^0 = 60,50 + (1,138 \pm 0,056)c^{0,5} + (0,515 \pm 0,035)c, \quad s = 0,04 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (3)$$

где  $c$  — молярная концентрация соли\*\*.

Ранее [3] для  $\alpha$ -аланина в водном растворе мочевины было предложено уравнение

$$\bar{V}^0 = 60,50 + 0,0766W, \quad (4)$$

где  $W$  — вес.% мочевины.

Гидратное число  $n$  вещества, растворенного в двухкомпонентной системе вода + неводный компонент, можно определить из соотношения [13, 14]

$$n = (\bar{V}^0 - V_{in}) / (V_h - \bar{V}_w), \quad (5)$$

\* В теории растворов электролитов известно уравнение [9, 10]:  $\phi = \phi^0 + A_V c^{0,5} + Bc$ , где  $A_V$  — теоретический предельный наклон;  $B$  — подгоночный параметр. Для 1-1 электролитов  $A_V = 1,868$  [11], что в 1,6 раза превышает величину коэффициента в уравнении (3). Величина 1,138 соответствует (эффективным) дробным зарядам +0,85 на  $\text{NH}_3$  и -0,85 на  $\text{COO}$  при условии (гипотетическом) их полного разделения.

\*\* Для 0,725M раствора NaCl (0,707M) и  $m_A = 0,6$  (DL-аланин)  $\phi = 62,1$  см<sup>3</sup>/моль (из графика [6]). Расчет с использованием (2) и (3) дает  $\phi = 62,2$  см<sup>3</sup>/моль, т.е. результаты практически совпадают. Указанные соотношения позволяют также продвинуться и в область более концентрированных растворов, где экспериментальные данные отсутствуют. Можно, например, найти такую важную характеристику как плотность тройной системы вода—NaCl— $\alpha$ -аланин. Для водного раствора NaCl плотность легко найти, используя соотношение, полученное в [12] при 0,2—5M NaCl:  $\phi = 16,578 + 1,865m^{0,5} + 0,0432m$ .

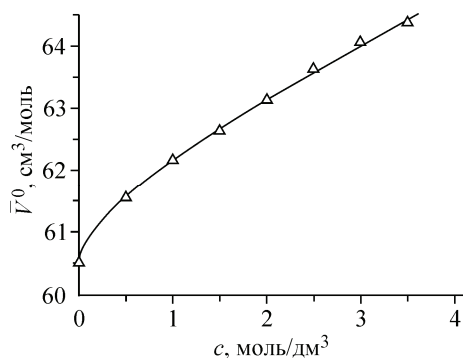


Рис. 2. Стандартные парциальные объемы  $\alpha$ -аланина в водных растворах хлорида натрия. Линия — уравнение (3)

Т а б л и ц а 2

Параметры систем вода—NaCl(S)— $\alpha$ -аланин и вода—мочевина(U)— $\alpha$ -аланин

$m_s$	$\bar{V}_W$	$m_U$	$\bar{n}$	$\delta n\%$
1	18,051	2,9	3,32	7,6
2	18,018	6,4	2,87	7,2
3	17,975	10,75	2,49	5,8
4	17,922	16,5	2,15	3,5
4,46	17,895	20	1,99	1,6

Примечание.  $\bar{V}_W$  в  $\text{см}^3/\text{моль}$ ,  $\bar{n} = (n_S + n_U)/2$ ,  $\delta n = 100(n_U - n_S)/\bar{n}$ ;  $m_U = 20$  соответствует насыщенному раствору.

где  $V_{in}$  — объем (эффективный) частицы в растворе;  $V_h$  — молярный объем воды в гидратной оболочке вещества;  $\bar{V}_W$  — парциальный молярный объем воды в двухкомпонентной системе.

Зависимость парциального объема воды от моляльности неводного компонента задается соотношениями\* [12]:

водный раствор хлорида натрия

$$\bar{V}_W = 18,069 - (1680m_S^{1,5} + 77,8m_S^2) / 10^5, \tag{6}$$

водный раствор мочевины

$$\bar{V}_W = 18,069 - (467m_U^{1,5} - 61m_U^2) / 10^5. \tag{7}$$

Расчеты по уравнению (5) проводили для  $V_{in} = 68,2 \text{ см}^3/\text{моль}$  [3]. Значение  $V_h = 16,144 \text{ см}^3/\text{моль}$  получено из данных для водного раствора аланина [3]:  $\bar{V}^0 = 60,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $n = 4$ ,  $V_W = 18,069 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Результаты расчетов показаны на рис. 3 при концентрациях до  $6m$  (близкий к насыщенному  $6m$  NaCl является  $\approx 5M$ ). В водном растворе хлорид натрия гидратирован сильнее, чем мочевина [15, 16], поэтому в солевом растворе имеет место более интенсивное обезвоживание ала-

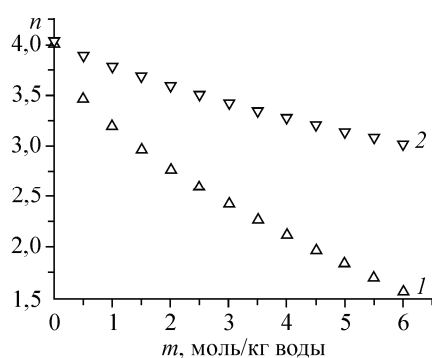


Рис. 3. Гидратные числа  $\alpha$ -аланина в водных растворах хлорида натрия (1) или мочевины (2) в зависимости от концентрации неводного компонента

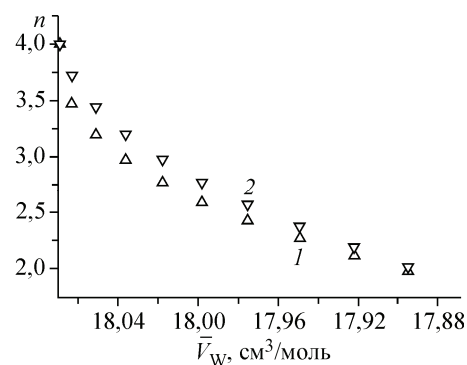


Рис. 4. Гидратные числа  $\alpha$ -аланина в водных растворах хлорида натрия (1) или мочевины (2) в зависимости от парциального объема воды в двухкомпонентной системе

\* Для веществ разрушителей структуры воды  $\phi(m)$  — возрастающая функция. Тогда, согласно с известным соотношением  $\bar{V}_W(\phi)$ , зависимость  $\bar{V}_W(m)$  будет убывающей функцией. Легко убедиться, что уравнения (6) и (7) обнаруживают именно такое поведение.

нина. Интересно отметить, что знак энтальпийного параметра ( $h_{ij} < 0$ ) указывает на взаимодействие притяжения  $\alpha$ -аланина как с хлоридом натрия ( $h_{ij} = -123$  Дж·кг/моль<sup>2</sup> [ 17 ]), так и с мочевиной ( $h_{ij} = -238$  Дж·кг/моль<sup>2</sup> [ 18 ]).

Гидратные числа аланина в обсуждаемых системах показаны на рис. 4 для одинаковых значений парциального объема воды, а соответствующие им концентрации NaCl и мочевины сопоставлены в табл. 2. Взятые для одинаковых значений  $\bar{V}_W$  гидратные числа аланина в двух системах практически совпадают. Относительно большие различия имеют место в менее концентрированных растворах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wirth H.E.* // J. Phys. Chem. – 1967. – **71**. – P. 2922 – 2929.
2. *Armitage D.A., Blandamer M.J., Foster M.J. et al.* // Trans. Faraday Soc. – 1968. – **64**. – P. 1193 – 1200.
3. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 176 – 180.
4. *Ogawa T., Mizutani K., Yasuda M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1984. – **57**. – P. 2064 – 2068.
5. *Bhat R., Ahluwalia J.C.* // J. Phys. Chem. – 1985. – **89**. – P. 1099 – 1105.
6. *Lark B.S., Bala K., Singh S.* // Indian J. Chem. – 1986. – **25A**. – P. 534 – 537.
7. *Rodriguez H., Soto A., Arce A., Khoshkbarchi M.K.* // J. Sol. Chem. – 2003. – **32**. – P. 53 – 63.
8. *Yuan Q., Li Z.-F., Wang B.-H.* // J. Chem. Thermodyn. – 2006. – **38**. – P. 20 – 33.
9. *Redlich O., Rosenfeld P.* // Z. Electrochem. – 1931. – **37**. – S. 705 – 711.
10. *Redlich O., Rosenfeld P.* // Z. Phys. Chem. A. – 1931. – **155**. – S. 65 – 74.
11. *Dunn L.A.* // Trans. Faraday Soc. – 1968. – **64**. – P. 2951 – 2961.
12. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54** (в печати).
13. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 4. – С. 759 – 763.
14. *Королев В.П., Серебрякова А.Л.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 6. – С. 1143 – 1147.
15. *Zavitsas A.* // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**. – P. 7805 – 7817.
16. *Rösigen J., Pettitt B.M., Perkyns J., Bolen D.W.* // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**. – P. 2048 – 2055.
17. *Lu Y., Bai T., Xie W., Lu J.* // Thermochim. Acta. – 1998. – **319**. – P. 11 – 15.
18. *Palecz B.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**. – P. 17768 – 17771.