

УДК 544.35:544.355-128:547.112.3

ГИДРАТАЦИЯ АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФАТОВ МАГНИЯ И НАТРИЯ

В.П. Королёв, А.Л. Серебрякова

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

Статья поступила 7 июня 2012 г.

Исследованы парциальные объемы аминокислот в водных растворах сульфатов магния и натрия, оказывающих различное воздействие на структуру воды. Получены структурные параметры гидратных комплексов групп NH_3^+ , COO^- : гидратные числа, объемы воды в гидратной сфере и вне ее. Гидратные числа представлены суммой вкладов от взаимодействий в тройной (вода—соль—аминокислота) и двойной (вода—соль) системах.

Ключевые слова: парциальный объем, аминокислоты, водно-солевые системы, вклады групп, гидратные числа.

Цель настоящей работы — исследовать объемные свойства и гидратацию аминокислот в водном растворе MgSO_4 и сопоставить результаты с данными, полученными ранее [1] для водного раствора Na_2SO_4 . Указанные электролиты содержат одноименный анион, значит, их воздействие на структуру воды определяется катионом.

Согласно классификации [2] ион Mg^{2+} является сильным стабилизатором структуры воды, ион Na^+ отнесен к пограничной категории, а SO_4^{2-} — слабый разрушитель структуры. Парциальные объемы воды в растворах сульфатов магния и натрия уменьшаются с ростом содержания соли (рис. 1)*. Это объясняют разрушением структуры воды добавками электролитов [3]. В любом случае при одинаковой ионной силе раствор MgSO_4 более структурирован, чем Na_2SO_4 **.

Представляет интерес выяснить, как эти различия скажутся на поведении аминокислот в водно-солевых системах.

Предметом нашего анализа будут объемные характеристики — стандартные парциальные объемы \bar{V}^0 аминокислот. Эти величины получают экстраполяцией кажущихся объемов ϕ на нулевую концентрацию аминокислоты

$$\phi = \phi^0 + Sm_A, \quad (1)$$

где $\phi^0 = \bar{V}^0$, m_A — моляльность аминокислоты.

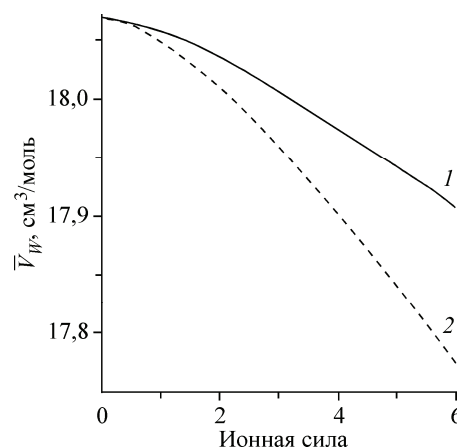


Рис. 1. Парциальные объемы воды в растворах сульфатов магния (1) и натрия (2)

© Королёв В.П., Серебрякова А.Л., 2014

* Температура здесь и далее стандартная 298,15 К.

** Проблема влияния электролитов на структуру воды продолжает оставаться предметом дискуссий [4—7]. В работах [8—14] изучены важные в структурном отношении характеристики ионов — гидратные числа.

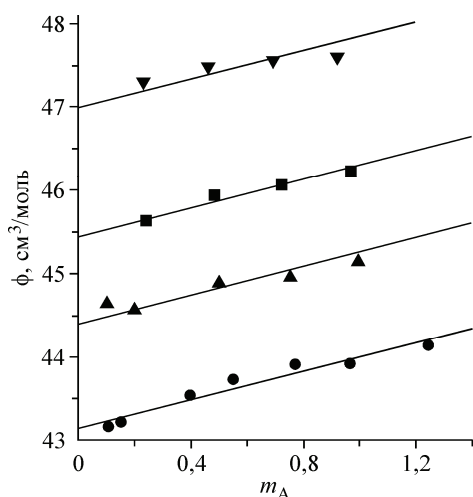


Рис. 2. Кажущиеся объемы глицина в воде и водных растворах сульфата магния. Линии — уравнение (4)

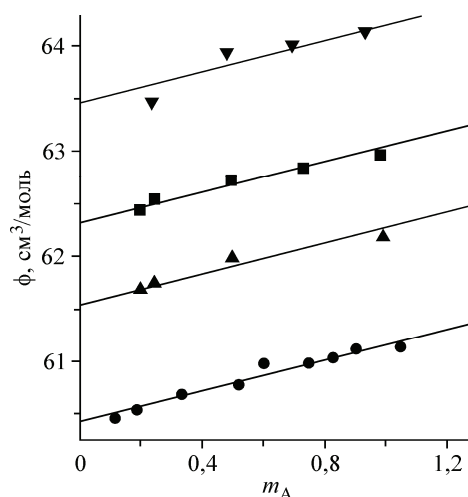


Рис. 3. Кажущиеся объемы L-аланина в воде и водных растворах сульфата магния. Линии — уравнение (5)

Кажущиеся объемы ряда аминокислот в растворах 0,25, 0,5 и 1,0 моль/л $MgSO_4$ определены в работе [15]. Часть этих данных для глицина и L-аланина представлена на рис. 2, 3. Мы не использовали данные [15] при более низких, а для глицина — и при более высоких концентрациях аминокислоты.

Нижним прямым на рис. 2 и 3 (растворы глицина и L-аланина в воде [16]) соответствуют уравнения

$$\phi = 43,14 \pm 0,06 + (0,86 \pm 0,09)m_A, \quad s = 0,09 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (2)$$

$$\phi = 60,43 \pm 0,04 + (0,73 \pm 0,06)m_A, \quad s = 0,05 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (3)$$

На рис. 2 и 3 видно, что кажущиеся объемы аминокислот в растворах $MgSO_4$ хорошо воспроизводятся уравнениями с постоянной величиной наклона S :

для глицина

$$\phi = \phi^0 + 0,86m_A, \quad (4)$$

для L-аланина

$$\phi = \phi^0 + 0,73m_A. \quad (5)$$

Стандартное отклонение в случае 1M $MgSO_4$ (верхние прямые на рис. 2 и 3) составило $0,13 \text{ см}^3/\text{моль}$ для глицина и $0,12 \text{ см}^3/\text{моль}$ для L-аланина. При других концентрациях соли стандартное отклонение подгонки было еще меньше*.

Следует отметить, что наши значения $\phi^0 (= \bar{V}^0)$ для глицина в 0,5M $MgSO_4$ на $0,2 \text{ см}^3/\text{моль}$, а в 1M $MgSO_4$ на $0,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ ниже, чем полученные в работе [15]. Напротив, наши \bar{V}^0 для аланина в 0,25M $MgSO_4$ на $0,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, а в 1M $MgSO_4$ на $0,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ выше, чем данные [15].

К полученным величинам стандартных парциальных объемов глицина и L-аланина были добавлены \bar{V}^0 DL-аминомасляной кислоты и L-валина [15] и проведен их анализ в рамках уравнения [1]

$$\Delta \bar{V}^0 = \bar{V}^0 - \bar{V}_W^0 = AI^{0,5} + BI, \quad (6)$$

где \bar{V}_W^0 — стандартный парциальный объем аминокислоты в воде; A и B — эмпирические параметры; I — ионная сила (в единицах моляльности).

С учетом результатов работы [1] принято $B = 0,4$ для глицина и $B = 0,2$ для трех других аминокислот. Теперь уравнение (6) содержит только один подгоночный параметр, а именно A .

* Аналогичный прием был нами использован ранее для глицина [17] и α -аланина [18] в водном растворе хлорида натрия.

Рис. 4. Величины $\Delta\bar{V}^0 - BI$ глицина (1), L-аланина (2), DL-аминомасляной кислоты (3) и L-валина (4) в водных растворах сульфата магния.
Линия — уравнение (7)

Полученный массив данных (11 точек на рис. 4) превосходно воспроизводится уравнением*

$$\Delta\bar{V}^0 - BI = (1,06 \pm 0,02)I^{0,5}, \quad s = 0,1 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (7)$$

Согласно [1], первое слагаемое в (6) соответствует вкладу заряженных групп аминокислот. Тогда для нашего случая можно записать

$$\Delta\bar{V}^0(\text{NH}_3^+, \text{COO}^-) = 1,06I^{0,5}. \quad (8)$$

Для аминокислот в водном растворе Na_2SO_4 было получено [1]

$$\Delta\bar{V}^0(\text{NH}_3^+, \text{COO}^-) = 1,9I^{0,5}. \quad (9)$$

Зная парциальный объем, можно определить такую важную в структурном отношении характеристику, как гидратное число частицы (группы).

Гидратное число частицы в воде и смешанном растворителе можно найти по соотношениям [19]

$$n_w = (\bar{V}_w^0 - V_{in})/(V_h - V_w), \quad (10)$$

$$n = (\bar{V}^0 - V_{in})/(V_h - \bar{V}_w), \quad (11)$$

где V_{in} — собственный (эффективный) объем частицы (группы); V_h — объем воды в гидратной оболочке; V_w — молярный объем чистой воды.

Из соотношений (10) и (11) после преобразований получаем

$$n = \bar{V}^0/(V_h - \bar{V}_w) + n_w(V_h - V_w)/(V_h - \bar{V}_w) = n_t + n_b. \quad (12)$$

Для проведения расчетов по соотношениям (11) и (12) нужно иметь уравнения зависимостей парциального объема воды от концентрации солей (см. рис. 1). Эти уравнения имеют вид для $\text{Na}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$

$$\bar{V}_w = V_w - (9506m^{1,5} + 3523m^2 - 2034m^{2,5})/10^5 \quad (13)$$

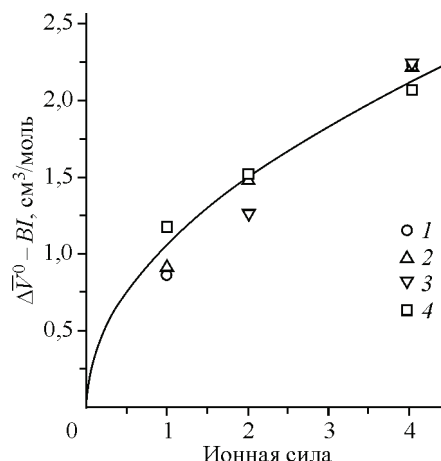
и для $\text{MgSO}_{4\text{aq}}$

$$\bar{V}_w = V_w - (31905m^{1,5} - 120494m^2 + 228042m^{2,5} - 181139m^3 + 51203m^{3,5})/10^5, \quad (14)$$

где $V_w = 18,069 \text{ см}^3/\text{моль}^{**}$.

Расчеты проводили при следующих значениях параметров для NH_3^+ , COO^- в воде [1]: $\bar{V}_w^0 = 27,8 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_{in} = 38,9 \text{ см}^3/\text{моль}$, $n_w = 4$, $V_h = 15,294 \text{ см}^3/\text{моль}$, $V_w = 18,069 \text{ см}^3/\text{моль}$. Принимали, что V_{in} и V_h не зависят от концентрации.

Результаты расчетов по уравнению (12) приведены в таблице. Гидратное число представлено суммой двух слагаемых. Первое слагаемое n_t определяется взаимодействиями в тройной



* Мы дополнительно исследовали вариант экстраполяции ϕ на нулевую концентрацию глицина и L-аланина по уравнению (1), т.е. с двумя подгоночными параметрами. Данные для аминокислоты и L-валина оставили прежними. Для нового массива данных получено $A = 1,08 \pm 0,03$, что превосходно согласуется с уравнением (7).

** Соотношения (13) и (14) получены из зависимостей от концентрации кажущихся объемов электролитов ($\phi(m)$). В случае $\text{Na}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$ нами было использовано уравнение $\phi = \phi^0 + A_1m^{0,5} + A_2m + A_3m^{1,5}$, где ϕ^0 — стандартное значение [20]; A_i — подгоночные параметры. Расчет основан на данных [20] для 4÷22 вес.% Na_2SO_4 (шаг 2 вес.%). Стандартное отклонение подгонки было менее $0,01 \text{ см}^3/\text{моль}$. В случае MgSO_4 было взято уравнение $\phi(m, T)$ из работы [21].

Гидратные числа групп NH_3^+ , COO^- аминокислот в растворах MgSO_4 и Na_2SO_4

<i>I</i>	0	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
		$\text{MgSO}_{4\text{aq}}$						$\text{Na}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$					
n_t	0	-0,384	-0,547	-0,677	-0,791	-0,895	-0,994	-0,690	-0,990	-1,235	-1,457	-1,669	-1,876
n_b	4	4,017	4,049	4,093	4,142	4,192	4,248	4,030	4,088	4,165	4,256	4,361	4,475
n	4	3,633	3,502	3,416	3,351	3,297	3,254	3,340	3,098	2,930	2,799	2,692	2,599

системе вода—соль—аминокислота через $\Delta\bar{V}^0$. Из данных таблицы видно, что эти взаимодействия *понижают* гидратное число заряженных групп аминокислот. Второе слагаемое в (12) определяется взаимодействиями в двойной системе вода—соль через \bar{V}_W . Эти взаимодействия, как видно из таблицы, *повышают* гидратное число, т.е. противодействуют обезвоживанию. Понижение гидратного числа с ростом концентрации обусловлено более существенным изменением вклада n_t .

С изменением концентрации соли изменяются оба вклада в гидратное число. Имеет смысл сопоставить данные таблицы для двух растворов: при одинаковом значении n_t и при одинаковом значении n_b . В первом случае это, например, растворы при $I=6$ ($\text{MgSO}_{4\text{aq}}$) и $I=2$ ($\text{Na}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$). Однако гидратное число больше в растворе соли магния за счет вклада n_b . Во втором случае это, например, растворы при $I=6$ ($\text{MgSO}_{4\text{aq}}$) и $I=4$ ($\text{Na}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$). И здесь гидратное число больше в растворе соли магния, но уже за счет вклада n_t . Наконец, при одинаковой ионной силе раствор Na_2SO_4 производит заметно более сильное обезвоживание групп NH_3^+ , COO^- , при этом определяющую роль играет вклад n_t .

В заключение ответим на вопрос: как связаны гидратация и структура? Выше мы отмечали, комментируя рис. 1, что водный раствор сульфата натрия, видимо, менее структурирован, чем раствор сульфата магния. Менее структурированный раствор сильнее противодействует обезвоживанию заряженных групп* (вклад n_b в таблице). Но есть еще вклад от взаимодействия заряженных групп с ионами (и ионными парами**) соли. И этот вклад имеет решающее значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 3. – С. 482 – 487.
2. Marcus Y. // J. Sol. Chem. – 1994. – **23**. – P. 831 – 848.
3. Wirth H.E. // J. Phys. Chem. – 1967. – **71**. – P. 2922 – 2929.
4. Hribar B., Southall N.T., Vlachy V., Dill K.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 12302 – 12311.
5. Soper A.K., Weckström K. // Biophys. Chem. – 2006. – **124**. – P. 180 – 191.
6. Omta A.W., Kropman M.F., Woutersen S., Bakker H.J. // J. Chem. Phys. – 2003. – **119**. – P. 12457 – 12461.
7. Omta A.W., Kropman M.F., Woutersen S., Bakker H.J. // Science. – 2003. – **301**. – P. 347 – 349.
8. Millero F.J., Ward G.K., Lepple F.K., Hoff E.V. // J. Phys. Chem. – 1974. – **78**. – P. 1636 – 1643.
9. Zavitsas A.A. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**. – P. 7805 – 7817.
10. Marcus Y. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 18541 – 18549.
11. Afanasiev V.N., Ustinov A.N. // J. Sol. Chem. – 2007. – **113**. – P. 853 – 868.
12. Marcus Y. // J. Phys. Chem. B. – 2009. – **113**. – P. 10285 – 10291.
13. Afanas'ev V.N. // J. Phys. Chem. B. – 2011. – **115**. – P. 6541 – 6563.
14. Устинов А.Н., Афанасьев В.Н. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 314 – 323.
15. Mallick B.C., Kishore N. // J. Sol. Chem. – 2006. – **35**. – P. 1441 – 1451.
16. Singh S.K., Kishore N. // J. Sol. Chem. – 2003. – **32**. – P. 117 – 135.
17. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 2. – С. 384 – 387.
18. Королев В.П., Серебрякова А. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 1. – С. 95 – 98.
19. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 324 – 329.
20. Clegg S.L., Wexler A.S. // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**. – P. 3393 – 3460.
21. Lo Surdo A., Alzola E.M., Millero F.J. // J. Chem. Thermodyn. – 1982. – **14**. – P. 649 – 662.
22. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54** (в печати).

* Аналогичный вывод нами сделан при обсуждении аминокислот в водных растворах NH_4Cl и NaCl [22].

** Особенно в случае MgSO_4 [8, 10, 21].