

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.35:544.355-128:547.112.3

ГИДРАТАЦИЯ АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ АММОНИЯ И НАТРИЯ

В. П. Королёв

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

Статья поступила 23 апреля 2012 г.

Обсуждены парциальные объемы \bar{V}^0 аминокислот в водных растворах солей NH_4Cl и NaCl , оказывающих различное воздействие на структуру воды. Найдены вклады заряженных групп аминокислот NH_3^+ , COO^- . Получены структурные характеристики гидратных комплексов: парциальные объемы воды в гидратной сфере и вне ее, гидратные числа. Одинаковое значение \bar{V}^0 (NH_3^+ , COO^-) достигается при более высокой концентрации NH_4Cl . Две солевые системы с одинаковым \bar{V}^0 (NH_3^+ , COO^-) имеют близкие величины парциальных объемов воды и гидратных чисел.

Ключевые слова: парциальный объем, аминокислоты, водно-солевые растворы, гидратные числа.

В работе [1] мы исследовали гидратацию аминокислот в водных растворах солей с одноименным катионом: хлорида и сульфата натрия. В том числе показано, что при одинаковой ионной силе заряженные группы аминокислот NH_3^+ , COO^- несколько сильнее обезвоживаются в растворе сульфата. Представляло интерес провести аналогичное исследование для аминокислот в растворах солей с одноименным анионом. В настоящей работе мы обсудим поведение аминокислот в растворах NH_4Cl и NaCl .

Водный раствор хлорида аммония имеет особое значение для термодинамики растворов. Равенство характеристик NH_4^+ и Cl^- ранее использовали для деления на ионные составляющие парциальных объемов [2] и теплоемкостей [3] солей. Химический сдвиг протонов воды был отнесен к отдельному иону из условия $\delta_{\text{NH}_4^+}^0 = 0$ [4]. Многие термодинамические характеристики $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$, включая такую структурно чувствительную величину, как избыточная энтропия воды $\Delta\bar{S}_W^E$ [5], слабо зависят от концентрации соли [3]. Авторы [3, с. 208] пишут: «Вероятно, H_2O , NH_4^+ и Cl^- прекрасно "уживаются" вместе в структурной сетке».

Согласно классификации [6], ион NH_4^+ — слабый (в одной группе с SO_4^{2-}), а Cl^- — более сильный разрушитель структуры воды. Ион Na^+ отнесен к пограничной категории*. Таким образом, NH_4Cl должен быть более сильным разрушителем структуры, чем NaCl , тогда как из

© Королёв В.П., 2013

* В работе [7] получено, что в первой гидратной оболочке и Na^+ , и Cl^- среднее число Н-связей меньше, чем в чистой воде, и для Cl^- меньше, чем для Na^+ . Число таких связей (структурированность) *растет* с увеличением размера ионов щелочных металлов и галогенов. Авторы [8, Р. 180], комментируя то место в работе [7], где обсуждается поведение ионов малого размера в водном растворе, не без иронии замечают (перевод В.П. Королёва): "Иными словами, ион, который разрушает ("breaks") водородные связи воды, считают стабилизатором структуры ("structure maker")."

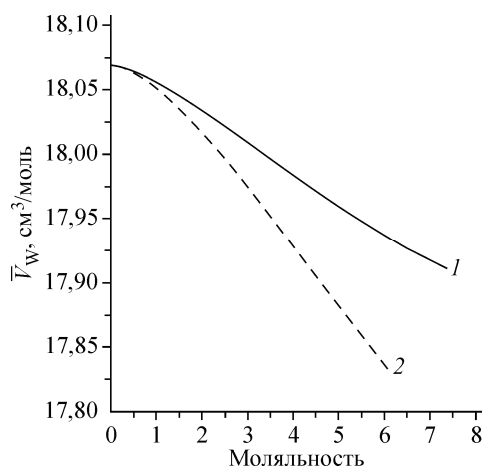


Рис. 1. Парциальные объемы воды в водных растворах NH_4Cl (1) и NaCl (2)

данных по избыточной энтропии воды [3, с. 207] следует противоположный вывод. Поскольку нас будут интересовать объемные свойства тройных систем вода—соль—аминокислота, имеет смысл сопоставить объемные характеристики водных растворов солей. Такое сопоставление проведено на рис. 1 для парциального объема воды при концентрациях вплоть до насыщенного раствора*. При одинаковой моляльности вода в растворе хлорида натрия имеет меньший объем (является более плотной) и менее структурирована, чем в водном NH_4Cl . Из данных по $\Delta\bar{S}_W^E$ следует такой же вывод**.

Рассмотрим тройные системы. Стандартные парциальные объемы аминокислот получены в [10] для небольшого интервала моляльностей (до $2m$). В работе [1] для анализа данных было использовано (расширенное) уравнение Мэссона

$$\Delta\bar{V}^0 = \bar{V}^0 - \bar{V}_W^0 = Am^{0,5} + Bm, \quad (1)$$

где \bar{V}^0 и \bar{V}_W^0 — стандартные парциальные объемы аминокислоты в водно-солевом растворе и воде соответственно; A и B — подгоночные параметры; m — моляльность соли.

В работе [1] показано, что в растворе данной соли параметр A является общим для аминокислот, а параметр B зависит от вида аминокислоты. Найдено, что для глицина и β -аланина $B = 0,4$, для α -аланина $B = 0,2$. Используя эти величины, мы получили следующие значения параметра A для аминокислот в водном NH_4Cl : $A = 1,32 \pm 0,06$ (глицин, β -аланин, γ -аминомасляная кислота (АВА)), $A = 1,25 \pm 0,10$ (DL- α -аланин), $A = 1,28 \pm 0,10$ (DL- α -АВА). Стандартное отклонение подгонки не превышало $0,2 \text{ см}^3/\text{моль}$. Понятно при этом, что увеличение общности не может не сопровождаться некоторой потерей (статистической) точности.

Таким образом, и в случае водного раствора NH_4Cl параметр A является общим. Можно принять $A = 1,3$ (для NaCl_{aq} $A = 1,6$ [1]) и записать

$$\Delta\bar{V}^0 = 1,3m^{0,5} + Bm, \quad (2)$$

где $B = 0,4$ (Gly, β -Ala, γ -АВА) и $B = 0,2$ (α -Ala, α -АВА). Отметим, что для пяти аминокислот нам потребовалось лишь новое значение параметра A ***.

Экспериментальные данные и их описание (сплошные линии) уравнением (2) показаны на рис. 2 и 3. Штриховыми линиями на рисунках показаны результаты для водного NaCl .

В рамках подхода [1] первое слагаемое в уравнении (1) отражает вклад заряженных групп аминокислот NH_3^+ , COO^- ****

$$\Delta\bar{V}^0(\text{NH}_3^+, \text{COO}^-, \text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}) = 1,3m^{0,5}, \quad (3)$$

$$\Delta\bar{V}^0(\text{NH}_3^+, \text{COO}^-, \text{NaCl}_{\text{aq}}) = 1,6m^{0,5}. \quad (4)$$

Покажем, что большее изменение объема в случае NaCl_{aq} обусловлено несколько большей дегидратацией NH_3^+ , COO^- .

* Температура здесь и далее стандартная — 298,15 К.

** Избыточная энтропия воды является свойством, которое тонко дифференцирует аминокислоты по характеру их воздействия на структуру воды [9].

*** Для аминокислоты L-серина в водном NH_4Cl [10] далее получено: $\Delta\bar{V}^0 = 1,3m^{0,5} + (0,47 \pm 0,07)m$, $s = 0,16 \text{ см}^3/\text{моль}$. В водном NaCl для этой аминокислоты [1] $\Delta\bar{V}^0 = 1,6m^{0,5} + (0,72 \pm 0,03)m$, $s = 0,18 \text{ см}^3/\text{моль}$.

**** Второе слагаемое равно $\Delta\bar{V}^0$ радикала.

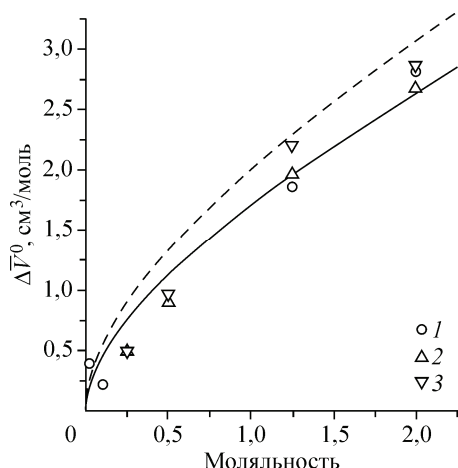


Рис. 2. Изменение парциального объема глицина (1), β-аланина (2) и γ-аминомасляной кислоты (3) в водном растворе NH_4Cl [9]; сплошная линия: $\Delta\bar{V}^0 = 1,3m^{0,5} + 0,4m$. Для глицина и β-аланина в водном NaCl [1] $\Delta\bar{V}^0 = 1,6m^{0,5} + 0,4m$ (штриховая линия)

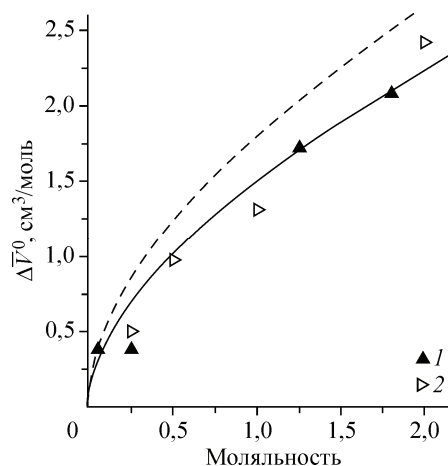


Рис. 3. Изменение парциального объема DL-аланина (1) и DL-аминомасляной кислоты (2) в водном растворе NH_4Cl [9]; сплошная линия: $\Delta\bar{V}^0 = 1,3m^{0,5} + 0,2m$. Для α-аланина в водном NaCl [1] $\Delta\bar{V}^0 = 1,6m^{0,5} + 0,2m$ (штриховая линия)

Согласно [11, 12] можно записать для гидратного числа n

$$n = (V_{\text{in}} - \bar{V}^0) / (\bar{V}_{\text{W}} - V_{\text{h}}), \quad (5)$$

где V_{in} — объем (эффективный) частицы (группы) в растворе; V_{h} — молярный объем воды в гидратной оболочке частицы.

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

Для парциальных объемов воды (см. рис. 1) на основе данных [13] нами получены уравнения* (\bar{V}_{W} в $\text{см}^3/\text{моль}$)

$$\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}: \bar{V}_{\text{W}} = 18,069 - (1502m^{1,5} - 97m^2 - 61m^{2,5})/10^5, \quad (6)$$

$$\text{NaCl}_{\text{aq}}: \bar{V}_{\text{W}} = 18,069 - (1456m^{1,5} + 593m^2 - 221m^{2,5})/10^5. \quad (7)$$

Сравним числа гидратации NH_3^+ , COO^- в $2m$ растворах NH_4Cl и NaCl . Число гидратации в $2m$ NaCl равно 3,25, в $2m$ NH_4Cl $n = 3,38$. Следует при этом отметить, что ион Na^+ гидратирован сильнее, чем NH_4^+ [4, 14].

С ростом концентрации соли и при переходе от $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$ к NaCl_{aq} \bar{V}_{W} уменьшается (см. рис. 1), а $\bar{V}^0 (= \bar{V}_{\text{W}}^0 + \Delta\bar{V}^0)$ растет для аминокислот (см. рис. 2 и 3) и их заряженных групп (уравнения (3) и (4)). Рост \bar{V}^0 уменьшает числитель в (5), а значит уменьшает гидратное число. Но уменьшение \bar{V}_{W} в знаменателе (5) увеличивает гидратное число. Таким образом, \bar{V}^0 и \bar{V}_{W} действуют в разных направлениях, создавая своего рода компенсационный эффект**.

* Кажущиеся объемы ϕ солей [13] в интервале 4—28 вес.% NH_4Cl и 4—26 вес.% NaCl (шаг в обоих случаях 2 вес.%) воспроизведены уравнением вида $\phi = \phi^0 + A_1m^{0,5} + A_2m + A_3m^{1,5}$, где $\phi^0 = \bar{V}^0$ — стандартный парциальный объем соли [13]; A_i — подгоночный параметр. Стандартное отклонение подгонки составило 0,006 $\text{см}^3/\text{моль}$ для NH_4Cl и 0,008 $\text{см}^3/\text{моль}$ для NaCl .

** Более подробно вклады в изменение гидратного числа рассмотрены нами [15, 16] на примере растворов глицина в смешанных растворителях.

Концентрационно зависимые параметры уравнения (5) для заряженных групп аминокислот в водных растворах хлоридов аммония и натрия

	Водный раствор NH ₄ Cl			Водный раствор NaCl		
<i>m</i>	1,5	3	6	1	2	4
\bar{V}^0	29,39	30,05	30,98	29,40	30,06	31,00
\bar{V}_W	18,045	18,022	17,936	18,051	18,018	17,928
<i>n</i>	3,46	3,25	3,00	3,48	3,25	3,00

Как структурное состояние воды в растворе соли влияет на гидратное число? Если в растворе с меньшим значением \bar{V}_W вода менее структурирована [17], то в соответствии с изложенным выше разрушение структуры препятствует дегидратации групп NH₃⁺, COO⁻. Можно предположить, что растворы, в которых парциальные объемы воды имеют одинаковое значение ("изоструктурные", если можно так выразиться, системы) должны обладать одинаковой дегидратирующей способностью. Из данных таблицы видно, что при соответствующем подборе концентраций солей все концентрационно зависимые параметры уравнения (5) имеют близкие значения. Наше предположение полностью оправдывается*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2013 (в печати).
2. Fajans K., Johnson O. // J. Amer. Chem. Soc. – 1942. – **64**. – P. 668 – 678.
3. Миценко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Изд. 2-е перераб. и доп. – Л.: Химия, 1976.
4. Hindman J.C. // J. Chem. Phys. – 1962. – **36**. – P. 1000 – 1015.
5. Frank H.S., Robinson A.L. // J. Chem. Phys. – 1940. – **8**. – P. 933 – 938.
6. Marcus Y. // J. Sol. Chem. – 1994. – **23**. – P. 831 – 848.
7. Hribar B., Southall N.T., Vlachy V., Dill K. A. // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 12302 – 12311.
8. Soper A.K., Weckström K. // Biophys. Chem. – 2006. – **124**. – P. 180 – 191.
9. Humphrey R.S., Hedwig G.R., Watson I.D., Malcolm G.N. // J. Chem. Thermodyn. – 1980. – **12**. – P. 595 – 603.
10. Natarajan M., Wadi R.K., Gaur H.C. // J. Chem. Eng. Data. – 1990. – **35**. – P. 87 – 93.
11. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 4. – С. 759 – 763.
12. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 176 – 180.
13. Clegg S.L., Wexler A.S. // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**. – P. 3393 – 3460.
14. Zavitsas A. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**. – P. 7805 – 7817.
15. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 348 – 353.
16. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 6. – С. 1119 – 1124.
17. Wirth H.E. // J. Phys. Chem. – 1967. – **71**. – P. 2922 – 2929.
18. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2012. – **54**, № 2. – С. 384 – 388.

* В работе [18] аналогичное сопоставление проведено нами для глицина в водных растворах мочевины и хлорида натрия.