

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 536:(539.196.6:547.466)

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ГЛИЦИЛ-L-АСПАРАГИНОВОЙ
КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2020 г. С. Н. Гридчин^{а,*}, Н. В. Чернявская^а, В. М. Никольский^б

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^б Тверской государственный университет, Тверь, Россия

*e-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 30.12.2019 г.

После доработки 20.02.2020 г.

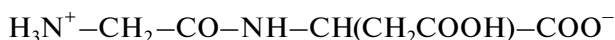
Принята к публикации 10.03.2020 г.

Потенциометрическим методом определены константы ступенчатой диссоциации глицил-L-аспарагиновой кислоты при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5 (KNO₃). Полученные данные экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром, и рассчитаны величины термодинамических констант диссоциации.

Ключевые слова: глицил-L-аспарагиновая кислота, константы диссоциации, ионная сила, потенциометрический метод

DOI: 10.31857/S0044453720090095

Ранее в нашей лаборатории исследованы равновесия кислотно-основного взаимодействия в водных растворах L-валил-L-валина [1], D,L-валил-D,L-лейцина [2], L-лейцил-L-лейцина [2], D,L-лейцил-глицина [2], глицил-D,L-лейцина [2], D,L-аланил-D,L-лейцина [3], D,L-аланил-D,L-валина [4], D,L-аланил-глицина [5], D,L-аланил-D,L-аланина [6], D,L-аланил-D,L-аспарагина [6], глицил-L-аспарагина [6], D,L-аланил-D,L-серина [7], глицил-D,L-серина [8], глицил-D,L-треонина [8], глицил-D,L-валина [8], глицил-глицина [9], глицил-β-аланина [10], β-аланил-глицина [11] и β-аланил-β-аланина [12], проанализировано влияние ионной силы раствора на реализацию исследованных процессов и определены стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций. В настоящей работе объект исследования – глицил-L-аспарагиновая кислота (H₂L):



В литературе отсутствует информация о влиянии ионной силы на протолитические равновесия указанного дипептида. В то же время эта информация имеет первостепенное значение для описания равновесий в растворах соединений с пространственным разделением зарядовых центров (амино- и карбоксилатных групп), поскольку большинство существующих схем теоретической оценки влияния концентрационных условий на изменение термодинамических характеристик реакций основано на моделях электростатиче-

ских взаимодействий в предположении геометрически правильной сферической или эллипсоидальной формы заряженных частиц, и приемлемые по точности результаты могут быть получены лишь после определения индивидуальных для каждой конкретной системы эмпирических параметров экстраполяционных уравнений, определение которых, в свою очередь, требует предварительного экспериментального исследования соответствующих равновесий в широком интервале значений ионной силы раствора. Поэтому цель настоящей работы – потенциометрическое исследование процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах глицил-L-аспарагиновой кислоты при нескольких значениях ионной силы и определение значений термодинамических констант соответствующих реакций.

Протолитические равновесия в растворах глицил-L-аспарагиновой кислоты исследовали методом потенциометрического титрования при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 и 1.5 моль/л. В качестве “фонового” электролита использовали нитрат калия. Точный объем раствора дипептида помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальная концентрация дипептида варьировалась в интервале 4×10^{-3} – 6×10^{-3} моль/л. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия и азотной кислоты, содержащими “фоновый” электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления.

Таблица 1. Величины pK диссоциации глицил-L-аспарагиновой кислоты при 298.15 К

I (KNO ₃)	$H_3L^+ = H_2L + H^+$	$H_2L = HL^- + H^+$	$HL^- = L^{2-} + H^+$
0	2.83 ± 0.04	4.54 ± 0.04	8.81 ± 0.05
0.1	2.84 ± 0.04	4.30 ± 0.04	8.36 ± 0.05
0.3	2.86 ± 0.03	4.33 ± 0.04	8.35 ± 0.04
0.5	2.85 ± 0.03	4.33 ± 0.03	8.31 ± 0.04
1.0	2.89 ± 0.04	4.37 ± 0.04	8.34 ± 0.04
1.5	2.92 ± 0.04	4.39 ± 0.04	8.41 ± 0.05

Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента использовали рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ±0.1 мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью ±0.05 К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HNO₃ и KOH, содержащими “фоновый” электролит для создания необходимой ионной силы.

Обработку потенциометрических данных осуществляли по программе РНМЕТР, предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [13].

В основу работы программы положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений pK :

$$F = \sum (\lg[H^+]_{j, \text{эксп}} - \lg[H^+]_{j, \text{рассч}})^2 \rightarrow \min,$$

где $\lg[H^+]_{j, \text{эксп}}$, $\lg[H^+]_{j, \text{рассч}}$ – логарифмы равновесных концентраций, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях pK . Для минимизации критериальной функции использовали модифицированный алгоритм Хука–Дживса [14]. Расчет равновесных концентраций осуществляли по методу Бринкли [15]. Величины констант диссоциации исследуемого дипептида, найденные при 298.15 К и $I = 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$ и 1.5 (KNO₃), представлены в табл. 1. В качестве примера на рис. 1 приведена диаграмма равновесий в водном растворе глицил-L-аспарагиновой кислоты при $T = 298.15$ К и $I = 0.5$ (KNO₃), рассчитанная с использованием определенных нами констант диссоциации дипептида.

Величины термодинамических констант ступенчатой диссоциации глицил-L-аспарагиновой кислоты, также представленные в табл. 1, рассчитывали экстраполяцией данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу (рис. 2) по уравнению с одним индивидуальным параметром [16]:

$$pK + A\Delta z^2 I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2}) = pK^0 - bI,$$

где pK и pK^0 – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации соответственно при конечной и нулевой ионных силах; A – постоянная теории Дебая–Хюккеля; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагиру-

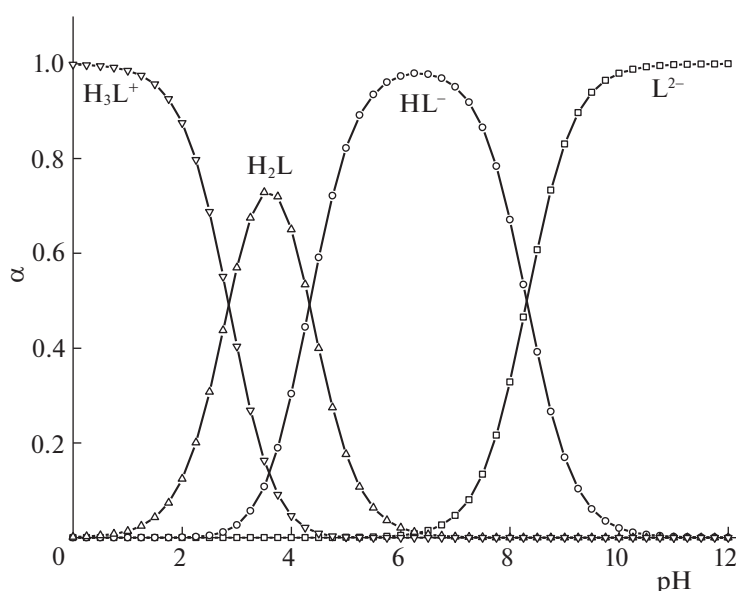


Рис. 1. Диаграмма протолитических равновесий глицил-L-аспарагиновой кислоты при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO₃).

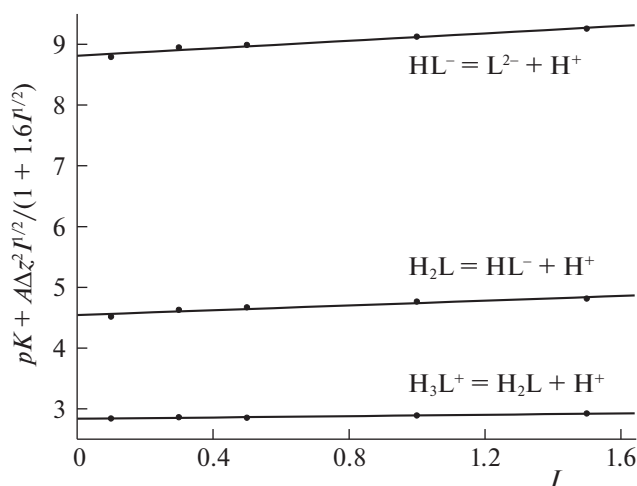


Рис. 2. Влияние ионной силы раствора на константы ступенчатой диссоциации глицил-L-аспарагиновой кислоты при 298.15 К (“фоновый” электролит – нитрат калия).

ющих частиц; I – ионная сила раствора; b – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и ряд других эффектов [16]. Найденные значения pK позволяют выполнять строгие термодинамические расчеты равновесий с участием глицил-L-аспарагиновой кислоты как в солевых растворах, так и при стандартных условиях ($I=0$). Полученные константы ионизации, в частности, могут быть использованы для надежной интерпретации результатов калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования с участием исследуемого дипептида.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рам-

ках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гридчин С.Н. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 7. С. 1061.
2. Гридчин С.Н. // Там же. 2015. Т. 85. № 4. С. 563.
3. Гридчин С.Н., Горболетова Г.Г. // Там же. 2008. Т. 78. № 3. С. 444.
4. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2145.
5. Гридчин С.Н., Горболетова Г.Г., Пырзу Д.Ф. // Там же. 2007. Т. 81. № 12. С. 2165.
6. Gorboletova G.G., Kochergina L.A. // J. Term. Anal. Cal. 2007. V. 87. № 2. P. 561.
7. Гридчин С.Н., Пырзу Д.Ф. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 1. С. 5.
8. Гридчин С.Н. // Там же. 2016. Т. 90. № 11. С. 1649–1656.
9. Горболетова Г.Г., Гридчин С.Н., Сазонова Е.С. // Там же. 2005. Т. 79. № 8. С. 1390.
10. Gridchin S.N., Gorboletova G.G., Pyreu D.F. // J. Term. Anal. Cal. 2007. V. 90. № 2. P. 607.
11. Гридчин С.Н., Пырзу Д.Ф. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 6. С. 948.
12. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 6. С. 69.
13. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
14. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 417 с.
15. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
16. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.