



Вязкостные, электропроводящие и спектральные свойства растворов моногидрохлорида лизина

Агупова М.В., Бобрешова О.В., Карпов С.И.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

Изучены вязкостные, электропроводящие и спектральные свойства растворов LysHCl в широком диапазоне концентраций при различных температурах. Обнаружено, что в растворах моногидрохлорида лизина в области концентраций 1,5 – 2,0 моль/л наблюдается максимум удельной электропроводности и увеличение скорости роста динамической вязкости. Это обусловлено межмолекулярными взаимодействиями, что ведет к образованию ассоциатов аминокислота-аминокислота, аминокислота-вода. На основании анализа энергии активации электропроводности исследуемых растворов показано, что к исходному гидродинамическому механизму электропроводности добавляется прототропный механизм по связям аминокислота - аминокислота, аминокислота-вода. Проведена оценка ион - ионных взаимодействий по уравнению Джонса-Дола. Показано, что в исследуемых растворах усиливается взаимодействие между ионами лизина и гидроксил ионами воды. Это указывает на уменьшение количества несвязанной воды в исследуемых растворах. По данным ИК- спектроскопии было подтверждено снижение количества несвязанной воды

Введение

В настоящее время аминокислоты находят широкое применение в пищевой, фармакологической, сельскохозяйственной промышленности. Особое место занимает аминокислота лизин (α, ϵ - диаминокапроновой кислота), повышенный интерес к которой обусловлен широким спектром действия. Данная аминокислота участвует в образовании коллагена, в выработке антител, гормонов и ферментов, оказывает противовирусное действие, особенно в отношении вирусов, вызывающих герпес и острые простудные инфекции. Недостаток лизина в организме может выражаться в развитии усталости, неспособности к концентрации, раздражительности, повреждении сосудов глаз, потере волос, анемии и в проблемах в репродуктивной сфере. Кроме того, лизин рекомендуется людям, потребляющим малокалорийную или недостаточно богатую белковыми веществами пищу [1].

Для разработки высокоэффективных технологий разделения, очистки водных растворов LysHCl , а так же методов контроля качества таких растворов необходимы сведения об ионных и молекулярных взаимодействиях в системе $\text{LysHCl-H}_2\text{O}$, которых в настоящее время недостает. В связи с этим, задачей данной работы стало изучение физико-химических свойств водных растворов моногидрохлорида лизина.

Эксперимент

Растворы готовили по навеске из сухой соли LysHCl . Концентрацию растворов контролировали рефрактометрически. Показатель преломления растворов определяли с использованием термостатированного рефрактометра УРЛ-1 при 20°C .

Измерение электропроводности растворов проводили при помощи ячейки с платиновыми электродами. Константа ячейки, которую определяли по стандартному раствору хлорида калия, составила $k=0,46\text{ см}^{-1}$. Использовали мост переменного тока Р5058 с цифровой индикацией. Частота тока составляла 10 кГц. Для предотвращения контакта с внешней средой при измерениях ячейку помещали в закрытый сосуд.

Вязкость растворов определяли по времени истечения раствора из вискозиметра. Был использован вискозиметр ВПЖ-1 с диаметром капилляра 1,16 мм. Плотность раствора определяли денситометрически.

Температуру при измерениях поддерживали с помощью термостата UTU-4. Точность термостатирования составляла $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Все измерения производили 3 – 5 раз. Статистическую обработку результатов проводили по статистике Стьюдента с доверительной вероятностью 0,95 [2]. Относительная ошибка определения сопротивления раствора не превышала 5%, вязкости – 1%.

ИК – спектры образцов регистрировали методом тонкой пленки раствора между двумя прозрачными в ИК - области пластинами кремния Si [3] на ИК спектрометре с Фурье преобразованием ФСМ 1201 в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} и расширением $4,0\text{ см}^{-1}$. На пластинку кремния исследуемые растворы наносили микрошприцом объемом 20 мкл.

Обсуждение результатов

В работах [4, 5] изучены вязкостные, электропроводящие и оптические свойства моногидрохлорида лизина. Показано, что до концентрации 0,5 – 1 моль/л (при различных температурах) рост удельной электропроводности растворов моногидрохлорида лизина практически линейен, при концентрациях 1,0 - 1,5 моль/л он замедляется и достигает максимума при 1,5 – 2,0 моль/л. При этом начало замедления роста электропроводности с концентрацией и положение максимума сдвигаются с повышением температуры в сторону больших концентраций, что связано с разупорядочением структуры воды с ростом температуры, которое приводит к облегчению трансляционного движения ионов-переносчиков тока. Зависимость динамической вязкости растворов моногидрохлорида лизина от концентрации имеет линейный участок до концентрации 0,5 – 1,0 моль/л. С дальнейшим увеличением концентрации рост вязкости раствора ускоряется. При этом, чем ниже температура эксперимента, тем раньше с ростом концентрации начинается резкое увеличение вязкости. Замедление роста электропроводности и резкий рост вязкости наблюдаются практически при одних и тех же концентрациях раствора (около 0,5 моль/л при 20°C и около 1 моль/л при 70°C). По-видимому, замедление роста электропроводности связано с возрастанием межмолекулярных взаимодействий, образованием ионных двойников и, возможно, образованием ассоциатов аминокислота - аминокислота, что находит свое отражение в резком увеличении вязкости раствора. Смещение перегиба на кривой вязкости и максимума на кривой электропроводности в сторону больших концентраций с ростом температуры обусловлено влиянием теплового движения на скорость перемещения ионов и разрушением структуры воды.

В табл. 1 представлены более полные значения по сравнению с [5] энергий активации вязкого течения и удельной электропроводности для растворов LysHCl рассчитанные из температурной зависимости вязкости и электропроводности растворов в широком диапазоне концентраций.

Таблица 1. Энергия активации вязкого течения E_a^n и энергия активации электропроводности E_a^λ растворов LysHCl

C, моль/л	$E_a^n, \pm 0,02, \text{кДж/моль}$	$E_a^\lambda, \pm 0,05, \text{кДж/моль}$
0,13	15,28	11,74
0,25	15,62	11,20
0,50	16,59	10,71
0,75	17,53	8,64
1,00	17,66	7,09
1,50	21,29	8,58
2,00	22,14	8,80
2,25	23,71	9,69
2,50	25,08	8,32
3,00	28,55	9,52
3,50	29,48	11,09

Энергия активации вязкого течения E_a^n растворов LysHCl с концентрацией ниже 0,5 моль/л близка к E_a^n для воды, которая составляет 15,12 кДж/моль в широком интервале температур [6]. Это указывает на то, что небольшое количество соли лизина незначительно влияет на структуру воды. С ростом концентрации E_a^n возрастает. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации ионы аминокислоты образуют пространственные ассоциаты, которые затрудняют перестройку структуры раствора при течении.

Энергия активации электропроводности моногидрохлорида лизина при невысоких концентрациях близка к E_a^λ хлорида натрия, которая в этом же интервале температур изменяется от 12,9 до 11,8 кДж/моль с изменением концентрации от 0,01 до 5 моль/л, что указывает на одинаковый механизм проводимости - гидродинамический.

Энергия активации электропроводности с ростом концентрации до 1,5 моль/л уменьшается в полтора раза, при этом параллельно увеличивается энергия активации вязкого течения. Можем предположить, что к вязкостному механизму проводимости в растворах моногидрохлорида лизина добавляется прототропный механизм проводимости по связям аминокислота – аминокислота. После концентрации 1,5 моль/л наблюдается возрастание энергии активации электропроводности. Мы полагаем, что рост энергии активации электропроводности связан с разрушением структуры воды ионами лизина, резким увеличением вязкости растворов и образованием ассоциатов аминокислота – аминокислота. Незначительный рост E_a^λ , на фоне роста энергии активации вязкого течения, может свидетельствовать о том, что в исследуемой системе присутствуют переносчики электричества, для которых вязкость среды не столь существенна, что так же подтверждает наличие прототропного механизма проводимости в исследуемых растворах. Проводимость в растворах низких концентраций обеспечивают преимущественно ионы лизина и анионы хлора, однако возможно участие в переносе электричества протонов по эстафетному механизму как по водородным связям вода-аминокислота, так и по связям аминокислота-аминокислота в ассоциатах, которые могут образовываться при высоких концентрациях раствора. При этом перенос протона может осуществляться путем туннельного перехода между ионными формами аминокислоты. Перенос протона по связям между катионами лизина возможен при наличии в их структуре групп COOH и NH₂.

При увеличении энергетических затрат на течение раствора, что выражается в росте энергии активации вязкого течения, ассоциаты способствуют переносу электричества по прототропному механизму, в результате чего энергия активации электропроводности раствора остается достаточно низкой. Этим же обусловлено и более низкое значение энергии активации электропроводности раствора моногидрохлорида лизина, чем можно было бы ожидать исходя из низкой подвижности и больших размеров этого органического иона.

Для оценки взаимодействия растворенных ионов с ионами воды была построена зависимость в координатах $(\eta_r - 1) \cdot C^{-1/2}$ от \sqrt{C} для растворов с концентраций до 1,0 моль/л при 25⁰ С (рис. 1). Расчет производился по уравнению Джонса-Дола [7]

$$(\eta_r - 1) \cdot C^{-1/2} = A + B\sqrt{C},$$

где η_r – относительная вязкость раствора; В отвечает за взаимодействия растворенных ионов с ионами растворителя; А – за электростатические взаимодействия растворенных ионов между собой. Уравнение Джонса-Дола справедливо для разбавленных растворов (при увеличении концентрации нарушается линейная зависимость).

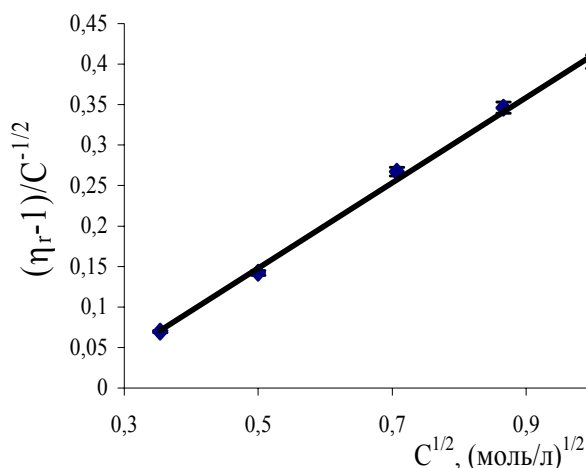


Рис. 1. Зависимость $(\eta_r - 1) \cdot C^{-1/2}$ от \sqrt{C} для водных растворов LysHCl при температуре 25⁰С

Зависимость имеет линейный характер с величиной достоверности аппроксимации R^2 0,997.

Большое значение коэффициента В (0,5267 л/моль при 25⁰С) для растворов моногидрохлорида лизина (для ионов натрия коэффициент В составляет 0,0863 л/моль[7]) указывает на то, что в исследуемых растворах усиливается взаимодействие между ионами лизина и гидроксил ионами воды. Можно предположить, что с увеличением концентрации LysHCl, количество несвязанной воды в исследуемом растворе уменьшается.

Для подтверждения наших предположений об образовании ассоциатов аминокислота-аминокислота и структурных изменений в растворах LysHCl при концентрациях 1,0-2,0 моль/л нами были получены спектральные характеристики данных растворов. Спектры, полученные методом ИК – спектроскопии, представлены на рис. 2.

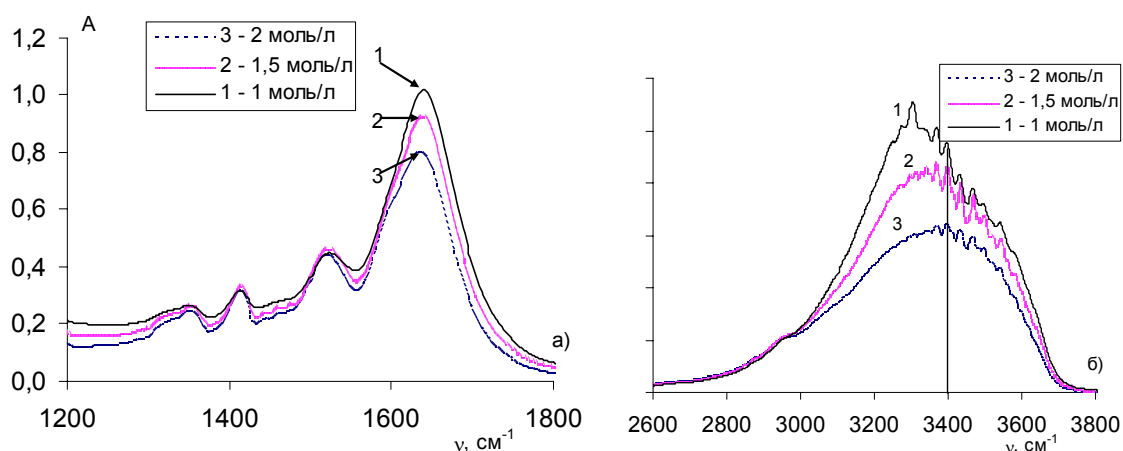


Рис.2. ИК – спектры водных растворов LysHCl с концентрацией: 1 - 1,0 моль/л; 2 – 1,5 моль-л; 3 – 2,0 моль/л

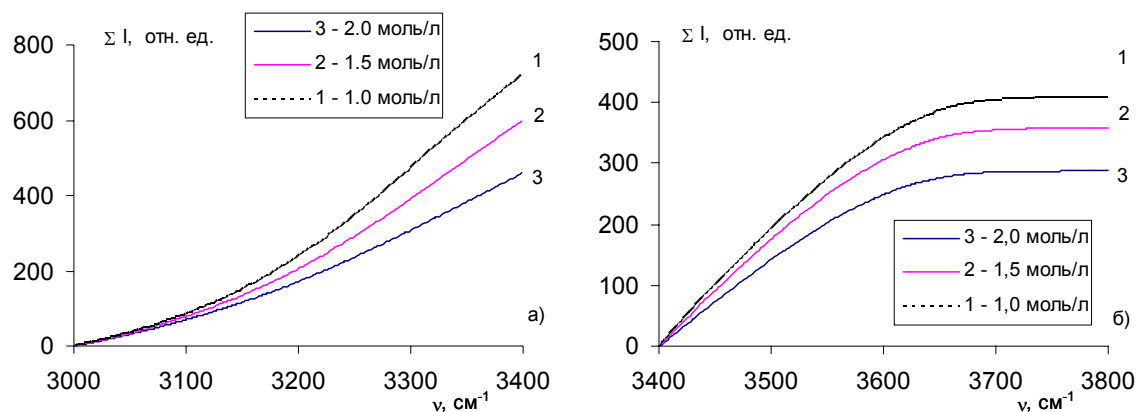


Рис.3. Суммарная интенсивность полос в ИК – спектрах водных растворов LysHCl с концентрацией: 1 -1,0 моль/л; 2 – 1,5 моль-л; 3 – 2,0 моль/л

Снижение интенсивности полосы поглощения в области $1640-1645\text{ см}^{-1}$ (рис.2а), (деформационные колебания ОН-групп) характеризует уменьшение относительного содержания ОН-групп (предположительно молекул воды) в растворе. Данный факт является вполне закономерным, что связано с ростом содержания аминокислоты в растворе. Однако имеет место немонокотное снижение интенсивности поглощения в различных диапазонах волновых чисел. Так, в области валентных колебаний ОН-групп $3000-3800\text{ см}^{-1}$ (рис.2б) отмечается значительное снижение интенсивности полос поглощения в области $3000-3400\text{ см}^{-1}$, тогда как в области $3400-3800\text{ см}^{-1}$ имеет место менее выраженное изменение интенсивности поглощения ИК-излучения. Как отмечено в [8], положение полос ОН-групп, не участвующих в образовании водородных связей проявляется при 3695 см^{-1} . Смещение полосы поглощения в область меньших волновых чисел свидетельствует об образовании водородных связей. Таким образом, с ростом концентрации раствора аминокислоты можно говорить о значительном снижении доли молекул, участвующих в образовании водородных связей с большей энергией.

Количественной мерой изменения доли слабо и сильно связанной воды может быть отношение суммарных интенсивностей полосы поглощения в диапазоне $3000-3400\text{ см}^{-1}$ ($\sum I_{3000-3400}$) к суммарной интенсивности полосы в диапазоне $3400-3800\text{ см}^{-1}$ ($\sum I_{3400-3800}$) (рис. 3 а, б). В табл. 2 приведены величины $\frac{\sum I_{3000-3400}}{\sum I_{3400-3800}}$ при варьировании концентрации контактирующего раствора.

Таблица 2. Отношения суммарных интенсивностей полосы поглощения в диапазоне $3000-3400\text{ см}^{-1}$ и $3400-3800\text{ см}^{-1}$ для водных растворов LysHCl с различной концентрацией

С, моль/л	$\frac{\sum I_{3000-3400}}{\sum I_{3400-3800}}$
1,0	1,76
1,5	1,67
2,0	1,60

Как видно из таблицы увеличение концентрации LysHCl от 1,0 до 2,0 моль/л приводит к снижению доли воды, образующей водородные связи с большей энергией. Подобная закономерность изменения поглощения ИК - излучения свидетельствует об упрочнении связи аминокислота - вода и ослаблении связи вода-вода, что так же свидетельствует о возможности образования ассоциатов в исследуемых растворах.

Заключение

В данной работе исследованы вязкостные и электропроводящие свойства растворов моногидрохлорида лизина. При концентрациях до 0,5 моль/л линейное возрастание удельной электропроводности и динамической вязкости растворов моногидрохлорида лизина характеризует незначительное влияние ионов лизина на структуру воды. При концентрациях 0,5 – 1,0 моль/л наблюдается замедление роста значений электропроводности и резкий рост значений вязкости для растворов LysHCl, что связано с возрастанием межмолекулярных взаимодействий, образованием ионных двойников, а так же с образованием ассоциатов аминокислота – аминокислота.

Были рассчитаны значения энергий активации электропроводности растворов моногидрохлорида лизина в широком диапазоне температур и концентраций. При невысоких концентрациях они соответствуют E_a^λ для растворов хлорида натрия, что указывает на одинаковый механизм проводимости – вязкостный. Снижение значений E_a^λ до концентрации 1,0 моль/л, а затем их возрастание, на фоне линейного возрастания значений энергии активации вязкого течения, свидетельствует о смене механизма проводимости – к гидродинамическому механизму проводимости добавляется прототропный перенос по связям аминокислота – аминокислота и аминокислота – вода.

Проведенная оценка взаимодействия растворенных ионов лизина (в растворах до концентрации 1,0 моль/л) с ионами воды по уравнению Джонса-Дола показала, что в исследуемых растворах усиливается взаимодействие между ионами лизина и гидроксил ионами воды. Это указывает на уменьшение количества несвязанной воды в исследуемых растворах.

По данным ИК – спектроскопии было обнаружено, что с увеличением концентрации LysHCl от 1,0 до 2,0 моль/л усиливается взаимодействие между ионами лизина и гидроксил ионами воды, и уменьшается количество несвязанной воды в исследуемом растворе, что также подтверждает образование ассоциатов аминокислота – аминокислота.

Список литературы

1. Лизин - одна из важнейших незаменимых аминокислот в обеспечении полноценного питания / О.В. Бобрешова, А.С. Фаустов, М.И. Чубирко, В.И. Попов, И.В. Аристов, П.И. Кулинцов; под общ. ред. А.С. Фаустова. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2003. - 80 с.
2. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа : учеб. пособие для вузов / А. К. Чарыков – Л. : Химия, 1984. – 168 с.
3. Селеменев В.Ф. Определение ионных форм ароматических аминокислот, осажденных на кремниевой пластине методом ИКФТ-спектроскопии / В.Ф. Селеменев и [др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т.2. Вып. 2. С. 236-242.
4. Бобылкина О.В. Вязкость и электропроводность концентрированных растворов моногидрохлорида лизина / О. В. Бобылкина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, № 2. – С. 248 – 253.
5. Агупова М.В. Выявление механизма электропроводности концентрированных растворов моногидрохлорида лизина / М.В. Агупова и [др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6, № 5. - С. 737-741.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. - изд. 8-е, перераб.- Л.: Химия, 1983. -232 с., ил.
7. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдей - Груз – М.: Мир, 1976. – С. 232.
8. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие / Г. Цундель - М., 1972. С.267.