



Оценка ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в кислых и щелочных растворах глицина по величинам коэффициентов уравнения Джонса-Дола

Полуместная К.А., Федосова А.А., Бобрешова О.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

Кислые и щелочные растворы глицина с концентрацией минерального компонента 0,001 моль/л были исследованы вискозиметрическим методом. Полученные данные были проанализированы с использованием уравнения Джонса-Дола, а результаты интерпретированы в свете ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий и влияния растворенного вещества на структуру растворителя

Введение

Вискозиметрические исследования растворов аминокислот являются одним из основных источников сведений о ион-ионных и ион-дипольных взаимодействиях в растворах и необходимы для анализа факторов, ответственных за термодинамическую стабильность протеинов и разрушение их трёхмерной структуры [1-3].

Поскольку большинство процессов разделения аминокислот протекает в присутствии неорганических электролитов, возникает необходимость исследования смешанных растворов аминокислот с неорганическими компонентами.

Сложность анализа таких систем определяется зависимостью поведения аминокислот в смесях от влияния многих факторов, таких как рН, пространственное разделение заряда, тип присутствующего электролита и его концентрация [4].

В связи с этим изучение взаимодействий аминокислот с молекулами воды в водных растворах кислот и щелочей играют важную роль в понимании природы активности биологически активных молекул и/или термодинамического описания биохимических процессах в живых организмах.

Вязкость раствора складывается из вязкости растворителя η_0 и следующих четырех компонент [5]:

1) компоненты η_E , описывающей возрастание вязкости в зависимости от размера и формы ионов (так называемый эффект Эйнштейна). Эта компонента всегда положительна и тем больше, чем больше размер иона;

2) ориентационной компоненты η_{or} , которая возникает вследствие ориентации полярных молекул растворителя в электрическом поле ионов, что также приводит к возрастанию вязкости, поскольку уменьшается подвижность этих ориентированных молекул;

3) структурной компоненты η_{str} , описывающей уменьшение вязкости вследствие разрушения структуры растворителя; это явление возникает в результате действия сил, вызывающих изменение структуры основного объема жидкости (вдали от ионов), а также в результате воздействия на растворитель электрического поля ионов и определенной ориентации молекул растворителя, связанных с ионом;

4) компоненты η_{el-st} , описывающей возрастание вязкости вследствие электростатического взаимодействия между ионами/.

С помощью эмпирического уравнения Джонса-Дола, описывающего относительную вязкость раствора электролита как функцию его концентрации может быть получено значение констант A и B [6].

Для сильного электролита уравнение Джонса-Дола примет следующий вид:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{c} + Bc, (1)$$

где η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно [7]. Коэффициент A связан с электростатическим взаимодействием растворенных ионов между собой, которое приобретает главное значение только в очень разбавленных растворах [5]. Его величина обычно невелика (для неэлектролитов стремится к нулю), в связи с чем ею часто пренебрегают [6]. Константа B определяется взаимодействием растворенных ионов с растворителем, т.е. характеризует ион-дипольные взаимодействия, которые являются основными в большинстве случаев [5].

Из-за наличия гидрофобных алкильных групп и полярных цвиттерионных групп в молекулах аминокислот, их поведение в растворах характеризуется промежуточным положением между сильными электролитами и неэлектролитами. Вязкость раствора η неэлектролита или биполярного иона может быть связана с вязкостью растворителя η_0 и молярностью раствора c уравнением:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Bc, (2)$$

Уравнение (2) применимо только при низких концентрациях. Для распространения его на более широкий диапазон концентраций необходимо введение дополнительного члена c^2 [8].

Перепишем уравнение (1) следующим образом:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right) \frac{1}{\sqrt{c}} = A + B\sqrt{c}, (3)$$

Построив график зависимости левой части этого равенства от \sqrt{c} , получим прямую линию, наклон которой равен B , а точка пересечения с осью ординат определяет значение A [5].

Известны попытки представления величины коэффициента B в виде суммы членов, соответствующих взаимодействию с растворителем анионов и катионов [7] по аналогии с эквивалентной электропроводностью растворов электролитов. Однако, если в случае эквивалентной электропроводности эти составляющие можно экспериментально оценить, измерив числа переноса, то для вязкости не существует величины, которая соответствовала бы числу переноса.

В предположении аддитивного вклада в общее значение вязкости молекулярных и ионных компонентов сложных растворов, в [7] была проведена оценка аддитивных составляющих коэффициента B растворов аминокислот при значениях pH равных pK_1 и pK_2 . Суммарный вклад цвиттерионов и ионной формы аминокислоты (катионов или анионов) в значение коэффициента B был получен при вычитании из последней коэффициентов B ионов натрия или хлора ($B_{Na^+}=0.085$ и $B_{Cl^-}=-0.001$ [5-7]). Авторами [7] была выявлена следующая закономерность в изменении значений коэффициента B для различных форм аминокислоты: $B_{zwitterion} > B_{anion} > B_{cation}$. Однако, как отмечалось в [6], при дальнейших обсуждениях такая последовательность оказалась несколько противоречива, т.к. в сложных

системах за счет взаимодействий компонентов могут наблюдаться отклонения от аддитивности коэффициента B .

Величина коэффициента B определяется влиянием на вязкость раствора формы растворенного иона, ориентации молекул растворителя и изменения структуры растворителя. В зависимости от того, какой из эффектов сильнее: совместное действие сольватации и ориентационной поляризации или же разрушение структуры растворителя – коэффициент B будет положительным или отрицательным [5].

В [1] были проведены исследования вязкости водных растворов мочевины и смешанных водных растворов мочевины с аминокислотами и показано, что присутствие L-глицина в водных растворах мочевины приводит к разрушению структуры растворителя.

Согласно данным [3], температурная зависимость коэффициента B для глицина положительна в смешанных водных растворах ацетата натрия с глицином, что позволяет предположить наличие у этой аминокислоты способности к разрушению структуры воды.

Как показано в [2], положительные значения коэффициента B для изученных аминокислот (глицин, DL- α -аланин, DL- α -аминомасляная кислота, L-валин, L-лейцин и биглицин) при низких концентрациях в водно – н-пропаноловых растворах указывают на селективное взаимодействие н-пропанола с неполярными группами аминокислот. Изменение термодинамических параметров с увеличением длины неполярных звеньев аминокислот в водных растворах н-пропанола было приписано влиянию гидрофобных взаимодействий, которые приводят к стабилизации вторичной структуры белка, и, таким образом, играют ключевую роль в стабилизации структуры протеинов.

В [9] исследовались вязкостные свойства водных растворов различных аминокислот (глицин, L-аланин и L-лейцин) и смешанных водных растворов хлорида магния с данными аминокислотами и показано, что присутствие глицина в водных растворах $MgCl_2$ приводит к разрушению структуры растворителя.

В [10] нами были изучены электропроводящие и вязкостные свойства кислых и щелочных растворов глицина. Было высказано предположение о том, что снижение вязкости щелочных растворов глицина (при концентрации аминокислоты до 0,025 М) обусловлено способностью анионов глицина разрушать водородные связи воды. Обнаружено снижение удельной электропроводности щелочных растворов глицина (при концентрации аминокислоты до 0,01 М), что, вероятно, происходит за счет снижения концентрации гидроксил ионов в растворе. Возрастание электропроводности и вязкости (при концентрации аминокислоты после 0,025 М и 0,01 М, соответственно) может быть вызвано образованием между анионами и цвиттерионами глицина и водой водородных связей.

Эксперимент

В качестве объектов исследования были выбраны растворы глицина с содержанием минерального компонента (гидроксида натрия или соляной кислоты) 0,001 моль/л, концентрация аминокислоты изменялась в интервале от 0,001 до 0,1 моль/л.

Измерения вязкости проводились при $25 \pm 0,1^\circ C$ в стеклянном вискозиметре ВПЖ-2.

С учетом потенциометрических измерений, уравнений электронейтральности и материального баланса, были рассчитаны концентрации ионов OH^- , Gly^- и Gly^{\pm} в щелочных и H^+ , Gly^+ и Gly^{\pm} в кислых растворах глицина соответственно:

$$[OH^-] = 10^{(pH-14)}, \quad (4)$$

$$[Gly^-] = C_{NaOH} - [OH^-], \quad (5)$$

$$[Gly^+] = C_{Gly} - [Gly^-]. \quad (6)$$

$$[H^+] = 10^{(-pH)}, \quad (7)$$

$$[Gly^+] = C_{HCl} - [H^+], \quad (8)$$

$$[Gly^{\pm}] = C_{Gly} - [Gly^+], \quad (9)$$

Согласно этим данным концентрации катиона и аниона глицина практически не изменяются с увеличением аналитической концентрации аминокислоты и составляют

приблизительно 0,001 моль/л. Таким образом, в кислых и щелочных растворах происходит образование солей – хлорида глицина и глицината натрия, соответственно.

На основании данных по вязкости кислых и щелочных растворов глицина [10] были рассчитаны коэффициенты A и B , входящие в уравнение Джонса-Дола (2):

$$y_1 = A + B\sqrt{C_{Gly}}, \quad (10)$$

$$y_2 = A + B\sqrt{C_{Gly}}, \quad (11)$$

$$\text{где } y_1 = \left(\frac{\eta_{0,001GlyCl+Gly+H_2O}}{\eta_{0,001GlyCl+H_2O}} - 1 \right) \frac{1}{\sqrt{C_{Gly}}} \text{ и } y_2 = \left(\frac{\eta_{0,001NaGly+Gly+H_2O}}{\eta_{0,001NaGly+H_2O}} - 1 \right) \frac{1}{\sqrt{C_{Gly}}}.$$

Полученные значения коэффициентов A и B приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты A и B кислых и щелочных растворов глицина.

Исследуемые растворы	Значение коэффициента A	Значение коэффициента B
0,001 HCl+Gly	-0,0099	0,1368
0.001 NaOH+Gly ($C_{Gly} \leq 0.025$ M)	-0,006	-0,242
0.001 NaOH+Gly ($C_{Gly} > 0.025$ M)	-0,106	0,427

На рис. 1. представлена зависимость y_1 от $\sqrt{C_{Gly}}$ для кислых растворов глицина.

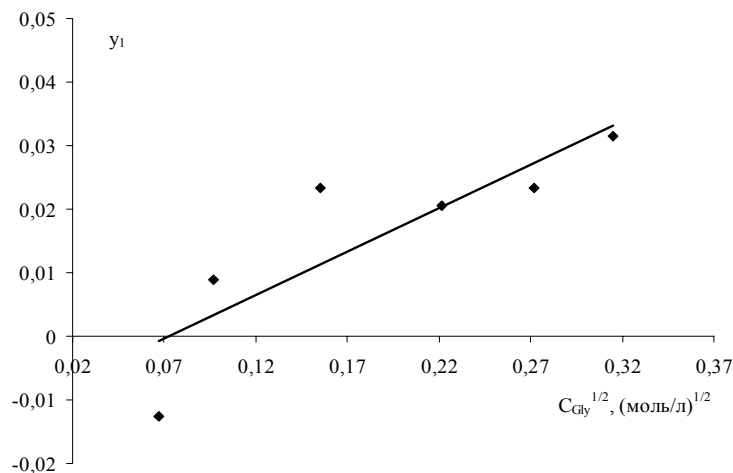


Рис.1. Зависимость относительной вязкости y_1 от корня квадратного из концентрации аминокислоты в растворах 0,001 HCl+Gly

Для кислых растворов глицина коэффициент B положителен и составляет 0,136 л*моль⁻¹, что позволяет предположить о преобладании эффекта Эйнштейна и ориентационной компоненты вязкости над структурной компонентой, описывающей уменьшение вязкости вследствие разрушения структуры воды.

На рис.2. представлена зависимость y_2 от $\sqrt{C_{Gly}}$ для щелочных растворов глицина.

На рис.2. можно выделить два участка, на одном из которых коэффициент B отрицателен, а на втором – положителен. При преобладании структурной компоненты вязкости над эффектом Эйнштейна и ориентационной компонентой, коэффициент B принимает отрицательные значения ($B=-0,242$ л*моль⁻¹), что согласуется с нашим предположением о способности анионов глицина разрушать сетку водородных связей воды [10]. На втором участке B изменяет знак от отрицательного к положительному ($B=0,427$ л*моль⁻¹), что говорит в пользу образования между анионами и цвиттерионами глицина и водой водородных связей. В [5] отмечалось, что большая положительная величина коэффициента B для водных растворов нитрата тетрабутиламмония свидетельствует о том, что ионы этой соли оказывают значительное ориентирующее действие на молекулы воды. Аномальное поведение анионов глицина в щелочных растворах (изменение знака коэффициента B) может быть вызвано изменением прочности связи гидратной оболочки с

анионами аминокислоты при увеличении концентрации цвиттерионов аминокислоты в растворе.

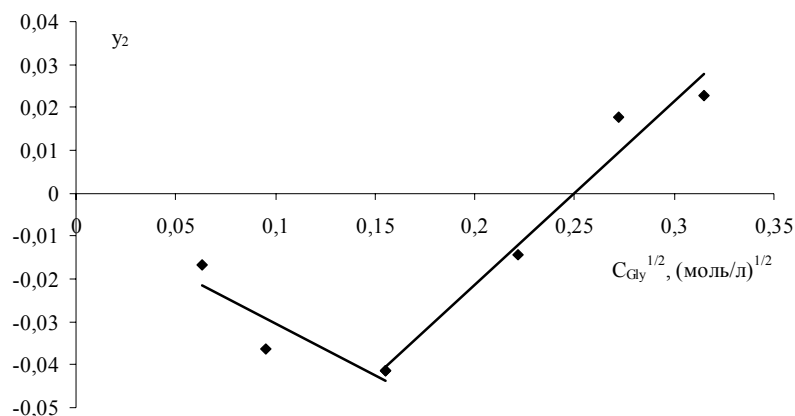


Рис.2. Зависимость относительной вязкости η_2 от корня квадратного из концентрации аминокислоты в растворах 0.001 NaOH+Gly

В кислых растворах глицина значение коэффициента A стремится к нулю, что свидетельствует об отсутствии межмолекулярных взаимодействий. Аналогичная картина наблюдается и в щелочных растворах глицина при концентрации аминокислоты, не превышающей 0,025 М. С ростом концентрации глицина в щелочных растворах ($C_{Gly} > 0,025$ М) происходит изменение значения коэффициента A . Это может быть связано с появлением возможности прототропного механизма переноса электричества по водородным связям аминокислоты от цвиттерионов к анионам, что подтверждается возрастанием электропроводности щелочных растворов глицина при концентрации аминокислоты более 0,01 М [10].

Заключение

Проведенные исследования показали, что в кислых растворах глицина не происходит разрушения структуры растворителя, о чем свидетельствуют положительное значение коэффициента B ($0,136 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$). В щелочных растворах глицина до концентрации аминокислоты 0,025 М коэффициент B отрицателен и составляет $-0,242 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Следовательно, анион глицина способен разрушать структуру воды. При концентрации аминокислоты, превышающей 0,025 М, коэффициент B положителен ($0,427 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$). Этот факт говорит в пользу возможности образования водородных связей между анионами и цвиттерионами глицина и водой, что приводит к возрастанию электропроводности за счет появления прототропного механизма переноса электричества по образовавшимся водородным связям. Это подтверждается полученными значениями коэффициента A , характеризующего межмолекулярные взаимодействия в растворах.

Список литературы

1. Amalendu Pal, Suresh Kumar Viscometric and volumetric studies of some amino acids in binary aqueous solutions of urea at various temperatures / Amalendu Pal, Suresh Kumar // Journal of Molecular Liquids. – 2004. – № 109. – p. 23-31.
2. Tarlok S. Banipal, Gagandeep Singh Thermodynamic study of some amino acids, diglycine and lysozyme in aqueous and mixed aqueous solutions / Tarlok S. Banipal, Gagandeep Singh // Thermochemica Acta. – 2004. – № 412. – p. 63-83.

3. Zhenning Yan, Jianji Wang, Jinsuo Lu Viscosity behavior of some α -amino acids and their groups in water-sodium acetate mixtures / Zhenning Yan, Jianji Wang, Jinsuo Lu // *Biophysical chemistry*. – 2002. – № 99. – p. 199-207.

4. Mohammad K. Khoshkbarchi, Juan H. Vera Measurement of Activity Coefficients of Amino Acids in Aqueous Electrolyte Solutions: Experimental Data for the Systems $H_2O+NaCl+Glycine$ and $H_2O+NaCl+DL-Alanine$ at $25^{\circ}C$ / Mohammad K. Khoshkbarchi, Juan H. Vera // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1996. – № 35. – p. 2735-2742.

5. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдеи-Груз - М.: Мир, 1976. – 596 с.].

6. Hua Zhao Viscosity B -Coefficient and standard partial molar volumes of amino acids, and their roles in interpreting the protein (enzyme) stabilization / *Biophysical Chemistry*. – 2006. - № 122. – p.157-183.

7. M.M. Bhattacharyya, M. Sengupta B -Coefficient of Amino Acids at the pH of Acidic and Basic Dissociation Constants / *Z. phys. Chemie, Leipzig*. – 1984. – № 1. – p. 109-112.

8. H.J.V. Tyrrell, M. Kennerley Viscosity B -Coefficients between 50 and 200 for Glycolamide, Glycine and N -Methylated Glycines in Aqueous Solution / *J. Chem. Soc.* – 1968. – № A. – p. 2724-2728.

9. Bhajan S. Lark, Poonam Patyar, Tarlok S. Banipal Temperature effect on the viscosity and heat capacity behaviour of some amino acids in water and aqueous magnesium chloride solutions / Bhajan S. Lark, Poonam Patyar, Tarlok S. Banipal // *J. Chem. Thermodynamics*. – 2007. – № 39. – p. 344-360.

10. Физико-химические свойства растворов глицина и электромембранных систем с данными растворами / К.А. Полуместная, А.А. Федосова, Н.Г. Дьячкова, О.В. Бобрешова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2007. – Т.7, вып. 6. – с. 952-957.