



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.8: 541.13

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10974>

**Термохимические характеристики образования водных растворов
иминокислот**

Т. А. Крысанова^{1✉}, Д. Л. Котова¹, Е. Г. Давыдова², В. А. Крысанов¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

В физикохимии растворов биологически активных веществ, в частности, аминокислот, методы калориметрии служат важным источником термодинамической информации. Целью работы являлось термодинамическое описание процесса образования водного раствора гетероциклических иминокислот – пролина и гидроксипролина, различающихся строением и размерами бокового радикала, в широком интервале концентраций, что может быть использовано для качественного анализа изменений, протекающих в их растворах.

Термохимические измерения образования водного раствора иминокислот в диапазоне концентраций $1.0 \cdot 10^{-5}$ – $40.0 \cdot 10^{-5}$ моль/кг проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 293 К. Момент установления равновесия в процессе образования раствора определяли по выходу термокинетической кривой на нулевую линию. Расчет энтальпии процесса образования водного раствора иминокислот осуществляли интегрированием временной зависимости тепловой мощности.

Показано, что увеличение времени установления равновесия, возрастание максимума теплового потока и снижение скорости изменения теплового потока при растворении гидроксипролина обусловлено образованием внутри- и межмолекулярных связей в структуре Нурго с участием ОН-группы. Различие в строении иминокислот отражается в знаке теплового эффекта и виде концентрационной зависимости энтальпии образования водных растворов. Экзоэффект растворения пролина обусловлен стабилизацией структуры воды под влиянием иминокислоты.

Ключевые слова: иминокислоты, водные растворы, термохимические характеристики

Для цитирования: Крысанова Т. А., Котова Д. Л., Давыдова Е. Г., Крысанов В. А. Термохимические характеристики образования водных растворов иминокислот. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2023;25(1): 55–60. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10974>

For citation: Krysanova T. A., Kotova D. L., Davydova E. G., Krysanov V. A. Thermochemical characteristics of the formation of aqueous solutions of amino acids. *Condensed Matter and Interphases.* 2023;25(1): 55–60. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10974>

✉ Крысанова Татьяна Анатольевна, e-mail: takrys@yandex.ru

© Крысанова Т. А., Котова Д. Л., Давыдова Е. Г., Крысанов В. А., 2023



1. Введение

Из всего многообразия термодинамических свойств в химии растворов биологически активных веществ большое внимание уделяется исследованию термохимических свойств [1–4]. В биохимической термодинамике часто используют методы калориметрии, которые служат источником термодинамической информации в физикохимии растворов. К важнейшим биологически активным соединениям относятся аминокислоты. Большой интерес представляет термодинамическое описание процесса образования водного раствора аминокислот, различающихся строением и размерами бокового радикала, в широком интервале концентраций [5–7]. Ход изотермы зависимости интегральной теплоты растворения от концентрации растворимого вещества может быть использован для качественного анализа изменений, протекающих в растворе. Гетероциклическая аминокислота (пролин) и ее производная (4-гидроксипролин) входят в состав белка соединительной ткани – коллагена, стабилизируют вторичную структуру полипролиновой спирали, выполняют важную метаболическую роль в организме. В данной работе представлены результаты исследования термохимических характеристик образования водных растворов иминокислот – пролина и гидроксипролина.

2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны гетероциклические аминокислоты пролин (пирролидин-2-карбоновая кислота) (Pro) и гидроксипролин (L-4-гидроксипирролидин- α -карбоновая кислота) (Hур), которые относятся к иминокислотам. Их углеродный скелет образует циклическое соединение, в которое включена аминогруппа. В водном растворе иминокислоты присутствуют в виде биполярного иона (рис. 1) [8].

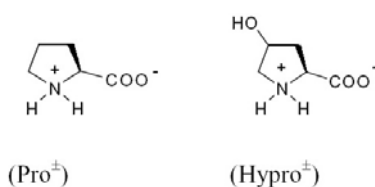


Рис. 1. Структура аминокислот

В исследовании использовали образцы аминокислот фирмы «Reanal» (Венгрия) и бидистиллированную воду с удельной электропроводно-

стью не более $1.4 \cdot 10^{-6}$ (Ом/см)⁻¹. Растворимость в воде при температуре 298 К составляет для Pro 162.3 г/100 мл и Hур 36.1 г/100 мл. Термохимические измерения образования водного раствора иминокислот в диапазоне концентраций $1.0 \cdot 10^{-3}$ – $40.0 \cdot 10^{-3}$ моль/кг проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 293 ± 1 К [9, 10]. Чувствительность микрокалориметра $5 \cdot 10^{-3}$ Вт. Образец аминокислоты, взвешенный с точностью ± 0.0002 г, помещали в тонкостенную ампулу, которую погружали в воду объемом 50.0 см³ и термостатировали в адиабатическом калориметре в течение 24 часов. Затем ампулу разбивали специальным штоком, и навеска аминокислоты высыпалась в растворитель. Момент установления равновесия в процессе образования раствора определяли по выходу термокинетической кривой на нулевую линию. Расчет энтальпии процесса образования водного раствора Pro и Hур осуществляли интегрированием временной зависимости тепловой мощности. Для пяти независимых измерений при доверительной вероятности 0.95 и коэффициента Стьюдента, равного 2.78, величины среднего относительного стандартного отклонения и доверительного интервала составили $4.43 \cdot 10^{-3}$ и $5.12 \cdot 10^{-3}$ соответственно [11].

Для оценки точности и надежности полученных калориметрических измерений проводили серию измерений теплового эффекта растворения в воде хлорида калия при 298 К, который применяют в качестве стандартного вещества в калориметрии при калибровке приборов [12]. Из расчета конечной концентрации раствора, равной 0.278 моль/1000 г воды, использовали навеску хлорида калия массой 1.0642 ± 0.0002 г. По результатам пяти независимых измерений полученное значение энтальпии образования водного раствора KCl при бесконечном разведении составляет 17.34 ± 0.28 кДж/моль, и согласуется с данными, приведенными в работе [13].

3. Обсуждение результатов

Термодинамический параметр образования водного раствора аминокислот во всей области концентраций определяется суммой основных эффектов: эндотермического, обусловленного смещением молекул аминокислот от расстояния их в решетке молекулярного кристалла до среднего расстояния между ними в растворе данной концентрации, и экзотермического эффекта гидратации, представляющего сумму ряда эндо- и экзотермических эффектов [1]. Образование водного раство-

ра пролина в выбранном диапазоне концентраций, в отличие от гидроксипролина, а также исследуемых ранее таких аминокислот, как фенилаланин, гистидин и цистеин [6, 7, 14], протекает с выделением тепла (рис. 2).

Экзотермический эффект процесса гидратации, обусловленный рядом эндо- и экзоэффектов, преобладает над энергетическими затратами на разрушение кристаллической решетки пролина и структуры воды [12]. Введение гидроксильной группы в структуру молекулы гидроксипролина отражается в изменении знака теплового эффекта и характере концентрационной зависимости энтальпии растворения иминокислот.

Термокинетические кривые образования водного раствора пролина и гидроксипролина, представляющие энергию процесса как функцию времени, приведены на рис. 3 и 4. Максимальная интенсивность термоэффекта (W_{max}) для иминокислот в исследуемом диапазоне концентраций наблюдается в начальный период растворения (2–4 мин) и линейно возрастает с ростом концентрации. Растворение гидроксипролина характеризуется большими величинами W_{max} (рис. 5). Однако для гидроксипролина в отличие от пролина наблюдается меньшее значение скорости изменения теплового эффекта и линейная ее зависимость от концентрации (рис. 6). С ростом концентрации образующегося раствора иминокислот различия в значениях скоростей изменения теплового потока процесса растворения (v_{Pro} и v_{Hypro}) возрастают.

Изотерма растворения пролина (рис. 2) имеет экстремальный характер. Наличие максимума на изотерме, вероятно, обусловлено конку-

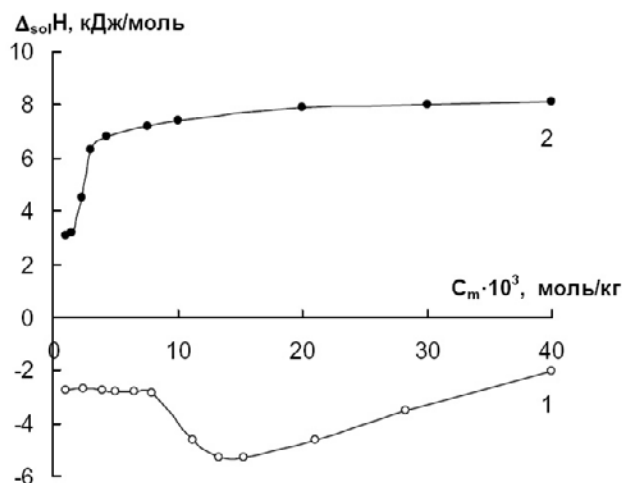


Рис. 2 Концентрационная зависимость энтальпии процесса образования водных растворов пролина (1) и гидроксипролина (2)

ренцией эффектов гидрофобной стабилизации структуры воды под действием неполярного радикала и разрушением ее структуры под влиянием цвиттерионной группировки иминокислоты. На ИК спектре исходных образцов Про и Нур наличие полос поглощения при 1609, 1643 и 3174 cm^{-1} , а также при 1625 и 3152 cm^{-1} подтверждает литературные данные [13] об образовании связей $COO...NH_3^+$ в структуре аминокислот.

В области концентраций $\leq 8.0 \cdot 10^{-3}$ моль/кг наблюдается независимость значения интегральной теплоты растворения от концентрации. Можно сделать предположение, что в этой области концентраций влияние пролина на структуру воды проявляется в меньшей степе-

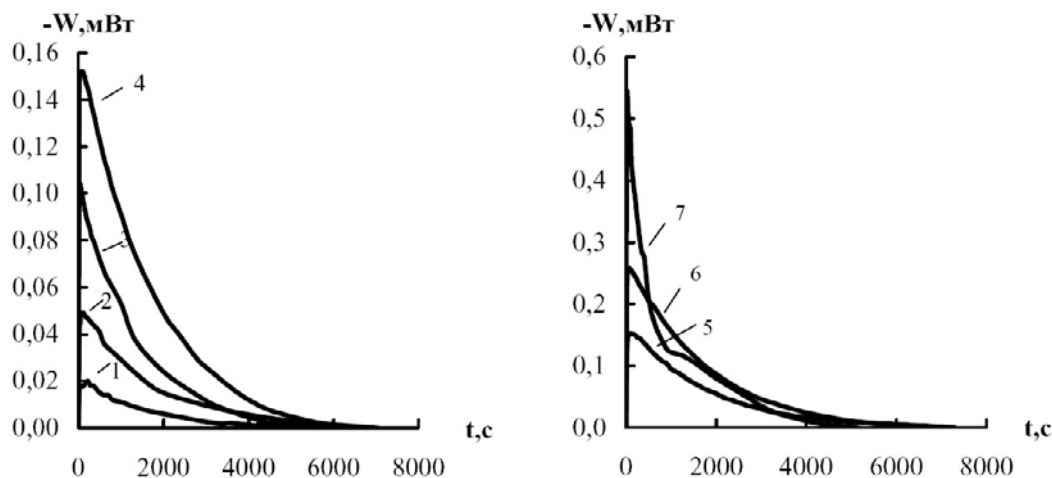


Рис. 3. Термокинетические кривые образования водного раствора пролина с концентрациями: 1 – $2.5 \cdot 10^{-3}$, 2 – $5 \cdot 10^{-3}$, 3 – $8 \cdot 10^{-3}$, 4 – $10 \cdot 10^{-3}$, 5 – $15 \cdot 10^{-3}$, 6 – $20 \cdot 10^{-3}$, 7 – $40 \cdot 10^{-3}$ моль/кг

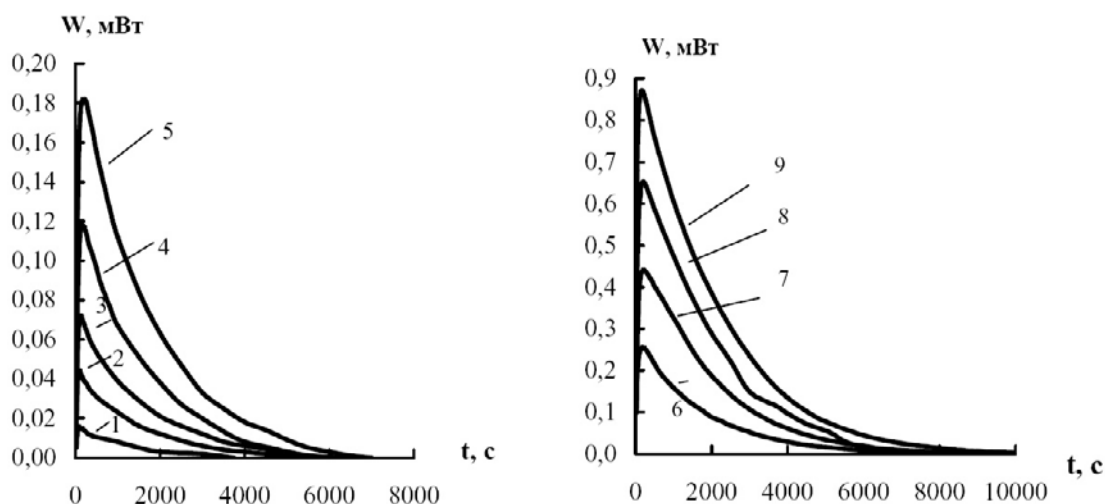


Рис. 4. Термокинетические кривые образования водного раствора гидроксипролина с концентрациями: 1 – $1 \cdot 10^{-3}$, 2 – $2.5 \cdot 10^{-3}$, 3 – $3 \cdot 10^{-3}$, 4 – $5 \cdot 10^{-3}$, 5 – $8 \cdot 10^{-3}$, 6 – $10 \cdot 10^{-3}$, 7 – $20 \cdot 10^{-3}$, 8 – $30 \cdot 10^{-3}$, 9 – $40 \cdot 10^{-3}$ моль/кг

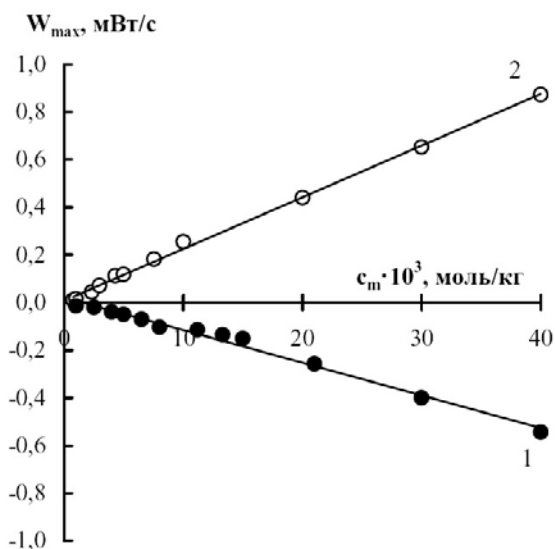


Рис. 5 Концентрационная зависимость максимальной величины теплового потока при образовании раствора пролина (1) и гидроксипролина (2)

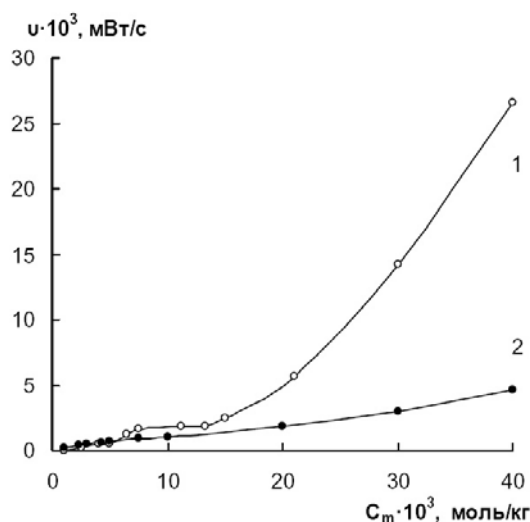


Рис. 6. Концентрационная зависимость скорости изменения теплового потока процесса растворения пролина (1) и гидроксипролина (2)

ни [13]. Рост экзотермичности процесса образования раствора в интервале концентраций $8.0 \cdot 10^{-3}$ – $15.2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг обусловлен увеличением гидрофобной составляющей гидратации, то есть усилением стабилизации структуры воды под действием неполярного радикала аминокислоты [1, 15, 16]. Авторы работы [15] рассматривают это явление как нарушение динамической структуры воды. С ростом концентрации образующегося раствора более $15.2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг процесс растворения аминокислоты характеризуется изменением характера концентрационной зависимости энтальпии растворения. После дости-

жения максимальной стабилизации структуры воды под действием углеводородного радикала пролина происходит переориентация молекул растворителя под влиянием образующихся ассоциатов иминокислоты как за счет гидрофобного взаимодействия боковых радикалов, так и за счет прямого парного взаимодействия цвиттер-ионных группировок [1, 17]. Необходимо принимать во внимание уменьшение способности пролина к гидрофобной гидратации с ростом концентрации.

Изотерма растворения гидроксипролина (рис. 2) относится к типу с непрерывно увели-

чивающейся эндотермичностью с ростом концентрации [12]. Участие ОН-группы в образовании Н-связей с молекулами воды приводит к нарушению структуры растворителя. Эндоеффект процесса образования водного раствора гидроксипролина обусловлен участием ОН-группы в образовании Н-связей с молекулами воды. На участие ОН-группы в образовании водородных связей с молекулами воды указывают полосы поглощения при 3194 и 2495 см⁻¹ [18]. В интервале концентраций раствора 1.5·10⁻³–5.0·10⁻³ моль/кг положительный вклад ОН-группы в величину энтальпии возрастает пропорционально концентрации. При концентрации более 5.0·10⁻³ моль/кг изотерма характеризуется незначительным изменением величины энтальпии. С ростом концентрации раствора увеличивается способность гидроксипролина к образованию ассоциатов, что предполагает возрастание роли гидрофобной гидратации.

Постоянство значений энтальпий растворения для иминокислот в области концентраций пролина 1.0·10⁻³–8.0·10⁻³ моль/кг и 1.0·10⁻³–1.5·10⁻³ моль/кг гидроксипролина позволило полученное значение энтальпии отнести к условию предельного разбавления. В этой области концентраций состояние аминокислот соответствует, возможно, наименьшему изменению структуры воды. Величину энтальпии растворения при бесконечном разведении рассчитывали методом экстраполяции термодинамических функций к нулевой концентрации раствора [12, 19]. Значения предельной энтальпии растворения составили для пролина – 2.85±0.04 кДж/моль, для гидроксипролина 3.20±0.12 кДж/моль.

4. Выводы

Таким образом, установленные отличия в характере изменении термокинетических характеристик, знаке теплового эффекта и виде изотерм растворения для пролина и гидроксипролина обусловлены различиями в структурной организации растворителя в различных концентрационных зонах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Список литературы

1. Абросимов В. К., Агафонов А. В., Антин Е. В., Березин Б. Д., Березин М. Б., Вьюгин А. И., Иванов Е. В., Куликов Г. С., Лапшев П. В., Ломова Т. Н., Новоселов Н. П., Сашина Е. С., Чумакова Р. В. *Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность*. М.: Наука; 2001. 403 с.
2. *Биохимическая термодинамика*: пер. с англ. / Под ред. М. Джоунса. М.: Мир; 1982. 440 с.
3. Лыткин А. И., Черников В. В., Крутова О. Н., Смирнова Д. К. Стандартная энтальпия растворения кристаллического DL – валил – DL – лейцина в воде и водных растворах КОН. *Журнал физической химии*. 2019;93(9): 1338. <https://doi.org/10.1134/s0044453719090127>
4. Рыжкина И. С., Муртазина Л. И., Киселева Ю. В., Коновалов А. И. Свойства супрамолекулярных наноассоциатов, образующихся в водных растворах низких и сверхнизких концентраций биологически активных веществ. *Доклады АН*. 2009;428(4): 487–491. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12902448>
5. Баделин В. Г., Смирнов В. И., Межевой И. Н. Зависимость энтальпий гидратации аминокислот и олигопептидов от их молекулярной структуры. *Журнал физической химии*. 2002;76(7): 1299–1302. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44546289>
6. Бекенева А. В., Кустов А. В., Королев В. П. Энтальпия растворения фенилаланина в воде. *Журнал физической химии*. 2004;78(11): 1927. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17596090>
7. Котова Д. Л., Бейлина Д. С., Крысанова Т. А. Термохимические характеристики растворения гистидина. *Журнал физической химии*. 2004;78 (3): 458–461. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17422734>
8. Гурская Г. В. *Структура аминокислот*. М: Наука; 1966. 159 с.
9. Амелин В. Н., Лейкин Ю. А. Калориметрия ионных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ; 1991. 102 с.
10. Перельгин И. С., Кимтис Л. Л., Чижик В. И., ... Крестов Г.А. *Экспериментальные методы химии растворов. Спектроскопия и калориметрия*. М.: Наука; 1995. 380 с.
11. Дерффель К. *Статистика в аналитической химии*. М.: Мир; 1998. 268 с.
12. Мищенко К. П., Полторацкий М. Л. *Вопросы термодинамики и строения водных растворов и неводных растворов электролитов*. Л.: Химия. 1976. 327 с.
13. Parker V. B. *Tables of chemical and thermodynamic properties*. Wash.: MS Depart of Commerce Nat.. Bur. of Stand. NSRDS – NBS 2. 1982. p. 319.

14. Котова Д. Л., Рожнова О. И., Селеменев В. Ф., Перегудов Ю. С. Термохимические характеристики растворения цистеина в воде. *Журнал физической химии*. 2000;74(12): 2269–2271. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26449228>

15. Райхард К. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. М.: Мир. 1991. 763 с.

16. Уилсон К., Уолкер Дж. *Принципы и методы биохимии и молекулярной биологии* / Под ред. А. В. Левашова, В. И. Тишкова. М: Лаборатория знаний. 2021. 848 с.

17. Белоусов В. П., Панов М. Ю. *Термодинамика разбавленных растворов*. Л.: Химия. 1982. 240 с.

18. Васильев А. В., Гриненко Е. В., Шукин А. О., Федупина Т. Г. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений*: учебное пособие. СПб: СПбГЛТА. 2007. 54 с.

19. Гамбург Ю. Д. *Химическая термодинамика*: учебное пособие. М.: Лаборатория знаний. 2016. 237 с.

Информация об авторах

Крысанова Татьяна Анатольевна, к. х. н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1720-6358>
takrys@yandex.ru

Котова Диана Липатьевна, д. х. н., профессор, профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6060-088X>

Давыдова Екатерина Геннадьевна, к. х. н., доцент кафедры химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6658-0835>
davkat@mail.ru

Крысанов Вячеслав Александрович, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6580-1939>
krysanov@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.10.2022; одобрена после рецензирования 01.11.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 23.03.2023.