

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 546.722+546.723+661.741.1

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ L-АЛАНИНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ
СИЛАХ РАСТВОРА И КОНЦЕНТРАЦИЯХ АМИНОКИСЛОТЫ

© 2023 г. Г. Б. Эшова^{a,*}, Дж. А. Давлатшоева^b, М. Рахимова^a,
Ф. Мираминзода^a, М. А. Тоирзода^c

^a Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
734025, Душанбе, Республика Таджикистан

^b Таджикский национальный университет, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан

^c Педагогический институт, Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: eshova81@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 13.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Методом потенциометрии при температуре 298.15 К, при различной ионной силе раствора ($\text{Na}(\text{H})\text{ClO}_4$) изучены процессы ионизации аланина. При трех концентрациях аланина рассчитаны термодинамические значения констант ионизации кислоты. Для расчета коэффициентов активностей ионов применялись различные эмпирические и полуэмпирические уравнения на основе второго и третьего приближения теории Дебая–Хюккеля. Рассчитаны величины pK_{a1} и pK_{a2} при 298.15 К, при ионной силе раствора 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 моль/л и концентрации $1.0\text{--}3.0 \times 10^{-3}$ моль/л с доверительной вероятностью $P = 0.95$.

Ключевые слова: потенциометрия, аланин, концентрация, констант ионизации, ионная сила, pH, цвиттер-ион

DOI: 10.31857/S0044453723100084, **EDN:** TQOWHK

Аланин (α -аминопропионовая кислота) — одна из аминокислот, играющая большую роль в обмене веществ; входит в состав различных белков, встречается и в свободном состоянии. Аланин является простейшей оптически активной аминокислотой; большинство других природных аминокислот можно рассматривать как производные аланина, в которых один водородный атом у третьего углеродного атома цепи заменен на тот или иной радикал. В зависимости от положения аминогруппы в углеводородной цепи относительно карбоксильной группы различают α -, β -, γ - и другие аминокислоты. Они играют очень важную роль в жизни организмов, т.к. все белковые вещества построены из аминокислот [1–3]. Аланин относится к группе моноаминокарбоновых кислот, его химическая формула $\text{NH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—COOH}$. Это бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде, а температура плавления равна 295–316°C. Высокое значение температуры плавления аланина, и вообще аминокислот связано амфотерностью их структуры, т.е. в своей молекуле содержат положительный и отрицательный заряд. Так формулу аланина бо-

лее правильно следует представить, как $^+\text{NH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ [3].

Ионное равновесие аланина в водных растворах в зависимости от pH среды имеет три формы: катионная, цвиттерионная и анионная, т.е. имеются равновесия протонирования при кислотном титровании и ионизации при титровании щелочами. Катионная форма может доминировать только в кислой области, в слабокислых и нейтральных средах в растворах доминирует цвиттерионная, а ближе к щелочной среде увеличиваются молярные доли анионной формы. Согласно таким физико-химическим свойствам аминокислот обычно в литературе приводятся два значения констант для аминокислот: pK_{a1} и pK_{a2} . В [3, 4] приведены данные двух констант аланина: $pK_{a1} = 3.56$ и $pK_{a2} = 10.34$ методом калориметрии, $t = 25^\circ\text{C}$, $pK_{a1} = 2.22$ и $pK_{a2} = 9.97$ методом потенциометрии при $t = 20^\circ\text{C}$.

Из приведенных данных видно, что численные значения констант ионизации аланина зависят от температуры, ионной силы и концентрации кислоты, поэтому эти результаты относятся к концентрационным константам ионизации.

Таблица 1. Титрование аланина раствором HClO_4 и расчет величины $\text{p}K_{\text{a1}}$ при 298.15 К, $I = 1.0$, концентрации 0.002 М с доверительной вероятностью $P = 0.95$

V , мл	pH	$C_{\text{кис}}$	$C_{\text{сол}}$	$\text{p}K_{\text{a1}}$	$\text{p}K_{\text{a1}}(1)$	$\text{p}K_{\text{a1}}(2)$	$\text{p}K_{\text{a1}}(3)$
0	5.58	0	0.0032	0	0	0	0
1.5	3.02	0.000255	0.002909	1.962	2.156	1.916	1.916
3.0	2.87	0.000467	0.002667	2.113	2.307	2.067	2.067
4.5	2.77	0.000646	0.002462	2.189	2.383	2.143	2.143
6.0	2.69	0.0008	0.002286	2.234	2.429	2.188	2.188
7.5	2.63	0.000933	0.002133	2.271	2.465	2.225	2.225
9.0	2.57	0.00105	0.002	2.290	2.484	2.244	2.244
10.5	2.53	0.001153	0.001882	2.317	2.511	2.271	2.271
12.0	2.50	0.001244	0.001778	2.345	2.539	2.299	2.299
13.5	2.47	0.001326	0.001684	2.366	2.56	2.320	2.320
15.0	2.47	0.0014	0.0016	2.412	2.606	2.366	2.366
Среднее значение $\text{p}K_{\text{a1}}$				2.249	2.444	2.204	2.204
				2.25 ± 0.05		2.2	2.2

Таблица 2. Титрование аланина раствором NaOH и расчет величины $\text{p}K_{\text{a2}}$ при 298.15 К, $I = 1.0$ концентрации 0.002 М с доверительной вероятностью $P = 0.95$

V , мл	pH	$C_{\text{щел}}$	$C_{\text{сол}}$	$\text{p}K_{\text{a2}}$	$\text{p}K_{\text{a2}}(1)$	$\text{p}K_{\text{a2}}(2)$	$\text{p}K_{\text{a2}}(3)$
0	5.51	0.0028	0	0	0	0	0
1.5	7.70	0.002545	0.000291	8.642	8.836	8.616	8.616
3.0	7.98	0.002333	0.000533	8.621	8.815	8.595	8.595
4.5	8.23	0.002154	0.000738	8.695	8.889	8.669	8.669
6.0	8.39	0.002	0.000914	8.729	8.924	8.704	8.704
7.5	8.51	0.001867	0.001067	8.753	8.947	8.727	8.727
9.0	8.70	0.00175	0.0012	8.863	9.058	8.838	8.838
10.5	8.78	0.001647	0.001318	8.877	9.071	8.851	8.851
12.0	8.86	0.001556	0.001422	8.899	9.093	8.873	8.873
13.5	8.92	0.001474	0.001516	8.908	9.101	8.882	8.882
15.0	8.96	0.0014	0.0016	8.902	9.096	8.876	8.876
Среднее значение $\text{p}K_{\text{a2}}$				8.789	8.983	8.763	8.763
				8.79 ± 0.04		8.76	8.76

Целью работы является определение константы ионизации аланина при 298.15 К и различных ионных силах. Данная информация о константах ионизации используется в дальнейшем при исследовании процессов комплексообразования в системах $\text{Fe(0)}\text{--Fe(II)}\text{--L-Ala-H}_2\text{O}$ и $\text{Fe(II)}\text{--Fe(III)}\text{--L-Ala-H}_2\text{O}$ и расчеты

ионного равновесия по программе Excel при данных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

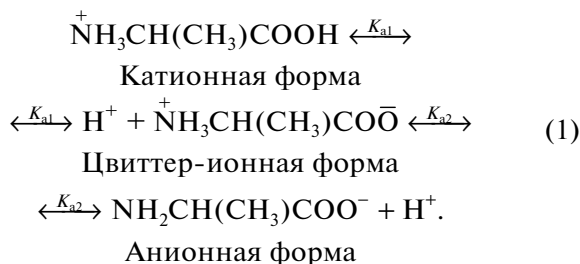
Ионная сила достигалась добавлением рассчитанного количества перхлората натрия (NaClO_4 ,

моль/л). Константы ионизации были определены методом рН-метрического титрования, способ расчета и статистической обработки результатов эксперимента описан в работе [5], а расчеты ионного равновесия выполнены по программе Excel [6].

Результаты рН-метрического титрования, расчет величины pK_{a1} и pK_{a2} при 298.15 К, $I = 1.0$, концентрации 0.002 М с доверительной вероятностью $P = 0.95$ приведены в табл. 1 и 2. Экспериментально величина pK_{a1} была определена титрованием хлорной кислотой, а pK_{a2} — титрованием раствором NaOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании вышеизложенного можно предположить, что в водных растворах аланина (рис. 1) в зависимости от изменения кислотности среды могут протекать следующие ионные равновесия:



Необходимо сказать, что при вычислении различных констант устойчивости комплексов 3d-металлов с участием аминокислот в качестве лиганда, величины pK_a ионизации играют существенную роль. В тех условиях, когда реакции не подчиняются закону действующих масс в расчетах необходимо внести поправку на активность, что является довольно сложной задачей. Константы ионизации, полученные экспериментальным путем с применением стеклянного электрода обозначаются как K_{am} . Эта величина постоянна лишь для концентрации ионизированных частиц, для которых были измерены величины рН при титровании [7]. Выражение для констант ионизации равновесий катионной и цвиттер-ионной формы аланина можно выразить следующим образом:

$$K_{a1} = \frac{[\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}]}{[\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-][\text{H}^+]}, \quad (2)$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{NH}_3^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-][\text{H}^+]}. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) являются основными уравнениями для вычисления констант ионизации кислот. Если учесть, что при бесконечном разбавлении концентрационные константы приближаются к термодинамическим величинам, т.к. при

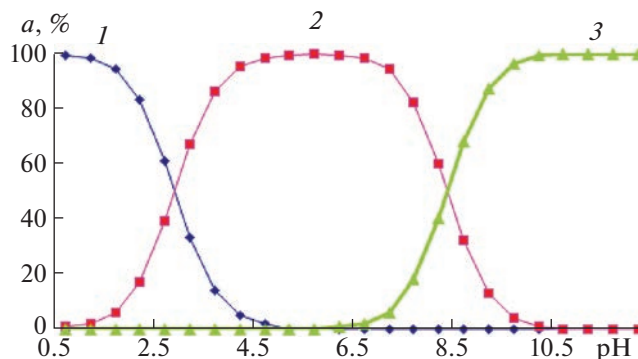


Рис. 1. Диаграмма распределения формы аланина. 1 — катионная форма, 2 — цвиттер-ионная форма, 3 — анионная форма.

этом согласно теории Дебая—Хюккеля [4], усредненный коэффициент активности иона $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, а $a_{\pm} \rightarrow C_{\pm}$. При этом, чтобы сохранить постоянство коэффициентов активностей все измерения проводят при постоянной ионной силе, I . Ионная сила раствора вычисляется согласно следующему уравнению:

$$I = 1/2(\sum C_+ Z_+^2 + \sum C_- Z_-^2), \quad (4)$$

где, C_+ и C_- — молярная концентрация ионов, а Z — их степень окисления.

Из уравнений (2) и (3) при условии, что кислота является слабой и равновесная концентрация аниона равна общей концентрации кислоты, для расчета pK_{a1} и pK_{a2} имеем следующие выражения:

$$pK_{a1} = \text{pH} + \lg C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}}, \quad (5)$$

$$pK_{a2} = \text{pH} + \lg C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}}. \quad (6)$$

Фактически согласно уравнениям (5) и (6) мы находим величины смешанных констант, которые в таблицах обозначены как pK_{am1} и pK_{am2} . Это связано с измерениями значения рН стеклянным электродом, а остальные концентрационными выражениями.

Чтобы получить термодинамические значения констант ионизации кислоты для расчета коэффициентов активностей ионов применяются различные эмпирические и полуэмпирические уравнения, согласно электростатической теории Дебая—Хюккеля для сильных электролитов. Эти уравнения для процесса ионизации кислот принимают следующие выражения:

$$pK_a^T = \text{pH} + \lg[\text{HA}]/[\text{A}^-] + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}), \quad (7)$$

$$pK_a^T = \text{pH} + \lg[\text{HA}]/[\text{A}^-] + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) + B'I. \quad (8)$$

Таблица 3. Значения pK_{a1} аланина с доверительной вероятностью $P = 0.95$ при 298.15 K

[Ala]	I	$pK_{a1} = pK_{am1}$	$pK_{a1}(1)$	$pK_{a1}(2)$	$pK_{a1}(3)$
0.001	0.10	2.50 ± 0.01	2.61	2.58	2.53
	0.25	2.76 ± 0.08	2.90	2.84	2.78
	0.50	2.76 ± 0.09	2.93	2.81	2.76
	0.75	2.39 ± 0.07	2.57	2.39	2.37
	1.00	2.22 ± 0.08	2.41	3.17	3.17
0.002	0.10	2.38 ± 0.04	2.49	2.47	2.41
	0.25	2.53 ± 0.06	2.67	2.61	2.55
	0.50	2.53 ± 0.05	2.70	2.58	2.53
	0.75	2.49 ± 0.04	2.67	2.49	2.46
	1.00	2.20 ± 0.09	2.40	2.16	2.16
0.003	0.10	2.19 ± 0.04	2.30	2.28	2.22
	0.25	2.59 ± 0.04	2.73	2.67	2.61
	0.50	2.43 ± 0.03	2.60	2.48	2.43
	0.75	2.27 ± 0.05	2.46	2.28	2.25
	1.00	1.87 ± 0.05	2.07	1.83	1.83

Таблица 4. Значения pK_{a2} аланина с доверительной вероятностью $P = 0.95$ при 298.15 K

[Ala]	I	$pK_{a2} = pK_{am2}$	$pK_{a2}(1)$	$pK_{a2}(2)$	$pK_{a2}(3)$
0.001	0.10	9.46 ± 0.01	9.56	9.54	9.49
	0.25	8.97 ± 0.1	9.11	9.06	9.00
	0.50	8.77 ± 0.02	8.94	8.83	8.78
	0.75	8.69 ± 0.07	8.87	8.71	8.68
	1.00	8.89 ± 0.05	9.09	8.87	8.87
0.002	0.10	9.56 ± 0.02	9.66	9.64	9.59
	0.25	9.21 ± 0.01	9.35	9.30	9.24
	0.50	9.22 ± 0.03	9.39	9.28	9.24
	0.75	8.86 ± 0.02	9.04	8.88	8.85
	1.00	9.48 ± 0.05	9.67	9.45	9.45
0.003	0.10	9.63 ± 0.02	9.73	9.71	9.66
	0.25	9.33 ± 0.01	9.47	9.42	9.36
	0.50	9.22 ± 0.03	9.39	9.28	9.23
	0.75	9.04 ± 0.05	9.23	9.06	9.04
	1.00	9.45 ± 0.03	9.64	9.42	9.42

Уравнения (7) и (8) получены на основе второго и третьего приближения теории Дебая–Хюккеля, где постоянные 0.505 и 1.6 рассчитаны для одно-одновалентного электролита, которые за-

висят от диэлектрической постоянной и температуры растворителя. В то же время, физическое представление возникновения ионного облака в растворах электролитов намного сложнее, так как нельзя рассматривать растворитель как некую макроскопическую среду, в которой распределено ионное облако как молекулярная система [8]. Очевидно, эти факты являются одной из причин ограниченности применения уравнения Дебая–Хюккеля к менее разбавленным растворам.

В случае с аланином этот факт подтверждается. В качестве примера, в табл. 2 и 3 приведены результаты титрования аланина с концентрацией 0.002 М растворами хлорной кислоты и едкого натрия при 298.15 K и доверительной вероятности $P = 0.95$. Аналогичные титрования аланина были проведены также для других концентраций и при различных ионных силах.

В этих таблицах pK_{am1} и pK_{am2} — значения константы ионизации аланина, определенные экспериментально, а $pK_{a1}(1)$, $pK_{a1}(2)$, $pK_{a2}(1)$ и $pK_{a2}(2)$ — рассчитанные теоретически с помощью второго и третьего приближения теории Дебая–Хюккеля. Величины $pK_{a1}(3)$ и $pK_{a2}(3)$ — рассчитаны с помощью предложенного нами эмпирического выражения. Эти уравнения выражаются следующим образом:

$$pK_{a1}(1) = pK_{am1} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}), \quad (9)$$

$$pK_{a1}(2) = pK_{am1} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.24I, \quad (10)$$

$$pK_{a1}(3) = pK_{am1} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.24I^{1/2}, \quad (11)$$

$$pK_{a2}(1) = pK_{am2} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}), \quad (12)$$

$$pK_{a2}(2) = pK_{am2} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.22I, \quad (13)$$

$$pK_{a2}(3) = pK_{am2} + (0.505I^{1/2})/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.22I^{1/2}. \quad (14)$$

Из результатов, приведенных в табл. 2 и 3 видно, что наиболее близкие значения расчетных величин к экспериментальным значениям pK_{a1} и pK_{a2} имеют величины констант ионизации аланина, полученные расчетными уравнениями (11) и (14). Эмпирические уравнения (11) и (14) от уравнений Дебая–Хюккеля (10) и (13) отличаются тем, что в этих выражениях коэффициенты 0.24 и 0.22 умножаются не на величину ионной силы, а на величину корня квадратного от ионной силы. Анализ результатов показал, что такая закономерность практически сохраняется для всех трех концентраций аланина, т.е. 0.001, 0.002 и 0.003 М

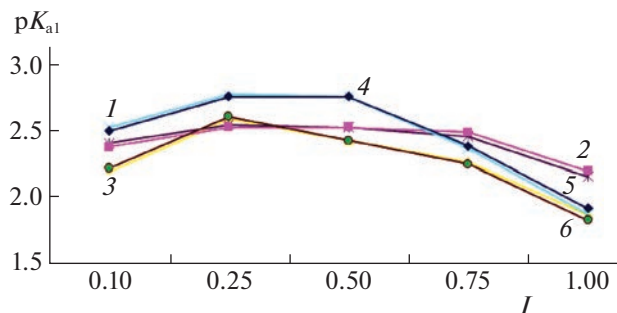


Рис. 2. Зависимости pK_{a1} аланина от ионной силы; 1–3 – экспериментальные кривые, 4–6 – расчетные; $[Ala] = 0.001$ (1,4), 0.002 (2,5), 0.003 М (3,6).

при ионных силах равных 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 и 1.00.

Полученные конечные результаты для трех концентраций аланина и во всем выбранном интервале ионных сил приведены в табл. 3 и 4. Из этих данных можно заключить, что величины pK_{a1} и pK_{a2} , рассчитанные с помощью уравнений $pK_{a1}(3)$ и $pK_{a2}(3)$ дают наиболее близкие значения констант к экспериментально найденным величинам.

Эти величины находятся в пределах погрешностей экспериментальных измерений и расчетов. Влияние ионной силы на величины констант ионизации аланина можно наглядно представить на графиках зависимости pK_{a1} и pK_{a2} от I , которые приведены на (рис. 2, 3), что подтверждают близость термодинамических констант к экспериментально найденным величинам.

Таким образом, полученные результаты показывают, что влияние ионной силы на процессы ионизации имеет сложную зависимость от коэффициента активностей взаимодействующих ионов. На величину константы ионизации оказывают влияние физико-химические свойства кислоты как электролита, а также природа растворителя. Растворители отличаются диэлектрической постоянной, структурой, наличием или отсутствием водородных связей и дипольным моментом. Поэтому не имеется единой закономерности вида графика зависимости величины pK_{ai} от ионной силы для всех карбоновых кислот.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

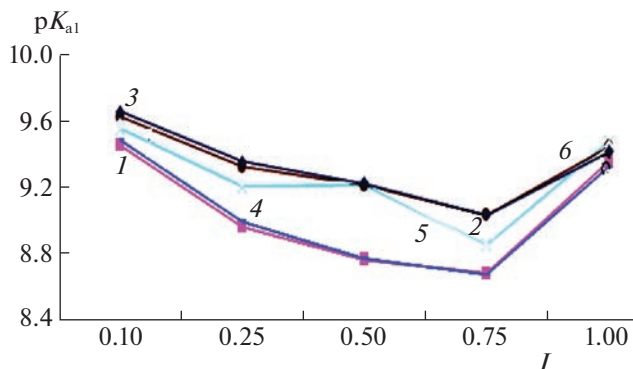


Рис. 3. Зависимости pK_{a2} аланина от ионной силы; 1–3 – экспериментальные кривые, 4–6 – расчетные; $[Ala] = 0.001$ (1,4), 0.002 (2,5), 0.003 М (3,6).

Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института при Таджикском национальном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erensoy H., Alkaya D.B., Seyhan S.A. // Ovidius University Annals of Chemistry. 2022. V. 33. № 2. P. 99.
2. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Бычкова С.А. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 3. С. 95.
3. Сырвая А.О., Шаповал Л.Г., Макаров В.А. и др. Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов: в 2-х т, Том. 1. Х.: Шедра садиба плюс, 2014. С. 12.
4. Кочергина Л.А., Платонычева О.В., Дробилова О.М. и др. // Журн. неорганич. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 377. (Kochergina L.A., Platonycheva O.V., Drobilova O.M. et al. // Rus. J. Of Inorganic Chemistry 2009. V. 54. № 2. P. 332.) <https://doi.org/10.1134/S0036023609020302>
5. Рахимова М. Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Душанбе: Эр-граф, 2013. 34 с.
6. Уокенбах Д. Формулы в Excel 2013. М.: Диалектика, 2019. 720 с.
7. Отто М. Современные методы аналитической химии / Пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. (в 2-х томах) Том I. М.: Техносфера, 2003. С. 70.
8. Rakhimova M., Eshova G.B., Davlatshoeva D.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2020. Т. 94. № 8. P. 1560. <https://doi.org/10.1134/S0036024420080233>