

УДК 541.138

## ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТ

© 2001 г. О.Ю. Стрельникова, И.В. Аристов, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Л.В. Степаненко

Воронежский государственный университет

Исследованы концентрационные зависимости и энергии активации молярных электропроводностей водных растворов аминокислот: аспарагиновой кислоты, глицина, α-аланина, фенилаланина, лизина. С помощью кондуктометрических и потенциометрических измерений определены предельные подвижности катионов лизина и анионов аспарагиновой кислоты, глицина, аланина и фенилаланина. На основании полученных данных сделаны выводы о различных механизмах ионного транспорта в растворах аминокислот.

Аминокислоты являются органическими амфолитами, способными находиться в растворе в нескольких ионных формах [1]. То есть, даже в простейшем случае водного раствора индивидуальной аминокислоты, образуется многоионная смесь, состоящая из биполярных ионов аминокислоты ( $A^\pm$ ), ионов водорода, гидроксил ионов, а также анионов ( $A^-$ ) и катионов ( $A^+$ ) аминокислоты. Качественный и количественный ионный состав растворов зависит от типа и концентрации аминокислоты, рН и др. Взаимное влияние всех компонентов системы друг на друга определяет сложность в исследовании электрохимического поведения растворов аминокислот.

В настоящее время данные об электропроводящих свойствах и коэффициентах, характеризующих процессы переноса различных форм аминокислот в растворах весьма немногочисленны [2], тогда как такие сведения необходимы для создания высокоэффективных электрохимических методов их очистки и разделения.

Цель настоящей работы – установление механизмов ионного транспорта (определение доли различных ионов в переносе электричества) в водных растворах аминокислот различных классов (по классификации аминокислот согласно [1]): «нейтральных» – аланин, глицин, фенилаланин, «основной» – лизин, «кислой» – аспарагиновая кислота. Для этого были получены и проанализированы концентрационные и температурные зависимости электропроводности водных растворов аминокислот: аспарагиновой кислоты, глицина, аланина, фенилаланина, лизина, а также определены подвижности ионов лизина ( $Lys^+$ ), аспарагиновой кислоты ( $Asp^-$ ), глицина ( $Gly^-$ ), аланина ( $Ala^-$ ), фенилаланина ( $Phe^-$ )

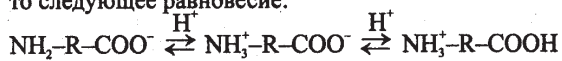
### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Одной из основных величин, характеризующих электрохимическую активность аминокислот, является изоэлектрическая точка  $pI$ . Изоэлектрическая

точка – это рН раствора, при котором основная масса аминокислоты находится в биполярной форме.

При растворении аминокислот в воде образуется раствор с рН, близким по значению к  $pI$  данной аминокислоты.

При этом в растворе «нейтральных» аминокислот – моноаминомонокарбоновых (глицин ( $pI=5,97$ ), аланин ( $pI=6,00$ ), фенилаланин ( $pI=5,48$ )) имеет место следующее равновесие:



Полная электропроводность такого раствора складывается из электропроводностей четырех ионов:  $H^+$ ,  $OH^-$ , анионов ( $A^-$ ) и катионов ( $A^+$ ) аминокислоты:

$$\chi = \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{OH^-}[OH^-] + \lambda_{A^-}[A^-] + \lambda_{A^+}[A^+], \quad (1)$$

где  $\lambda_{H^+}$ ,  $\lambda_{OH^-}$ ,  $\lambda_{A^+}$ ,  $\lambda_{A^-}$  – молярные электропроводности (подвижности) ионов водорода, гидроксил ионов, катионов и анионов аминокислоты, соответственно,  $Om^{-1} \cdot cm^2 \cdot моль^{-1}$ ;  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[A^-]$ ,  $[A^+]$  – концентрации ионов водорода, гидроксил ионов, катионов и анионов аминокислоты в растворе, соответственно,  $моль/cm^3$ .

Для «нейтральных» аминокислот концентрации катионов и анионов аминокислот определяются из уравнений:

$$\begin{aligned} K_1^n &= [A^\pm] \cdot [H^+] / [A^+]; \\ K_2^n &= [A^-] \cdot [H^+] / [A^\pm]; \\ C &= [A^\pm] + [A^+] + [A^-]; \end{aligned} \quad (2)$$

где  $C$  – общая аналитическая концентрация аминокислоты,  $K_1^n$  – константа диссоциации карбоксильной группы,  $K_2^n$  – константа диссоциации аминогруппы.

Для «основной» аминокислоты – диаминомонокарбоновой (лизин  $pI=9,74$ ) полная электропроводность складывается из электропроводностей пяти ионов:  $H^+$ ,  $OH^-$ , анионов ( $A^-$ ), катионов ( $A^+$ ) и ( $A^{2+}$ ) аминокислоты, и концентрации катионов и анионов аминокислоты определяются из уравнений:

$$\begin{aligned} K_1^0 &= [A^+][H^+]/[A^{2+}]; \\ K_2^0 &= [A^+][H^+]/[A^+]; \\ K_3^0 &= [A^-][H^+]/[A^{2-}]; \\ C &= [A^+] + [A^{2+}] + [A^+] + [A^-], \end{aligned} \quad (3)$$

где  $K_1^0, K_2^0, K_3^0$  – константы диссоциации карбоксильной,  $\alpha$ -амино и  $\epsilon$ -амино групп.

Аналогично для «кислой» аминокислоты – моноаминодикарбоновой (аспарагиновая кислота  $pI=2,98$ ):

$$\begin{aligned} K_1^k &= [A^+][H^+]/[A^+]; \\ K_2^k &= [A^-][H^+]/[A^{2-}]; \\ K_3^k &= [A^{2-}][H^+]/[A^-]; \\ C &= [A^+] + [A^{2-}] + [A^+] + [A^-], \end{aligned} \quad (4)$$

где  $K_1^k, K_2^k, K_3^k$  – константы диссоциации  $\alpha$ -,  $\beta$ -карбоксильных и амино групп.

Электротранспорт в водных растворах аминокислот может осуществляться по следующим механизмам:

1. ионы водорода переносят электричество по прототропному механизму;
2. гидроксил ионы переносят электричество по прототропному механизму;
3. ионы аминокислоты переносят электричество по гидродинамическому механизму проводимости (в этом случае ионы представляются в виде жестких шаров радиуса  $r$ , движущихся в непрерывной жидкой среде по закону Стокса) [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны аминокислоты, отличающиеся типом и размером боковой цепи, а также количеством карбоксильных и аминогрупп. Некоторые физико-химические характеристики изучаемых аминокислот приведены в табл. 1.

Растворы аминокислот готовились на воде с удельным сопротивлением не менее 1 МОм·см.

Измерения в водных растворах индивидуальных аминокислот Удельную электропроводность растворов определяли на переменном токе с частотой 1 кГц в стандартной ячейке [3] с использованием моста переменного тока P5058. Заданная температура в

ячейке поддерживалась термостатированием. Растворы аминокислот исследовались в температурном диапазоне 25-70 °С.

Величины pH растворов определяли потенциометрически иономером pH-340 со стеклянным рабочим электродом и хлорсеребряным электродом сравнения [4].

Методика определения предельных подвижностей ионов аминокислот

1. Для нахождения подвижностей катионов лизина по стандартной методике [3] была измерена удельная электропроводность растворов монохлорида лизина в диапазоне концентраций 0,5-0,004 моль/дм<sup>3</sup>.

По полученным значениям удельной электропроводности ( $\chi$ ) была рассчитана молярная электропроводность ( $\Lambda$ ) исследуемых растворов. Экстраполяцией концентрационной зависимости молярной электропроводности на нулевую концентрацию были получены предельные подвижности ( $\Lambda^0$ ) катионов лизина по уравнению [3]:

$$\Lambda^0 = \lambda_{Cl^-}^0 + \lambda_{Lys^+}^0 \quad (5)$$

где  $\lambda_{Lys^+}^0$  – предельная подвижность катиона лизина, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>;  $\lambda_{Cl^-}^0$  – предельная подвижность аниона хлора, равная 76,4 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup> [5].

Аналогичные измерения были проведены для эквивалентной смеси аспарагиновой кислоты с гидроксидом натрия в диапазоне концентраций 0,025-0,002 моль/дм<sup>3</sup> (узкий диапазон рассматриваемых концентраций связан с низкой растворимостью аспарагиновой кислоты). Расчет предельных подвижностей анионов аспарагиновой кислоты осуществлялся по уравнению [3]:

$$\Lambda^0 = \lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{A^-}^0 \quad (6)$$

$\lambda_{A^-}^0$  – предельная подвижность анионов аминокислоты (аспарагиновой кислоты) в растворе, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>;  $\lambda_{Na^+}^0$  – предельная подвижность катиона натрия, равная 50,1 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>;

2. Для нахождения подвижностей анионов глицина, аланина и фенилаланина была измерена удельная электропроводность эквивалентных смесей глицина, аланина и фенилаланина с гидроксидом натрия в диапазоне концентраций 0,5-0,004 моль/дм<sup>3</sup>.

Таблица 1.

Физико-химические константы исследуемых аминокислот [1].

Аминокислота	Аспарагиновая кислота	Аланин	Глицин	Фенилаланин	Лизин
Mr	133.12	89,09	75.1	165,19	146.19
pI	2.98	6,00	5,97	5,48	9.74
PK <sub>1</sub>	1.88	2,34	2.34	1,83	2.18
PK <sub>2</sub>	3.65	9,69	9.6	9,13	8.95
PK <sub>3</sub>	9.87	–	–	–	10.53

Для учета вклада в электропроводность гидроксил ионов применяли потенциометрические измерения.

В этом случае

$$\lambda_{A^-} \cdot [A^-] + \lambda_{Na^+} [Na^+] = \chi_{изм} - \chi_{NaOH} = \chi_{A-Na^+} \quad (7)$$

где  $\chi_{NaOH} = \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{OH^-} [OH^-]$ ;  $[OH^-] = [Na^+] = 10^{14-pH}$ ;  $\chi_{изм}$  – экспериментально определенная величина удельной электропроводности, Ом<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>;  $\lambda_{A^-}$  – подвижность анионов аминокислот (Gly<sup>-</sup>, Ala<sup>-</sup>, Phe<sup>-</sup>) в растворе, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>; [A<sup>-</sup>], [Na<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>] – концентрации анионов аминокислоты, катионов натрия и гидроксил ионов, соответственно, моль/см<sup>3</sup>;  $\lambda_{Na^+}$  и  $\lambda_{OH^-}$  – подвижности катионов натрия и гидроксил ионов, при определенной концентрации, вычисленные согласно [5], Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>.

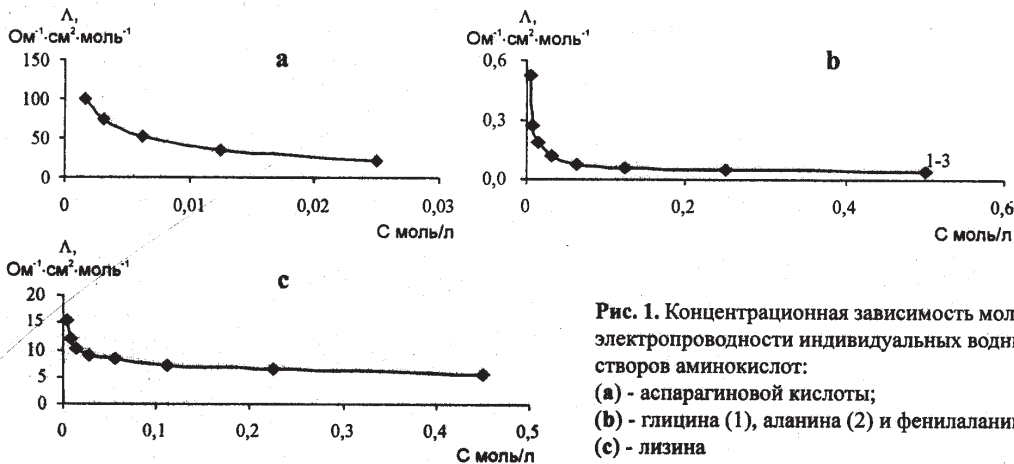
По полученным значениям удельной электропроводности ( $\chi_{A-Na^+}$ ) была рассчитана молярная электропроводность ( $\Lambda$ ) исследуемых растворов. Экстраполяцией концентрационной зависимости молярной электропроводности на нулевую концентрацию были получены предельные подвижности анионов аминокислот по уравнению (6).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По экспериментально найденным значениям удельной электропроводности водных растворов индивидуальных аминокислот была рассчитана молярная электропроводность исследуемых растворов аминокислот.

Зависимость молярной электропроводности аспарагиновой кислоты, глицина, аланина, фенилаланина и лизина от их концентрации в растворе представлены на рис. 1. Молярные проводимости растворов глицина, аланина и фенилаланина практически не различаются (рис. 1. b), что объясняется близостью их изоэлектрических точек.

Как видно из рис. 1 молярная электропроводность растворов возрастает со снижением концентрации,



причем наиболее резкое увеличение наблюдается в разбавленных растворах, что является характерной чертой слабых электролитов. Наиболее высокую молярную электропроводность среди всех исследуемых аминокислот имеет аспарагиновая кислота. Это связано с тем, что при растворении «кислой» аминокислоты в воде (рI аспарагиновой кислоты 2,98) образуется высокая концентрация ионов водорода, и, вероятно, основными переносчиками электричества является ионы водорода, обеспечивающие прототропную проводимость.

Более высокая молярная электропроводность лизина по сравнению с «нейтральными» аминокислотами (глицин, аланин, фенилаланин), вероятно, связана с тем, что в растворах лизина – «основной» аминокислоты (рI лизина 9,74), значительный вклад в электропроводность вносят гидроксил ионы.

Для количественной оценки доли различных механизмов в переносе электричества в водных растворах аминокислот по методике изложенной выше были найдены подвижности катионов лизина (Lys<sup>+</sup>) и анионов аспарагиновой кислоты (Asp<sup>-</sup>), глицина (Gly<sup>-</sup>), аланина (Ala<sup>-</sup>), фенилаланина (Phe<sup>-</sup>).

Значения предельных подвижностей ионов аминокислот приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Предельные подвижности ионов аминокислот при 25°C и бесконечном разбавлении

Ион	$\lambda^0$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>
Asp <sup>-</sup>	41.0
Lys <sup>+</sup>	27.3
Gly <sup>-</sup>	24.5
Ala <sup>-</sup>	40.0
Phe <sup>-</sup>	48.3

Из табл. 2 видно, что подвижности катионов лизина и анионов глицина почти в два раза меньше под-

Рис. 1. Концентрационная зависимость молярной электропроводности индивидуальных водных растворов аминокислот:

- (а) - аспарагиновой кислоты;
- (b) - глицина (1), аланина (2) и фенилаланина (3);
- (с) - лизина

Таблица 3.

Доли проводимостей ионов в растворах аминокислот

Аминокислота	Доля проводимости ионов водорода	Доля проводимости гидроксил ионов	Доля проводимости ионов аминокислоты
Аспарагиновая кислота	0,79	–	0,21
Лизин	–	0,38	0,62
Аланин	0,885	–	0,115
Глицин	0,894	–	0,106
Фенилаланин	0,885	–	0,115

вижностей анионов аланина, фенилаланина и аспарагиновой кислоты. Это можно объяснить большей гидратацией глицина и лизина по сравнению с остальными рассматриваемыми аминокислотами [7].

Согласно уравнению (1) значение удельной электропроводности раствора аминокислоты заданной концентрации аддитивно складывается из удельной проводимости ионов водорода, гидроксил ионов и проводимости ионов аминокислоты.

С учетом экспериментально определенной величины рН раствора аминокислоты по уравнениям (2-4), используя известные константы диссоциации карбоксильных и аминогрупп аминокислот (табл. 1) были рассчитаны концентрации ионов аминокислот. Концентрации ионов водорода и гидроксил ионов определяются уравнениями:

$$[H^+] = 10^{-pH}; [OH^-] = 10^{14-pH}, \quad (8)$$

Концентрации двухзарядных катионов лизина ( $A^{2+}$ ) и анионов аспарагиновой кислоты ( $A^{2-}$ ), рассчитанные по уравнениям (3,4), на несколько порядков ниже концентрации однозарядных ионов, поэтому в дальнейших расчетах ими можно пренебречь.

Величины подвижностей анионов глицина и аланина согласуются с данными по подвижностям катионов соответствующих аминокислот, приведенными в работе [2], что дает основание предполагать равенство подвижностей катионов ( $A^+$ ) и анионов ( $A^-$ ) и для остальных аминокислот.

Принимая, что в разбавленных растворах подвижности ионов близки предельным подвижностям, мы имеем возможность оценить доли проводимости ионов водорода, гидроксил ионов и ионов аминокислоты.

Расчеты долей проводимостей ионов водорода, гидроксил ионов и ионов аминокислоты проводились для 0,004 моль/дм<sup>3</sup> растворов глицина, аланина, фенилаланина и лизина и 0,002 моль/дм<sup>3</sup> аспарагиновой кислоты. При этом расчетные значения удельной электропроводности, определенные по уравнению (1) из экспериментальных величин рН растворов, совпадают с экспериментально найденными значениями.

Ошибка при этом не превышала ошибку измерения и составляла 5%.

Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что основными переносчиками электричества в водных растворах аспарагиновой кислоты являются ионы водорода, тогда как в растворе лизина – ионы аминокислоты, но значимый вклад вносят и гидроксил ионы. В растворах глицина, аланина и фенилаланина также основной вклад в электропроводность вносят ионы водорода, что объясняет тот факт, что несмотря на различие в подвижностях ионов этих аминокислот (табл. 2), концентрационные зависимости молярных электропроводностей их растворов совпадают (рис. 1).

Далее экспериментально были получены температурные зависимости электропроводности водных растворов индивидуальных аминокислот. Температурные зависимости молярной электропроводности растворов аминокислот подчиняются Аррениусовской зависимости, и поэтому по уравнению (9) была найдена энергия активации электропроводности водных растворов аминокислот [5]:

$$\Lambda = A \cdot \exp[-E_a / (R \cdot T)], \quad (9)$$

где  $A$  – константа,  $E_a$  – энергия активации электропроводности Дж/моль,  $R$  – универсальная газовая постоянная Дж/моль·К,  $T$  – температура К.

Полученные значения  $E_a$  водных растворов аминокислот приведены в табл.4.

Таблица 4.

Энергии активации электропроводности водных растворов аминокислот

Аминокислота	$E_a$ , кДж/моль
Аспарагиновая кислота	11
Лизин	21
Глицин	25
Аланин	25
Фенилаланин	26

Согласно [5], энергии активации процесса миграции большинства ионов в водных растворах равны

17 кДж/моль, для ионов гидроксила и водорода 11,7 кДж/моль. Таким образом, данные по энергии активации электропроводности водного раствора аспарагиновой кислоты подтверждают вывод о том, что основными переносчиками тока является ионы водорода.

Для объяснения высоких значений энергии активации электропроводности растворов «нейтральных» (глицин, аланин, фенилаланин) и «основной» (лизин) аминокислот можно выдвинуть предположение, что в водных растворах этих аминокислот при миграции ионов для достижения активированного состояния нужна энергия не только для образования вакансий, но и для перезарядки цвиттериона аминокислоты. Это предположение подтверждает и тот факт, что для растворов «нейтральных» аминокислот, как и для воды, энергия активации электропроводности больше энергии активации вязкого течения (энергия активации вязкого течения водного раствора фенилаланина, рассчитанная по данным работы [7] составляет 15,8 кДж/моль, эта величина для воды, согласно [6] равна 16,9 кДж/моль, тогда как энергия активации электропроводности для воды равна 36,2 кДж/моль [6], что соответствует энергии активации образования «ионной пары» [8]), то есть, в случае энергии активации электропроводности в добавлении к энергии, затрачиваемой на образование вакансий и разрыв водородных связей, необходима еще энергия для ионизации биполярного иона [5].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании кондуктометрических и потенциометрических измерений в водных растворах аминокислот и их солей сделан вывод о том, что основную

долю электричества в водном растворе аспарагиновой кислоты переносят ионы водорода по прототропному механизму проводимости. В растворах глицина, аланина и фенилаланина также основной вклад в электропроводность вносят ионы водорода, но в растворах этих аминокислот для ионизации биполярных ионов необходима значительная энергия активации. В водном растворе лизина большую часть электричества переносят ионы аминокислоты, но значимый вклад вносят гидроксил ионы.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (Проект 203.05.02.001).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ленинджер А. Биохимия. М.: Мир, 1976. 957 с.
2. Аристов И. В., Бобрешова О. В., Елисеев С. Я., Кулинцов П. И. // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 3. С. 361-364.
3. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Электрохимия. М.: Высш. шк., 1987. 292 с.
4. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика/ Пер. с англ. под ред. Б. П. Никольского и М.М. Шульца, 2-е изд., испр. Л.: Химия, 1972. 398 с.
5. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.
6. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
7. Зяблов А. Н. Дисс. ...н. хим. наук. Воронеж, 1999. 155 с.
8. Риль Н. В. // Журн. Физ. химии. 1955. Т.29, №8. С.1372-1382