ՀԱՂՈՐԴՈՒՄՆԵՐ * СООБЩЕНИЯ

Химия

УДК 541.183+661.185

Г. Г. ГРИГОРЯН, Л. Р. АРУТЮНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОКИСЛОТ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ И БРОМИДОМ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 298,15~K

Методом калориметрии определены значения теплоты взаимодействия и теплоты трансфера аланина, фенилаланина, серина и аспарагиновой кислоты из воды в водные растворы анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфата натрия и катионного ПАВ цетилпиридиния бромида при 298,15 К. Показано, что отрицательные значения теплоты трансфера обусловлены взаимодействием аминокислот с гидрофобными цепями ПАВ. Определенный вклад имеет также процесс дегидратации аминокислот.

Взаимодействия между молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ) и протеинов являются объектом интенсивных исследований, так как ими можно регулировать функциональные свойства молекул протеинов [1–9]. Несмотря на это, детали их взаимодействия остаются не до конца выясненными. В данной работе определены значения теплоты трансфера аланина, фенилаланина, серина и аспарагиновой кислоты из воды в водные растворы анионного додецилсульфата натрия (ДСН) и катионного цетилпиридиния бромида (ЦПБ) при температуре 298,15 *К*.

Экспериментальная часть. Аминокислоты (DL-аланин, DL-фенилаланин, DL-серин, DL-аспарагиновая кислота), синтезированные в Институте биотехнологии РА (степень чистоты (с.ч.) 99,8%), ПАВ ДСН ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) Шосткинского завода химрекативов, Россия (с.ч.>99,5%) и ЦПБ ($C_{21}H_{38}NBr$) фирмы "Aldrich" (с.ч.>99,5%) использовались без дополнительной очистки. Все растворы готовились на бидистиллированной воде.

Значения теплоты взаимодействия определялись с помощью микрокалориметра DAK 1-1 типа Калве, который работает в изотермическом режиме. Исследования проводились при $298,15\ K$.

Результаты и их обсуждение. Определены значения теплоты взаимодействия аминокислот с водными растворами ПАВ ($\Delta Q_{\Pi AB}$) при концентрациях ($C_{\Pi AB}$) ниже и выше критической концентрации мицеллообразования

(ККМ). Как видно из табл. 1, значения $\Delta Q_{\Pi AB}$ для всех изученных систем отрицательные, т.е. процесс взаимодействия аминокислот с ПАВ эндотермический.

Таблица 1 Значения теплоты взаимодействия аминокислот с ПАВ

ПАВ	$C_{\Pi AB} \cdot 10^3$, моль π^{-1}	$\Delta Q_{\scriptscriptstyle m IAB}$, к ${\cal A}$ ж \cdot моль $^{-1}$				
		Аланин	Фенилаланин	Серин	Аспарагиновая кислота	
ДСН	2,14	-0,293	-3,347	-110,876	-2,929	
	69,40	-0,251	-5,021	-104,600	-3,222	
ЦПБ	0,16	-0,226	-7,113	-140,164	-2,929	
	5,20	-0,105	-7,950	-73,220	-1,674	

Значения теплоты трансфера рассчитаны по формуле $\Delta_T Q = \Delta Q_{\Pi AB} - \Delta Q_{\text{вода}}$, где $\Delta Q_{\text{вода}}$ — теплота взаимодействия аминокислот с водой [11]. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2 Значения теплоты трансфера аминокислот из воды в водный раствор ПАВ

ПАВ	$C_{\scriptscriptstyle \Pi AB} \cdot 10^3$, моль π^{-1}	$\Delta_{_T}Q$, кДж \cdot моль $^{-1}$				
		Аланин	Фенилаланин	Серин	Аспарагиновая кислота	
ДСН	2,14	-0.230	-0,281	-61,086	-0,753	
	69,40	-0,188	-1,955	-54,810	-1,883	
ЦПБ	0,16	-0,163	-4,047	-90,374	-1,590	
	5,20	-0,042	-4,884	-23,430	-0,335	

Нами изучены четыре аминокислоты, три из которых — аланин, фенилаланин и серин — имеют нейтральный характер. Из табл. 2 видно, что в случае аланина, фенилаланина и аспарагиновой кислоты величины значений теплоты трансфера эквивалентны, а при серине — сильно отличаются от них. Подобное явление нами было замечено и ранее при изучении агрегационных и адсорбционных свойств систем ПАВ—аминокислота—вода. По-видимому, причиной наблюдаемых отклонений является наличие гидрофильной — ОНгруппы в молекуле серина.

Отрицательные значения теплоты транфера обусловлены тем, что молекулы аминокислот внедряются в мицеллы или межмолекулярные пространства молекул ПАВ и взаимодействуют с гидрофобными цепями последних. При этом определенный вклад в значения теплоты трансфера вносят: а) ионгидрофобные взаимодействия между цвиттерионами молекул аминокислот и алкильными цепями молекул ПАВ; б) гидрофильно-гидрофобные взаимодействия между гидрофильными группами молекул аминокислот и гидрофобны-

ми цепями молекул ПАВ; в) гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между гидрофобными цепями молекул аминокислот и гидрофобными цепями молекул ПАВ. Согласно [12], эти три типа взаимодействий эндотермические и ими обусловлено увеличение значений $\Delta_T Q$ при наличии в воде ПАВ в форме мицелл (табл. 2). Отрицательные значения теплоты трансфера могут быть обусловлены также переходом структурированных молекул воды от поверхностного гидратированного слоя в объем. Вследствие этого происходит парциальная дегидратация аминокислот, а этот процесс также является эндотермическим.

Кафедра неорганической химии

Поступило 12.10.2010

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Qiu X., Lei Q., Fang W., Lin R. Thermochimica Acta, 2008, v. 478, p. 54–56.
- Carnero-Ruiz C., Molina-Bolívar J.A., Aguiar J., Peula-García J.M. Colloid Surf. A, 2004, v. 249, p. 35–39.
- Bonincontro A., Briganti G., D'Aprano A., La Mesa C., Sesta B. Lamgmuir, 1996, v. 12, p. 3206–3210.
- 4. Singh S.K., Kundu A., Kishore N. J. Chem. Thermodyn., 2004, v. 36, p. 7–16.
- 5. **Rakshit A.K., Sharma B.** Colloid Polym. Sci., 2003, v. 281, p. 45–51.
- D'Aprano A., La Mesa C., Proietti N., Sesta B., Tatone S. J. Solut. Chem., 1994, v. 23, p. 1331–1346.
- 7. **Singh S.K., Kishore N.** J. Solut. Chem., 2004, v. 11, p. 1411–1427.
- 8. Ali A., Sabir S., Hyder S. Acta Physico-Chim. Sin., 2007, v. 23, p. 1007–1012.
- 9. Yu L., Lu T., Luan Y.X., Liu J., Xu G.Y. Colloids Surf. A, 2005, v. 257–258, p. 375–379.
- 10. Lou Y., Lin R.S. Thermochim. Acta, 1998, v. 316, p. 145–148.
- Hakin A.W., Duke M.M., Groft L.L., Marty J.L., Rushfeldt M.L. Can. J. Chem., 1995, v. 73, p. 725–735.
- 12. Friedman H.L., Krishnan C.V. J. Solution Chem., 1973, v. 2, p. 119-140.

Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԴՈԴԵՑԻԼՍՈՒԼՖԱՏԻ ԵՎ ՑԵՏԻԼՊԻՐԻԴԻՆԻՈՒՄԻ ԲՐՈՄԻԴԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԵՏ ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԿԱԼՈՐԻԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 298.15 Կ ՋԵՐՄԱՍՏԻճԱՆՈՒՄ

Ամփոփում

Կալորիաչափական եղանակով որոշված են անիոնային մակերևութային ակտիվ նյութ (ՄԱՆ) նատրիումի դոդեցիլսուլֆատի և կատիոնային ՄԱՆ ցետիլպիրիդինիումի բրոմիդի հետ ալանինի, ֆենիլալանինի, սերինի և ասպարագինաթթվի փոխազդեցության ջերմության և ջրից մակերևութային ակտիվ նյութի ջրային լուծույթ տեղափոխման ջերմության մեծությունները։ Ցույց է տրված, որ տեղափոխման ջերմության բացասական արժեքները պայմանավորված են ամինաթթուների փոխազդեցությամբ ՄԱՆ-երի հիդրո-ֆոբ շղթաների հետ։ Որոշակի ներդրում ունի նաև ամինաթթուների դեհիդրատացման պրոցեսը։

G. G. GRIGORYAN, L. R. HARUTYUNYAN, R. S. HARUTYUNYAN

CALORIMETRIC STUDY OF INTERACTIONS OF AMINO ACIDS WITH SODIUM DODECYLSULFATE AND CETYLPYRIDINIUM BROMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS AT 298,15 K

Summary

Heat of interaction and transfer of alanine, phenylalanine, serine and aspartic acid from water to aqueous surfactant solutions have been determined at 298,15 *K*. It is shown that the negative values of heat of transfer are the result of interaction of amino acids with hydrophobic chains of surfactants. The process of aminoacids dehydration also has its certain contribution.