

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.35:547.112.3:547.495.2

ГИДРАТНЫЕ ЧИСЛА α -АЛАНИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МОЧЕВИНЫ

© 2012 В. П. Королёв*

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 25 ноября 2010 г.

С доработки — 10 марта 2011 г.

Проведен анализ данных литературы о кажущихся молярных объемах ϕ аланина в воде и водных растворах мочевины при 298 К. Показано, что наклон зависимости ϕ от концентрации аланина не зависит от содержания мочевины. Значение стандартного парциального объема аланина линейно увеличивается с ростом содержания мочевины (вес.%). Приведены структурные характеристики гидратных комплексов аланина: гидратное число, молярный объем воды в гидратной и вне гидратной сферы, собственный объем аланина в растворе. Гидратное число аланина уменьшается в 2 раза при переходе от воды к насыщенному ($20m$) раствору мочевины. Проведено сравнение влияния добавок мочевины на гидратные числа аланина и глицина.

Ключевые слова: мочевины, аланин, водные растворы, парциальные объемы, гидратные числа.

Термодинамические характеристики водных растворов имеют фундаментальное значение для получения нового знания о таком явлении как гидратация веществ, изучения межчастичных взаимодействий, структуры растворов. Так, парциальные молярные объемы "фиксируют" изменения, которые происходят с уникальной структурой жидкой воды при растворении в ней гидрофильных и гидрофобных веществ, изменении концентрации раствора и параметров состояния системы. Они содержат информацию о состоянии воды в гидратном комплексе и позволяют в рамках существующих подходов рассчитать такую структурную характеристику как гидратное число.

Особый интерес, в том числе в структурном отношении, представляют тройные системы, в которых имеет место широкий спектр межчастичных взаимодействий. Цель настоящего исследования — анализ данных о кажущихся объемах α -аланина в воде и водных растворах мочевины, получение аналитического выражения для зависимости парциального объема аланина от содержания мочевины, расчет гидратных чисел аланина. Настоящая работа продолжает исследование гидратных чисел веществ в водных растворах мочевины [1, 2].

Следует сказать, что свойства и структура водных растворов мочевины продолжают привлекать внимание исследователей [3—9]. Чаще мочевины относят к разрушителям структуры воды, но есть и другие точки зрения (см. [10, 11] и ссылки в них). Анализ, проведенный в [12] на основе критерия [13], позволил охарактеризовать и мочевины, и исследованные в [12] аминокислоты (включая α -аланин) как разрушители структуры воды.

Стандартные парциальные молярные объемы аланина в водном растворе мочевины при ее молярности m до 12,6 моль/кг воды определены в работах [14—17]. Указанные характеристики получают экстраполяцией кажущихся объемов ϕ на нулевую концентрацию аминокислоты:

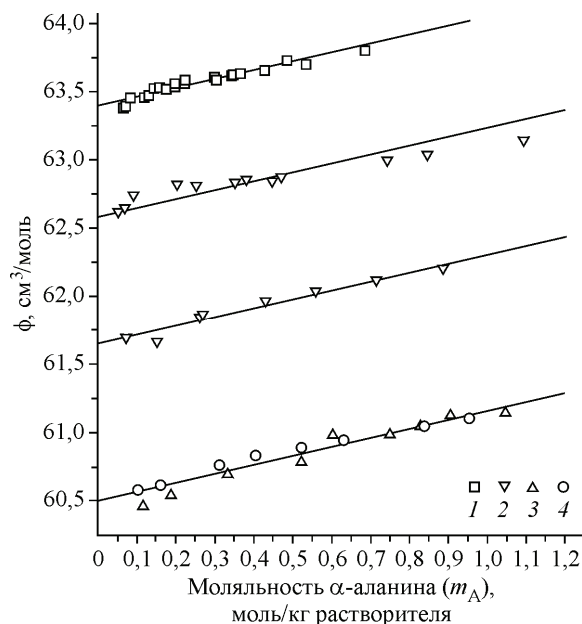
$$\phi = \phi^0 + Bm_A, \quad (1)$$

где $\phi^0 = \bar{V}^0$; m_A — молярность аминокислоты (обычно $m_A < 1$ моль/кг растворителя).

* E-mail: korolev@isuct.ru

Рис. 1. Кажущийся молярный объем аланина в водном растворе мочевины.

Символы — эксперимент: 1 — [14], 2 — [15], 3 — [23], 4 — [29]. Линии — расчет по уравнению (2). Моляльность мочевины (моль/кг воды) по направлению снизу вверх: 0; 3; 6; 10,3



Значения ϕ в водном растворе получены в литературе для *L*-аланина [16, 18—25] и *DL*-аланина [18, 26—30]*. Сопоставляющиеся величины параметра *B* в случае *L*-аланина равны: 0,59 [16], 0,661 [18], $0,73 \pm 0,06$ [23]; $0,8 \pm 0,1$ (наш расчет из данных [25]); среднее значение $B = 0,70$, среднее $\bar{V}^0 = 60,47 \text{ см}^3/\text{моль}$. Наш расчет из данных [19] приводит к значительно более высокому значению наклона $1,1 \pm 0,1$, что контрастирует с почти нулевой величиной $B = 0,14$ [24]. Более того, в литературе можно встретить даже отрицательные значения наклона [20, 21] в случае сильно разбавленных растворов *L*-аланина в воде.

Для *DL*-аланина в водном растворе сопоставляющиеся величины параметра *B* равны: 0,618 [18], 0,63 [26], $0,74 \pm 0,07$ [27], $0,75 \pm 0,05$ [28], $0,61 \pm 0,04$ (наш расчет из данных [29]). Средняя из пяти значений величина равна 0,67; среднее $\bar{V}^0 = 60,45 \text{ см}^3/\text{моль}$, т.е. обе характеристики такие же, как в случае *L*-аланина. Заметим, однако, что в работе [30] приведено значительно более высокое значение $B = 1,33$.

В случае растворителя вода—мочевина доступные нам данные позволили провести расчеты для трех концентраций мочевины. Сопоставляющиеся величины наклона равны $0,68 \pm 0,06$ (3*m* раствор, 8 точек [15]) и $0,62 \pm 0,04$ (10,3*m* раствор, 21 точка [14]); среднее значение $B = 0,65$. Для 6*m* раствора мочевины [15] значение *B* найдено равным $0,44 \pm 0,04^{**}$.

Проведенный анализ позволяет сделать важный вывод, что добавки мочевины не влияют на величину параметра *B* в уравнении (1). Тогда для α-аланина в воде*** и водном растворе мочевины можно записать уравнение с единым наклоном

$$\phi = \phi^0 + 0,65m_A \quad (2)$$

Рисунок 1 наглядно иллюстрирует постоянство наклона в уравнении (2) при различных концентрациях мочевины****. Нижней прямой на рис. 1 (водный раствор аланина [23, 29]) соответствует уравнение

$$\phi = 60,50 \pm 0,13 + 0,65m_A, \quad s = 0,05 \text{ см}^3/\text{моль} \quad (3)$$

На рис. 2 представлены результаты для более разбавленных растворов *L*-аланина в воде [19, 22, 24]. Данные [19] превосходно согласуются с прямой (3).

На рис. 3 представлены результаты [20, 21] для очень разбавленных растворов *L*-аланина в воде. Данные [20] показывают удивительно хорошую для столь разбавленной области согласованность с прямой (3).

* Температура здесь и далее стандартная — 298,15 К. Только данные [29] относятся к 298,10 К.

** Авторы [15] называют вещество α-аланин. Имея в виду работу [27], можно полагать, что это *DL*-аланин. В работах [14, 16, 17] исследовали *L*-аланин.

*** Теоретическое значение наклона для аланина в водном растворе равно 0,62 [31].

**** Это означает, что объемный параметр парного взаимодействия аланин—аланин в растворах мочевины имеет такое же значение, как в воде. Было показано [2], что сказанное справедливо и в отношении глицина.

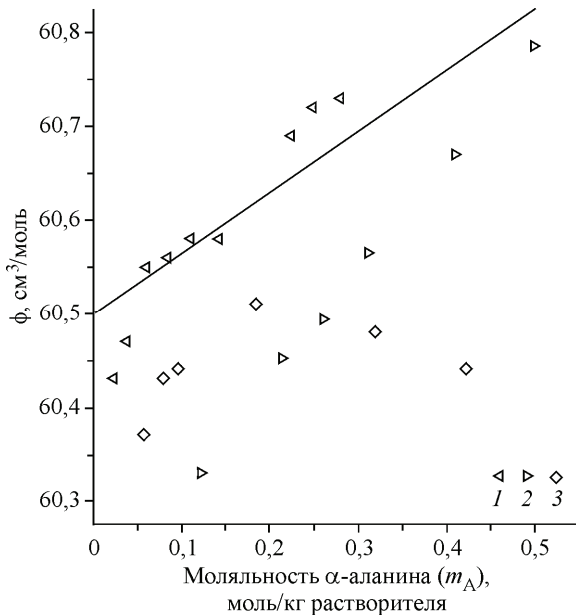


Рис. 2. Кажущийся молярный объем аланина в водном растворе. Символы — эксперимент: 1 — [19], 2 — [22], 3 — [24]. Линия — расчет по уравнению (3)

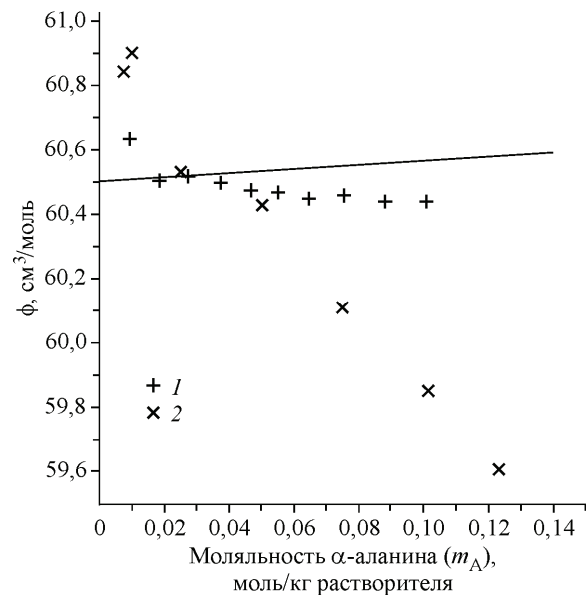


Рис. 3. Кажущийся молярный объем аланина в водном растворе. Символы — эксперимент: 1 — [20], 2 — [21]. Линия — расчет по уравнению (3)

Далее мы объединили имеющиеся значения \bar{V}^0 . Данные для 3, 6, 10,3*m* растворов (см. рис. 1) были дополнены величинами \bar{V}^0 для 1, 3, 5, 8*m* растворов мочевины [16]. По уравнению (2) были также получены стандартные объемы *L*-аланина при концентрациях мочевины 1,05, 3,49 и 12,5 моль/кг воды (данные [14], моляльность аминокислоты 0,1 и 0,17). Полученный массив данных воспроизводится (с учетом (3)) уравнением с одним подгоночным параметром

$$\bar{V}^0 = 60,50 + (0,0766 \pm 0,0009)W, \quad s = 0,07 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (4)$$

где *W* — вес.% мочевины*.

Зависимость (4) показана на рис. 4 как функция моляльности мочевины**. Отметим, что значение $\bar{V}^0 = 64,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ для 12,6*m* раствора [17] исключено из описания.

Парциальный объем аланина растет с увеличением содержания мочевины, что можно объяснить [15, 27, 33, 34] перекрыванием сфер гидрофильной гидратации мочевины и аминокислоты, что приводит к вытеснению воды из гидратных оболочек частиц в зону, где вода более структурирована (имеет больший объем). Количественно изменение объема можно связать с изменением гидратного числа частицы [18, 35]

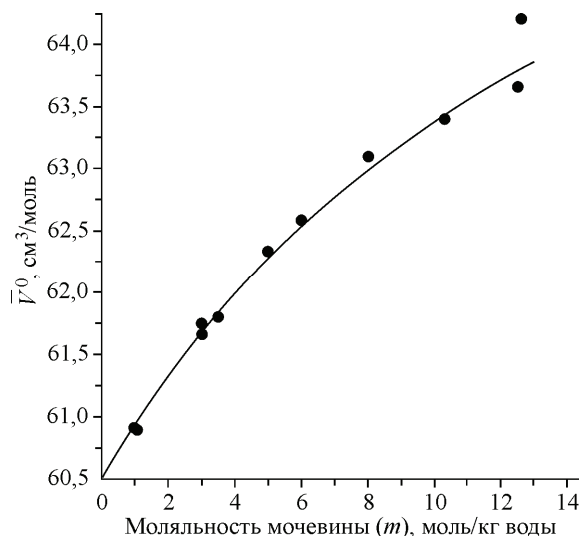
$$\bar{V}^0 = V_{\text{in}} + n_h (V_h - \bar{V}_W), \quad (5)$$

где V_{in} — объем (эффективный) частицы в растворе; n_h — гидратное число; V_h — молярный объем воды в гидратной оболочке частицы; \bar{V}_W — молярный объем воды вне гидратной обо-

* В работе [2] линейная зависимость $\bar{V}^0(W)$ получена для глицина.

** Плотность раствора является важной характеристикой, которая необходима для различных расчетов. С учетом (2), (4) для кажущегося объема α -аланина в водном растворе мочевины можно записать: $\phi = 60,50 + 0,0766W + 0,65m_A$. Это уравнение позволяет найти плотность тройной системы: вода—мочевина— α -аланин. Уравнение для плотности системы вода—мочевина от концентрации (вес.%) приведено в работе [32].

Рис. 4. Предельные парциальные молярные объемы α-аланина в водном растворе мочевины по данным [14—17] и настоящего исследования. Линия — расчет по уравнению (4)



лочки частицы. Величину \bar{V}_W можно принять равной парциальному молярному объему воды в двойной системе вода—мочевина [36] и рассчитывать по соотношению [37]

$$\bar{V}_W = 18,07 - 2,786m^{3/2}/1000. \quad (6)$$

В литературе предложены разные способы нахождения V_{in} для аминокислот. В работе [18], в частности, предложено уравнение

$$V_{in} = (0,7/0,634)V_s, \quad (7)$$

где V_s — молярный объем аминокислоты в твердом состоянии, учитывающее эффекты упаковки.

Расчет по уравнению (7) дает для аланина $V_{in} = 71,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ ($V_s(L\text{-Ala}) = 65,05 \text{ см}^3/\text{моль}$ [38]).

В работе [31] для тех же целей предложено уравнение

$$V_{in}^{1/3} = 0,1169 + 0,9817V_s^{1/3}, \quad (8)$$

расчет по которому дает $V_{in}(Ala) = 67,2 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Мы приняли $V_{in} = 68,2 \text{ см}^3/\text{моль}$. Таково значение \bar{V}^0 при $W = 100 \text{ вес.}\%$ (уравнение (4))*.

Оно лишь незначительно превышает величину, найденную из уравнения (8). Результаты расчетов по уравнению (5) приведены в таблице**. Расчеты проводили при следующих значениях параметров: $V_{in} = 68,2 \text{ см}^3/\text{моль}$, для аланина в воде $\bar{V}^0 = 60,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, $n_h = 4$ [18], $V_W = 18,069 \text{ см}^3/\text{моль}$. Из соотношения (5) получаем объем воды в гидратной сфере аланина $V_h = 16,144 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для сравнения $V_h(\text{NaCl}) = 15,786$ [1], $V_h(\text{Gly}) = 15,914 \text{ см}^3/\text{моль}$ [2]. Принимаем, что V_h в водных растворах мочевины имеет такое же значение, как в воде.

В таблице приведены также гидратные числа глицина [2]. В концентрированных растворах мочевины ($m \geq 10$) несколько сильнее обезвоживается глицин. В работе [40] сделан вывод, что мочевина преимущественно взаимодействует с фрагментом COO^- аминокислот. Тогда этот фрагмент и должен терять гидратную воду в первую очередь.

Гидратные числа аланина и глицина при различных моляльностях мочевины

m	0	0,5	1	2	3	4	5	10	15	20*
$n_h(\text{Ala})$	4	3,89	3,78	3,59	3,42	3,27	3,13	2,63	2,31	2,10
$n_h(\text{Gly})$	4	3,88	3,78	3,58	3,41	3,26	3,12	2,60	2,27	2,05

* Концентрация насыщенного раствора.

* Это новый способ определения собственного объема аминокислоты в водном растворе.

** В работе [39] гидратные числа аланина в водных растворах мочевины были определены в рамках более сложной трехслойной модели гидратации [36].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 4. – С. 759 – 763.
2. Королев В.П., Серебрякова А.Л. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 6. – С. 1144 – 1148.
3. Motin M.A., Biswas T.K., Huque E.M. // Phys. Chem. Liq. – 2002. – **40**. – P. 593 – 605.
4. Smith L.J., Berendsen H.J.C., van Gunsteren W.F. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**. – P. 1065 – 1071.
5. Rösgen J., Pettitt B.M., Perkyuns J., Bolen D.W. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**. – P. 2048 – 2055.
6. Kokubo H., Rösgen J., Bolen D.W., Pettitt B.M. // Biophys. J. – 2007. – **93**. – P. 3392 – 3407.
7. Zangi R., Zhou R.H., Berne B.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 2009. – **131**. – P. 1535 – 1541.
8. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**. – С. 1147 – 1154.
9. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**. – С. 81 – 87.
10. Иванов Е.В., Абросимов В.К. Современное состояние исследований структурных и объемных свойств мочевины и ее водных растворов // Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2001.
11. Идрисси А., Цинар Е. Молекулярная структура водных растворов ацетона и мочевины // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
12. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**. – С. 509 – 517.
13. Hepler L.G. // Canad. J. Chem. – 1969. – **47**. – P. 4613 – 4617.
14. Enea O., Jolicoeur C. // J. Phys. Chem. – 1982. – **86**. – P. 3870 – 3881.
15. Mishra A.K., Prasad K.P., Ahluwalia J.C. // Biopolymers. – 1983. – **22**. – P. 2397 – 2409.
16. Ogawa T., Yasuda M., Mizutani K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1984. – **57**. – P. 662 – 666.
17. Jolicoeur C., Riedel B., Desrochers D. et al. // J. Sol. Chem. – 1986. – **15**. – P. 109 – 128.
18. Millero F.J., Lo Surdo A., Shin C. // J. Phys. Chem. – 1978. – **82**. – P. 784 – 792.
19. Hakin A.W., Duke M.M., Klassen S.A. et al. // Canad. J. Chem. – 1994. – **72**. – P. 362 – 368.
20. Kikuchi M., Sakurai M., Nitta K. // J. Chem. Eng. Data. – 1995. – **40**. – P. 935 – 942.
21. Ren X., Hu X., Lin R., Zong H. // J. Chem. Eng. Data. – 1998. – **43**. – P. 700 – 702.
22. Lin Q., Hu X., Lin R. et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2001. – **46**. – P. 522 – 525.
23. Singh S.K., Kishore N. // J. Sol. Chem. – 2003. – **32**. – P. 117 – 135.
24. Lark B.S., Patyar P., Banipal T.S., Kishore N. // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – **49**. – P. 553 – 565.
25. Yuan Q., Li Z.-F., Wang B.-H. // J. Chem. Thermodyn. – 2006. – **38**. – P. 20 – 33.
26. Ahluwalia J.C., Ostiguy C., Perron G., Desnoyers J. E. // Canad. J. Chem. – 1977. – **55**. – P. 3364 – 3367.
27. Mishra A.K., Ahluwalia J.C. // J. Phys. Chem. – 1984. – **88**. – P. 86 – 92.
28. Wadi R.K., Ramasami P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1997. – **93**. – P. 243 – 247.
29. Clarke R.G., Tremaine P.R. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – **103**. – P. 5131 – 5144.
30. Banipal T.S., Singh G., Lark B.S. // J. Sol. Chem. – 2001. – **30**. – P. 657 – 670.
31. Leyendekkers J.V. // J. Phys. Chem. – 1986. – **90**. – P. 5449 – 5455.
32. Egan E.P. Jr., Luff B.B. // J. Chem. Eng. Data. – 1966. – **11**. – P. 192 – 194.
33. Perron G., Desrosiers N., Desnoyers J.E. // Canad. J. Chem. – 1976. – **54**. – P. 2164 – 2183.
34. Desnoyers J.E., Arel M., Perron G., Jolicoeur C. // J. Phys. Chem. – 1969. – **73**. – P. 3346 – 3351.
35. Conway B.E., Verrall R.E., Desnoyers J.E. // Z. Phys. Chem. Leipzig. – 1965. – **230**. – S. 157 – 178.
36. Desrosiers N., Perron G., Mathieson J.G. et al. // J. Sol. Chem. – 1974. – **3**. – P. 789 – 806.
37. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 696 – 706.
38. Berlin E., Pallansch M.J. // J. Phys. Chem. – 1968. – **72**. – P. 1887 – 1889.
39. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**. – С. 101 – 109.
40. Kresheck G.C., Benjamin L. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**. – P. 2476 – 2486.