

L-丝氨酸在正丙醇-水混合溶剂中的体积性质*

许莉 王旭 林瑞森

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要 应用精密数字密度计测定了 298.15 K 时不同组成的 L-丝氨酸-正丙醇-水体系的密度, 计算丝氨酸的表观摩尔体积、极限偏摩尔体积、迁移偏摩尔体积和水化数. 根据结构水合作用模型讨论了迁移偏摩尔体积和水化数的变化规律. 结果表明, 丝氨酸两性离子部分和亲水侧链与正丙醇羟基间的相互作用对其迁移体积有正贡献, 且占主导地位. 丝氨酸在正丙醇-水混合溶剂中的迁移偏摩尔体积为正值, 且随醇浓度的增大而增大. 丝氨酸在正丙醇-水混合溶剂中的水化数随溶液中醇浓度的增加而减小.

关键词: L-丝氨酸, 正丙醇, 极限偏摩尔体积, 结构相互作用

中图分类号: O642

蛋白质的溶解度、变性行为, 解缔成次一级结构和酶的活性等都受到环境中其它各种物质的影响^[1-3]. 蛋白质在混合溶剂中的热力学性质与在纯水中的有较大差异. 因此考察溶剂变化对蛋白质分子作用的影响是很有意义的. 醇作为一类同时具有疏水特性和亲水特性的重要溶剂, 它对蛋白质物理性质的影响已有报导^[4-6]. 然而, 迄今为止其作用机理仍不清楚. 由于生物大分子结构的复杂性, 对这类物质直接的热力学研究非常困难. 氨基酸是组成蛋白质的基本结构单位, 被认为是蛋白质研究的理想模型化合物, 研究氨基酸在醇-水溶液中的热力学性质有助于了解复杂生物体系中蛋白质与醇的作用机理.

丝氨酸具有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 极性侧链, 是极性氨基酸的代表. 作为蛋白质模型分子热力学性质研究的系列工作^[7-14], 本文报导在 298.15 K 时, L-丝氨酸在正丙醇-水混合溶剂中的表观摩尔体积, 计算了其迁移偏摩尔体积和水化数, 讨论了正丙醇对 L-丝氨酸体积性质的影响规律, 并与甘氨酸进行了比较.

1 实验部分

1.1 试剂

生化级 L-丝氨酸(上海华美生物工程公司)用乙醇-水混合溶剂重结晶提纯, 在室温下真空干燥至恒重后置于 P_2O_5 真空干燥器内备用; 分析纯正丙醇

(上海试剂一厂)使用前经减压精馏精制; 水为新鲜制备的二次蒸馏水. 不同浓度的样品均用称重法配制. 正丙醇溶液的质量分数 w 为 0~0.35. 所用天平为 METTLER AE200 型, 精度为 ± 0.1 mg.

1.2 仪器

溶液密度的测定使用 Anton Paar DMA55 型精密数字密度计. 实验细节详见文献[14].

2 结果与讨论

实验测得的不同组成的 L-丝氨酸-正丙醇-水体系的密度列于表 1. L-丝氨酸的表观摩尔体积 V_ϕ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) 依照下式计算:

$$V_\phi = M[\rho - 1000(\rho - \rho_0)] / (m\rho\rho_0) \quad (1)$$

式中 $M=105.09$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 是 L-丝氨酸的摩尔质量, ρ_0 、 ρ 分别是 298.15 K 时混合溶剂和溶液的密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), m 是 L-丝氨酸的质量摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

L-丝氨酸在正丙醇-水混合溶剂中的无限稀释表观摩尔体积 V_ϕ^∞ (数值上等于极限偏摩尔体积) 由下式用最小二乘法得到:

$$V_\phi = V_\phi^\infty + S_\phi m \quad (2)$$

式中 S_ϕ 为实验测得 $V_\phi - m$ 直线的斜率 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{kg}$)^[15]. 计算结果连同拟合的标准偏差(SD)及相关系数(R)均列于表 2 中. 其中 L-丝氨酸在纯水中的 V_ϕ^∞ 值与文献值^[16-17]符合较好.

2005-04-20 收到初稿, 2005-06-07 收到修改稿. 联系人: 林瑞森(E-mail: xuli2003@263.net; Tel: 0571-87952371; Fax: 0571-87951895).

*国家自然科学基金(20273061)和浙江省教育厅科研项目(20030344)资助

表 1 298.15 K 时不同组成的 L-丝氨酸-正丙醇-水体系的密度和其表现摩尔体积

Table 1 Densities and apparent molar volumes of L-serine-*n*-propanol-water ternary solutions at 298.15 K

$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_{\phi}/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_{\phi}/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
	$w=0.0000$			$w=0.0500$	
0.0000	0.99707	–	0.0000	0.98918	–
0.0580	0.99966	60.32	0.0684	0.99223	60.54
0.0919	1.00116	60.37	0.1035	0.99377	60.66
0.1149	1.00218	60.38	0.1400	0.99536	60.75
0.1610	1.00418	60.53	0.1680	0.99657	60.84
0.2112	1.00636	60.61	0.2016	0.99802	60.91
0.2742	1.00904	60.77	0.2468	0.99994	61.02
0.3419	1.01191	60.83	0.2988	1.00214	61.11
	$w=0.1000$			$w=0.1500$	
0.0000	0.98222	–	0.0000	0.97470	–
0.0838	0.98594	60.86	0.0890	0.97845	63.25
0.1096	0.98707	60.88	0.1133	0.97946	63.29
0.1484	0.98877	60.90	0.1501	0.98098	63.35
0.1851	0.99036	60.93	0.1722	0.98190	63.38
0.2199	0.99187	60.94	0.2045	0.98321	63.43
0.3121	0.99582	61.01	0.2610	0.98551	63.52
	$w=0.2500$			$w=0.3500$	
0.0000	0.95740	–	0.0000	0.93667	–
0.1185	0.96228	64.47	0.1279	0.94192	65.04
0.1625	0.96408	64.49	0.1574	0.94311	65.11
0.1933	0.96532	64.51	0.1908	0.94445	65.18
0.2251	0.96661	64.52	0.2162	0.94545	65.29
0.2595	0.96799	64.54	0.2496	0.94678	65.32
0.3305	0.97082	64.56	0.3187	0.94946	65.55

w : the mass fraction of *n*-propanol in the mixed solvents

L-丝氨酸从水到不同质量分数的正丙醇-水混

表 2 L-丝氨酸在正丙醇-水混合溶剂中的极限偏摩尔体积、方程(2)的实验斜率及标准偏差(298.15 K)

Table 2 Volumetric parameters and standard deviation(SD) for Eq. (2) of L-serine in *n*-propanol-water mixed solvents at 298.15 K

w	$V_{\phi}^0/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_{\phi}/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{kg})$	SD	R
0.0000	60.19±0.03	1.96±0.12	0.030	0.990
0.0500	60.50±0.02	2.47±0.11	0.022	0.995
0.1000	60.81±0.01	0.64±0.02	0.005	0.996
0.1500	63.11±0.01	1.56±0.01	0.001	0.999
0.2500	64.42±0.01	0.43±0.03	0.001	0.991
0.3500	64.69±0.03	2.64±0.15	0.024	0.993

w : the mass fraction of *n*-propanol in the mixed solvents

合溶剂的迁移偏摩尔体积 ΔV_{ϕ}^0 由下式求出:

$$\Delta V_{\phi}^0(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{mixed solvent})=V_{\phi}^0(\text{mixed solvent})-V_{\phi}^0(\text{H}_2\text{O}) \quad (3)$$

计算得到的 L-丝氨酸的迁移偏摩尔体积 ΔV_{ϕ}^0 随混合溶剂中正丙醇质量分数 w 的变化示于图 1. 其中, 甘氨酸的数据取自文献[18], 以资比较. 由图可见, 甘氨酸和 L-丝氨酸从水到正丙醇-水混合溶剂的迁移偏摩尔体积 ΔV_{ϕ}^0 均为正值, 且随混合溶剂中正丙醇质量分数 w 的增大而增大. 其中, L-丝氨酸的迁移偏摩尔体积 ΔV_{ϕ}^0 较甘氨酸的大.

在无限稀释条件下, 溶质-溶质相互作用可以忽略, 因此迁移偏摩尔体积主要反映了溶质-溶剂相互作用的变化. 根据 Desnoyers 等^[19]的结构水合作用模型, 在正丙醇水溶液中, 这两种氨基酸与正丙醇分

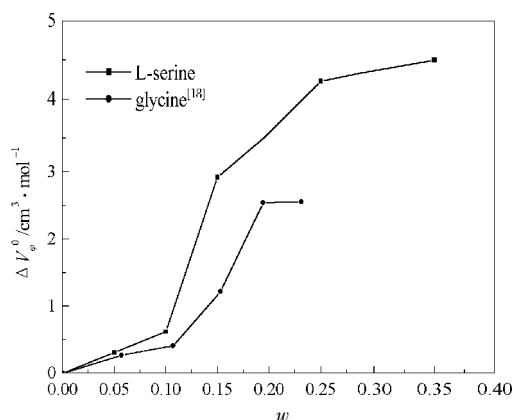


图1 氨基酸迁移偏摩尔体积 ΔV_c^0 随混合溶剂中正丙醇质量分数 w 的变化

Fig.1 Variations of transfer partial molar volumes of amino acids with mass fractions of *n*-propanol in alcohol-water mixtures at 298.15 K

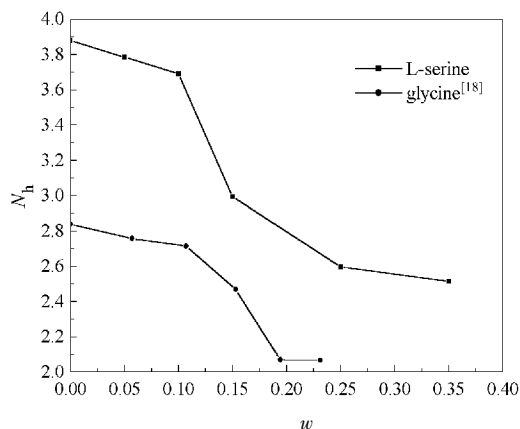


图2 氨基酸的水化数 N_h 随混合溶剂中正丙醇质量分数 w 的变化

Fig.2 Variations of hydration numbers of amino acids with mass fractions of *n*-propanol in alcohol-water mixtures at 298.15 K

子间的相互作用主要包括以下几种类型: (1)氨基酸两性离子部分与正丙醇分子的OH基团之间的离子-亲水基相互作用. 由于离子(这里指 $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COO}^-$ 基团)的水合共球与正丙醇OH基团的水合共球交盖相互作用, 导致这些荷电中心对水分子的电致收缩作用减小, 使围绕在荷电中心周围的一些水分子恢复到正常的结构状态, 结果将产生正的体积贡献. (2)氨基酸分子的亲水侧基(如 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团)与正丙醇分子的OH基团之间的亲水基-亲水基相互作用. 由于两个OH基团的水合共球交盖相互作用, 导致氢键相互作用幅度的进一步增加, 其结果也将产生正的体积贡献. (3)氨基酸分子的骨架烷基与正丙醇分子的骨架烷基之间的疏水基-疏水基相互作用. 由于疏水共球-疏水共球的交盖相互作用, 导致这些基团周围水结构的减少, 结果将产生负的体积贡献. (4)氨基酸两性离子部分与正丙醇分子的骨架烷基之间的离子-疏水基相互作用, 也将产生负的体积贡献.

L-丝氨酸在正丙醇-水混合溶剂中的离子-亲水相互作用及OH基团之间通过氢键发生的亲水-亲水相互作用大于疏水-疏水及离子-疏水相互作用, 占主导地位, 且随正丙醇浓度的增加而增大, 这与实验结果一致(图1). 甘氨酸在正丙醇-水混合溶剂中, 仅存在上述(1)、(3)和(4)类作用, 不存在对体积产生正贡献的亲水侧基间的亲水-亲水相互作用, 因此其迁移偏摩尔体积 ΔV_c^0 较L-丝氨酸的小.

正丙醇作为共溶剂对氨基酸水合两性离子的增

体积效应也可以从其水化数 N_h 的变化趋势看出. 氨基酸在含水混合介质中的水化数的计算, 可利用下面的近似公式^[16]:

$$\Delta V_c^0 = \Delta N_h \times 3.3 \quad (4)$$

式中, $\Delta N_h = N_h(\text{H}_2\text{O}) - N_h(\text{mixed solvent})$.

按式(4)计算得到的氨基酸在正丙醇水溶液中的水化数 N_h 与正丙醇质量分数的关系示于图2. 由图可见, 两种氨基酸在正丙醇-水混合溶剂中的水化数均随溶液中正丙醇含量的增加而减小, 减小的幅度为L-丝氨酸大于甘氨酸.

氨基酸水化数反映了氨基酸带电中心对周围水分子的电致收缩效应. 随着正丙醇含量的增加, 氨基酸两性离子与正丙醇分子中OH基团间的相互作用增强, 并占主导地位, 削弱了氨基酸带电中心对周围水分子的电致收缩效应, 导致了氨基酸水化数随着醇含量的增加而减小. 此外, L-丝氨酸分子中OH基团与正丙醇分子中OH基团间还存在亲水-亲水相互作用, 这种作用亦使得丝氨酸带电中心对周围水分子的电致收缩效应减弱, 丝氨酸的水化数减少. 这与上述迁移偏摩尔体积变化的结论是一致的.

References

- 1 Castronuovo, G.; Elia, V.; Velleca, F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, *92*: 1215
- 2 Ben-Naim, A. *Biopolymer*, **1990**, *29*: 567
- 3 Hvidt, A.; Westh, P. *J. Solution Chem.*, **1998**, *27*: 395
- 4 Westh, P.; Koga, Y. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*: 5755
- 5 Shiraki, K.; Nishikawa, K.; Goto, Y. *J. Mol. Biol.*, **1995**, *245*: 180

- 6 Mishra, A. K.; Ahluwalia, J. C. *Intern. J. Peptide Protein Res.*, **1983**, **21**: 322
- 7 Ren, X. L.; Hu, X. G.; Lin, R. S.; Zong, H. X. *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, **43**: 700
- 8 Li, S. Q.; Hu, X. G.; Lin, R. S.; Fang, W. J.; Sang, W. Q.; Liu, Q. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**(5): 400 [李淑芹, 胡新根, 林瑞森, 方文军, 桑文强, 刘庆旺. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(5): 400]
- 9 Xu, L.; Jin, Y.; Lin, R. S.; Hu, X. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(1): 55 [许莉, 金钰, 林瑞森, 胡新根. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(1): 55]
- 10 Li, S. Q.; Hu, X. G.; Lin, R. S. *J. Solution Chem.*, **2001**, **30**: 365
- 11 Shao, S.; Lin, X. M.; Yang, F. P.; Hu, X. G.; Lin, R. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, **18**(7): 595 [邵爽, 林小美, 杨芳萍, 胡新根, 林瑞森. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(7): 595]
- 12 Li, S. Q.; Sang, W. Q.; Lin, R. S. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2003**, **24**: 1485 [李淑芹, 桑文强, 林瑞森. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2003**, **24**: 1485]
- 13 Li, S. Q.; Sang, W. Q.; Lin, R. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, **18**(12): 1110 [李淑芹, 桑文强, 林瑞森. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(12): 1110]
- 14 Xu, L.; Hu, X. G.; Lin, R. S. *J. Solution Chem.*, **2003**, **32**(11): 363
- 15 Mishra, A. K.; Ahluwalia, J. C. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**: 86
- 16 Millero, F. J.; Lo surdo, A.; Shin, C. *J. Phys. Chem.*, **1978**, **82**: 784
- 17 Palecz, B. J. *Thermal. Analysis*, **1998**, **54**: 257
- 18 Banipal, T. S.; Singh, G. *J. Solution Chem.*, **2003**, **32**(11): 997
- 19 Desnoyers, J. E.; Arel, M.; Jolicorur, G. *J. Phys. Chem.*, **1969**, **73**: 3346

Volumetric Properties of L-Serine in *n*-propanol-Water Mixed Solvents at 298.15 K*

XU, Li WANG, Xu LIN, Rui-Sen

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Densities of L-serine-*n*-propanol-water ternary solutions have been measured at 298.15 K by an oscillating-tube densimeter. Apparent molar volumes, limiting partial molar volumes, transfer partial molar volumes and hydration numbers for L-serine have been calculated. The transfer volumes from water to *n*-propanol-water mixtures and hydration numbers have been discussed in terms of the structural hydration interaction model. The results show that a dominant interaction between —OH group of *n*-propanol and the zwitterionic group of serine gives positive contribution to the transfer volume. The transfer volumes of serine from water to *n*-propanol-water mixed solvents are positive, and increase with increasing *n*-propanol concentration, while the hydration numbers decrease with increasing *n*-propanol concentration.

Keywords: L-serine, *n*-propanol, Limiting partial molar volumes, Structural interactions