

## 甘氨酸在多元醇-水混合溶剂中的体积性质\*

李淑芹

(中国科学院植物研究所光合作用研究中心, 北京 100093)

胡新根 林瑞森 方文军 桑文强 刘庆旺

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

**摘要** 利用精密数字密度计测定了甘氨酸分别在不同组成的乙二醇-水和丙三醇-水混合溶剂中的密度, 计算了甘氨酸的表观摩尔体积、极限偏摩尔体积和理论水化数. 根据结构水合作用模型讨论了迁移偏摩尔体积的变化规律, 并与乙醇-水体系作了比较. 结果表明, 甘氨酸分子在醇-水混合溶剂中增体积效应的大小与醇分子所含 OH 基数目的多少有关, 但最直接也是最重要的影响因素是其水合壳层的结构形态. 乙醇-水体系中的增体积效应特别显著与该溶剂结构变化上的微观不均匀性和不连续性有关.

**关键词:** 甘氨酸, 多元醇-水混合溶剂, 极限偏摩尔体积, 结构相互作用

多元醇对蛋白质的稳定作用已被大量的实验所证实<sup>[1,2]</sup>. 一般认为, 这种多羟基化合物诱导的稳定作用主要是通过蛋白质分子内疏水相互作用的增强而实现的. 多羟基化合物的稳定能力与它们含有的羟基数目以及羟基的构型有关<sup>[2]</sup>. 但到目前为止, 人们对蛋白质稳定机理的认识仍然有分歧<sup>[3]</sup>. 由于生物大分子结构的复杂性, 因此常常采用模型研究的方法. 氨基酸是蛋白质分子的基本组成单元, 被认为是蛋白质的模型化合物. 研究它们从水到多元醇水溶液的迁移热力学性质有助于揭示蛋白质的稳定机理<sup>[4-6]</sup>.

长期以来, 疏水相互作用被认为是许多生物化学过程的最重要的驱动力而得到普遍重视. 但最近的研究<sup>[7-10]</sup>表明, 亲水相互作用在蛋白质折叠和分子识别等高度专一的过程中具有相当的重要性. 多元醇是典型的亲水试剂, 它们与氨基酸两性离子的相互作用包含了有利的亲水-亲水作用和不利的疏水-亲水作用的平衡<sup>[11]</sup>. 作为氨基酸模型分子体系热力学性质研究<sup>[12-18]</sup>的继续, 本文报导了甘氨酸分别在乙二醇-水和丙三醇-水混合溶剂中的体积性质.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

甘氨酸(湖州生物化学厂), 生化试剂, 用乙醇-水混合溶剂重结晶, 在红外烘箱中干燥后置 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 真空干燥器中备用. 乙二醇(如皋市金陵试剂厂)和丙三醇(杭州双林化工试剂厂)均为分析纯, 使用前按文献<sup>[6]</sup>方法提纯处理. 水为亚沸重蒸去离子水. 乙二醇-水和丙三醇-水混合溶剂用称重法配制, 乙二醇和丙三醇的质量分数  $w = 0 \sim 0.50$ . 甘氨酸溶解在乙二醇-水和丙三醇-水混合溶剂中所形成的三元溶液也用称重法配制, 甘氨酸的质量摩尔浓度  $m = 0 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

### 1.2 仪器

溶液密度的测定使用 Anton Paar DMA55 型精密数字密度计, 测量精度为  $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 循环水浴的温度利用 HAAKE 恒温系统稳定至  $(298.15 \pm 0.01) \text{ K}$ . 测定之前 U 型振荡管用重蒸去离子水和分析纯丙酮反复清洗, 并分别用重蒸去离子水 ( $\rho = 0.997071 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 和干燥空气 ( $\rho = 0.001185 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 校正仪器.

## 2 结果与讨论

甘氨酸-乙二醇-水和甘氨酸-丙三醇-水三元溶液的密度见表 1~2. 甘氨酸的表观摩尔体积

表 1 298.15 K 时甘氨酸在乙二醇-水混合溶剂中的密度及其表现摩尔体积

Table 1 Densities and apparent molar volumes of glycine in ethylene glycol-water mixtures at 298.15 K

$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Phi_V/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Phi_V/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$w = 0$			$w = 0.30$		
0.0000	0.99707		0.0000	1.03612	
0.0500	0.99869	42.6225	0.0445	1.03745	44.5625
0.1000	1.00030	42.6843	0.0892	1.03877	44.6770
0.2000	1.00346	42.8896	0.1976	1.04192	44.8640
0.3001	1.00657	43.0383	0.2987	1.04479	45.0374
0.3997	1.00959	43.2439	0.3994	1.04761	45.1532
0.5000	1.01262	43.3338	0.4996	1.05036	45.2805
$w = 0.10$			$w = 0.40$		
0.0000	1.00938		0.0000	1.04931	
0.0505	1.01008	43.1916	0.0468	1.05065	45.4916
0.1003	1.01254	43.3068	0.0991	1.05213	45.5672
0.2002	1.01562	43.5053	0.1997	1.05496	45.6023
0.2994	1.01864	43.6199	0.2998	1.05771	45.7325
0.3996	1.02158	43.8782	0.3977	1.06036	45.8229
0.4998	1.02452	43.9810	0.4988	1.06306	45.9045
$w = 0.20$			$w = 0.50$		
0.0000	1.02255		0.0000	1.06200	
0.0496	1.02408	43.8613	0.0539	1.06350	45.9524
0.0975	1.02553	44.0462	0.1043	1.06489	46.0000
0.2011	1.02863	44.2424	0.1981	1.06743	46.1432
0.3010	1.03155	44.4240	0.3069	1.07033	46.2580
0.4001	1.03439	44.5976	0.4039	1.07287	46.3502
0.5000	1.03722	44.7128	0.4997	1.07531	46.4880

$\Phi_V$  根据下式计算

$$\Phi_V = M/\rho - 1000(\rho - \rho_0)/m\rho\rho_0 \quad (1)$$

式中,  $\rho$ 、 $\rho_0$  分别是 298.15 K 时溶剂和溶液的密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $m$  是溶质的质量摩尔浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),  $M = 75.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 甘氨酸的摩尔质量.

甘氨酸在三元溶液中的极限偏摩尔体积  $\Phi_V^0$ , 依据下式由最小二乘法得到:

$$\Phi_V^0 = \Phi_V + s_V m \quad (2)$$

式中,  $s_V$  为实验斜率 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{kg}$ ), 反映溶质-溶质相互作用的强弱. 计算结果列于表 3. 其中, 甘氨酸在纯水中的  $\Phi_V^0$  值与文献<sup>[12,19]</sup>符合较好.

甘氨酸从水到不同质量分数的乙二醇-水和丙三醇-水混合溶剂的迁移体积  $\Delta\Phi_V^0$  由下式求出:

$$\Delta\Phi_V^0 = \Phi_V^0(\text{polyol} + w) - \Phi_V^0(w) \quad (3)$$

结果见图 1. 其中, 甘氨酸在乙醇-水混合溶剂中的数据取自前文<sup>[12]</sup>, 以资比较.

在无限稀释条件下, 溶质-溶质相互作用已不

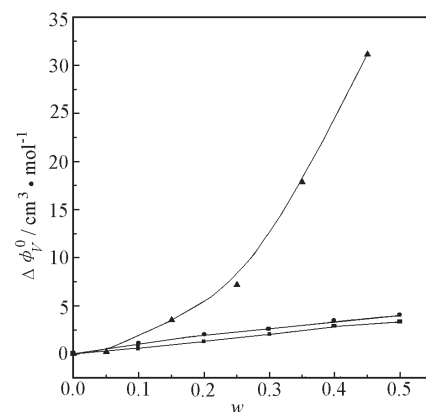


图 1 298.15 K 时甘氨酸迁移体积  $\Delta\Phi_V^0$  随混合溶剂中共溶剂质量分数  $w$  的变化

Fig. 1 Variations in transfer volumes ( $\Delta\Phi_V^0$ ) of glycine with mass fractions ( $w$ ) of the cosolvents in alcohol-water mixtures at 298.15 K

- in ethylene glycol-water mixtures
- in glycerol-water mixtures
- ▲— in ethanol-water mixtures

表 2 298.15 K 时甘氨酸在丙三醇 - 水混合溶剂中的密度及其表现摩尔体积

Table 2 Densities and apparent molar volumes of glycine in glycerol-water mixtures at 298.15 K

$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Phi \Phi^0/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Phi^0/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$w = 0$			$w = 0.30$		
0.0000	0.99707		0.0000	1.07010	
0.0500	0.99869	42.6225	0.1105	1.07324	45.2076
0.1000	1.00030	42.6843	0.1988	1.07571	45.2669
0.2000	1.00346	42.8896	0.2163	1.07619	45.3089
0.3001	1.00657	43.0383	0.2555	1.07727	45.3405
0.3997	1.00959	43.2439	0.3809	1.08068	45.4491
0.5000	1.01262	43.3338	0.4928	1.08366	45.5459
$w = 0.10$			$w = 0.40$		
0.0000	1.02052		0.0000	1.09607	
0.1184	1.02418	43.7222	0.0975	1.09869	46.0209
0.1912	1.02639	43.8283	0.1999	1.10139	46.1188
0.2270	1.02747	43.8685	0.2461	1.10259	46.1648
0.3434	1.03093	44.0043	0.3097	1.10423	46.2117
0.4200	1.03315	44.1411	0.3840	1.10612	46.2783
0.5062	1.03563	44.2439	0.4898	1.10877	46.3700
$w = 0.20$			$w = 0.50$		
0.0000	1.04486		0.0000	1.12268	
0.0959	1.04770	44.5894	0.0952	1.12509	46.6712
0.2018	1.05079	44.6817	0.1785	1.12716	46.7639
0.2573	1.05239	44.7212	0.2315	1.12845	46.8521
0.2859	1.05321	44.7384	0.2499	1.12890	46.8625
0.3769	1.05578	44.8364	0.3581	1.13149	46.9770
0.5031	1.05928	44.9698	0.4632	1.13396	47.0729

存在, 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, 其中包括静电相互作用和结构相互作用两个方面. 由于静电作用对内禀体积的贡献不存在, 因此当考虑迁移偏摩尔性质时, 一般忽略来自静电的贡献, 而主要考虑结构的贡献<sup>[20]</sup>. 根据 Desnoyers<sup>[21]</sup> 的结构水合作用模型, 结构相互作用可分为几类:

(1) 亲水 - 亲水相互作用 (Hi-Hi), 例如尿素 - 尿素、尿素 - NaCl、 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 、OH - OH 等, 产生正的体积贡献. 但相同电性离子间的作用, 如  $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$  等, 产生负的体积贡献, 并且通常要比相反电性离子间作用小得多.

(2) 疏水 - 亲水相互作用 (Hb-Hi), 例如特丁醇 - 尿素、特丁醇 - NaCl、 $\text{CH}_3 - \text{OH}$  等, 产生小的负体积贡献.

(3) 疏水 - 疏水相互作用 (Hb-Hb), 产生负的体积贡献.

由图 1 可见, 甘氨酸从水到乙醇 - 水、乙二醇 - 水和丙三醇 - 水三种混合溶剂的迁移体积  $\Delta \Phi^0$  均是正值, 并随混合溶剂中共溶剂 (乙醇、乙二醇和丙三醇) 质量分数  $w$  的增大而增大. 其中, 在乙醇 - 水混合溶剂中增大的趋势最为显著, 丙三醇 - 水次之, 乙二醇 - 水最小. 根据上述结构水合作用模型, 甘氨酸两性离子与上述三种醇分子之间的结构相互作用主要包括: (1) 醇分子的 OH 基与两性离子头基之间的亲水基 - 离子相互作用; (2) 醇分子的骨架烷基与两性离子头基之间的疏水基 - 离子相互作用; (3) 醇分子骨架烷基与两性离子骨架烷基之间的疏水基 - 疏水基相互作用. 同时, 在含水介质中, 由于相互作用溶质分子水合壳层的交盖和穿透, 两性

表 3 298.15 K 时甘氨酸在醇-水混合溶剂中的极限偏摩尔体积  $\Phi_V^0$  和方程 (2) 实验斜率  $s_v$   
 Table 3 Limiting partial molar volumes ( $\Phi_V^0$ ) and experimental parameters ( $s_v$ ) of equation (2) for glycine  
 in polyol-water mixtures at 298.15 K

$w$	$\Phi_V^0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$s_v / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{kg}$	$R$
0	42.54 (0.02) <sup>a</sup>	1.66 (0.08)	0.9956
	43.20 (0.03) <sup>b</sup>	0.82 (0.04) <sup>b</sup>	
	42.48 (0.02) <sup>c</sup>	4.26 (0.16) <sup>c</sup>	
in ethylene glycol-water mixtures			
0.10	43.12 (0.03)	1.77 (0.09)	0.9944
0.20	43.84 (0.04)	1.85 (0.13)	0.9904
0.30	44.53 (0.03)	1.56 (0.09)	0.9940
0.40	45.45 (0.02)	0.91 (0.05)	0.9931
0.50	45.89 (0.01)	1.19 (0.04)	0.9979
in glycerol-water mixtures			
0.10	43.56 (0.01)	1.34 (0.04)	0.9983
0.20	44.48 (0.01)	0.93 (0.04)	0.9963
0.30	45.10 (0.01)	0.90 (0.03)	0.9973
0.40	45.94 (0.01)	0.88 (0.02)	0.9993
0.50	46.58 (0.02)	1.09 (0.05)	0.9954

<sup>a</sup> Entries in parentheses are the standard errors on each coefficient.

<sup>b</sup> From ref. [19], <sup>c</sup> From ref. [12]

表 4 298.15 K 时甘氨酸在三种醇-水混合溶剂中的水化数  $N_h$   
 Table 4 Hydration numbers ( $N_h$ ) of glycine in alcohol-water mixtures at 298.15 K

$w$	Ethanol-water	Ethylene glycol-water	Glycerol-water
0	2.63	2.63	2.63
0.05	2.58		
0.10		2.45	2.32
0.15	1.58		
0.20		2.24	2.04
0.25	0.47		
0.30		2.02	1.85
0.35	(-2.76) <sup>a</sup>		
0.40		1.75	1.60
0.45	(-6.78) <sup>a</sup>		
0.50		1.61	1.41

<sup>a</sup>The negative values in parentheses are unreasonable.

离子中心和醇羟基的水合壳层都会发生部分去水合作用。后者又因醇分子骨架烷基的疏水性,导致围绕这些非极性基团周围的水分子间的氢键作用增强,而氢键的协同性则进一步使醇羟基水化层中水分子与醇羟基之间的相互作用得到增强<sup>[6]</sup>。在这些复杂的相互作用当中,作用(2)和(3)具有负的体积贡献,而作用(1)具有正的体积贡献,并占主导

地位。具体地说,由于 $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COO}^-$ 基团的水合共球与醇OH基的水合共球产生交盖,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回复到正常的结构状态,从而产生正的体积贡献。显然,这种效应的大小与醇分子所含OH基数目的多少有关,但最直接也是最重要的影响因素是其水合壳层的结构形态。乙

二醇和丙三醇在水溶液中都能与水分子发生强烈的氢键缔合,并且都能加入到液态水的连续三维氢键网络中成为其中一个节点,它们的水合壳层的结构形态十分相近.实验结果表明,乙二醇-水体系中的增体积效应与丙三醇-水体系非常相似(图1),支持了上述观点.乙醇-水体系的增体积效应之所以反常,是因为该混合溶剂本身在富水区( $w < 0.25$ )是高度结构化的,而超过这一区域时( $w > 0.25$ )有序结构达到饱和并开始破裂<sup>[22]</sup>,表现出溶剂结构变化上的微观不均匀性和不连续性.正因如此,乙醇分子水合壳层的结构形态在整个混合溶剂组成范围内也产生显著的变化,此时当与两性离子水合壳层发生交盖作用时,将有更多的水分子从两性离子荷电中心的周围被“脱除”,回复到正常的结构状态,从而产生较大的增体积效应.

乙醇、乙二醇和丙三醇作为共溶剂对甘氨酸水合两性离子的“脱水”效应也可以从其水化数 $N_h$ 的变化趋势看出.根据Franks等人<sup>[23]</sup>的观点,氨基酸的极限偏摩尔体积 $\Phi_V^0$ 可以用一个简单模型表示:

$$\Phi_V^0 = V_i^0 + V_e^0 \quad (4)$$

$$V_i^0 = V_w^0 + V_p^0 \quad (5)$$

其中, $V_i^0$ 是氨基酸的内禀体积, $V_e^0$ 是氨基酸水化所引起的电致收缩体积. $V_w^0$ 是van der Waals体积, $V_p^0$ 是由填充效应所引起的体积变化.

氨基酸的内禀体积可以从其晶体的摩尔体积出发,通过对填充密度作校正而得到<sup>[24]</sup>:

$$V_i^0 = (0.7/0.634)V_c^0 \quad (6)$$

式中,0.7是晶体中分子的填充密度,0.634是无规堆积球的填充密度, $V_c^0$ 是氨基酸晶体的摩尔体积(由Berlin等人<sup>[25]</sup>的数据计算而得).

由电致收缩所引起的体积减少 $V_e^0$ 与氨基酸在溶液中的水化数 $N_h$ 有关<sup>[24]</sup>:

$$V_e^0 = N_h (V_e^0 - V_b^0) \quad (7)$$

式中, $V_e^0$ 是在电致收缩影响下水的摩尔体积, $V_b^0$ 为正常状态水的摩尔体积.按照文献<sup>[24]</sup>描述的计算方法,298.15 K时 $V_e^0 - V_b^0 = -3.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

甘氨酸在上述三种混合溶剂中的水化数计算结果见表4.随着共溶剂质量分数 $w$ 的增大,水化数 $N_h$ 逐渐减小,减小的程度为乙醇 > 丙三醇 > 乙二醇.当乙醇的质量分数 $w > 0.25$ 时,水化数 $N_h$ 的

计算结果变为不合理的负值.这是因为上述计算模型过于简单,主要没有考虑溶剂结构的不均匀变化这一特殊因素所致.

## References

- 1 Back J F, Oakenfull D, Smith M B. *Biochemistry*, **1979**, **18**: 5191
- 2 Uedaira H, Uedaira H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, **53**: 2451
- 3 Hvidt A, Westh P. *J. Solution Chem.*, **1998**, **27**: 395
- 4 Gekko K. *J. Biochem.*, **1981**, **90**: 1633
- 5 Gekko K. *J. Biochem.*, **1981**, **90**: 1643
- 6 Palecz B, Piekarski H. *J. Solution Chem.*, **1997**, **26**: 621
- 7 Mezei M, Ben-Naim A. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**: 1359
- 8 Ben-Naim A. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**: 8196
- 9 Ben-Naim A. *Biopolymers*, **1990**, **29**: 567
- 10 Durell S T, Brooks B P, Ben-Naim A. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 2198
- 11 Castronuovo G, Elia V, Petrone G, Velleca F. *Thermochimica Acta*, **1994**, **247**: 273
- 12 Ren Xiaoling, Lin Ruisen, Ni Yaming, Zong Hanxing. *Can. J. Chem.*, **1999**, **77**: 387
- 13 Lou Yan, Lin Ruisen. *Thermochimica Acta*, **1998**, **316**: 145
- 14 Ren Xiaoling, Hu Xingen, Lin Ruisen, Zong Hanxing. *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, **43**: 700
- 15 Li Shuqin, Hu Xingen, Lin Ruisen, Zong Hanxing. *Thermochimica Acta*, **1999**, **342**: 1
- 16 Ren XL, Lin RS, Hu XG, Ni YM. *Acta Chimica Sinica*, **1999**, **57**: 875 [任小玲,林瑞森,胡新根,倪亚明.化学学报(*Huaxue Xuebao*), **1999**, **57**: 875]
- 17 Ren XL, Ni YM, Lin RS. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2000**, **16(2)**: 166 [任小玲,倪亚明,林瑞森.物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16(2)**: 166]
- 18 Lin Ruisen, Hu Xingen, Ren Xiaoling. *Thermochimica Acta*, **2000**, **352**: 31
- 19 Wadi R K, Ramasami P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1997**, **93**: 243
- 20 Dipaola G, Bellea B. *Can. J. Chem.*, **1975**, **53**: 3452
- 21 Desnoyers J E, Arel M, Jolicorur G. *J. Phys. Chem.*, **1969**, **73**: 3346
- 22 Herskovit T T, Kelly T M. *J. Phys. Chem.*, **1973**, **77**: 381
- 23 Franks F, Quickenden M A, Reid D S, Watson B. *Trans. Faraday Soc.*, **1970**, **66**: 582
- 24 Millero F J, Losurdo A, Shin C. *J. Phys. Chem.*, **1978**, **82**: 784
- 25 Berlin E, Pallansch M J. *J. Phys. Chem.*, **1968**, **72**: 1887

## Volumetric Properties of Glycine in Ethylene Glycol-water and Glycerol-water Mixtures at 298.15 K\*

Li Shu-Qin

(The Research Center of Photosynthesis, Institute of Plant, Chinese Academy of Science, Beijing 100093)

Hu Xin-Gen Lin Rui-Sen Fang Wen-Jun Sang Wen-Qiang Liu Qing-Wang

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** Densities have been determined for ternary aqueous solutions containing glycine, ethylene glycol or glycerol (cosolvent), with mass fractions of the polyols in cosolvent-water mixtures ranging from 0 to 0.50. The apparent molar volumes, the limiting partial molar volumes and hydration numbers of glycine zwitterion have been calculated. The transfer volumes from water to polyol-water mixtures have been obtained and discussed in terms of the structural hydration interaction model. The results obtained have been compared with that in ethanol-water mixtures. It is concluded that the magnitude of enhancement effect on volume is somewhat related to the number of OH groups on alcohol molecules. However, the most important factor that influences volumes is the structural shapes of hydration shells of alcohol molecules. The unusual enhancement effect on volume in ethanol-water mixtures is considered to be related to the fact that the micro-structure of the mixtures is heterogeneous and discontinuous.

**Keywords:** Glycine, Polyol-water mixtures, Limiting partial molar volumes, Structural interactions