

УДК 54-145.2:547.112.3

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМИНОКИСЛОТ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ОТ СИНГУЛЯРНОЙ ДО КРИТИЧЕСКОЙ**

© 2010 В.П. Королёв*

Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 8 июня 2009 г.

Сделано предположение, что парциальный объем \bar{V}_2^0 аминокислот в водном растворе равен нулю при $T = 227$ К (сингулярная температура) и $T = T_c$ (критическая температура). Литературные данные для $\bar{V}_2^0(T)$ десяти аминокислот при 278—328 К воспроизведены двухпараметровым уравнением со стандартным отклонением 0,06—0,16 см³/моль. Только для аспарагина и триптофана стандартное отклонение превысило 0,3 см³/моль. В случае глицина и аланина получено соотношение $\bar{V}_2^0(T)$ в области повышенных температур. Проведено разделение \bar{V}_2^0 на вклады $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T$ и $-T \cdot (\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T$. Обсуждена их зависимость от температуры и природы аминокислоты. Положительные значения $(\partial \bar{C}_2^0 / \partial p)_T$ характеризуют аминокислоты как разрушители структуры воды, но провести дифференциацию соединений по этому признаку не удалось. Поведение аминокислот в водном растворе сопоставлено с поведением мочевины.

Ключевые слова: аминокислоты, водные растворы, объемные свойства.

При пониженных температурах такие структурно-чувствительные характеристики жидкой воды как коэффициент термического расширения, изотермическая сжимаемость, теплоемкость обнаруживают сильную температурную зависимость [1—3]. В области переохлаждения при $T \rightarrow T_s$ (T_s — сингулярная температура**) $\alpha_p \rightarrow -\infty$, $\beta_T \rightarrow +\infty$, $C_p \rightarrow +\infty$.

В работе [5] измерена плотность водных растворов гидразина, этанола и *трет*-бутилового спирта в широком диапазоне температур и рассчитаны парциальные молярные объемы веществ \bar{V}_2 . Наиболее интересный факт — резкое уменьшение \bar{V}_2^0 исследованных соединений при $T < 243$ К. Например, в случае *t*-BuOH \bar{V}_2^0 уменьшается от 85 (293 К) до 50 см³/моль (233 К). Предельный парциальный объем гидразина, равный 30 см³/моль при 293 К, должен, по оценке автора [5], даже стать отрицательным при 233 К. Автор задает вопрос: будет ли $\bar{V}_2^0 \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_s$ (T_s — сингулярная температура переохлажденной воды) для любых (малых) неполярных веществ и веществ, обладающих смешанной природой, т.е. содержащих и неполярные, и полярные группы?

В работе [6] в рамках исследования свойств водного раствора мочевины мы рассмотрели температурную зависимость ее парциального молярного объема. Было предложено двухпараметровое уравнение

* E-mail: korolev@isuct.ru

** Следует отметить, что существует и другое объяснение поведения переохлажденной воды, не связанное с сингулярностью ("singularity — free interpretation" [4]).

$$\bar{V}_2^0 = \bar{V}_2^\infty [1 - \theta^{1/2} / (T - T_s + \theta)^{1/2}], \quad (1)$$

где \bar{V}_2^∞ и θ — подгоночные параметры, $T_0 = T_s = 227,15$ К [2]*.

Уравнение (1) является очень точным для температурного интервала 273—323 К. В соответствии с (1) $\bar{V}_2^0 \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_s$. Мы рассмотрели температурный коэффициент парциального объема $\bar{\alpha}_2^0 = \bar{E}_2^0 / \bar{V}_2^0$, где \bar{E}_2^0 — парциальная расширяемость ($\bar{E}_2^0 = (\partial \bar{V}_2^0 / \partial T)_p$). Уравнение (1) удовлетворяет условию [6], что при $T > T_s$ функция $\bar{\alpha}_2^0(T)$ должна быть непрерывной. При $T \rightarrow T_s$ $\bar{\alpha}_2^0 \rightarrow +\infty$, тогда как для переохлажденной воды, как отмечалось выше, $\alpha_2 \rightarrow -\infty$.

В рамках нашей гипотезы о непрерывности $\bar{\alpha}_2^0(T)$ смена знака \bar{V}_2^0 гидразина [5] представляется невозможной, так как в точке, где $\bar{V}_2^0 = 0$, $\bar{\alpha}_2^0(T)$ претерпевала бы разрыв. На наш взгляд, более реалистичным представляется сценарий, при котором \bar{V}_2^0 гидразина стремится к нулю при $T \rightarrow T_s$.

Объем связан с энергией Гиббса, энтальпией и энтропией соотношением [9, 10]

$$V = (\partial G / \partial p)_T = (\partial H / \partial p)_T - T(\partial S / \partial p)_T = (\partial H / \partial p)_T + TE, \quad (2)$$

где $E = (\partial V / \partial T)_p$.

Соотношение (2) справедливо и для парциальных характеристик. С учетом сказанного из (2) получаем [9]

$$(\partial \bar{C}_2^0 / \partial p)_T = -T(\partial \bar{E}_2^0 / \partial T)_p. \quad (3)$$

Здесь \bar{C}_2^0 — парциальная теплоемкость, $\bar{E}_2^0 = -(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T$, где \bar{S}_2^0 — парциальная энтропия.

Согласно [9] знак $(\partial \bar{C}_2^0 / \partial p)_T$ позволяет отнести вещество к стабилизаторам или разрушителям структуры воды.

Настоящая работа посвящена исследованию объемных характеристик водных растворов *L*-аминокислот (пролин (Pro)-иминокислота). Мы выбрали 12 соединений, для которых есть данные [11—16] трех или, в крайнем случае, двух независимых исследований.

Оказалось, что двухпараметровое уравнение (1) очень хорошо воспроизводит экспериментальные данные для аминокислот. Результаты приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения даны параметры (1) для водного раствора мочевины из работы [6].

Четыре вещества: глицин, аспарагин, метионин и триптофан, представленные на рис. 1, требуют комментариев. В случае глицина (данные [11, 12, 14]) мы посчитали значение \bar{V}_2^0 при 278 К [12] заниженным и исключили его из описания. Для аспарагина (данные [11, 16]) величины \bar{V}_2^0 заметно различаются при 328 К. За счет этого стандартное отклонение подгонки оказалось довольно высоким (см. табл. 1). В случае метионина в литературе есть данные для *L*-аминокислоты [11] и *DL*-аминокислоты [12, 13]. Из описания были исключены данные [12] при 278, 298, 308 и 318 К как заниженные. Для триптофана [11, 12] две точки при более высоких температурах ухудшают описание по сравнению с большинством систем в табл. 1.

Следует подчеркнуть, что двухпараметровое уравнение (1) является очень точным. Например, в случае пролина оно обеспечивает $s_f = 0,056$ см³/моль. Для сравнения полином второй степени по T (3 параметра) дает $s_f = 0,075$ см³/моль.

Прежде чем перейти к рассмотрению термодинамических характеристик, рассчитанных с использованием (1)—(3), обсудим возможное поведение \bar{V}_2^0 , $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T$ и $(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T$ в диапа-

* Согласно [7] сингулярная температура имеет более низкое (на 20—25 К) значение. В этой связи интересно отметить, что кластеры воды, содержащие порядка 6600 молекул воды, удалось переохладить до температуры 200 К [8].

Т а б л и ц а 1

Параметры уравнения (1) при $T_0 = 227,15$ К для водных растворов L-аминокислот и мочевины

| Вещество | T , К | n^* | \bar{V}_2^∞ , см ³ /моль | θ , К | s_f | Литература |
|-------------|---------|-------|--|--------------|-------|----------------|
| Глицин | 288—328 | 12 | 51,68±0,45 | 1,99±0,12 | 0,13 | [11, 12, 14] |
| Аланин | 278—328 | 13 | 68,84±0,38 | 1,09±0,09 | 0,13 | [11, 12, 14] |
| Серин | 288—328 | 8 | 71,09±0,46 | 1,57±0,13 | 0,12 | [11, 14] |
| Аспарагин | 288—328 | 8 | 93,97±1,34 | 2,27±0,33 | 0,33 | [11, 16] |
| Пролин | 278—328 | 12 | 94,47±0,16 | 1,15±0,03 | 0,06 | [11—13] |
| Валин | 278—328 | 9 | 101,06±0,23 | 0,74±0,03 | 0,07 | [12, 15] |
| Глутамин | 288—328 | 8 | 110,08±0,63 | 1,62±0,11 | 0,16 | [11, 16] |
| Изолейцин | 278—328 | 9 | 118,80±0,36 | 0,85±0,04 | 0,11 | [11—13] |
| Лейцин | 278—328 | 9 | 121,49±0,46 | 0,91±0,06 | 0,14 | [12, 15] |
| Метионин** | 288—328 | 9 | 124,05±0,47 | 1,66±0,07 | 0,13 | [12, 15] |
| Фенилаланин | 278—328 | 9 | 140,97±0,47 | 1,35±0,06 | 0,14 | [11, 12] |
| Триптофан | 278—328 | 9 | 166,49±1,31 | 1,39±0,14 | 0,39 | [11, 12] |
| Мочевина | 273—323 | 5 | 54,87±0,14 | 2,87±0,06 | 0,04 | [6] |

* Число экспериментальных точек.

** L-Met [11] + DL-Met [12, 13].

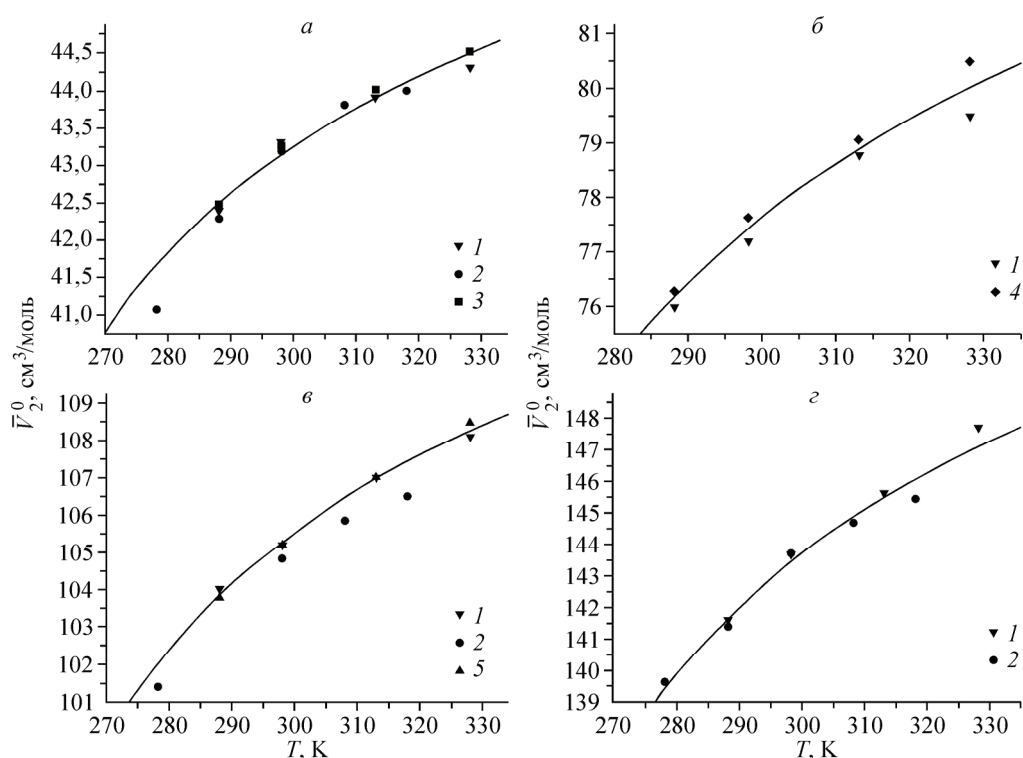


Рис. 1. Парциальный молярный объем глицина (а), аспарагина (б), метионина (в), триптофана (з) в водных растворах. Символы—эксперимент: 1 — [11], 2 — [12], 3 — [14], 4 — [16], 5 — [13]. Линии — расчет по уравнению (1)

зоне температур от T_s до T_c (критическая температура, $T_c = 647,067$ К [17]). Данные для повышенных температур получены в литературе или расчетным путем (экстраполяцией) [18, 19], или экспериментально [20, 21]. Приведенная в [19] зависимость $\bar{V}_2^0(T)$ для L -аланина является монотонно возрастающей функцией в диапазоне 273—523 К со значением $\bar{V}_2^0 \approx 70,5$ см³/моль (из графика) при 523 К. В работе [20] авторы отмечают, что при повышенных температурах водные растворы аминокислот неустойчивы: идут реакции аминокислотной конденсации и декарбоксилирования [22]. Наиболее устойчивы DL -аланин, β -аланин и L -пролин [20]. Согласно [20] зависимости $\bar{V}_2^0(T)$ указанных аминокислот имеют максимумы. Значения \bar{V}_2^0 для DL -аланина, полученные в работе [20] и равные $51,68 \pm 0,07$ см³/моль (523,36 К, 10 МПа) и $52,81 \pm 0,11$ см³/моль (523,39 К, 20 МПа), оказались примерно на 20 см³/моль меньше, чем экстраполированная величина [19].

Из рис. 1 видно, что парциальный объем глицина, как и других аминокислот, растет с температурой при 278—328 К. По данным [21], полученным при 10,20 и 30 МПа, \bar{V}_2^0 глицина уменьшается при 398—473 К.

Экспериментальное значение, например, при 472,93 К и 10 МПа равно $36,49 \pm 0,65$ см³/моль [21]. В работе [21] приведены также два расчетных значения \bar{V}_2^0 : 45,97 и 49,80 см³/моль. Таким образом, как и в случае аланина, результаты расчета не согласуются с экспериментом.

Если зависимости $\bar{V}_2^0(T)$ аминокислот имеют максимумы, то можно предположить, что $\bar{V}_2^0 \rightarrow 0$ не только при $T \rightarrow T_s$, но и при $T \rightarrow T_c$. Ранее, насколько нам известно, такая гипотеза никем не выдвигалась. Тогда с учетом (1) должны существовать четыре характеристические температуры:

- 1) $T = T_s$, $\bar{V}_2^0 = 0$, $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T = T(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T$, $\bar{\alpha}_2^0 \rightarrow +\infty$ при $T \rightarrow T_s$;
- 2) $T = T^0$, $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T = 0$, $\bar{V}_2^0 = -T(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T$;
- 3) $T = T_{\max}$, $\bar{V}_2^0 = \bar{V}_2^0(\max)$, $(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T = 0$, $\bar{V}_2^0 = (\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T$, $\bar{\alpha}_2^0 = 0$;
- 4) $T = T_c$, $\bar{V}_2^0 = 0$, $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T = T(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T$, $\bar{\alpha}_2^0 \rightarrow -\infty$ при $T \rightarrow T_c$.

Температурный коэффициент $\bar{\alpha}_2^0$ положителен при $T_s < T < T_{\max}$ и отрицателен при $T_{\max} < T < T_c$. В интервалах между характеристическими точками термодинамические свойства будут иметь следующие знаки (напомним, что $\bar{V}_2^0 > 0$ при $T_s < T < T_c$):

- а) $T_s < T < T^0$, $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T < 0$, знак \bar{V}_2^0 определяется $(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T < 0$;
- б) $T^0 < T < T_{\max}$, $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T > 0$, $(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T < 0$;
- в) $T_{\max} < T < T_c$, $(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T > 0$, знак \bar{V}_2^0 определяется $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T > 0$.

Из проведенного анализа следует, что при пониженных температурах $T < T^0$ положительное значение \bar{V}_2^0 определяется знаком энтропийной составляющей $-T(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T > 0$. При повышенных температурах $T > T_{\max}$ положительное значение \bar{V}_2^0 определяется знаком энтальпийной составляющей $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T > 0$. Для промежуточных температур $T^0 < T < T_{\max}$ обе составляющие вносят положительный вклад в величину \bar{V}_2^0 .

Обратимся к характеристикам, представленным в табл. 2. Они рассчитаны по уравнениям (1)—(3) с использованием параметров табл. 1. Что касается парциальных объемов, отметим, что

Т а б л и ц а 2

Свойства водных растворов L-аминокислот и мочевины при 248—323 К,
рассчитанные по уравнениям (1)—(3) с параметрами в табл. 1

| Вещество | \bar{V}_2^0 , см ³ /моль | | | | $10(\partial\bar{H}_2^0/\partial p)_T$, Дж/(моль·бар) | | | | $-10T(\partial\bar{S}_2^0/\partial p)_T$, Дж/(моль·бар) | | | | $10^3(\partial\bar{C}_2^0/\partial p)_T$, Дж/(моль·бар·К) | | | |
|----------|---------------------------------------|--------|--------|--------|--|--------|--------|--------|--|--------|--------|--------|--|--------|--------|--------|
| | 248,15 | 273,15 | 298,15 | 323,15 | 248,15 | 273,15 | 298,15 | 323,15 | 248,15 | 273,15 | 298,15 | 323,15 | 248,15 | 273,15 | 298,15 | 323,15 |
| Gly | 36,5 | 41,2 | 43,1 | 44,3 | -45,6 | 11,2 | 25,7 | 32,2 | 82,1 | 30,0 | 17,4 | 12,1 | 535 | 94 | 35,8 | 18,6 |
| Ala | 53,5 | 58,4 | 60,4 | 61,5 | -32,4 | 28,0 | 42,9 | 49,4 | 85,9 | 30,4 | 17,5 | 12,1 | 583 | 97 | 36,4 | 18,8 |
| Ser | 52,3 | 58,2 | 60,6 | 62,1 | -50,8 | 21,1 | 39,1 | 47,2 | 103,1 | 37,1 | 21,5 | 14,9 | 685 | 117 | 44,4 | 23,0 |
| Asn | 64,6 | 73,6 | 77,4 | 79,7 | -91,9 | 15,9 | 43,7 | 56,2 | 156,5 | 57,7 | 33,7 | 23,5 | 1009 | 179 | 68,9 | 35,8 |
| Pro | 72,9 | 79,7 | 82,5 | 84,2 | -47,7 | 37,0 | 57,9 | 67,1 | 120,6 | 42,7 | 24,6 | 17,1 | 817 | 136 | 51,2 | 26,4 |
| Val | 82,4 | 88,3 | 90,8 | 92,2 | -24,0 | 51,1 | 69,5 | 77,4 | 106,4 | 37,2 | 21,3 | 14,8 | 734 | 119 | 44,6 | 22,9 |
| Gln | 80,6 | 89,8 | 93,6 | 95,9 | -81,0 | 31,6 | 59,9 | 72,4 | 161,6 | 58,2 | 33,7 | 23,5 | 1072 | 183 | 69,7 | 36,1 |
| Met | 90,5 | 100,9 | 105,3 | 107,9 | -93,3 | 34,6 | 66,8 | 81,1 | 183,8 | 66,3 | 38,5 | 26,8 | 1217 | 209 | 79,4 | 41,1 |
| Ile | 95,4 | 102,8 | 105,9 | 107,7 | -37,7 | 56,2 | 79,1 | 89,1 | 133,1 | 46,6 | 26,8 | 18,6 | 913 | 149 | 56,0 | 28,8 |
| Leu | 96,7 | 104,6 | 107,8 | 109,7 | -43,5 | 55,3 | 79,5 | 90,1 | 140,2 | 49,3 | 28,3 | 19,6 | 960 | 158 | 59,1 | 30,4 |
| Phe | 106,3 | 117,3 | 121,7 | 124,4 | -86,0 | 48,6 | 82,0 | 96,8 | 192,3 | 68,7 | 39,7 | 27,6 | 1291 | 217 | 82,3 | 42,5 |
| Trp | 125,0 | 138,0 | 143,4 | 146,6 | -104,9 | 55,8 | 95,9 | 113,6 | 229,9 | 82,2 | 47,5 | 33,0 | 1540 | 260 | 98,4 | 50,8 |
| U | 35,8 | 41,6 | 44,0 | 45,5 | -63,1 | 4,4 | 22,2 | 30,2 | 98,9 | 37,2 | 21,8 | 15,3 | 621 | 114 | 44,3 | 23,2 |

мочевина и глицин имеют очень близкие значения указанной характеристики*. Энтальпийная составляющая $(\partial\bar{H}_2^0/\partial p)_T$ для всех веществ в табл. 2 меняет знак при охлаждении от 273 до 248 К. В случае мочевины температура смены знака примерно на 3,5 К ниже 273 К, для аминокислот она еще ниже. Таким образом, можно считать установленным существование некоторой характеристической температуры, при которой \bar{H}_2^0 не зависит от давления. Ниже этой температуры \bar{H}_2^0 уменьшается с ростом давления.

Аминокислоты имеют общий цвиттер-ионный фрагмент R^\pm , связанный с группой R (для Gly R = H). Влияние на структуру воды оказывают и R^\pm , и R, причем гидратные оболочки фрагментов R^\pm и R должны перекрываться, формируя общую гидратную оболочку. Фрагмент R^\pm гидрофилен, его гидратная оболочка состоит из гидратных оболочек аммонийной и карбоксилатной групп, в которых молекулы воды ориентированы по-разному. Фрагмент R является углеводородным радикалом в алифатических аминокислотах (Ala (R = CH₃), Val (R = C₃H₇), Leu (R = C₄H₉)), содержит полярную функциональную группу в полярных аминокислотах (Ser (R = CH₂OH), Asn (R = CH₂CONH₂), Gln (R = CH₂CH₂CONH₂)). В неполярной иминокислоте пролине фрагмент R^\pm встроен в углеводородный цикл, а в радикале метионина есть сульфидный мостик. Фенилаланин и триптофан относят к ароматическим аминокислотам.

Выше было отмечено, что $(\partial\bar{H}_2^0/\partial p)_T < 0$ только при пониженных температурах. Напротив, $(\partial\bar{S}_2^0/\partial p)_T < 0$ при обычных температурах, т.е. рост давления уменьшает \bar{S}_2^0 . Ниже эта величина приведена для 273 К (Дж/(моль·К·бар)), а также доля соответствующего вклада:

| | U | Gly | Ser | Ala | Val | Ile | Leu | Pro | Phe | Trp | Gln | Met | Asn |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $-10^3(\partial\bar{S}_2^0/\partial p)_T$ | 13,6 | 11,0 | 13,6 | 11,1 | 13,6 | 17,1 | 18,0 | 15,6 | 25,2 | 30,1 | 21,3 | 24,3 | 21,1 |
| $-T(\partial\bar{S}_2^0/\partial p)_T$, % | 89 | 73 | 64 | 52 | 42 | 45 | 47 | 53 | 58 | 60 | 65 | 66 | 78 |

* В работе [6] проведено сравнение растворов мочевины для протонированной и дейтерированной систем. Результаты, полученные в [6], позволяют предсказать, что дейтероаминокислоты в тяжелой воде должны иметь меньший парциальный объем.

Для таких различных веществ как U, Ser, Val давление одинаково влияет на \bar{S}_2^0 . Gly и Ala, Asn и Gln имеют одинаковые значения производных, хотя второе соединение в обоих случаях содержит дополнительную группу CH_2 и должно быть более гидрофобным. Последовательность соединений становится более "логичной", если мы перейдем к такой характеристике как доля энтропийного вклада*. Выше эта характеристика приведена в %. Мочевина по этому показателю наиболее гидрофильна. Закономерным выглядит переход Gly \rightarrow Ala \rightarrow Val в плане роста гидрофобности. Замена CH_3 на CH_2OH (Ala \rightarrow Ser) увеличивает гидрофильность. Ароматические аминокислоты менее гидрофобны, чем алифатические. Появление дополнительной группы CH_2 (Asn \rightarrow Gln) увеличивает гидрофобность. Интересно сравнить Ser ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$) и Asn ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CONH}_2$). Аспарагин значительно более гидрофилен, чем серин, что указывает на более сильное взаимодействие с водой амидной группы.

Из табл. 2 видно, что \bar{V}_2^0 заметно увеличивается при переходах Gly $\xrightarrow{17}$ Ala $\xrightarrow{30}$ Val и Asn $\xrightarrow{16}$ $\xrightarrow{16}$ Gln (цифры указывают прирост объема в $\text{см}^3/\text{моль}$ при 273 К). Увеличение углеводородного радикала проявляется через вклад $(\partial\bar{H}_2^0 / \partial p)_T$, который и обеспечивает значительный рост \bar{V}_2^0 в указанных последовательностях.

Интересны еще несколько переходов ($\text{см}^3/\text{моль}$, 273 К):

| Переход | $\Delta\bar{V}_2^0$ | $\Delta(\partial\bar{H}_2^0 / \partial p)_T$ | $\Delta[-T(\partial\bar{S}_2^0 / \partial p)_T]$ | Переход | $\Delta\bar{V}_2^0$ | $\Delta(\partial\bar{H}_2^0 / \partial p)_T$ | $\Delta[-T(\partial\bar{S}_2^0 / \partial p)_T]$ |
|-----------------------|---------------------|--|--|-----------------------|---------------------|--|--|
| Val \rightarrow Leu | 16 | 4 | 12 | Ala \rightarrow Asn | 15 | -12 | 27 |
| Ala \rightarrow Phe | 59 | 21 | 38 | Ser \rightarrow Asn | 15 | -5 | 20 |
| Ala \rightarrow Ser | 0 | 7 | -7 | Leu \rightarrow Ile | -1,8 | 0,7 | -2,5 |

Увеличение объема, связанное с появлением дополнительных групп CH_2 (Val \rightarrow Leu) или C_6H_5 (Ala \rightarrow Phe) в большей степени вызвано ростом энтропийного вклада. Интересно, что замена атома водорода на гидрофильную группу OH (Ala \rightarrow Ser) уменьшает энтропийный вклад, но это уменьшение полностью компенсируется соответствующим ростом энтальпийного вклада. Напротив, замена атома водорода на гидрофильную амидную группу (Ala \rightarrow Asn) уменьшает энтальпийный вклад, но это уменьшение перекрывается ростом энтропийного вклада, так что объем увеличивается. Здесь мы видим, как по-разному влияют группы OH и CONH_2 (переход Ser \rightarrow Asn). И, наконец, влияние изомеризации (Leu \rightarrow Ile). Она сопровождается уменьшением объема, и это уменьшение определяется энтропийным вкладом.

Согласно анализу, проведенному в [9], для веществ разрушителей структуры воды $(\partial\bar{C}_2^0 / \partial p)_T > 0$. С этой точки зрения (см. табл. 2) все обсуждаемые соединения следует отнести к разрушителям структуры. При понижении температуры этот эффект усиливается. Однако связать "разрушительную силу" соединений со строением их молекулы весьма проблематично, хотя аспарагин, который мы охарактеризовали выше как весьма гидрофильное соединение, подтверждает свое поведение аномально высоким значением $(\partial\bar{C}_2^0 / \partial p)_T$.

Можно было бы признать $(\partial\bar{C}_2^0 / \partial p)_T$ некоторой обобщенной характеристикой, которая не предназначена для тонкой детализации структурных эффектов, если бы не одно существенное обстоятельство. Если зависимость $\bar{V}_2^0(T)$ для аминокислот имеет максимум, то в точке максимума $(\partial\bar{C}_2^0 / \partial p)_T$ должна иметь минимальное значение и далее увеличиваться с ростом T

* Если поделить части уравнения (2) на объем, получим $1 = (\partial\bar{H}_2^0 / \partial p)_T / \bar{V}_2^0 + T\bar{\alpha}_2^0$. Значит, доля этого вклада равна $T\bar{\alpha}_2^0$.

вплоть до $T = T_c$. Очевидно, что такой рост сложно объяснить увеличением эффекта разрушения структуры воды*.

Ниже приведены характеристики $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T$ в Дж/(моль·бар) и $(\partial \bar{C}_2^0 / \partial p)_T$ в Дж/(моль·К·бар) при $T = T_s = 227,15$ К:

| | U | Gly | Asn | Ser | Ala | Gln | Met | Pro | Phe | Trp | Leu | Val | Ile |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| $-(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T$ | 217 | 295 | 470 | 514 | 717 | 772 | 849 | 933 | 1186 | 1360 | 1516 | 1551 | 1587 |
| $(\partial \bar{C}_2^0 / \partial p)_T$ | 113 | 222 | 311 | 469 | 987 | 715 | 767 | 1217 | 1318 | 1468 | 2499 | 3144 | 2801 |

Следует напомнить, что $(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T = T(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T$ при $T = T_s$. Обе характеристики в вышеприведенном ряду за некоторым исключением изменяются симбатно. Можно отметить особое положение аспарагина, что согласуется с его высокой гидрофильностью, о чем говорилось выше. Для более гидрофобных Leu, Ile, Val значения $(\partial \bar{C}_2^0 / \partial p)_T$ особенно велики.

На примерах водных растворов глицина и аланина рассмотрим поведение объемных характеристик при повышенных температурах. Но прежде обратимся к данным [27]. В этой работе определены парциальные объемы глицина и *L*-аланина при высоких давлениях (до 1000 бар (1 бар = 10^5 Па)) и обычных температурах. При 298 К повышение давления от атмосферного до 1000 бар увеличивает \bar{V}_2^0 глицина и аланина на одинаковую величину 2,5 см³/моль [27]. На начальном участке зависимости $\bar{V}_2^0(p)$ парциальный объем несколько сильнее зависит от давления, так что для $p = 300$ бар прирост \bar{V}_2^0 составляет 1 см³/моль, т.е. около 0,3 см³/моль на 100 бар. Примерно такой же рост парциального объема аланина следует из данных [20] для 383 и 423 К, однако для более высоких температур 478 и 523 К прирост \bar{V}_2^0 увеличивается до 0,5 и 1 см³/моль соответственно.

Данные [21] для глицина при повышенных температурах несколько противоречивы. При 423 К и давлении 20 МПа \bar{V}_2^0 глицина ниже, чем при 10 и 30 МПа. Авторы [21] ограничили исследования температурой 473 К. Из полученных ими данных следует, что при этой температуре \bar{V}_2^0 глицина очень сильно зависит от давления.

Мы провели экстраполяцию данных [20, 21] на атмосферное давление и дополнили их тремя значениями температуры из табл. 2. В другом варианте данные табл. 2 для глицина дополнены данными [21] при 30 МПа. Полученные наборы данных аппроксимированы уравнением вида

$$\bar{V}_2^0 = (ax + bx^2) / (1 + cx), \quad (4)$$

где a, b, c — подгоночные параметры (они не приводятся), $x = T - T_c$.

Результаты показаны на рис. 2. Экстраполированные значения для глицина (линия 1 на рис. 2) расположены заметно ниже и, по нашему мнению, не согласуются с поведением аланина (линия 3). В свою очередь расчет для аланина по уравнениям (1) и (4) при 323 К приводит к \bar{V}_2^0 , различающимся на 0,7 см³/моль, т.е. данные согласуются не очень хорошо (это видно и из

* В этой связи следует отметить, что $\Delta \bar{C}_2^0$ благородных газов в воде должна увеличиваться в области повышенных температур [23]. В работе [24] экспериментально установлен факт быстрого увеличения \bar{C}_2^0 Ar при $T > 500$ К. Теплоемкость гидратации должна заметно возрасти и в области пониженных температур [25, 26].

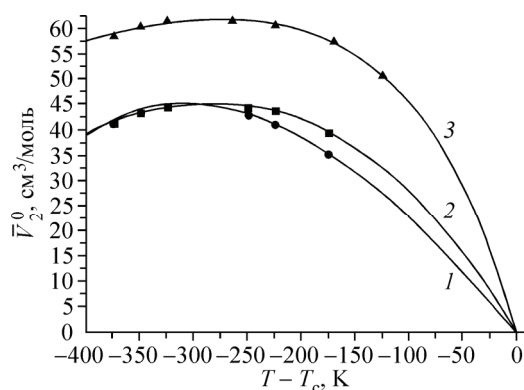


Рис. 2. Парциальный объем глицина (1, 2) и аланина (3) в водных растворах. Линии 1, 2, 3 соответствуют уравнению (4)

рис. 2). Считая данные табл. 2 более точными, мы скорректировали значения \bar{V}_2^0 для аланина при 383 и 423 К на $1 \text{ см}^3/\text{моль}$ в сторону увеличения и исключили температуру 273 К из описания. Эта температура была исключена и для глицина. В результате получены уравнения для глицина (298—473 К) и аланина (298—523 К), коэффициенты которых даны в табл. 3. Эти уравнения обеспечивают хорошо согласующиеся величины \bar{V}_2^0 (в пределах $0,1 \text{ см}^3/\text{моль}$) с данными табл. 2 для 323 К. Данные, представленные в табл. 4, получены с использованием этих уравнений. Следует отметить, что "новые" зависимости аналогичны показанным на рис. 2 (линии 2, 3). Следует также указать, что уравнение (4) позволяет *интерполировать* данные (например, табл. 2) в область повышенных температур.

Парциальный молярный объем вещества можно представить суммой двух вкладов [28]*

$$\bar{V}_2^0 = V_{\text{hc}} + N_{\text{h}}(V_{\text{hs}} - V_{\text{bw}}), \quad (5)$$

где V_{hc} — молярный объем твердой сердцевины (hard core); N_{h} — число гидратации; V_{hs} — молярный объем воды в гидратной сфере; V_{bw} — молярный объем воды вне гидратной сферы (bulk water).

Т а б л и ц а 3

| Параметры уравнения (4) для глицина и аланина | | | | |
|---|----------------------|------------------|---------------|-------|
| Соединение | a | $10^6 b$ | $10^5 c$ | s_f |
| Глицин | $-0,371 \pm 0,016$ | $-564,7 \pm 9,1$ | -115 ± 39 | 0,22 |
| Аланин | $-0,7294 \pm 0,0044$ | $-850,2 \pm 3,6$ | -430 ± 8 | 0,06 |

Согласно (5) знак \bar{V}_2^0 определяется соотношением величин V_{hs} и V_{bw} и может быть любым. Если $V_{\text{hs}} > V_{\text{bw}}$, т.е. вода в гидратной оболочке расширена по сравнению с объемной, то $\bar{V}_2^0 > V_{\text{hc}}$. Напротив, вода в гидратных

Т а б л и ц а 4

Объемные свойства водных растворов глицина и аланина при повышенных температурах

| Параметр | 373,15 | 423,15 | 473,15 | 523,15 | 573,15 | $T_c = 647,07$ |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|----------------|
| Глицин | | | | | | |
| $\bar{V}_2^0, \text{ см}^3/\text{моль}$ | 45,1 | 43,5 | 39,5 | 32,6 | 22,4 | 0 |
| $10(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{бар})$ | 47,9 | 67,1 | 90,4 | 121,2 | 160,7 | 240 |
| $-10T(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{бар})$ | -2,8 | -23,6 | -50,9 | -88,6 | -138,3 | -240 |
| $10^4 \bar{\alpha}_2^0, 1/\text{К}$ | -1,7 | -12,8 | -27,2 | -52,0 | -108 | $-\infty$ |
| DL-аланин | | | | | | |
| $\bar{V}_2^0, \text{ см}^3/\text{моль}$ | 62,4 | 61,5 | 57,9 | 50,5 | 37,4 | 0 |
| $10(\partial \bar{H}_2^0 / \partial p)_T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{бар})$ | 61,6 | 79,7 | 107,9 | 153,5 | 230,0 | 472 |
| $-10T(\partial \bar{S}_2^0 / \partial p)_T, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{бар})$ | 0,8 | -18,2 | -50,0 | -103,0 | -192,6 | -472 |
| $10^4 \bar{\alpha}_2^0, 1/\text{К}$ | 0,3 | -7,0 | -18,3 | -39,0 | -89,8 | $-\infty$ |

* См. также [29, 30].

оболочках ионов подвергается сжатию (электрострикции), поэтому $V_{hs} < V_{bw}$ и для многих электролитов $\bar{V}_2^0 < 0$.

В соотношении (5) N_h и V_{hs} — неизвестные величины, V_{hc} можно рассчитать [30], например, в рамках теории масштабной частицы, V_{bw} — известная величина. В работе [28] найдены изменения гидратных чисел ΔN_h в реакциях ионизации при повышенных температурах, причем принималось, что $V_{hs} = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$ при всех температурах и давлениях ($V_c = 56 \text{ см}^3/\text{моль}$). Ясно, что такое допущение является весьма произвольным. Соотношение (5) приведено лишь, чтобы показать, какие факторы в рамках упрощенной картины гидратации влияют на \bar{V}_2^0 . Поскольку V_{hc} и N_h — величины положительные, то $\bar{V}_2^0 = 0$ требует соблюдения условия $V_{hs} < V_{bw}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вода* и водные растворы при температурах ниже нуля °C / Под ред. Ф. Фрэнкса: — Пер. с англ. Киев: Наукова думка, 1985.
2. *Speedy R.J.* // J. Phys. Chem. — 1987. — **91**, N 12. — P. 3354 — 3358.
3. *Debenedetti P.G.* // J. Phys.: Condens. Matter. — 2003. — **15**. — P. 1669 — 1726.
4. *Sastry S., Debenedetti P.G., Sciortino F., Stanley H.E.* // Phys. Rev. E. — 1996. — **53**, N 6. — P. 6144 — 6154.
5. *Sorensen C.M.* // J. Chem. Phys. — 1983. — **79**, N 3. — P. 1455 — 1461.
6. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 6. — С. 1243 — 1247.
7. *Leyendekkers J.V., Hunter R.J.* // J. Chem. Phys. — 1985. — **82**. — P. 1447 — 1453.
8. *Bartell L.S., Huang J.* // Ibid. — 1994. — **98**, N 31. — P. 7455 — 7457.
9. *Hepler L.G.* // Canad. J. Chem. — 1969. — **47**. — P. 4613 — 4617.
10. *Reis J.C.R., Blandamer M.J., Davis M.I., Douhéret G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2001. — **3**. — P. 1465 — 1470.
11. *Kharakoz D.P.* // Biophys. Chem. — 1989. — **34**. — P. 115 — 125.
12. *Kikuchi M., Sakurai M., Nitta K.* // J. Chem. Eng. Data. — 1995. — **40**, N 4. — P. 935 — 942.
13. *Hakin A.W., Copeland A.K., Liu J.L. et al.* // Ibid. — 1997. — **42**, N 1. — P. 84 — 89.
14. *Hakin A.W., Duke M.M., Klassen S.A. et al.* // Canad. J. Chem. — 1994. — **72**. — P. 362 — 368.
15. *Duke M.M., Hakin A.W., McKay R.M., Preuss K.E.* // Ibid. — P. 1489 — 1494.
16. *Hakin A.W., Duke M.M., Groft L.L. et al.* // Ibid. — 1995. — **73**. — P. 725 — 734.
17. *Johnson J.W., Norton D.* // Amer. J. Sci. — 1991. — **291**. — P. 541 — 648.
18. *Shock E.L.* // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1992. — **56**. — P. 3481 — 3491.
19. *Amend J.P., Helgeson H.C.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1997. — **93**. — P. 1927 — 1941.
20. *Clarke R.G., Tremaine P.R.* // J. Phys. Chem. B. — 1999. — **103**, N 24. — P. 5131 — 5144.
21. *Hakin A.W., Daisley D.C., Delgado L. et al.* // J. Chem. Thermodyn. — 1998. — **30**. — P. 583 — 606.
22. *Shock E.L.* // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1990. — **54**. — P. 1185 — 1189.
23. *Krause D. Jr., Benson B.B.* // J. Sol. Chem. — 1989. — **18**, N 9. — P. 823 — 873.
24. *Biggerstaff D.R., White D.E., Wood R.H.* // J. Phys. Chem. — 1985. — **89**, N 20. — P. 4378 — 4381.
25. *Королёв В.П.* // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 4. — С. 715 — 725 [J. Structural Chem. — 2006. — **47**, N 4. — P. 699 — 710 (Engl. Transl.)]
26. *Королёв В.П.* // Там же. — № 6. — С. 1094 — 1101 [Ibid. — № 6. — P. 1084 — 1090 (Engl. Transl.)].
27. *Chalikian T.V., Sarvazyan A.P., Funck T. et al.* // J. Phys. Chem. — 1994. — **98**, N 1. — P. 321 — 328.
28. *Mesmer R.E., Marshall W.L., Palmer D.A. et al.* // J. Sol. Chem. — 1988. — **17**, N 8. — P. 699 — 718.
29. *Leyendekkers J.V.* // J. Phys. Chem. — 1986. — **90**, N 21. — P. 5449 — 5455.
30. *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.