

УДК 544.35:547.112.3:547.495.2

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ  
ВОДА—МОЧЕВИНА—АМИНОКИСЛОТА.  
РАЗБАВЛЕННЫЕ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ**

© 2011 В.П. Королёв\*

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 15 марта 2010 г.*

Исследованы парциальные молярные объемы  $\bar{V}_U^0$  аминокислот в водном растворе мочевины. Для насыщенного раствора мочевины  $\bar{V}_U^0$  равен молярному объему аминокислоты, так что в насыщенном растворе аминокислота растворяется без изменения объема системы. Гидрофобные эффекты проявляются в объемных характеристиках только в разбавленных ( $<1$  моль/кг) растворах мочевины. В рамках трехслойной модели гидратации определены числа гидратации аминокислот. На примере аланина и лейцина показано, что их уменьшение с ростом концентрации мочевины определяется цвиттер-ионным фрагментом и не зависит от размера углеводородного радикала аминокислоты.

**Ключевые слова:** мочевины, аминокислоты, водные растворы, парциальные объемы.

Термодинамические характеристики водных растворов содержат важную информацию об особенностях гидратации веществ, межчастичных взаимодействиях, структуре растворов. Так, парциальные молярные объемы соединений чувствительны к структурным перестройкам, происходящим при растворении в воде неэлектролитов и электролитов, изменении температуры и концентрации раствора. Они позволяют судить о состоянии воды в гидратном комплексе и в объеме раствора, рассчитывать в рамках существующих подходов такую структурную характеристику как число гидратации.

Цель настоящей работы — исследовать концентрационную зависимость парциальных объемов аминокислот в водном растворе мочевины. Ранее [ 1, 2 ] было показано, что кажущийся молярный объем мочевины в водном растворе в широком интервале концентраций линейно зависит от  $m^{1/2}$ , где  $m$  — моляльность. В работах [ 3—5 ] показано, что аналогичная зависимость имеет место для тепловых характеристик некоторых веществ, в том числе аминокислот в водном растворе мочевины. Представляло интерес провести соответствующий анализ для парциальных объемов аминокислот в системе вода—мочевина, т.е. исследовать применимость уравнения (1) для тройной системы вода—мочевина—аминокислота:

$$\bar{V}_U^0 = (\bar{V}_U^0)^0 + S_V m_U^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\bar{V}_U^0$  — предельный (относящийся к бесконечно разбавленному раствору аминокислоты) парциальный объем;  $(\bar{V}_U^0)^0$  — значение парциального объема при  $m_U = 0$ ;  $S_V$  — наклон;  $m_U$  — моляльность мочевины, моль/кг воды.

Наиболее полно характеристики интересующих нас объектов представлены в работе [ 6 ]\*\*. Измерения выполнены для воды и четырех концентраций мочевины. С использованием

\* E-mail: korolev@isuct.ru

\*\* Температура здесь и далее стандартная (298,15 K).

Т а б л и ц а 1

Объемные характеристики ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) веществ в воде и водном растворе мочевины по данным [6—9]

Вещество	$(\bar{V}_U^0)^0$	$S_V$	$s_f$	$\bar{V}_W^0$	$\bar{V}_W^0 - (\bar{V}_U^0)^0$
Глицин [6]	42,74±0,01	1,183±0,005	0,007	43,23	0,49
β-Аланин [6]	57,62±0,07	1,168±0,033	0,044	58,25	0,63
L-Аланин [6]	59,69±0,05	1,198±0,025	0,033	60,50	0,81
L-Валин [6]	89,95±0,08	1,119±0,040	0,054	90,78	0,83
L-Лейцин [7,8]	106,73±0,05	1,202±0,019	0,025	107,83	1,10
L-Серин [6]	59,89±0,12	1,454±0,058	0,078	60,72	0,83
L-Треонин [6]	76,18±0,03	1,280±0,014	0,019	76,94	0,76
NaCl [9]	15,62±0,07	1,833±0,036	0,047	16,58	0,96

Примечание. Расчет проведен по уравнению (1) для моляльностей мочевины 1, 3, 5, 8 [6]; 3, 6 [7], 12,6 [8] и 0,88, 1,85, 4,16, 7,14 [9] (моль/кг воды).  $\bar{V}_W^0$  — предельный парциальный объем вещества в водном растворе.

этих данных получены параметры уравнения (1), приведенные в табл. 1. Там же приведены результаты наших расчетов для лейцина при трех концентрациях мочевины [7, 8] и для NaCl при четырех концентрациях [9]. Точность описания можно оценить как превосходную; ни в одном случае стандартное отклонение  $s_f$  не превысило 0,1  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

Сопоставим полученные результаты с данными других источников. В работе [8] определены значения  $\bar{V}_U^0$  для 8M раствора мочевины (12,6m)\*. Опытные значения для трех аминокислот из этой работы ниже сопоставлены с рассчитанными по параметрам в табл. 1 ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ).

	L-Валин	L-Серин	L-Треонин
Опыт [8]	94,08	64,97	81,10
Расчет	93,92	65,05	80,72

Следует обратить внимание, что параметры табл. 1 получены для  $m \leq 8$ , а опытные величины относятся к 12,6m раствору мочевины. Учитывая сказанное, согласованность данных в случае валина и серина следует признать превосходной. Что касается треонина, то для него опытное значение [8] возможно несколько завышено.

В работе [11] значения кажущихся объемов глицина, L-аланина и L-серина получены для 1,05, 3,49, 6,26 и 12,5m растворов мочевины, но измерения проведены для одной — двух концентраций аминокислоты в очень разбавленных растворах. Лишь в случае 7M раствора мочевины (10,3m) концентрационная зависимость проработана более детально. Мы приняли значения кажущихся объемов за стандартные, добавили к ним величины при концентрации 10,3m и для этого набора данных получили параметры, приведенные в табл. 2. Для глицина и серина имеет место превосходное согласие параметров с величинами в табл. 1. В случае L-аланина имеют место некоторые расхождения. Сопоставим расчетные значения парциальных объемов L-аланина ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ), полученные из данных табл. 1 (первая строка) и табл. 2 (вторая строка)

	1	3	5	6	10	12,6m
	60,89	61,76	62,37	62,62	63,48	63,94
	60,98	61,79	62,35	62,58	63,37	63,80

С учетом опытных значений 61,64, 62,67 и 64,20  $\text{см}^3/\text{моль}$  соответственно для 3m [7], 6m [7] и 12,6m [8] растворов параметры в табл. 1 для L-аланина представляются более предпочтительными.

\* Данные ранней работы [10] для 6M раствора мочевины имеют довольно большую погрешность.

Т а б л и ц а 2

Объемные характеристики (см<sup>3</sup>/моль) аминокислот в воде и водном растворе мочевины по данным [ 8, 11 ]

Вещество	$(\bar{V}_U^0)^0$	$S_V$	$s_f$	$\bar{V}_W^0$	$\bar{V}_W^0 - (\bar{V}_U^0)^0$
Глицин	42,78±0,12	1,172±0,046	0,094	43,25	0,47
L-Аланин	59,87±0,11	1,107±0,042	0,085	60,45	0,58
L-Серин	59,85±0,20	1,435±0,077	0,157	60,62	0,77

Примечание. Расчет проведен по уравнению (1) для моляльностей мочевины 1,05, 3,49, 6,26, 10,3 и 12,5 моль/кг воды [ 11 ];  $\bar{V}_W^0$  из работы [ 8 ].

В работе [ 12 ] определены значения  $\bar{V}_U^0$  глицина в водных растворах мочевины из данных для разбавленной области по глицину. На рис. 1 данные [ 12 ] сопоставлены с расчетными (взяты параметры из табл. 1), а также экспериментальными величинами из других работ. Можно констатировать, что данные [ 12 ] для 6 и 11*m* растворов довольно сильно занижены.

Что касается системы вода—мочевина—NaCl, то в работе [ 13 ] приведены изменения объемов при переносе NaCl ( $\bar{V}_U^0 - \bar{V}_W^0$ ), равные 2,05 см<sup>3</sup>/моль для 3*m* раствора мочевины и 5,2 см<sup>3</sup>/моль для 13*m* раствора. Расчет из данных табл. 1 дает значения 2,21 и 5,6 см<sup>3</sup>/моль соответственно, что можно оценить как удовлетворительное согласие.

Рассмотрим разбавленные растворы мочевины (*m* < 1). В разбавленной области имеют место только парные взаимодействия компонентов тройной системы W—U—A, где A — компонент, находящийся в состоянии бесконечного разбавления [ 14 ]

$$\bar{V}_U^0 = \bar{V}_W^0 + S'_V m_U = \bar{V}_W^0 + 2\nu_{UA} m_U, \tag{2}$$

$\nu_{UA}$  — объемный параметр парного взаимодействия.

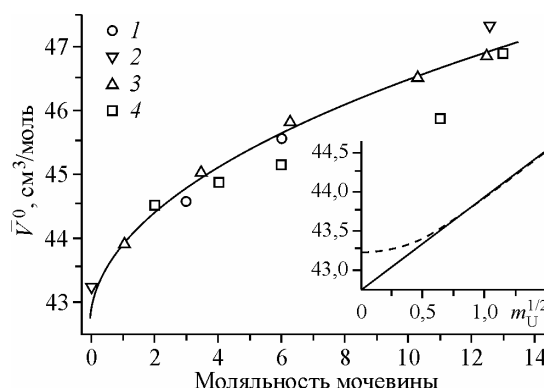
Воспользовавшись данными табл. 1, получаем для глицина

$$\bar{V}_U^0 = 43,23 + 0,693 m_U. \tag{3}$$

Эта зависимость показана на вставке рис. 1 пунктирной линией, а зависимость (1) — сплошной линией. Наклон пунктирной линии уменьшается при разбавлении раствора\*. Интересно в этой связи сопоставить наклоны в соотношениях (1) и (2) для других веществ. Удобно

Рис. 1. Парциальные объемы глицина в водном растворе мочевины.

Символы — эксперимент, линия — расчет по уравнению (1) с параметрами из табл. 1. 1 — данные [ 7 ], 2 — [ 8 ], 3 — [ 11 ], 4 — [ 12 ]



\* В работе [ 15 ] исследованы объемные свойства двойной системы вода—глицин до 2*m* раствора. Авторы получили две зависимости парциального объема глицина от  $m^{1/2}$  с точкой пересечения при  $m^{1/2} \approx 0,5$ . Зависимость для более концентрированного раствора имеет гораздо больший наклон. Наклон в разбавленной области, как отмечают авторы [ 15 ], гораздо меньше, чем теоретический дебаевский наклон для электролитов 1:1. Сделан вывод, что поведение глицина является промежуточным между неэлектролитами и электролитами. Зависимость [ 15 ] для парциального объема глицина от  $m^{1/2}$  очень похожа на показанную на вставке рис. 1.

рассмотреть эти характеристики по отношению к глицину ( $s'_V = S'_V(A) / S'_V(\text{Gly})$ ,  $s_V = S_V(A) / S_V(\text{Gly})$ ). Понятно, что  $s'_V = v_{\text{UA}}(A) / v_{\text{UA}}(\text{Gly})$ .

Вещество	NaCl	Gly	$\beta$ -Ala	L-Ala	L-Val	L-Leu	L-Ser	L-Thr
$s'_V$	1,26	1	0,78	0,56	0,42	0,15	0,90	0,75
$s_V$	1,55	1	0,99	1,01	0,95	1,02	1,23	1,08

Увеличение размера углеводородного радикала в ряду алифатических аминокислот проявляется в уменьшении значений  $s'_V$ , т.е. только в разбавленных растворах. Взаимодействие сфер гидрофобной гидратации, где вода более структурирована, с мочевиной приводит к вытеснению части воды в объем раствора, что дает отрицательный вклад в  $v_{\text{UA}}$  [ 7, 14 ]. Положительный вклад обусловлен взаимодействием сфер гидрофильной гидратации веществ с мочевиной. Появление дополнительных центров гидрофильной гидратации (групп OH) в серине и треонине приводит к дополнительному росту  $s'_V$  для этих аминокислот по сравнению, например, с L-аланином. Таким образом гидрофобные эффекты, видимо, не проявляются уже при относительно невысокой концентрации мочевины ( $\geq 1m$ ). Напротив, гидрофильные эффекты при более высоких концентрациях усиливаются ( $s_V > s'_V$ )\*.

Важной характеристикой является изменение объема при переходе вещества из твердой фазы в растворитель с образованием бесконечно разбавленного раствора, т.е. стандартный объем растворения  $\Delta V^0 = \bar{V}^0 - V_s$ . Эта характеристика содержит информацию о взаимодействии растворенного вещества с растворителем, состоянии воды (ее структуре) в гидратной оболочке и в объеме раствора. Однако обсуждаемое свойство является разностью двух относительно больших величин, определяемых с конечной точностью.

В табл. 3 приведены молярные объемы веществ в твердом состоянии  $V_s$ , рассчитанные из данных о плотности [ 17—19 ], а также ряд характеристик растворов. Обращают на себя внима-

Т а б л и ц а 3

Молярные объемы твердых веществ ( $V_s$ ), их парциальные объемы в насыщенном растворе мочевины ( $(\bar{V}_U^0)$  (20)) и изменения объемов при растворении ( $\text{см}^3/\text{моль}$ )

Вещество	$V_s$	$\bar{V}_W^0 - V_s$	$(\bar{V}_U^0)$ (20)	$\Delta V^0$ (20)
NaCl	26,99	-10,41	23,82	-3,17
Глицин	46,98	-3,75	48,03	1,05
$\beta$ -Аланин	63,46	-5,21	62,84	-0,62
L-Аланин	64,98	-4,48	65,05	0,07
L-Валин	92,46	-1,67	94,95	2,50
L-Лейцин	112,40	-4,57	112,11	-0,29
L-Серин	66,43	-5,71	66,39	-0,04
L-Треонин	79,46	-2,52	81,90	2,44

Примечание.  $V_s$  рассчитаны из данных о плотности NaCl [ 17 ], глицина и L-аминокислот [ 18 ],  $\beta$ -аланина [ 19 ].

\* Свойства двойной системы вода—мочевина, как правило, монотонно изменяются с концентрацией. В этой связи представляет интерес, что такая характеристика, как избыточная адиабатическая сжимаемость раствора мочевины в воде, сначала растет с увеличением концентрации растворенного вещества (до 1m раствора при 318 K), а далее уменьшается [ 16 ]. При понижении температуры максимум смещается в область более разбавленных растворов.

ние очень небольшие значения  $\Delta V^0(W) = \bar{V}_W^0 - V_s$  в случае валина и треонина\*. В поисках причины этих аномалий мы обратились к концентрированным растворам мочевины. Насыщенному при 298 К раствору мочевины соответствует концентрация 20 моль/кг воды [20]. По уравнению (1) были рассчитаны объемные характеристики веществ для насыщенного раствора мочевины:  $\bar{V}_U^0(20) = \bar{V}_U^0(\text{нсщ})$  и  $\Delta V^0(20) = \Delta V^0(\text{нсщ}) = \bar{V}_U^0(20) - V_s$  (см. табл. 3). В случае трех аминокислот *L*-аланина, *L*-лейцина и *L*-серина  $\Delta V^0(\text{нсщ}) \approx 0$ , а в случае  $\beta$ -аланина  $\Delta V^0$  в насыщенном растворе мочевины не сильно отличается от нуля. Полученные результаты позволяют предположить, что аминокислоты в насыщенном растворе мочевины должны растворяться без изменения объема\*\*. Тогда  $\bar{V}_U^0(\text{нсщ})$  должны быть равны  $V_s$ , как это и имеет место в случае *L*-аланина, *L*-лейцина и *L*-серина. Для других аминокислот различие между  $\bar{V}_U^0(20)$  и  $V_s$  составляет 1 % ( $\beta$ -аланин), 2 % (глицин), 2,6 % (валин), 3 % (треонин). Много это или мало?

В случае валина можно привести два аргумента, говорящие в пользу того, что его молярный объем скорее 95, чем 92,5 см<sup>3</sup>/моль, а значит, плотность *L*-валина в работе [18] на 2,6 % завышена. Во-первых, молярный объем *D*-валина равен 95,2 см<sup>3</sup>/моль [19]. Во-вторых, для аминокислот в ряду глицин— $\beta$ -аланин—*L*-аланин—*L*-лейцин весьма точно выполняется линейная зависимость молярного объема аминокислоты от молекулярной массы  $M_A$

$$V_s = -39,4 \pm 2,3 + (1,16 \pm 0,02)M_A, \quad s_f = 0,96 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (4)$$

Рассчитанная по (4) величина молярного объема валина равна 96,3 см<sup>3</sup>/моль.

Мы полагаем, что значение  $V_s = 81,9$  см<sup>3</sup>/моль для треонина (см. табл. 3) является более точным, чем рассчитанное из плотности (79,5 см<sup>3</sup>/моль [18]). В случае глицина ситуация более сложная. Для него известны три полиморфные модификации, несколько отличающиеся по плотности [21]. Более того, величина плотности  $\gamma$ -формы глицина из эксперимента отличается на 1 % от рассчитанной из данных о дифракции рентгеновских лучей [21]. Но даже минимальному значению плотности глицина, которое приведено в [21], соответствует молярный объем 47,15 см<sup>3</sup>/моль, что совпадает с  $V_s$  в табл. 3. Так что оснований сомневаться в этом значении вроде бы нет. Однако остается вопрос: почему  $\Delta V^0(20)$  не изменяется закономерно в ряду NaCl—глицин— $\beta$ -аланин?

Представляет интерес рассмотреть более широкий круг объектов. В работе [8] определены парциальные объемы 22 аминокислот в 8М (12,6м) растворе мочевины. Часть этих данных была использована выше для целей сопоставления, а в случае *L*-лейцина — для расчета. Как получить уравнение прямой (1)? Нужна вторая точка. Можно заметить (см. табл. 1, 2), что разность  $\bar{V}_W^0 - \bar{V}_U^0$  составляет 1/100 от  $\bar{V}_W^0$ ; значит,  $(\bar{V}_U^0)^0 = 0,99\bar{V}_W^0$ . Это и есть вторая точка. Далее получаем уравнение прямой, которое запишем в виде

$$(\bar{V}_U^0)^0 / \bar{V}_W^0 = 0,99 + (A - 0,99)m_U^{1/2} / 12,6^{1/2}, \quad m_U \geq 1, \quad (5)$$

где  $A = \bar{V}_U^0(12,6) / \bar{V}_W^0(12,6)$  ( $\bar{V}_U^0(12,6)$  — парциальный объем аминокислоты при  $m_U = 12,6$ ).

Для группы, состоящей из глицина и алифатических аминокислот (аланин—лейцин), можно записать более простое соотношение. Величина  $S_V$  в уравнении (1) для этой группы есть константа  $S_V = 1,174 \pm 0,001$ . Следовательно, можно записать уравнение

$$\bar{V}_U^0 = 0,99\bar{V}_W^0 + 1,174m_U^{1/2}, \quad m_U \geq 1. \quad (6)$$

Если провести расчет по (6) для изолейцина ( $\bar{V}_W^0 = 105,45 \pm 0,05$  см<sup>3</sup>/моль [8]), то получим  $\bar{V}_U^0(20) = 109,66$  см<sup>3</sup>/моль. Эта величина всего на 0,4 % больше значения  $V_s = 109,22$  см<sup>3</sup>/моль, рассчитанного из плотности [18]. Значит, гипотеза о  $\Delta V^0 = 0$  в этом случае подтверждается.

\* Меньшее значение  $\bar{V}_W^0$ , чем  $V_s$ , т.е.  $\Delta V^0 < 0$  объясняют [19] электрострикцией растворителя около заряженных групп  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COO}^-$ .

\*\* В работе [13] авторы говорят об эффекте насыщения. Подтверждается гипотеза [14], что при повышении концентрации мочевины некоторые парциальные характеристики должны приближаться к свойствам чистого растворенного вещества.

Парциальные объемы аминокислот в водном растворе, их молярные объемы ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) и плотности ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) в твердом состоянии

Вещество	$\bar{V}_W^0$	$V_s$	$\rho_s$ [ 18 ]	$\rho_s$ (7)
$\beta$ -Аланин	58,25 [ 6 ]	63,46	1,404 [ 19 ]	1,412
L-Аланин	60,50 [ 6 ]	64,98	1,371	1,364
L-Пролин	82,65 [ 8 ]	87,07*	1,376	1,322
L-Валин	90,78 [ 6 ]	94,95*	1,267	1,232
L-Изолейцин	105,45 [ 8 ]	109,22	1,201	1,198
L-Лейцин	107,83 [ 7 ]	112,40	1,167	1,173
L-Фенилаланин	121,92 [ 8 ]	125,62	1,315	1,314

\* Расчетные величины (см. текст).

Однако рассчитанный по уравнению (6) парциальный объем изолейцина в 12,6*m* растворе мочевины составляет  $108,56 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что значительно ниже, чем экспериментальное значение  $109,65 \pm 0,06 \text{ см}^3/\text{моль}$  [ 8 ]. Экспериментальная величина нуждается в уточнении.

В случае фенилаланина ( $\bar{V}_W^0 = 121,92 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{моль}$  [ 8 ]) получаем по уравнению (6)  $\bar{V}_U^0(20) = 125,95 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что всего на 0,3 % выше экспериментальной величины  $V_s = 125,62 \text{ см}^3/\text{моль}$ , рассчитанной из плотности [ 18 ]. Однако из уравнения (6)  $\bar{V}_U^0(12,6) = 124,87 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что значительно ниже экспериментальной величины  $126,94 \pm 0,16 \text{ см}^3/\text{моль}$  [ 8 ]. Ниже мы приведем подтверждение тому, что "высокое" значение является ошибочным.

Уравнение (5) можно использовать для оценки плотности аминокислот в твердом состоянии. Так, плотности важных аминокислот L-аспарагина и L-глутамин в работе [ 18 ] не были определены. В рамках гипотезы  $\Delta V^0(20) = 0$  из данных [ 8 ] для L-аспарагина ( $\bar{V}_W^0 = 77,18 \pm 0,18$ ,  $\bar{V}_U^0(12,6) = 82,33 \pm 0,08 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) и L-глутамин ( $\bar{V}_W^0 = 94,36 \pm 0,08$ ,  $\bar{V}_U^0(12,6) = 98,30 \pm 0,05 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) получаем соответствующие значения плотности 1,58 (аспарагин) и 1,47  $\text{г}/\text{см}^3$  (глутамин).

Соотношение (6) выполняется и для иминокислоты пролина. Расчет для этого соединения дает  $\bar{V}_U^0(12,6) = 85,99 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что превосходно согласуется с экспериментальным значением  $86,13 \text{ см}^3/\text{моль}$  [ 8 ]. Однако расчет приводит к  $\bar{V}_U^0(20) = 87,07 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что на 4 % выше величины  $V_s$  из плотности [ 18 ].

В табл. 4 обобщены данные для неполярных аминокислот, с включением в нее скорректированных значений  $V_s$  для пролина ( $87,07 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) и валина ( $94,95 \text{ см}^3/\text{моль}$ , см. табл. 3). Оказалось, что для набора аминокислот в табл. 4 имеет место превосходная корреляция ( $r = 0,9999$ ):

$$V_s = (0,984 \pm 0,006)\bar{V}_W^0 + 5,8 \pm 0,6, \quad s_f = 0,4 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (7)$$

Плотности твердых аминокислот, полученные в эксперименте [ 18, 19 ] и рассчитанные с использованием уравнения (7), даны в табл. 4.

Соотношение (7) отражает, на первый взгляд, только частную взаимосвязь между характеристикой твердой фазы и парциальной характеристикой двойной системы вода—аминокислота\*. Однако это соотношение допускает весьма неожиданное преобразование.

Запишем (1) для насыщенного (20*m*) раствора мочевины

\* Расчет по (7) с использованием  $\bar{V}_W^0$  из [ 8 ] дает для неполярных серосодержащих аминокислот L-цистеина и L-метионина значения  $V_s$ , равные 78,2 и 109,4  $\text{см}^3/\text{моль}$  соответственно. Эти величины на 4 % ниже, чем рассчитанные из плотности [ 18 ].

Рис. 2. Зависимость наклона в уравнении (1) от энтальпийного коэффициента парного взаимодействия вещества с мочевиной в водном растворе

$$\bar{V}_U^0(20) = (\bar{V}_U^0)^0 + S_V \cdot 20^{1/2}. \quad (8)$$

Условие  $V_s = \bar{V}_U^0(20)$  придает новое содержание слагаемым в (7) при переходе от двойной системы вода—аминокислота к тройной системе вода—мочевина—аминокислота. Из (7), (8) с учетом (1) немедленно получаем

$$\bar{V}_U^0 = (0,984 \pm 0,006)\bar{V}_W^0 + (1,30 \pm 0,13)m_U^{1/2}, \quad (9)$$

где  $1,30 = 5,8/20^{1/2} = S_V$ .

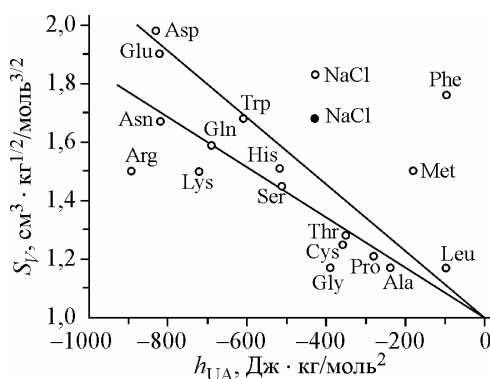
Соотношение (9) полностью эквивалентно (6), результаты расчета различаются на несколько десятых кубических сантиметров на моль. Это означает, что (9) выполняется и в случае глицина, однако эта аминокислота в табл. 4 не была включена. Дело в том, что уравнение (7) дает для глицина  $V_s = 48,34 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что существенно выше, чем экспериментальное значение (см. табл. 3)\*.

Выше был обсужден наклон  $S_V$  уравнения (1) как характеристика, чувствительная к гидрофильным взаимодействиям, которые, видимо, и определяют структуру тройной системы вода—мочевина—аминокислота уже при  $m_U > 1$  моль/кг воды. Представляло интерес в этом плане рассмотреть данные для более широкого круга L-аминокислот. Для этого из данных [8] по уравнению (5) были рассчитаны величины наклонов. На рис. 2 они сопоставлены с энтальпийными коэффициентами парного взаимодействия мочевины с L-аминокислотами из работы [22]. На рис. 2 приведены также характеристики электролита NaCl. Верхнее значение  $S_V$  для NaCl (светлый символ) взято из табл. 1. Более низкое значение наклона (темный символ) получено по двум точкам ( $m_U = 3$  и  $m_U = 13$ ) из работы [13]. Энтальпийный коэффициент  $h_{UA}$  для NaCl получен из соотношения

$$\Delta H^0 = 3,85 - (0,856 \pm 0,035)m_U + (0,039 \pm 0,004)m_U^2, \quad s_f = 0,13 \text{ кДж/моль}, \quad (10)$$

для энтальпии растворения NaCl в системе вода—мочевина при моляльностях мочевины 1,85, 4,16, 7,135, 11,10 [23]\*\*.

В целом на рис. 2 имеет место соответствие обсуждаемых характеристик. Усиление гидрофильного взаимодействия мочевины с аминокислотами (более отрицательные значения  $h_{UA}$ ) приводят к росту  $S_V$ . Положительные отклонения для фенилаланина и метионина связаны, видимо, с неточностью экспериментальных данных [8], что уже было отмечено выше. К верхней прямой на рис. 2 принадлежат кислоты (аспарагиновая и глутаминовая), содержащие в боковом фрагменте группу COOH. К нижней прямой принадлежат треонин и серин, содержащие в боковом фрагменте группу OH, а также гидрофильные глутамин и аспарагин, содержащие в боковом фрагменте амидную группу. Основные аминокислоты, содержащие в боковом фрагменте группы NH<sub>2</sub> (лизин) и C(NH)NH<sub>2</sub> (аргинин), имеют меньшие значения наклонов. Следует при



\* Расчет по (9) дает для L-цистеина значение  $\bar{V}_U^0(12,6) = 77,06 \text{ см}^3/\text{моль}$ , что хорошо согласуется с экспериментальным  $77,33 \text{ см}^3/\text{моль}$  [8]. Однако в случае L-метионина расчетная величина  $108,23 \text{ см}^3/\text{моль}$  значительно ниже экспериментальной  $109,56 \text{ см}^3/\text{моль}$  [8].

\*\* Несколько большую погрешность имеет зависимость  $\Delta H^0 = f(m^{1/2})$ :  $\Delta H^0 = 4,28 \pm 0,32 - (1,59 \pm 0,13) \times m_U^{1/2}$ ,  $s_f = 0,19 \text{ кДж/моль}$ , однако именно это уравнение следует использовать для расчета теплот растворения NaCl в концентрированных растворах мочевины, вплоть до насыщенного. Следует отметить, что аналогичные уравнения для теплот растворения глицина и L-аланина в водном растворе мочевины при  $m_U = 2,2 - 12,6$  (данные [24]) имеют почти нулевые стандартные отклонения: глицин  $\Delta H^0 = 14,95 \pm 0,01 - (1,524 \pm 0,003)m_U^{1/2}$ ,  $s_f = 0,004 \text{ кДж/моль}$ , аланин  $\Delta H^0 = 7,78 \pm 0,01 - (0,730 \pm 0,002)m_U^{1/2}$ ,  $s_f = 0,003 \text{ кДж/моль}$ .

этом сказать, что сопоставление данных [ 8, 25 ] для парциальных объемов  $\bar{V}_W^0$  аспарагиновой и глутаминовой кислот, а также аргинина показывает их плохую согласованность.

Изменение парциального объема вещества в водном растворе мочевины можно связать с изменением такой структурной характеристики как число гидратации. В рамках трехслойной модели гидратации можно записать [ 13 ] для парциального объема

$$\bar{V}_U^0 = V_{in} + n_{1h}(\bar{V}_{1h} - \bar{V}_W) + n_{2h}(\bar{V}_{2h} - \bar{V}_W), \quad (11)$$

где  $V_{in}$  — собственный объем вещества (аминокислоты);  $n$  — число молекул воды в первой (1h) и второй (2h) гидратных сферах;  $\bar{V}_{1h}$  и  $\bar{V}_{2h}$  — соответствующие объемы воды (это величины постоянные);  $\bar{V}_W = f(m_U)$  — парциальный объем воды в двойной системе вода—мочевина.

Для расчета собственного объема аминокислоты было использовано соотношение [ 26 ]

$$V_{in}^{1/3} = 0,1169 + 0,9817V_s^{1/3}. \quad (12)$$

Для расчета  $\bar{V}_W$  использовано соотношение

$$\bar{V}_W = 18,07 - 2,786m_U^{3/2}/1000, \quad (13)$$

полученное из уравнения для кажущегося объема мочевины [ 2 ]. Было также принято  $\bar{V}_{2h} = \bar{V}_W(20m)$ . Из соотношения (13) находим  $\bar{V}_{2h} = 17,82 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Расчеты проводили при условии, что  $n_{2h} = 2n_{1h}$ , а  $n_{1h} = 4$  [ 25 ] при  $m = 0$ . Использовали уравнение (1) с параметрами в табл. 1; значения  $V_s$  взяты из табл. 3.

Приведем данные ( $n_{1h}$ ) только для двух веществ: аланина и лейцина.

Моляльность	0	2	4	6	8	10	20= $m$ (нсц)
L-Аланин	4	3,14	2,80	2,59	2,41	2,30	1,87
L-Лейцин	4	3,16	2,84	2,63	2,46	2,35	1,97

Изменение числа гидратации с изменением концентрации мочевины определяется цвиттер-ионным фрагментом и не зависит от размера бокового фрагмента алифатической аминокислоты.

В работе [ 16 ] из данных об адиабатической сжимаемости определены числа гидратации мочевины в системе вода—мочевина. На отрезке 2,2—10,3 $m$  для чисел гидратации мочевины выполняется соотношение ( $T = 303 \text{ К}$ )

$$n_h = 3,41 \pm 0,02 - (0,63 \pm 0,01)m_U^{1/2}, \quad s_f = 0,014. \quad (14)$$

Для 20 $m$  раствора мочевины уравнение (14) дает  $n_h = 0,6$ . Эта величина значительно (в 3 раза) меньше, чем число гидратации аминокислоты  $n_{1h}$  в насыщенном растворе мочевины. Для 2 $m$  раствора число гидратации мочевины (2,52 [ 16 ]) лишь несколько меньше, чем аминокислот.

Исследователи отмечают, что добавки мочевины к воде действуют на ее структуру как повышение температуры, т.е. в сторону уменьшения структурированности [ 13, 27 ]. Действительно, оба фактора уменьшают эндотермичность растворения гидрофильных неорганических солей [ 23, 28 ], т.е. усиливают сольватацию их ионов, но уменьшают и экзотермичность растворения гидрофобного электролита  $\text{Cu}_4\text{NBr}$  [ 29 ], т.е. ослабляют сольватацию его ионов. В этой связи было интересно сопоставить, как эти два фактора действуют на парциальные объемы аминокислот. Проведем такое сопоставление для глицина. Из данных табл. 1 следует, что переход от воды к 1 $m$  раствору мочевины сопровождается для глицина увеличением объема на 0,7  $\text{см}^3/\text{моль}$ . Из уравнения [ 30 ] можно рассчитать, что такому изменению объема соответствует повышение температуры от 298 до 310 К, т.е. на 12 К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев В.П. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**. — С. 688 — 695.
2. Королев В.П. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 4. — С. 696 — 706.
3. Королев В.П., Батов Д.В., Смирнова Н.Л., Кустов А.В. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**. — С. 717 — 723.
4. Королев В.П. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**. — С. 724 — 730.



5. Королев В.П., Батов Д.В., Кустов А.В. // Биофизика. – 2010. – **55**, № 2. – С. 207 – 212.
6. Ogawa T., Yasuda M., Mizutani K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1984. – **57**. – P. 662 – 666.
7. Mishra A.K., Prasad K.P., Ahluwalia J.C. // Biopolymers. – 1983. – **22**. – P. 2397 – 2409.
8. Jolicoeur C., Riedl B., Desrochers D. et al. // J. Sol. Chem. – 1986. – **15**. – P. 109 – 128.
9. Hakin A.W., Beswick C.L., Duke M.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1996. – **92**. – P. 207 – 213.
10. Hargraves W.A., Kresheck G.C. // J. Phys. Chem. – 1969. – **73**. – P. 3249 – 3254.
11. Enea O., Jolicoeur C. // J. Phys. Chem. – 1982. – **86**. – P. 3870 – 3881.
12. Hakin A.W., Groft L.L., Marty J.L., Rushfeldt M.L. // Canad. J. Chem. – 1997. – **75**. – P. 456 – 464.
13. Desrosiers N., Perron G., Mathieson J.G. et al. // J. Solut. Chem. – 1974. – **3**. – P. 789 – 806.
14. Perron G., Desrosiers N., Desnoyers J.E. // Canad. J. Chem. – 1976. – **54**. – P. 2163 – 2183.
15. Lark B.S., Bala K. // Indian J. Chem. – 1983. – **22A**. – P. 192 – 194.
16. Das Gupta P.K., Moulik S.P. // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – P. 5826 – 5832.
17. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
18. Berlin E., Pallansch M.J. // J. Phys. Chem. – 1968. – **72**. – P. 1887 – 1889.
19. Cohn E.J., McMeekin T.L., Edsall J.T., Weare J.H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1934. – **56**. – P. 2270 – 2282.
20. Jakli Gy., Van Hook W.A. // J. Phys. Chem. – 1981. – **85**. – P. 3480 – 3493.
21. Perlovich G.L., Hansen L.K., Bauer-Brandl A. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2001. – **66**. – P. 699 – 715.
22. Palecz B. // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**. – P. 17768 – 17771.
23. Pointud Y., Juillard J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1977. – **73**. – P. 1048 – 1053.
24. Abu-Hamdiyyah M., Shehabuddin A. // J. Chem. Eng. Data. – 1982. – **27**. – P. 74 – 76.
25. Millero F.J., Lo Surdo A., Shin C. // J. Phys. Chem. – 1978. – **82**. – P. 784 – 792.
26. Leyendekkers J.V. // J. Phys. Chem. – 1986. – **90**. – P. 5449 – 5455.
27. Mathieson J.G., Conway B.E. // J. Sol. Chem. – 1974. – **3**. – P. 781 – 788.
28. Миценко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. – Изд. 20-е, пер. и доп. – Л.: Химия, 1976.
29. Sarma T.S., Ahluwalia J.C. // J. Phys. Chem. – 1972. – **76**. – P. 1366 – 1369.
30. Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 509 – 517.