

[研究简报]

298.15 K 下氨基酸在 *D*-木糖水溶液中的体积性质

许莉¹, 王旭¹, 马林², 林瑞森¹

(1. 浙江大学化学系, 杭州 310027; 2. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

关键词 氨基酸; *D*-木糖水溶液; 偏摩尔体积

中图分类号 O645.12

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)08-1549-03

糖类物质对蛋白质结构的稳定性影响已被大量实验所证实^[1,2]. 但目前人们对多羟基化合物稳定蛋白质结构的机理认识仍有分歧^[3]. 生物大分子结构复杂, 常采用模型分子方法对其进行研究. 研究蛋白质分子的基本组成单元氨基酸等模型化合物在糖水溶液中的体积性质, 有利于了解水溶液中蛋白质与糖的相互作用情况, 有助于揭示蛋白质的稳定机理^[4].

作为蛋白质模型分子体系热力学性质研究的系列工作^[5-7], 本文报道了甘氨酸、*L*-丙氨酸和 *L*-丝氨酸 3 种典型氨基酸在 *D*-木糖水溶液中的体积性质.

1 实验部分

甘氨酸、*L*-丙氨酸和 *L*-丝氨酸(生化纯, 上海华美生物工程公司)的预处理方法见文献[7]. *D*-木糖(生化纯, 上海国药集团化学试剂有限公司)用乙醇-水混合溶剂重结晶, 于 60 °C 下真空中干燥至恒重. 水为新鲜制备的二次重蒸水. 溶液用称重法配制.

溶液密度用 Anton Paar DMA55 型密度计测定, 测量精度为 $\pm 1 \times 10^{-5}$ g/cm³. 循环水浴温度用 HAAKE 恒温系统稳定至 (298.15 \pm 0.01) K. 测量前用二次重蒸水和分析纯丙酮清洗 U 型振荡管, 并用二次重蒸水^[8]和干燥空气^[9]校正仪器.

2 结果与讨论

甘氨酸、*L*-丙氨酸和 *L*-丝氨酸在 *D*-木糖水溶液中的表观摩尔体积 V_{ϕ} 可由下式计算:

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

式中, M 是氨基酸的摩尔质量, ρ_0 和 ρ 分别是溶剂和溶液的密度, m 是氨基酸的质量摩尔浓度. 氨基酸的极限偏摩尔体积 V_{ϕ}^0 依下式拟合得到:

$$V_{\phi} = V_{\phi}^0 + B_{\phi}m \quad (2)$$

式中, B_{ϕ} 为实验斜率^[10]. 所得结果与拟合的标准偏差(SD)及相关系数(R)列于表 1. 由表 1 可知, 这 3 种氨基酸在纯水水中的 V_{ϕ}^0 值与文献值^[11] 符合得较好.

Table 1 Volumetric parameters and standard deviations for eq. (2) of glycine, *L*-alanine and *L*-serine in *D*-xylose-water mixtures at 298.15 K

Species	w	$V_{\phi}^0/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$B_{\phi}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{kg})$	SD	R
Glycine	0.000 0	42.98 \pm 0.03	1.53 \pm 0.08	0.025	0.995
	0.025 0	43.14 \pm 0.03	1.58 \pm 0.09	0.024	0.985
	0.050 0	43.50 \pm 0.00	0.51 \pm 0.02	0.003	0.998
	0.075 0	43.70 \pm 0.03	2.68 \pm 0.11	0.025	0.994
	0.100 0	43.80 \pm 0.02	1.32 \pm 0.08	0.012	0.994
	0.125 0	44.17 \pm 0.01	1.03 \pm 0.05	0.008	0.996
	0.150 0	44.21 \pm 0.01	1.72 \pm 0.05	0.007	0.999

收稿日期: 2006-01-18.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20273061)和浙江省教育厅科研项目(批准号: 20030344)资助.

联系人简介: 林瑞森(1934 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事热力学研究. E-mail: xuli2003@263.net

Continued

Species	w	$V_{\phi}^0 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$B_{\phi} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{kg})$	SD	R
<i>L</i> -alanine	0.000 0	60.32 ± 0.02	1.06 ± 0.10	0.017	0.986
	0.025 0	60.42 ± 0.01	0.89 ± 0.06	0.010	0.992
	0.050 0	60.74 ± 0.01	0.69 ± 0.04	0.006	0.994
	0.075 0	60.97 ± 0.01	0.33 ± 0.02	0.004	0.990
	0.100 0	61.11 ± 0.02	1.53 ± 0.09	0.016	0.994
	0.125 0	61.31 ± 0.00	0.36 ± 0.01	0.003	0.997
<i>L</i> -serine	0.000 0	60.35 ± 0.03	1.71 ± 0.12	0.022	0.990
	0.025 0	60.59 ± 0.03	2.22 ± 0.10	0.030	0.992
	0.050 0	61.18 ± 0.02	1.34 ± 0.08	0.018	0.992
	0.075 0	61.28 ± 0.02	1.02 ± 0.08	0.014	0.990
	0.100 0	61.34 ± 0.02	1.67 ± 0.08	0.018	0.995
	0.125 0	61.63 ± 0.01	1.23 ± 0.05	0.009	0.997
	0.150 0	61.92 ± 0.02	1.74 ± 0.08	0.016	0.996

氨基酸从水到不同质量分数(w)*D*-木糖水溶液的迁移偏摩尔体积(V_{ϕ}^0)由下式求出:

$$\Delta V_{\phi}^0 = V_{\phi}^0(\text{Xylose-water}) - V_{\phi}^0(\text{Water}) \quad (3)$$

氨基酸分子中 α -C上取代基对其迁移偏摩尔体积的贡献 $\delta_{\text{R}}\Delta V_{\phi}^0$ 可由下式计算:

$$\delta_{\text{R}}\Delta V_{\phi}^0 = \Delta V_{\phi}^0(\text{Amino acid}) - \Delta V_{\phi}^0(\text{Glycine}) \quad (4)$$

由式(3)和(4)计算所得结果分别见图1和表2.

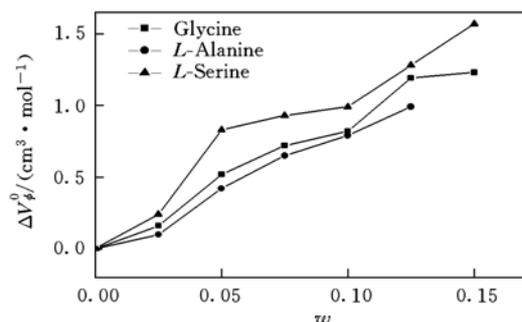


Fig. 1 Transfer volumes of amino acids from water to *D*-xylose-water mixtures at 298.15 K

Table 2 Side-chain contributions to transfer molar volumes from water to *D*-xylose-water mixtures at 298.15 K

w	$\delta_{\text{R}}\Delta V_{\phi}^0 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	
	$-\text{CH}_3$ (<i>L</i> -alanine)	$-\text{CH}_2\text{OH}$ (<i>L</i> -serine)
0.025 0	-0.06	0.08
0.050 0	-0.10	0.31
0.075 0	-0.07	0.21
0.100 0	-0.03	0.17
0.125 0	-0.20	0.19
0.150 0	—	0.34

在无限稀释条件下,迁移偏摩尔体积主要反映了溶质-溶剂相互作用的变化.根据结构水合作用模型^[12],在木糖水溶液中,氨基酸与木糖分子间的相互作用主要包括:(1)氨基酸两性离子部分与木糖分子的OH基团间的离子-亲水相互作用.导致这些离子对周围水分子的电致收缩作用减小,结果产生正的体积贡献.(2)氨基酸骨架烷基与木糖分子骨架烷基间的疏水-疏水相互作用.导致这些基团周围水结构的减少,结果对体积产生负的贡献.(3)氨基酸两性离子部分与木糖骨架烷基之间的离子-疏水相互作用,其结果也对体积产生负的贡献.3种氨基酸在木糖水溶液中离子-亲水相互作用占主导地位,且随木糖浓度的增加而增大(图1).丝氨酸的 ΔV_{ϕ}^0 比甘氨酸的大.这是由于丝氨酸分子中OH基团与木糖分子中OH基团通过氢键发生亲水-亲水相互作用所致.此外,由于两个OH基团的水合共球交盖相互作用,导致氢键作用幅度的增加,结果亦产生正的体积贡献^[4].与甘氨酸和丝氨酸相比,丙氨酸的 ΔV_{ϕ}^0 较小.这是因为丙氨酸侧链 CH_3 基团的存在,使丙氨酸与木糖分子之间的疏水-疏水和疏水-亲水相互作用增强,导致其 ΔV_{ϕ}^0 较小.因此,在溶剂组成相同时,3种氨基酸的迁移偏摩尔体积的大小顺序为 ΔV_{ϕ}^0 (丙氨酸) $<$ ΔV_{ϕ}^0 (甘氨酸) $<$ ΔV_{ϕ}^0 (丝氨酸),这表明氨基酸不同侧基对迁移偏摩尔体积的影响.由表2可见,丙氨酸分子中的非极性侧基对迁移偏摩尔体积的贡献为负值;而丝氨酸分子中的亲水侧基对迁移偏摩尔体积的贡献为正值.这一结果与上述的迁移偏摩尔体积结果一致.

Shahidi等^[13]认为,利用下式可近似计算氨基酸在含水混合溶剂中的水化数:

$$\Delta V_{\phi}^0 = \Delta N_{\text{h}} \times 3.0 \quad (5)$$

式中, $\Delta N_h = N_h(\text{水中}) - N_h(\text{水混合溶剂中})$, $N_h(\text{水中})$ 数据取自文献[13]. ΔV_ϕ^0 是氨基酸由水到含水混合溶剂的迁移偏摩尔体积. 由式(5)计算得到的氨基酸在 *D*-木糖水溶液中的水化数 N_h 与木糖质量分数的关系见图 2.

从图 2 可以看到, 甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸的水化数随木糖浓度的增大而减小. 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. 随着木糖含量的增加, 木糖分子中 OH 基团与氨基酸的荷电中心的相互作用增强, 削弱了氨基酸分子中带电中心对周围水分子的电致收缩效应, 从而造成水化数的减小.

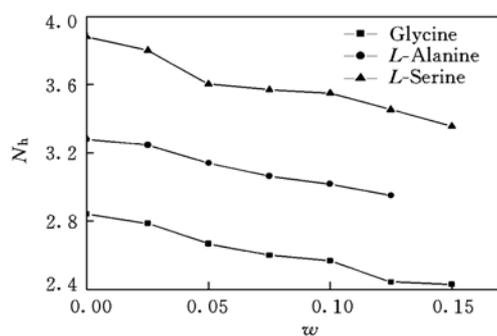


Fig. 2 Variations of hydration numbers of amino acids with mass fractions of *D*-xylose at 298.15 K

参 考 文 献

- [1] Back J. F., Oakenful D., Smith M. B. . Biochemistry[J], 1979, **18**: 5191—5196
- [2] Uedaira H. . Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1980, **53**: 2451—2455
- [3] Hvidt A., Westh P. . J. Solution Chem. [J], 1998, **27**: 340—395
- [4] Palecz B., Piekarski H. . J. Solution Chem. [J], 1997, **26**: 621—629
- [5] Xu L., Wang X., Liu R. *et al.* . J. Chem. Thermodynamics[J], 2005, **37**: 371—375
- [6] MA Lin(马 林), LIN Rui-Sen(林瑞森), LIN Gui-Mei(林贵梅) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(11): 2128—2130
- [7] SHAO Shuang(邵 爽), FANG Wen-Jun(方文军), LIN Xiao-Mei(林小美) *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(5): 906—908
- [8] David R. L. . Handbook of Chemistry and Physics, 79th Ed. [M], Florida: CRC Press, 1999: 5—6
- [9] YAO Yun-Bin(姚允斌), XIE Tao(解 涛), GAO Ying-Min(高英敏). Handbook of Physical Chemistry(物理化学手册)[M], Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1985: 490
- [10] Mishra A. K., Ahluwalia J. C. . J. Phys. Chem. [J], 1984, **88**: 86—92
- [11] Banerjee T., Kishore N. . J. Solution Chem. [J], 2005, **34**: 137—153
- [12] Desnoyers J. E., Arel M., Jolicorur G. . J. Phys. Chem. [J], 1969, **73**: 3346—3351
- [13] Shahidi F., Harreil P. G. . J. Chem. Soc., Faraday Trans. [J], 1981, **77**: 963—968

Volumetric Properties of Amino Acids in Aqueous *D*-Xylose Solutions at 298.15 K

XU Li¹, WANG Xu¹, MA Lin², LIN Rui-Sen^{1*}

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract Densities of glycine, *L*-alanine and *L*-serine in various aqueous *D*-xylose solutions were measured at 298.15 K by an Anton Paar Model 55 densimeter. Apparent molar volumes, limiting partial molar volumes and hydration numbers for these amino acids were calculated. The transfer volumes from water to aqueous *D*-xylose solutions were obtained and discussed in terms of the structural hydration interaction model. The results show that all of the transfer volumes are positive, and increase with increasing xylose concentration; the side-chain contributions to the transfer volumes are highly related to the nature of side-chain groups; the hydration numbers for the three amino acids in solutions decrease with increasing xylose concentration.

Keywords Amino acid; Aqueous *D*-xylose solution; Partial molar volume

(Ed. : S, I)