

[研究简报]

## 五种含氧酸盐对 *L*-丙氨酸迁移焓的影响

刘春丽<sup>1,2</sup>, 马林<sup>3</sup>, 林瑞森<sup>1</sup>

(1. 浙江大学化学系, 杭州 310027; 2. 枣庄学院化学化工系, 枣庄 277160;  
3. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

关键词 迁移焓; *L*-丙氨酸; 含氧酸盐

中图分类号 O642

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)07-1366-04

由于蛋白质结构的复杂性及各种分子间相互作用的多样性, 对蛋白质与周围介质的作用机理的认识尚未达成共识<sup>[1,2]</sup>, 因此, 有关以氨基酸为模型化合物的研究受到了广泛的重视<sup>[3~5]</sup>. 盐对蛋白质结构的稳定性具有显著的影响, 有的倾向于破坏蛋白质的结构, 有的则对其结构起稳定作用<sup>[6]</sup>. 对于氨基酸在碱金属和碱土金属卤化物盐溶液中的热力学性质研究已有许多报道<sup>[4,7~9]</sup>.

生物体液中也含有一定数量的复杂阴离子, 如  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等, 这些含氧酸盐的存在也对蛋白质的结构产生一定的影响. 因此, 本文以带疏水侧链的丙氨酸为研究对象, 在 298.15 K 下测定其在  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$  及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中的溶解焓, 探讨了不同种类的阳离子和阴离子对迁移焓的影响, 为揭示蛋白质与含氧酸盐水溶液的相互作用提供了有用信息.

### 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 *L*-丙氨酸(生化纯, 上海华美生物工程公司)于 80 °C 下真空干燥 4 h.  $\text{LiNO}_3$ (分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司)用丙酮水溶液重结晶, 于 120 °C 下干燥.  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{KNO}_3$ (优级纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心)用二次水重结晶, 于 100 °C 下干燥.  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (优级纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心)用水和甲醇溶液重结晶, 在真空干燥器中于 150 °C 下干燥 96 h. 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (优级纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心)用二次水重结晶, 于 300 °C 下干燥 24 h.

用 RD496-II 型微量热量计(中国工程物理研究所电子工程研究院)测定体系的溶解焓, 仪器恒温控制精度为  $\pm 0.001$  K. 溶液采用重量法用新鲜重蒸二次水配制, 称量使用 METTLER AE200 型电子天平, 称量误差为  $\pm 0.1$  mg.

1.2 实验过程 量热计以 1 mol KCl 在 500 mol 水溶液中的摩尔焓<sup>[10]</sup> (17.58 kJ/mol) 为基准, 进行化学标定, 标定灵敏度为 63.88  $\mu\text{V}/\text{mW}$ . 溶解焓测定的具体操作方法见文献[11]. 实验温度为 298.15 K, *L*-丙氨酸溶解后其摩尔质量浓度保持为  $(0.1000 \pm 0.0003)$  mol/kg(水). 每个实验点重复测定 3 次, 取平均值.

### 2 结果与讨论

*L*-丙氨酸在纯水中的溶解焓值为 7.57 kJ/mol, 与文献值(7.53<sup>[12]</sup>, 7.63<sup>[13]</sup>)符合较好. 丙氨酸从水到混合溶剂中的迁移焓( $\Delta H_{tr}$ )由 *L*-丙氨酸在混合溶剂和在纯水中的溶解焓之差得到, 迁移焓随混合溶剂浓度( $m_{\text{E}}$ )的变化关系见图 1. *L*-丙氨酸从水到  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  和  $\text{NaClO}_4$  水溶液的迁移焓为负值, 并且随着混合溶剂浓度的增加而下降, 而从水到  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液的迁移焓为正值, 且随着混合溶剂浓度的增加而增加.

*L*-丙氨酸在水溶液中主要以两性离子形式存在,  $-\text{NH}_3^+$  与阴离子,  $-\text{COO}^-$  与阳离子之间的静电作用对迁移焓有负贡献<sup>[12]</sup>. 负贡献的大小与阴阳离子表面的电荷密度有关. 对于结构相似的  $\text{LiNO}_3$ ,

收稿日期: 2005-11-15.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20273061)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: liu2000419@126.com

NaNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 体系, 静电相互作用的差别主要是由于阳离子的不同引起的. 由于阳离子电荷密度大小顺序  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ , 因此在同一浓度下静电作用对迁移焓的负贡献的大小顺序为  $\text{LiNO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3$ . NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 表面的负电荷密度大于 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 对迁移焓的负贡献 NaNO<sub>3</sub> 大于 NaClO<sub>4</sub>. 对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液在同一浓度下静电相互作用在所研究的盐中应该最大. 但是我们的实验结果(见图 1)与此不完全一致. Larson 等<sup>[14]</sup> 研究了氨基酸在 NaCl 溶液中的溶解焓, 也得到了类似的结论. Lilley 等<sup>[15]</sup> 认为结构相互作用是上述差别的主要原因.

Desnoyers 等<sup>[16]</sup> 和 Visser 等<sup>[17]</sup> 认为, 结构相互作用对焓的贡献很大, 有时甚至是主要的. 结构相互作用的大小取决于共球交盖的程度. 阴阳离子的半径越大, 与两性离子及疏水侧链间的色散力越大, 共球交盖的程度越大, 对迁移焓的正贡献或负贡献越大<sup>[3,12]</sup>.

*L*-丙氨酸与 LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 之间的结构相互作用的差别主要来自阳离子的不同. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 与 -COO<sup>-</sup> 间的亲水-亲水相互作用对迁移焓有负贡献<sup>[17]</sup>, 且负贡献的值 Na<sup>+</sup> 小于 K<sup>+</sup><sup>[3,12]</sup>. Li<sup>+</sup> 能够促进水的缔合结构<sup>[16]</sup>, -COO<sup>-</sup> 与 Li<sup>+</sup> 间的结构相互作用类似疏水-亲水相互作用, 对迁移焓有正贡献<sup>[17]</sup>. 另外, -CH<sub>3</sub> 基团与阳离子间的疏水-亲水相互作用对迁移焓的正贡献随着阳离子半径的增大而增大. 总之, 对于 Li<sup>+</sup>, 结构相互作用对迁移焓的贡献为正值, 结构相互作用对迁移焓变化的影响超过了静电相互作用的影响. 而对于 Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup>, 由于亲水-疏水相互作用和亲水-亲水相互作用对迁移焓贡献的部分抵消, 削弱了结构相互作用的影响, 静电相互作用的影响占优势, 因此 *L*-丙氨酸在 NaNO<sub>3</sub> 溶液中的迁移焓比在 KNO<sub>3</sub> 溶液中的小. 对 *L*-丙氨酸在 LiCl, NaCl 和 KCl 水溶液的溶解焓<sup>[12]</sup> 研究发现, 迁移焓随阳离子半径的增大而减小, 这一结论与本实验结果不同, 这可能是由于不同的阴离子对阳离子与 *L*-丙氨酸的相互作用的影响不同引起的.

同样, *L*-丙氨酸在 NaNO<sub>3</sub> 和 NaClO<sub>4</sub> 溶液中的迁移焓的差异来自于阴离子的不同. NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 间的亲水-亲水相互作用小于 NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 与 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 间的亲水-亲水相互作用. 虽然阴离子与 -CH<sub>3</sub> 间的亲水-疏水相互作用抵消了亲水-亲水相互作用对迁移焓的部分负贡献, 但实验结果表明, 亲水-亲水相互作用是主要的, 而且超过了静电作用对迁移焓的影响. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 亦能够促进水的有序化结构<sup>[8]</sup>, 因此, 其与 *L*-丙氨酸的结构相互作用与 Li<sup>+</sup> 与 *L*-丙氨酸的结构相互作用类似. 但由于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 半径大, 结构相互作用对迁移焓的正贡献明显增大, 以至于远远超过了静电相互作用对迁移焓的负贡献而导致迁移焓为正值.

*L*-丙氨酸在上述 5 种含氧酸盐溶液中的迁移焓表明, 离子的性质对迁移焓的贡献有很大的影响. 由图 1 可见, 阴离子对迁移焓的影响大于阳离子对迁移焓的影响, *L*-丙氨酸在碱金属卤化物溶液中的溶解焓<sup>[18]</sup> 研究也得出了相同的结论.

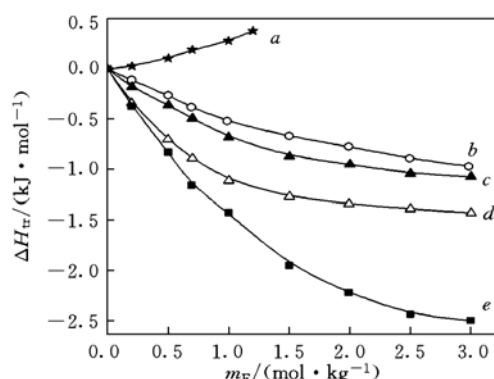


Fig. 1 Transfer enthalpies of *L*-alanine from water to aqueous solutions of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a), LiNO<sub>3</sub> (b), KNO<sub>3</sub> (c), NaNO<sub>3</sub> (d) and NaClO<sub>4</sub> (e)

At 298.15 K,  $m_{\text{alanine}} = (0.1000 \pm 0.0003) \text{ mol/kg}(\text{water})$ .

## 参 考 文 献

- [1] Nandi P. K., Robinson D. R. J. Am. Chem. Soc. [J], 1972, **94**: 1299—1308
- [2] Hamabata A., Hippel P. H. Biochemistry [J], 1973, **12**: 1264—1270
- [3] Davis K. G., Lielly T. H. Thermochim. Acta [J], 1986, **107**: 267—276
- [4] Palecz B. Fluid Phase Equilibria [J], 2000, **167**: 253—261
- [5] 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
- [6] Hippel P. H., Schleich T. Acc. Chem. Res. [J], 1969, **2**: 257—265
- [7] Wang X., Xu L., Lin R. S. et al. Thermochim. Acta [J], 2005, **425**: 31—37

- [ 8 ] Badarayani R. , Kumar A. . J. Sol. Chem. [J], 2004, **33**: 407—426
- [ 9 ] Yan Z. N. , Wang J. J. , Kong W. *et al.* . Fluid Phase Equilibria[J], 2004, **215**: 143—150
- [ 10 ] Kilday M. V. . J. Res. Nat. Bur. Stand. [J], 1980, **85**: 467—481
- [ 11 ] Lou Y. , Lin R. S. . Thermochim. Acta[J], 1998, **316**: 145—148
- [ 12 ] Abu-Hamdlyyah M. , Shehabuddin A. . J. Chem. Eng. Data[J], 1982, **27**: 74—76
- [ 13 ] Stern H. , Stoner S. J. , Doyle G. L. . J. Sol. Chem. [J], 1981, **10**(4): 263—268
- [ 14 ] Larson J. W. , Plymale W. J. , Joseph A. F. . J. Phys. Chem. [J], 1977, **81**: 2074—2076
- [ 15 ] Lilley T. H. , Moses E. , Tasker I. R. . J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. [J], 1980, **76**: 906—914
- [ 16 ] Desnoyers J. E. , Arel M. , Perron G. *et al.* . J. Phys. Chem. [J], 1969, **73**: 3346—3351
- [ 17 ] Visser C. D. , Perron G. , Desnoyers J. E. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1977, **99**: 5894—5900
- [ 18 ] Lu Y. , Bai T. C. , Xie W. *et al.* . Thermochim. Acta[J], 1998, **319**: 11—15

## Enthalpic Interaction of *L*-Alanine with Five Oxacid Salts

LIU Chun-Li<sup>1,2</sup>, MA-Lin<sup>3</sup>, LIN Rui-Sen<sup>1\*</sup>

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

2. Department of Chemistry and Chemistry Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China;

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

**Abstract** Enthalpies of solution of *L*-alanine in water and aqueous solutions of LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were determined at *T* = 298.15 K by a RD496- II microcalorimeter. The transfer enthalpies ( $\Delta H_{tr}$ ) of *L*-alanine from water to aqueous solutions of salts were derived and discussed in terms of the electrostatic interaction and the structural interaction.  $\Delta H_{tr}$  decreases overall with increasing the concentration of LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> and NaClO<sub>4</sub> but increases with increasing the concentration of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The results show that in LiNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions the structural interaction is responsible for the trends of  $\Delta H_{tr}$ , while in NaNO<sub>3</sub> and KNO<sub>3</sub> solutions the effect of electrostatic interaction is predominant. The ion with larger size can make a larger destructive effect on the hydration structure of *L*-alanine. Anion has more obvious influence on the magnitude of the transfer enthalpy than cation.

**Keywords** Transfer enthalpy; *L*-Alanine; Oxacid salt

(Ed.: S, I)

### 欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》

《Chemical Research in Chinese Universities》(《高等学校化学研究》, 英文版, 双月刊)是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的化学学科综合性学术刊物, 1984年创刊。本刊以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域所开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

本刊由中华人民共和国教育部从全国重点高等院校和中国科学院聘请70位学术造诣精湛的化学家组成学术阵容强大的编委会, 其中中国科学院院士占58.6%, 由国内外著名的理论化学家唐敖庆教授任主编。

本刊以“新、快、高”(即选题内容新, 文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高)为办刊特色, 刊载国家自然科学基金、攀登计划、“八六三”和“九七三”计划资助项目及其它科学基金资助项目成果文章达90%以上。从1992年起先后被美国科技信息研究所(ISI)的数据库和《SCI Expanded》、《SCI Search》、《Research Alert》、《Chemistry Citation Index》等检索刊物所收录, 从1999年起被《Current Contents/Physical, Chemical & Earth Science》收录, 据美国科技信息研究所期刊引证报告(JCR)公布的文献计量学数据, 本刊影响因子2001年为0.223, 2002年为0.229, 2003年为0.370, 2004年为0.538。刊文长期被《中国化学化工文摘》、美国《化学文摘》(C. A.)、美国《EI, Compendex》、俄罗斯《文摘杂志》(P. Ж.)和日本《科技文献速报》等中外著名检索刊物和文献数据库摘引和收录。

本刊1992年荣获国家教委直属高校优秀科技期刊奖, 1997年荣获国家教委系统优秀科技期刊二等奖, 1999年荣获国家教育部全国高等学校自然科学学报及教育部优秀科技期刊一等奖(等同于教育部科技进步一等奖), 2004年荣获全国高校优秀科技期刊二等奖。

(下转第1379页)