ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 778–785

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.35

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА L-ЛИЗИНА В ВОДНОМ И ВОДНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Е. Ю. Тюнина[a],*, Г. Н. Тарасова[a]

[a] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново, 153045 Россия*

**e-mail: tey@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.
После доработки 25.11.2022 г.
Принята к публикации 28.11.2022 г.

Методом денсиметрии изучено поведение L-лизина (Lys) в воде и водном буферном растворе при изменении температуры от 288.15 K до 313.15 K с интервалом 5 K. На основе экспериментальных значений плотности растворов аминокислоты определены кажущиеся молярные объемы и парциальные молярные объемы Lys при бесконечном разбавлении в воде и буферном растворе при каждой температуре. Выявлены влияние температуры, среды и концентрации аминокислоты на объемные характеристики. Определены парциальные молярные расширяемости и их производные по температуре, значения которых свидетельствуют о структурно-разрушающем поведении Lys в исследуемых растворах. Выявлено, что структурно-разрушающие эффекты Lys усиливаются в водном буферном растворе. Показано, что парциальные молярные объемы переноса аминокислоты из воды в буферный раствор имеют положительные значения в изученном интервале температур. Полученные результаты обсуждены на основе различных типов молекулярных взаимодействий между растворенным веществом и растворителем с использованием модели Гэрни.

Ключевые слова: плотность, кажущийся молярный объем, парциальный молярный объем, расширяемость, L-лизин, водный раствор, фосфатный буфер

DOI: 10.31857/S0044453723060274, **EDN:** KCYPPN

Актуальность исследования аминокислот обусловлена тем, что они являются жизненно важными молекулами: входят в состав белков как структурные мономеры, участвуют в биохимических процессах в организме (обмене веществ, синтезировании белка, передаче межклеточных импульсов, регуляции экспрессии генов и др.) [1, 2]. Особое значение приобретает развитие физико-химических основ для определения конформационной стабильности и функциональной активности белковых образований, активизирующихся при изменении состояния среды (под действием температуры, pH, ионной силы). Взаимодействие белковых молекул с молекулами растворителя является важным фактором, влияющим на их состояние в растворе [3, 4], что способствовало увеличению числа работ по изучению сольватационных эффектов при моделировании молекулярных свойств и реакций в растворе, включая биологические среды [5–8]. Несмотря на имеющиеся литературные данные [9–12], в настоящее время ощущается недостаток исследований по влиянию температуры и кислотности среды как на ионное состояние молекул биологически активных соединений, так и на их термодинамические свойства, что существенно сужает возможности теоретической базы для изучения характера и движущих сил межмолекулярных взаимодействий в реальных физиологических условиях.

Лизин (2S-2,6-диаминогексановая кислота, $H_2N{-}(CH_2)_4{-}C_\alpha H(NH_2)COOH$, Lys) является незаменимой основной аминокислотой, молекула которой содержит концевые α-амино и α-карбоксильную группы, а также дополнительную сильноосновную боковую NH_2-группу, которые являются потенциальными сайтами для взаимодействия с молекулами растворителя и других веществ. Лизин участвует во многих биологических и химических процессах, включая расщепления протеаз, хелатирование тяжелых металлов, сохранение эндоплазматического ретикулума; играет важную роль в выработке различных ферментов и гормонов, а также при формировании костей и мышц [13–15]. Кроме того, лизин является структурным блоком полилизинового пептида, обладающего широким антимикробным действием в отношении дрожжевых грибков, грамположительных и грамотрицательных бактерий [16]. Полилизин может применяться в качестве безопасного консерванта для пищевых продуктов и входить в состав антимикробной упаковки [17].

Таблица 1. Плотность водных растворов L-лизина (ρ, г см$^{-3}$) при разных концентрациях и температурах

m, моль кг$^{-1}$	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
0.00000	0.999099	0.998203	0.997043	0.995645	0.994029	0.992212
0.00364	0.999241	0.998344	0.997182	0.995784	0.994167	0.992349
0.00713	0.999376	0.998477	0.997315	0.995916	0.994298	0.992481
0.01230	0.999573	0.998674	0.997510	0.996111	0.994493	0.992672
0.01783	0.999781	0.998882	0.997718	0.996316	0.994697	0.992875
0.02163	0.999922	0.999021	0.997858	0.996458	0.994835	0.993012
0.03182	1.000293	0.999391	0.998226	0.996823	0.995202	0.993376

Как известно [18], объемные свойства растворов наиболее чувствительны к взаимодействиям растворенного вещества с растворителем, а также к изменению гидратации под действием температуры и среды. В литературе имеется всего несколько работ по экспериментальному исследованию плотности водных растворов L-лизина [19–21] и практически отсутствуют данные по влиянию температуры на объемные свойства Lys в буферных растворах. Задачей настоящего исследования является использование методов денсиметрии для определения влияния температуры и среды на объемные свойства и межмолекулярные взаимодействия L-лизина в воде (pH 5.4) и водном буферном растворе (pH 7.4) в изученном интервале температур и концентраций. Обсуждение рассчитанных кажущихся молярных объемов и предельных парциальных молярных объемов проведено на основе рассмотрения взаимодействий (растворенное вещество – растворитель) в рамках подхода Гэрни [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали L-лизин (Sigma-Aldrich, Switzeland, CAS 56-87-1). Содержание основного вещества составляло >98%. Аминокислоту сушили в вакуумном шкафу при 343 K в течение 24 ч и выдерживали в эксикаторе (над P_2O_5) не менее 48 ч непосредственно перед использованием. Методом К. Фишера (Volumetric KF Titrator V30, Mettler Toledo) было определено содержание воды в аминокислоте, которое составляло менее 0.8 мас. %.

Для приготовления водных растворов использовали бидистиллированную воду (с pH 5.4). Измерения плотности проводили в чистой воде и фосфатном буферном растворе. Водный буферный раствор, содержащий 0.0416 моль кг$^{-1}$ NaH_2PO_4 и 0.2049 моль кг$^{-1}$ Na_2HPO_4, обеспечивал постоянство кислотности среды (pH 7.4) в условиях эксперимента. Значения pH растворов фиксировали цифровым pH-метром Mettler Toledo, модель Five-Easy. Все растворы приготовлены весовым методом, используя весы Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания 1×10^{-5} г). Концентрацию (моляльность – m) аминокислоты варьировали от ~(0.0030 до 0.0318) моль кг$^{-1}$. Погрешность приготовления растворов указанной концентрации не превышала $\pm 2 \times 10^{-4}$ моль кг$^{-1}$.

Измерения плотности исследуемых растворов выполнены на цифровом вибрационном денсиметре DMA-5000M (Anton Paar, Австрия) при температурах (288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15) K. Прибор имеет встроенный термостат, включающий два платиновых термометра Pt100 в сочетании с элементами Пельтье, что обеспечивало термостатирование образца внутри ячейки с погрешностью 5×10^{-3} K. Перед каждой серией измерений проводили калибровку ячейки сухим воздухом и дважды дистиллированной дегазированной водой при атмосферном давлении. Денсиметр обладает точностью измерения $\pm 1.0 \times \times 10^{-3}$ кг м$^{-3}$ и воспроизводимостью $\pm 3.0 \times 10^{-3}$ кг м$^{-3}$. Подробное описание процедуры измерения дано ранее [23]. Совокупная стандартная погрешность измерения плотности исследуемых растворов не превышала $\pm 1.24 \times 10^{-2}$ кг м$^{-3}$. Экспериментальные данные по плотности (ρ) исследуемых растворов приведены в табл. 1 и 2. Как видно из таблиц, значения ρ уменьшаются с температурой и возрастают с концентрацией аминокислоты. Необходимо отметить, что сравнение экспериментальных значений плотности растворов L-лизина в воде и буфере с литературными данными затруднительно. Имеющиеся измерения плотности водных растворов L-лизина были выполнены для другой области концентраций аминокислоты [24] или для моногидрохлорида [25, 26] и моногидрата [27] L-лизина, а в случае буферных растворов Lys они были получены при одной температуре 298.15 K [28].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В водных растворах лизин может существовать в двух катионных ($[H_3L]^{2+}$, $[H_2L]^{+}$), цвиттерионной ($[HL]^{\pm}$) или анионной ($[L]^{-}$) формах. Диссо-

Таблица 2. Плотность водных буферных растворов L-лизина (ρ, г см$^{-3}$) при разных концентрациях и температурах

m, моль кг$^{-1}$	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K
0.00000	1.030005	1.028839	1.027473	1.025604	1.023353	1.021925
0.00263	1.030097	1.028926	1.027556	1.025684	1.023431	1.022002
0.00808	1.030260	1.029074	1.027693	1.025816	1.023557	1.022125
0.01236	1.030361	1.029161	1.027767	1.025887	1.023621	1.022186
0.01610	1.030422	1.029220	1.027823	1.025940	1.023678	1.022231
0.02120	1.030494	1.029277	1.027877	1.025975	1.023707	1.022259
0.03120	1.030590	1.029354	1.027918	1.025999	1.023716	1.022267

циацию лизина в водных растворах можно представить схемой:

$$H_3L^{2+} \leftrightarrow H^+ + H_2L^+,$$

$$H_2L^+ \leftrightarrow H^+ + HL^{\pm},$$

$$HL^{\pm} \leftrightarrow H^+ + L^-.$$

Соотношение форм определяется кислотно-основными характеристиками ($pK_{a(\alpha\text{-COOH})}$, $pK_{a(\alpha\text{-NH}_2)}$, $pK_{side(\varepsilon\text{-NH}_2)}$) соединения и значением pH раствора. В литературе имеются данные по константам ионизации лизина [29], с учетом которых проведен расчет равновесного состава растворов аминокислоты при различных значениях pH с помощью программы “RRSU”, в основу которой заложен модифицированный метод Бринкли [30–33]. На рис. 1 представлена полученная диаграмма долевого распределения ионных форм аминокислоты при изменении pH среды. Лизин относится к основным аминокислотам, молекулы которых содержат в боковой цепи группы, проявляющие основные свойства; изоэлектрическая точка Lys соответствует щелочной среде ($pI = 9.82$ [29]). Хорошо видно (рис. 1), что в кислой среде при pH < < 3 Lys существует в виде дикатиона ($[H_3L]^{2+}$) и является трехосновной кислотой; в широкой области pH (от 4 до 9) преобладает форма монокатиона ($[H_2L]^+$); а цвиттерионная ($[HL]^{\pm}$) и анионная ($[L]^-$) формы Lys начинают доминировать при pH >11. В изученной области концентраций аминокислоты экспериментальное значение pH ее водного раствора составило 9.7 ± 0.1, при котором Lys существует в виде смеси монокатиона (66%) и цвиттериона (34%). В условиях фосфатной буферной среды (pH 7.4) Lys находится преимущественно в монокатионной форме ($[H_2L]^+$), при этом вероятность наличия цвиттерионных частиц ($[HL]^{\pm}$) составляет менее 4%.

Кажущийся молярный объем Lys (${}^{\varphi}V$) вычислен по уравнению на основе экспериментальных данных по плотности:

$${}^{\varphi}V = 1000(\rho_0 - \rho)/\rho\rho_0 m + M/\rho, \qquad (1)$$

где ρ_0 и ρ – плотности растворителя и раствора, m – моляльная концентрация аминокислоты, M – молекулярная масса. Средняя погрешность значений ${}^{\varphi}V$ с учетом погрешности измерения плотности составила ≈0.7 × 10^{-6} м^3 моль$^{-1}$. На рис. 2 представлены графики концентрационных зависимостей кажущихся молярных объемов аминокислоты в воде и буферном растворе при разных температурах. Показано, что зависимости ${}^{\varphi}V = f(m)$ для Lys в воде описываются линейной функцией, а в буферном растворе хорошо аппроксимируются полиномом второй степени:

$${}^{\varphi}V = {}^{\varphi}V^{\circ} + a_1 m + a_2 m^2, \qquad (2)$$

где ${}^{\varphi}V^{\circ}$ – предельное значение кажущегося молярного объема Lys, равное парциальному молярному объему при бесконечном разбавлении, a_1, a_2 – постоянные коэффициенты. Значения ${}^{\varphi}V$ увеличиваются с ростом концентрации аминокислоты и температуры.

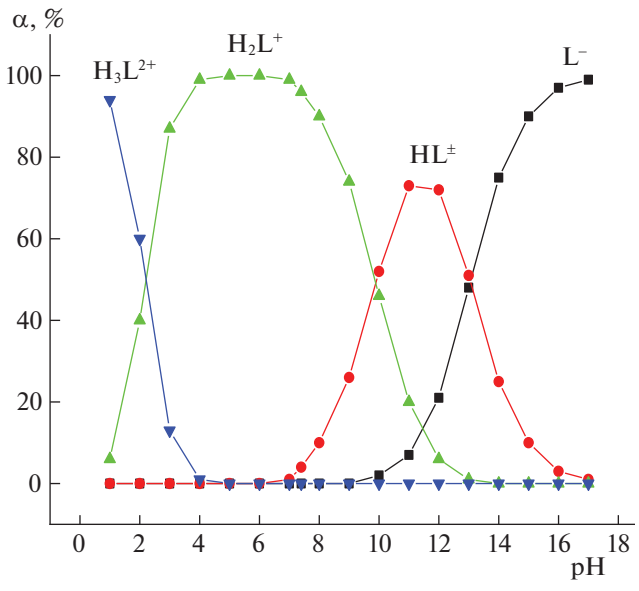


Рис. 1. Долевое распределение ионных форм L-лизина в зависимости от pH раствора.

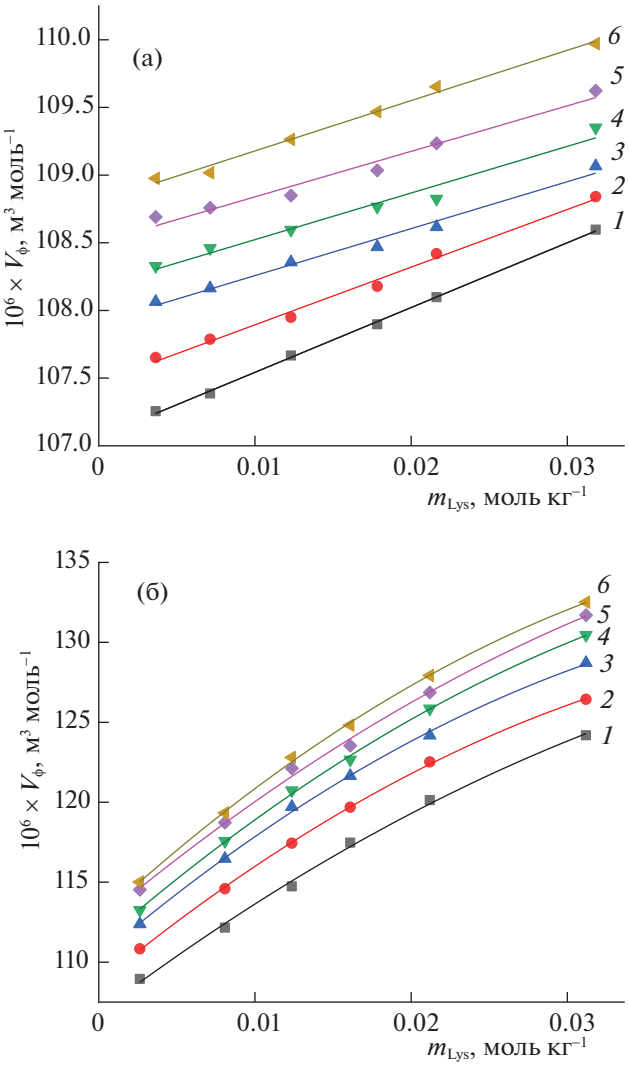


Рис. 2. Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов L-лизина (${}^{\varphi}V$) в воде (а) и водном буферном растворе (б) при температурах: *1* – 288.15, *2* – 293.15, *3* – 298.15, *4* – 303.15, *5* – 308.15, *6* – 313.15 K.

В табл. 3 представлены парциальные молярные объемы при бесконечном разбавлении ${}^{\varphi}V^{\circ}$, полученные из уравнения (2), положительные значения которых указывают на присутствие взаимодействий между аминокислотой и растворителем. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения о парциальных молярных объемах Lys в фосфатном буферном растворе при разных температурах (кроме 298.15 K). В случае водных растворов полученные нами значения ${}^{\varphi}V^{\circ}$ согласуются в пределах экспериментальной погрешности с имеющимися данными для Lys при 298.15 K (108.71 ± 0.16) × 10^{-6} м^{3}моль$^{-1}$ [21] и 108.50 × 10^{-6} м^{3}моль$^{-1}$ [19]), но отличаются от значений ${}^{\varphi}V^{\circ}$ для моногидрата лизина (118.15 ± 0.06) × × 10^{-6} м^{3}моль$^{-1}$ [20].

Парциальные молярные объемы ${}^{\varphi}V^{\circ}$ чувствительны к сольватации растворенного вещества Lys, молекулы которого содержат как зарядные и полярные гидрофильные группы, так и гидрофобные фрагменты. В водных растворах происходит гидратация ионизированных α-карбоксильной и α-амино-групп молекулы Lys, протонирование боковой ε-амино-группы и гидратация неполярных (–CH_2–) фрагментов. Значение *pH* водного раствора аминокислоты в изученной области концентраций равнялось 9.7 ± 0.1, при этом образуется смесь двух ионных форм Lys – монокатиона ($[H_2L]^{++-}$) и цвиттериона ($[HL]^{\pm}$) в соотношении ~2 : 1. В случае растворов Lys в фосфатном буфере гидратированные ионы электролита (Na^+, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) взаимодействуют с гидратированными тремя зарядными центрами (α-NH_3^+, α-COO^-, ε-NH_3^+) монокатионов Lys, которые доминируют в условиях pH 7.4. Также диполи молекул воды попадают под воздействие электростатических сил вблизи катионов, анионов и монокатионов. В результате происходит усиление взаимодействий, обусловленных, прежде всего, электростатическими силами и образованием водородных связей между аминокислотой и компонентами растворителя.

Температурные зависимости кажущихся молярных объемов ${}^{\varphi}V = f(T)$ для Lys в воде и буферном растворе приведены на рис. 3. Наблюдается монотонная последовательность в расположении изоконцентрационных кривых ${}^{\varphi}V(T)$ с ростом концентрации аминокислоты, что указывает на отсутствие процессов образования комплексов между Lys и компонентами буферного растворителя. Отметим, что изоконцентраты аминокислоты как в воде, так и буферном растворе описываются полиномом второй степени: ${}^{\varphi}V = b_0 + b_1T + b_2T^2$, где b_0, b_1, b_2 – константы.

Парциальные молярные объемы переноса при бесконечном разбавлении ($\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ}$) аминокислоты из воды в буферный раствор вычислены по соотношению (3) и приведены в табл. 3:

$$\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ} = {}^{\varphi}V^{\circ}(\text{Lys–буфер}) - {}^{\varphi}V^{\circ}(\text{Lys–вода}). \quad (3)$$

Применение модели Гэрни о перекрывания ко-сфер [22] позволяет рассмотреть $\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ}$ с точки зрения взаимодействий растворенных веществ. Согласно этой модели, когда частицы растворенного вещества сближаются настолько, что их ко-сферы перекрываются, то часть молекул воды из ко-сфер вытесняется, что сопровождается изменением термодинамических параметров (таких как объем, теплоемкость, энтальпия, энтропия и т.д.). В исследуемых буферных растворах перекрыванию гидратных ко-сфер молекул растворенных веществ способствуют взаимодействия:

Таблица 3. Предельные кажущиеся молярные объемы (${}^{\varphi}V^{\circ}$) L-лизина (Lys) при бесконечном разбавлении, парциальные молярные расширяемости (E_{φ}°) и значения парциальных молярных объемов переноса ($\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ}$) Lys из воды в буферный раствор при разных температурах

T, K	Lys – вода		Lys – буфер		$\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ} \times 10^6$, $м^3$ моль$^{-1}$
	${}^{\varphi}V^{\circ} \times 10^6$, $м^3$ моль$^{-1}$	$E_{\varphi}^{\circ} \times 10^6$, [a] $м^3$ моль$^{-1}$ K^{-1}	${}^{\varphi}V^{\circ} \times 10^6$, $м^3$ моль$^{-1}$	$E_{\varphi}^{\circ} \times 10^6$, [a] $м^3$ моль$^{-1}$ K^{-1}	
288.15	107.06	0.0912	107.43	0.3327	0.36
293.15	107.54	0.0801	108.79	0.2860	1.24
298.15	107.98	0.0688	110.31	0.2393	2.33
303.15	108.17	0.0576	111.22	0.1926	3.04
308.15	108.50	0.0464	112.35	0.1459	3.85
313.15	108.76	0.0352	112.71	0.0992	3.95

[a] $E_{\varphi}^{\circ} = (\partial {}^{\varphi}V^{\circ}/\partial T)_p$ вычислено по уравнению (5).

(i) между зарядными (α-NH_3^+, α-COO^-, ε-NH_3^+) группами лизина и ионами (Na^+, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) электролита, (ii) между гидрофобными группами молекул аминокислоты и ионами электролита. Взаимодействия первого типа приводят к увеличению объема $\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ} > 0$, тогда как во втором случае наблюдается понижение значений $\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ} < 0$ [22, 34–37]. Полученные нами положительные значения $\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ}$ отражают, прежде всего, эффекты электростатического взаимодействия ионов электролита буфера с зарядными центрами аминокислоты и образования водородных связей, которые приводят к понижению электрострикции молекул воды, вытесненных из гидратных сфер, и увеличению парциального молярного объема переноса. Сравнение значений $\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ}$, приведенных в табл. 3, с данными, полученными для другой основной аминокислоты L-гистидина [38], показывает, что значения $\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ}$(Lys) > $\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ}$(His) и возрастают, соответственно, от (2.32 до 3.95) × $\times 10^{-6}$ $м^3$ моль$^{-1}$ и от (1.2 до 2.79) × 10^{-6} $м^3$ моль$^{-1}$ с ростом температуры в интервале (298.15–313.15) K. По-видимому, это является следствием влияния на объемные свойства более высокой основности боковой цепи Lys по сравнению с боковой цепью His: pK_{side}(Lys) > pK_{side}(His) [29]; Lys выступает в роли трехзарядных (++–) частиц, а His сохраняет цвиттерионную (+–) форму преобладающей в буферном растворе (pH 7.4). Кроме того, это согласуется с гидрофобностью аминокислот: более гидрофильная аминокислота имеет большее значение объема переноса [39]. Степень гидрофобности аминокислоты увеличивается при переходе от Lys к His [40]. Таким образом, уменьшение величины $\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ}$ в случае His свидетельствует о нарастании ион-гидрофобных взаимодействий, вносящих отрицательный вклад в значения $\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ}$. Полученные результаты указывают на больший вклад ионной боковой цепи Lys в совокупный эффект взаимодействия компонентов буфера с трехзарядной формой Lys по сравнению с цвиттерионом His.

Как видно из табл. 3, значения ${}^{\varphi}V^{\circ}$ увеличиваются с ростом температуры, что согласуется с данными для других аминокислот в водных растворах [20, 41–43]. Изменение парциального молярного объема ${}^{\varphi}V^{\circ}$ с температурой может быть вызвано разными причинами, такими как тепловое расширение, ослабление сетки H-связей, высвобождение молекул воды из сольватных слоев и т.д. Учитывая наличие сольватных (гидратных) сфер вокруг монокатионов и цвиттерионов аминокислоты в растворе, увеличение значений ${}^{\varphi}V^{\circ}$ с повышением температуры обусловлено, прежде всего, высвобождением части электрострикционно сжатой воды из рыхлых гидратных сфер растворенного вещества в объем раствора [34]. При более высоких температурах этот процесс происходит легче, что приводит к расширению раствора, о чем свидетельствуют более высокие значения ${}^{\varphi}V^{\circ}$ при более высоких температурах. Следует отметить, что в интервале температур от 288.15 до 313.15 K изменение объема $\Delta {}^{\varphi}V^{\circ}$ составило 1.7 × $\times 10^{-6}$ $м^3$ моль$^{-1}$ и 5.28 × 10^{-6} $м^3$ моль$^{-1}$ для Lys в воде и буфере соответственно. Можно полагать, что влияние температуры на ${}^{\varphi}V^{\circ}$ более выражено для буферных растворов Lys.

Изменения предельного кажущегося молярного объема ${}^{\varphi}V^{\circ}$ с температурой в воде и буфере, представленные в графической форме на рис. 4, описываются полиномом второй степени:

$$ {}^{\varphi}V^{\circ} = \alpha + \beta T + \gamma T^2, \qquad (4) $$

где α, β и γ – константы, T – температура. Значения коэффициентов уравнения (4) приведены в табл. 4. Парциальная молярная расширяемость

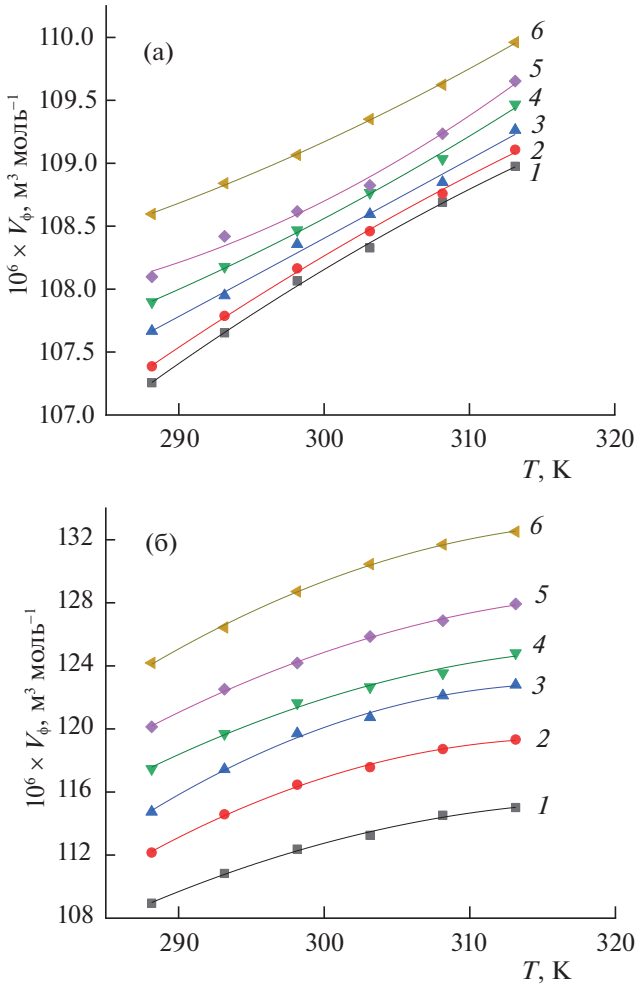


Рис. 3. Температурные зависимости кажущихся молярных объемов ${}^{\varphi}V$ L-лизина при разных концентрациях: (а) в воде (*1* – 0.0036, *2* – 0.0071, *3* – 0.0123, *4* – 0.0178, *5* – 0.0216, *6* – 0.0318 m) и (б) в водном буферном растворе (*1* – 0.0026, *2* – 0.0081, *3* – 0.0124, *4* – 0.0161, *5* – 0.0212, *6* – 0.0312 m).

(E_φ°) при бесконечном разбавлении в исследуемых растворах вычислена по соотношению, полученному путем дифференцирования уравнения (4) по температуре:

$$E_\varphi^\circ = (\partial {}^{\varphi}V^\circ/\partial T)_p = \beta + 2\gamma T. \qquad (5)$$

Величины E_φ°, представленные в табл. 4 для исследуемых растворов Lys, положительны и понижа-

Таблица 4. Коэффициенты α, β, γ уравнения (4) для L-лизина в воде и водном буферном растворе

Система	α, см^3 моль$^{-1}$	β, см^3 моль$^{-1}$ K^{-1}	γ, см^3 моль$^{-1}$ K^{-2}
Lys–вода	–12.581	0.7367	–0.00112
Lys–буфер	–376.443	3.0241	–0.00467

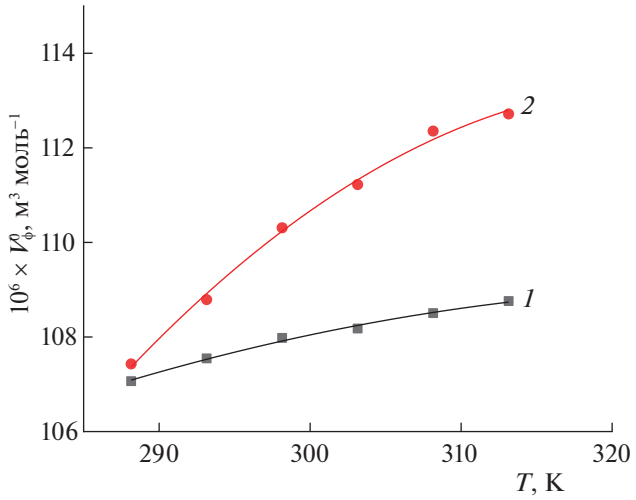


Рис. 4. Температурные зависимости парциальных молярных объемов ${}^{\varphi}V^\circ$ L-лизина в воде (*1*) и буферном растворе (*2*).

ются с ростом температуры, при этом их значения больше для растворов аминокислоты в буфере, чем в воде. Согласно подходу Хеплера [44], знак производной парциальной молярной расширяемости по температуре $(\partial E_\varphi^\circ/\partial T)_p = (\partial^2 {}^{\varphi}V^\circ/\partial T^2)_p$ может служить критерием для характеристики структурообразующей или структурно-разрушающей способности растворенных веществ в растворе. Полученные отрицательные значения $(\partial E_\varphi^\circ/\partial T)_p$ для Lys как в воде (–0.00224 см^3 моль$^{-1}$ K^{-2}), так и в буферном растворе (–0.00934 см^3 моль$^{-1}$ K^{-2}) свидетельствуют о склонности этой аминокислоты к нарушению структуры растворителя, причем более выраженное воздействие Lys оказывает на структуру буферного раствора.

Таким образом, методом денсиметрии получены экспериментальные значения плотности растворов L-лизина в воде и фосфатном буферном растворе (pH 7.4) в интервале концентраций (~0.003–0.031 моль кг$^{-1}$) и температур (288.15–313.15) K. Определены кажущиеся и парциальные молярные объемы (${}^{\varphi}V$, ${}^{\varphi}V^\circ$) L-лизина, а также предельные кажущиеся молярные объемы переноса ($\Delta_{tr}V_\varphi^\circ$) Lys из воды в буферный раствор. Положительные значения ${}^{\varphi}V$ и ${}^{\varphi}V^\circ$ предполагают присутствие взаимодействий растворенного вещества с растворителем и характеризуют поведение Lys в растворах как гидрофильного растворенного вещества. Установлено увеличение значений ${}^{\varphi}V$, ${}^{\varphi}V^\circ$ и $\Delta_{tr}V_\varphi^\circ$ Lys в воде и буферном растворе с повышением температуры, что обусловлено, прежде всего, высвобождением части электрострикционно сжатой воды из гидратных сфер монокатионной и цвиттерионной форм аминокислоты и ионов электролита в объем рас-

твора. Показано, что влияние температуры на значения ${}^{\varphi}V^{\circ}$ более выражено для буферных растворов Lys, чем для воды. Монотонная последовательность в расположении изоконцентрационных кривых ${}^{\varphi}V(T)$ с ростом концентрации аминокислоты указывает на отсутствие процессов образования комплексов между Lys и компонентами буферного растворителя.

Наблюдаемые положительные значения объема $\Delta_{tr}V_{\varphi}^{\circ}$ переноса Lys из воды в буфер при всех изученных температурах являются результатом, прежде всего, эффектов гидратации и взаимодействия между гидратированными ионными формами Lys и ионами электролитов буферного раствора через электростатические силы и образование водородных связей. Иными словами, ион-гидрофильные и гидрофильно-гидрофильные взаимодействия доминируют над гидрофобно-гидрофобными и ион-гидрофобными взаимодействиями в исследуемых растворах L-лизина.

Определены парциальные молярные расширяемости (E_{φ}°) и их производные по температуре $(\partial E_{\varphi}^{\circ}/\partial T)_{p}$ при бесконечном разбавлении в водном и буферном растворах L-лизина. Показано, что полученные положительные значения E_{φ}° понижаются с ростом температуры. L-лизин не способствует укреплению структуры раствора, что отражается в отрицательных значениях параметра $(\partial E_{\varphi}^{\circ}/\partial T)_{p}$. Выявлено, что по сравнению с водным раствором, структурно-разрушающие эффекты Lys усиливаются в водном буферном растворе.

Измерения плотности выполнены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” ИХР РАН (http://www.iscras.ru/ru/struktura/ckp).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы биохимии. В 3-х томах / Под ред. Ю.А. Овчинникова. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 115.
2. *Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И., Зурабян С.Э.* Биоорганическая химия. М.: “ГЭОТАР-Медиа”, 2011. 416 с.
3. *Scheraga H.A.* // Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. № 8. P. 1495.
4. *Makhatadze G.I., Privalov P.L.* // Biophys. Chem. 1994. V. 51. P. 291.
5. *Kaliman I., Nemukhin A., Varfolomeev S.* // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 184.
6. *Fedotova M.V., Kruchinin S.E.* // J. Mol. Liq. 2012. V. 169. P. 1.
7. *Rai A.K., Fei W., Lu Zh. et al.* // Theor. Chem, Acc. 2009. V. 124. P. 37.
8. *Urry D.W., Urry K.D., Szaflarski W. et al.* // Curr. Pharm. Des. 2009. V. 15. P. 2833.
9. *Ashton L.A., Bullock J.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1982. V. 1. № 78. P. 1177.
10. *Tyunina E.Yu., Badelin V.G.* // J. Solution Chem. 2016. V. 45. P. 475.
11. *Asgharzadeh S., Shareghi B., Farhadian S.* // Inter. J. Biolog. Macromol. 2019. V. 131. P. 548.
12. *Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Kravchenko A.N.* // J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 115. P. 148.
13. *Kumar A., Chane P.S.* // Sens. Actuators B: Chem. 2019. V. 281. P. 933. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.023
14. *Tao M., Zhu M., Wu Ch., Hi Zh.* // Asian J. Pharm. Sci. 2015. V. 10. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.ajps.2014.08.012
15. *Bregier-Jarzebowska R., Hoffmann S.K., Łomozik L. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 173. P. 114137. https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114137
16. *Karimi M., Yazdi F.T., Mortazavi S.A. et al.* // Polimer Testing. 2020. V. 83. P. 106338.
17. *Lin L., Gu Y., Li C. et al.* // Food Control. 2018. V. 91. P. 76.
18. *Han F., Chalikian T.V.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 7219. https://doi.org/10.1021/ja030068p
19. *Zhao H.* // Biophys. Chem. 2006. V. 122. P. 157.
20. *Banipal T.S., Singh K.* // J. Solution Chem. 2007. V. 36. P. 1635. https://doi.org/10.1007/s10953-007-9212-8
21. *Jolicoeur C., Riedl B., Desrochers D. et al.* // J. Solution Chem. 1986. V. 15. P. 109.
22. *Gurney R.W.* Ionic processes in solution. New York: McGraw Hill, 1953.
23. *Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.* // J. Chem. Thermodynamics. 2019. V. 131. P. 40.
24. *Mannar N., Bavoh C.B., Baharudin A.H. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2017. V. 454. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.09.012
25. *Yasuda Y., Tochio N., Sakurai M. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. P. 205. https://doi.org/10.1021/je9701792
26. *Siddique J.A., Naqvi S.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 2930. https://doi.org/10.1021/je100190e
27. *Banipal T.S., Singh K., Banipal P.K.* // J. Solution Chem. 2007. V. 36. P. 1635. https://doi.org/10.1007/s10953-007-9212-8
28. *Tyunina E.Yu., Mezhevoi I.N., Stavnova A.A.* // J. Chem. Thermodynamics. 2121. V. 161. P. 106552
29. Chemistry and biochemistry of the amino acids. / Ed. By G.C. Barret. London-N.Y.: Chapman and Hall, 1985
30. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с.
31. *Круглов В.О., Бугаевский А.А.* Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 36.
32. *Brinkley S.R., Jr.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 107.
33. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.

34. *Franks F.* Water: A comprehensive treatise. V. 3. New York: Plenum Press, 1973.
35. *Kumar H., Kaur K.* // J. Chem. Thermodynamics. 2012. V. 5. P. 86.
36. *Iqbal M., Chaudhary M.A.* // J. Chem. Thermodynamics. 2010. V. 42. P. 951.
37. *Romero C.M., Esteso M.A., Trujillo G.P.* // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 11. P. 4012. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00236
38. *Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г., Курицына А.А.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 557.
39. *Singh S.K., Kishore N.* // J. Solution Chem. 2003. V. 32. P. 117.
40. *Kyte J., Doolittle R.* // J. Mol. Biol. 1982. V. 157. P. 105.
41. *Rodríguez D.M., Romero C.M.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 233. V. 487. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.118
42. *Kumar H., Behal I.* // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 102. P. 48. https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.06.026
43. *John R., Tangde V.M., Khaty N.T. et al.* // J. Ind. Chem. Soc. 2022. V. 99. P. 100370. https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100370
44. *Hepler L.G.* // Can. J. Chem. 1969. V. 47. P. 4613.