

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ В
ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

К. Р. ГРИГОРЯН, Ш. А. МАРКАРЯН и Р. С. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 XI 1988

Изучено влияние диметилсульфоксида (ДМСО) на физико-химические свойства водных растворов аминокислот, входящих в состав коллагена. Показано, что ДМСО взаимодействует как с молекулами воды, так и с функциональными группами аминокислот.

Рис. 4, библиографических ссылок 9.

Ранее нами было показано, что применение диметилсульфоксидов (ДМСО) в процессе обработки гольфа (кожи) приводит к улучшению физико-химических свойств кожи [1]. Это объясняется способностью ДМСО и его гомологов проникать и функционировать в тканях. Цепи коллагена богаты глицином, пролином, оксипролином, а их трипептид рассматривается как модель структуры этого белка [2].

Дестабилизация структуры белков под действием органических полярных веществ связана с разрушением структуры воды вокруг белковой молекулы и расслаблением гидрофобных взаимодействий между неполярными фрагментами [3]. Из этих веществ выделяются ДМСО, которые могут взаимодействовать не только с молекулами воды, но и с функциональными группами аминокислот. Наличие этих групп имеет существенное значение в образовании различных межмолекулярных связей в структуре коллагена.

Свойство сульфоксидов образовывать молекулярные комплексы с аминокислотами было использовано для разделения и очистки некоторых аминокислот, содержащих SO_3H кислотную группу. В работах [4—6] было показано влияние ДМСО на диссоциацию глицина и гистидина, но не рассмотрен возможный механизм взаимодействия.

В данной работе методами вискозиметрии и электропроводности изучены системы глицин-, пролин-, оксипролин-вода в присутствии ДМСО. Исходя из структурных различий между глицином (типичная аминокислота) и пролином, оксипролином (иминокислоты) эти системы рассмотрены отдельно.

Электропроводность определяли при температуре $34 \pm 0,05^\circ$ и частоте 3000 Гц. Для этого к мосту дополнительно подключили генератор марки ГЗ-34. Сосуд с раствором термостатировали 15—20 мин.

Измерения вязкости проводили при температуре $40 \pm 0,05^\circ$ с помощью модифицированного вискозиметра Уббелюде.

Система глицин-вода ДМСО. На рис. 1 представлены зависимости удельной электропроводности (κ) от концентрации глицина при разных концентрациях ДМСО. Общая электропроводность системы по сравнению с электропроводностью бинарной системы глицин-вода уменьшается в присутствии ДМСО. Глицин в ДМСО практически не растворяется, что делает невозможным исследование системы глицин-ДМСО. Концентрационную зависимость системы глицин-вода можно объяснить, с одной стороны, разрушением структуры воды, а с другой — изменением диссоциации глицина. В отличие от многих неэлектролитов изученные нами аминокислоты не имеют структурирующего действия на воду [7]. Следовательно, изменение κ связано с последним фактором, и поэтому с ростом концентрации глицина зависимость κ от $C_{\text{гли}}$ имеет монотонный ход.

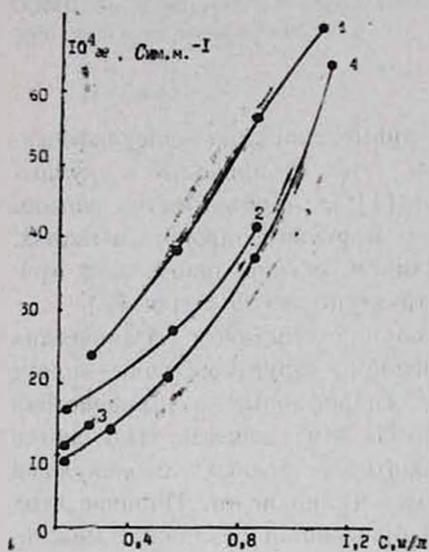


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации глицина при разных концентрациях ДМСО, μ/λ : 1. [ДМСО] = 0, 2. [ДМСО] = 2,3, 3. [ДМСО] = 4,3, 4. [ДМСО] = 1,1.

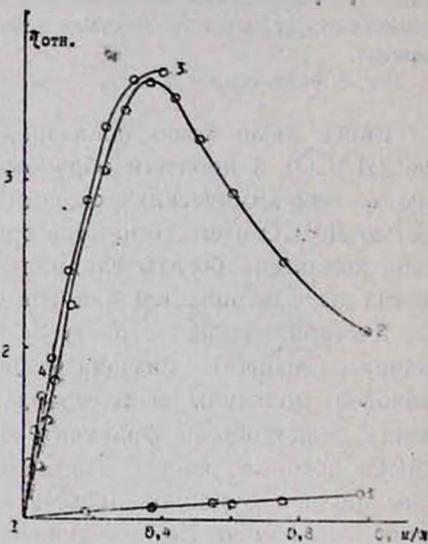


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости от концентрации ДМСО (1) и от концентрации глицина (2—4). μ/λ : 1. [Гли] = 0, 2. [Гли] = 0,01, 3. [Гли] = 0,03, 4. [ДМСО] = 0.

ДАСО образуют с карбоновыми кислотами не ионные, а молекулярные комплексы типа $\text{COOH} \dots \text{O}=\text{S} \lt \text{[8]}$. Поэтому в случае аминокислот с увеличением концентрации ДМСО константа диссоциации по типу кислоты уменьшается. Этим можно объяснить понижение электропроводности тройной системы глицин-вода-ДМСО. Следует отметить, что константа диссоциации протона аммонийной группы практически остается постоянной [5]. Предпочтительность взаимодействия $\text{COOH} \dots \text{O}=\text{S} \lt$, по сравнению с $\text{OH} \dots \text{O}=\text{S} \lt$ и $\text{NH} \dots \text{O}=\text{S} \lt$, обусловлена большей протонодonorностью кислотной

группы. Вместе с тем взаимодействие сульфоксида с амидами (NH-группами пептидов) происходит за счет водородной связи $\text{NH}\dots\text{O}=\text{S}$. Данные кинетических исследований этих взаимодействий будут приведены в дальнейших публикациях. Необходимо учитывать, что в общую электропроводность входит и электропроводность, обусловленная взаимодействием сульфоксида с водой. При выборе концентраций ДМСО исходили из изотермы электропроводности системы вода-ДМСО [9]. Выбранные нами три концентрации характеризуют разные области взаимодействий. Следует отметить, что электропроводность тройной системы, где концентрация сульфоксида менялась в интервале 2,0—2,5 м/л (область максимума на кривой зависимости $\kappa = f[\text{ДМСО}]$ для бинарной системы ДМСО-вода), наибольшая.

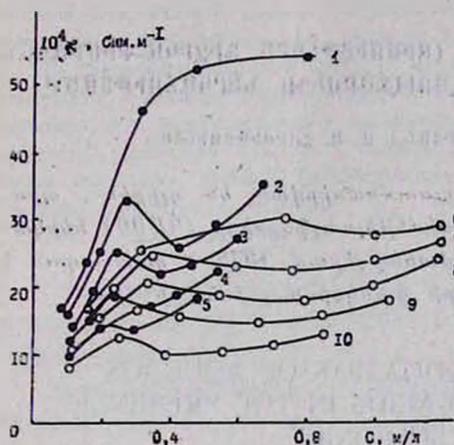


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от концентрации пролина (○) и оксипролина (●), м/л: 1. [ДМСО] = 0, 2. [ДМСО] = 2,0, 3. [ДМСО] = 3,5, 4. [ДМСО] = 4,7, 5. [ДМСО] = 6,4, 6. [ДМСО] = 0, 7. [ДМСО] = 2,0, 8. [ДМСО] = 3,6, 9. [ДМСО] = 4,7, 10. [ДМСО] = 5,6.

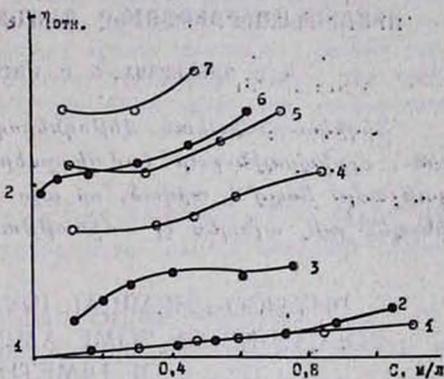
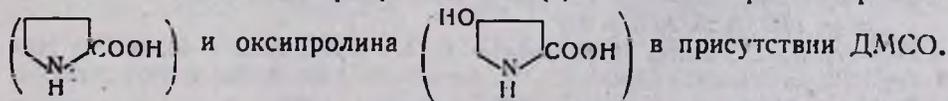


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости от концентраций оксипролина (○) и пролина (●) при разных концентрациях ДМСО, м/л; 1. [ДМСО] = 0, 2. [ДМСО] = 0, 3. [ДМСО] = 2,0, 4. [ДМСО] = 3,5, 5. [ДМСО] = 4,7, 6. [ДМСО] = 4,7, 7. [ДМСО] = 5,6.

Измерения вязкости этой системы показали, что глицин существенно не влияет на вязкость системы вода-ДМСО (рис. 2). Из вышеизложенных экспериментальных фактов следует, что в тройной системе глицин-вода-ДМСО превалирует взаимодействие между сульфоксидом и водой.

Системы пролин-, оксипролин-вода-ДМСО. На рис. 3 приведены зависимости электропроводности (κ) от концентраций пролина



Электропроводность этих систем в присутствии ДМСО снижается. Так как в молекуле оксипролина имеются две функциональные группы,

электропроводность системы оксипролин-вода больше. Характерной особенностью этих зависимостей является появление максимума, когда концентрация аминокислоты меняется в области 0,2—0,3 м/л.

В изученных тройных системах электропроводность может осуществляться как по прототропному, так и по ионному механизмам. Снижение электропроводности в присутствии ДМСО можно объяснить подавлением ионной проводимости за счет образования молекулярных комплексов ДМСО-пролин, ДМСО-оксипролин.

Добавление ДМСО заметно влияет на ход концентрационной зависимости изотерм вязкости (рис. 4). Происходит отклонение от монотонности (ср. кр. 1, 2 с кр. 3—7 на рис. 4). На основании расчета мольных долей компонентов сделана оценка состава комплекса. Результаты показывают отклонение от состава комплекса ДМСО·2Н₂О, который образуется в бинарной системе ДМСО-вода.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԿՏՕՔՍԻԴԻ ԼՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Կ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Ե Ր. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ֆիզիկա-քիմիական մեթոդներով ուսումնասիրված են գլիցին-, պրոլին-, օքսիպրոլին-ջուր համակարգերը դիմեթիլսուլֆօքսիդի (ԴՄՍՕ) ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ այս համակարգերում ԴՄՍՕ-ն փոխազդում է ինչպես ջրի, այնպես էլ ամինաթթուների ֆունկցիոնալ խմբերի հետ:

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME AMINO-ACIDS IN THE PRESENCE OF DIMETHYLSULFOXIDE

K. R. GRIGORIAN, Sh. A. MARKARIAN and R. S. HAROUTYUNIAN

The influence of dimethylsulfoxide (DMSO) on physico-chemical properties of aqueous solutions of aminoacids making up collagene has been studied. It has been shown that DMSO reacts with water molecules and with functional groups of the aminoacids as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1379306 (1988), СССР/Маркарян Ш. А., Григорян К. Р., Бейлерян Н. М., Маркарян С. М., Акопян А. Ж., Петросян В. А. — Бюлл. изобр. 1988, № 9.
2. Шибнев В. А., Чубаева Т. П., Мартынова Г. А., Порошин К. Т. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 3, с. 637.
3. Yukihisa Fujita, Shozo Izumiguchi, Vakinao Noda — Int. J. Peptide and Protein Res., 1982, v. 19, p. 25.
4. Васильев В. П., Зайцева Г. А., Тихомирова И. А. — ЖОХ, 1981, т. 51, № 7, с. 1563.
5. Васильев В. П., Гречина Н. К., Рынова Г. Л. — Изв. вузов, химия и хим. технология, 1982, т. 25, № 8, с. 947.
6. Васильев В. П., Гречина Н. К., Зайцева Г. А. — ЖОХ, 1981, т. 53, № 1, с. 199.
7. Sesta B., La Mesa C., Cantale C. — Z. Naturforsch., 1979, A. 34, № 10, p. 1225.
8. Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 4, с. 242.
9. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вузов, химия и хим. технология, 1985, т. 28, № 9, с. 18.