

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С L-ТРИПТОФАНОМ МЕТОДАМИ ДЕНСИМЕТРИИ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. М. С. Курбатова^а, Г. Н. Тарасова^а, Е. Ю. Тюнина^{а,*}, Н. И. Гиричева^{б,**}

^а Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

^б Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

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

**e-mail: n.i.giricheva@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 12.11.2020 г.

Принята к публикации 16.11.2020 г.

Измерены плотности растворов L-триптофана (Трп) в воде и додецилсульфата натрия (SDS) в водных растворах Трп в широком диапазоне температур (293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15) К с помощью денсиметра DMA 5000M (Anton Paar). Определены кажущиеся мольные объемы ($V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$) додецилсульфата натрия в области концентраций 0.0010–0.0199 моль кг^{-1} и его предельные кажущиеся мольные объемы при бесконечном разбавлении ($V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$) в растворах, содержащих аминокислоту (с фиксированной концентрацией 0.01 моль кг^{-1}). Выявлено повышение первой критической концентрации мицеллообразования от $m = 0.0080$ для растворов SDS в воде до $m = 0.0099$ для растворов SDS с Трп. Вычислены значения производных $(\partial V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T)_{\text{p}}$ и $(\partial^2 V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T^2)_{\text{p}}$, а также парциальные мольные объемы переноса SDS из воды в водные растворы аминокислоты. Полученные результаты обсуждены на основе рассмотрения различных типов межмолекулярных взаимодействий, действующих в исследуемых растворах. Методом DFT/B97D с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала Гримма с дисперсионной поправкой в сочетании с базисным набором 6-311++G(2d,2p) выполнено квантово-химическое моделирование комплексов додецилсульфата натрия (SDS) с цвиттер-ионом L-триптофана. Строение и энергии образования комплексов SDS...Трп определены с учетом эффектов гидратации в рамках модели поляризуемого континуума (PCM).

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, L-триптофан, комплексы, водные растворы, плотность, кажущийся мольный объем, метод DFT, молекулярная структура, геометрические характеристики

DOI: 10.31857/S0044453721080161

Одна из фундаментальных задач современной химии – выявление закономерностей взаимодействия между протеинами и поверхностно-активными веществами, которые лежат в основе различных биохимических процессов в организме человека и в биотехнологии при производстве пищевых и косметических продуктов, лекарственных средств и др. [1–9]. Для описания сложных биологических систем важное значение имеют данные о свойствах их модельных соединений, в качестве которых могут быть использованы аминокислоты и мицеллы низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ), имеющие структурные фрагменты как для электростатических, так и для гидрофобных взаимодействий с растворенными веществами [10–13]. Анализ имеющихся литературных данных [11–20] показал,

что до сих пор актуально изучение объемных свойств водных растворов ПАВ, содержащих аминокислоты, при изменении температуры и концентрации. До сих пор практически отсутствуют данные о стехиометрии образуемых молекулярных комплексов между биологически активными веществами и ПАВ, а также о влиянии структуры реагентов на характер их взаимодействия. Для решения поставленных задач все более широкое применение находят методы моделирования структуры и динамических свойств различных биомолекул [21–25].

Данная работа продолжает наши экспериментальные [26] и теоретические [27] исследования растворов ПАВ, содержащих аминокислоты и пептиды. Мы использовали анионное поверхностно-активное вещество – додецилсульфат на-

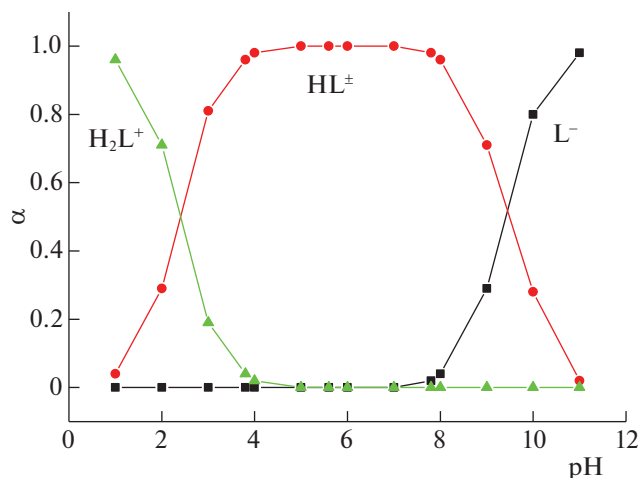


Рис. 1. Диаграмма равновесий L-триптофана в водном растворе.

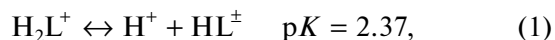
трия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (SDS) и аминокислоту L-триптофан (Тр). Как известно, SDS диссоциирует в водных растворах с образованием поверхностно-активного аниона ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$) и катиона (Na^+) (не обладающего поверхностно-активными свойствами). Поверхностно-активный анион имеет гидрофильную часть и длинный гидрофобный радикал [24, 28]. Состояние SDS в растворе зависит от его концентрации. Максимально возможная концентрация, при которой SDS находится в водном растворе в ионной форме, т.е. первая критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) составляет $0.0083 \text{ моль кг}^{-1}$ [28–31]. При достижении ККМ образуются мицеллы, которые находятся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами) ПАВ в растворе. При концентрации SDS выше ККМ избыток ПАВ переходит в мицеллы [28, 30, 31]. Область концентраций ниже ККМ характеризует предмицеллярное, а выше — мицеллярное состояние SDS в растворе. В области ККМ происходит наиболее значительное изменение физико-химических свойств растворов ПАВ, а на кривых, характеризующих эти свойства, появляются перегибы [28–31].

L-триптофан — это ароматическая гетероциклическая аминокислота с биполярной ионной структурой. Индольное кольцо, входящее в состав аминокислоты, — прекрасный донор π -электронов. В водных растворах (значение pH которых близко к нейтральным) и кристаллах L-триптофан находится в цвиттер-ионной форме ($\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^-$), а в газовой фазе Тр существует преимущественно в виде нейтральных молекул. В центре внимания данной работы: во-первых, выявление основных типов взаимодействий между компонентами водного раствора анионного

ПАВ с гетероциклической аминокислотой в широком интервале температур методом денсиметрии и, во-вторых, определение структурных и энергетических характеристик комплексов, образованных SDS с цвиттер-ионом Тр, методом компьютерного моделирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали додецилсульфат натрия (Sigma-Aldrich, CAS 151-21-3), L-триптофан (Sigma, CAS 73-22-3). Содержание основного вещества составляло 99%. Аминокислоту сушили в вакуумном шкафу при 343 К в течение 48 ч непосредственно перед использованием. Додецилсульфат натрия (SDS) дополнительной очистке не подвергали. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду (удельная электропроводность $1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), значение pH 5.6. Отметим, что в водных растворах триптофан, имеющий концевые карбоксильную и аминогруппы, участвует в кислотно-основных равновесиях, константы которых определены ранее [32, 33]:



На рис. 1 представлена диаграмма долевого распределения ионных форм Тр в зависимости от pH среды, полученная с использованием компьютерной программы “RRSU”, в основу которой положен модифицированный метод Бринкли [34]. Как видно из диаграммы равновесия (рис. 1), Тр присутствует в растворе в диссоциированной форме L^- только при $\text{pH} > 7.8$, а при $\text{pH} < 3.8$ начинает преобладать протонированная форма (H_2L^+). В интервале pH от 3.8 до 7.8 триптофан существует в виде цвиттер-иона (HL^\pm). Поэтому в условиях эксперимента при фиксированной концентрации Тр ($0.01 \text{ моль кг}^{-1}$) в водных растворах, содержащих SDS переменной концентрации ($0.0010 - 0.019 \text{ моль кг}^{-1}$), аминокислота участвует во взаимодействиях с SDS преимущественно в цвиттер-ионной форме. Все растворы готовили весовым методом, используя весы Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания $1 \times 10^{-5} \text{ г}$). Погрешность приготовления молярности раствора $2 \times 10^{-5} \text{ моль кг}^{-1}$.

Измерения плотности (ρ) исследуемых растворов выполняли на цифровом вибрационном плотнометре DMA 5000 M (Anton Paar, Австрия) при температурах 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15 К. Два встроенных платиновых термометра Pt100 в сочетании с элементами Пельтье обеспечивали термостатирование образца внутри ячейки с погрешностью $1 \times 10^{-3} \text{ К}$. Перед каждым измерением проводили калибровку по воздуху и бидистиллированной воде при атмосферном

Таблица 1. Плотность ($\rho \times 10^{-3}$, кг м⁻³) водных растворов L-триптофана при различных концентрациях и температурах

$m_{\text{Тр}}$, моль кг ⁻¹	293.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
0	0.9982030	0.997043	0.9956450	0.9940290	0.992212
9.65000E-4	0.9982632	0.9971023	0.9957038	0.9940869	0.9922691
0.0030110	0.9983903	0.9972277	0.9958278	0.9942090	0.9923892
0.0049190	0.9985075	0.9973429	0.9959420	0.9943211	0.9924996
0.0069790	0.9986333	0.9974655	0.9960640	0.9944403	0.9926177
0.0099610	0.9988134	0.9976416	0.9962386	0.9946115	0.9927865
0.0152520	0.9991306	0.9979504	0.9965454	0.9949126	0.9930852
0.0152700	0.9991317	0.9979515	0.9965456	0.9949132	0.9930864
0.0196000	0.9993894	0.9982058	0.9967945	0.9951584	0.9933268
0.0198900	0.9994048	0.9982215	0.9968114	0.9951746	0.9933430

давлении. Значения плотности чистой воды при разных температурах брали из работы [35]. Погрешность измерения плотности исследуемых растворов не превышала 0.000007 г см⁻³.

Компьютерное моделирование исследуемых объектов выполняли методом DFT/B97D/6-311++G(2d,2p) [36] с использованием дисперсионной поправки, реализованной в пакете квантово-химических программ Gaussian09 [37]. Структура и энергии комплексов были рассчитаны с учетом эффектов гидратации в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) [38]. Для подтверждения того, что все оптимизированные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии, проводили анализ нормальных колебаний; мнимых частот не обнаружено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объемные свойства. Экспериментальные значения плотности бинарных Тр–H₂O и тройных SDS–Тр–H₂O смесей при различных температурах и концентрациях ПАВ приведены в табл. 1 и 2. Значения плотности увеличиваются при увеличении концентрации SDS и уменьшаются с ростом температуры. На основе экспериментальных данных по плотности вычислен кажущийся молярный объем SDS ($V_{\phi, \text{SDS}(\text{Тр})}$) с использованием уравнения [39, 40]:

$$V_{\phi, \text{SDS}(\text{Тр})} = (1000(\rho_0 - \rho)/\rho\rho_0 m) + M/\rho, \quad (3)$$

где ρ_0 и ρ – плотности растворителя и раствора (г см⁻³), m – молярная концентрация (моль кг⁻¹) и M – молекулярная масса растворенного вещества (SDS или Тр). Растворителем в бинарных водных растворах (SDS–вода, Тр–вода) служит вода, а в тройной системе (SDS–Тр–вода) – раствор аминокислоты в воде (с фиксированной концентрацией 0.01 моль кг⁻¹). На рис. 2а пред-

ставлены концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов L-триптофана $V_{\phi(\text{Тр})} = f(m)$ в воде при разных температурах, которые описываются линейной функцией

$$V_{\phi, \text{Тр}} = V_{\phi, \text{Тр}}^{\circ} + Am, \quad (4)$$

где $V_{\phi, \text{Тр}}^{\circ}$ – предельное значение кажущегося молярного объема аминокислоты, равное парциальному молярному объему при бесконечном разбавлении, A – константа. Получены положительные значения $V_{\phi, \text{Тр}}^{\circ}$ (табл. 3), которые согласуются с приведенными литературными данными для водного раствора L-триптофана [41].

В случае трехкомпонентной системы SDS – Тр – H₂O по излому на концентрационной зависимости $V_{\phi, \text{SDS}} = f(m)$ кажущегося молярного объема SDS в растворе Тр, представленной на рис. 2б, определено значение первой критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Ранее нами показано [26], что добавление к водным растворам SDS глицина, диглицина и триглицина понижает значение критической концентрации мицеллообразования до $\sim(0.006\text{--}0.004)m$. В присутствии же L-триптофана наблюдается повышенные значения ККМ от $\sim 0.008 m$ для растворов SDS в воде до $\sim 0.0099 m$ для растворов SDS с Тр. В предмицеллярной области молекулы SDS существуют в виде мономеров, взаимодействие которых с аминокислотой сопровождается повышением кажущегося молярного объема $V_{\phi, \text{SDS}}$ с ростом концентрации SDS. Критическая концентрация, при которой начинают формироваться локальные гидрофобные области в водном растворе аминокислоты, выше, чем ККМ SDS в воде, что может свидетельствовать об образовании смешанных мицелл SDS с участием активных фрагментов Тр [30, 31]. В дальнейшем с увеличением концентрации SDS наблюдается некоторое уменьшение кажущегося молярного объема $V_{\phi, \text{SDS}}$ в мицеллярной

Таблица 2. Плотность ($\rho \times 10^{-3}$, кг м⁻³) водных растворов додецилсульфата натрия в присутствии L-триптофана ($m = 1.0 \times 10^{-2}$ моль кг⁻¹) при различных концентрациях SDS и температурах

m_{SDS} , моль кг ⁻¹	293.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
SDS–Трp–H ₂ O					
0	0.9987984	0.9976466	0.9962510	0.9946225	0.9927845
0.001033	0.9988626	0.9977065	0.9963066	0.9946735	0.9928314
0.001949	0.9989122	0.9977504	0.9963469	0.9947095	0.9928634
0.003962	0.9989887	0.9978260	0.9964199	0.9947763	0.9929282
0.005996	0.9990524	0.9978866	0.9964768	0.9948244	0.9929738
0.007932	0.9990982	0.9979390	0.9965296	0.9948715	0.9930232
0.009969	0.9991602	0.9979933	0.9965839	0.9949315	0.9930830
0.011967	0.9992556	0.9980733	0.9966370	0.9949765	0.9931256
0.014947	0.9994735	0.9983026	0.9968770	0.9952236	0.9933706
0.017969	0.9995895	0.9984156	0.9969850	0.9953306	0.9934766
0.019909	0.9996865	0.9985099	0.9970770	0.9954196	0.9935587

Таблица 3. Предельные кажущиеся молярные объемы L-триптофана ($V_{\phi, \text{Трp}}^{\circ}$) в воде и додецилсульфата натрия ($V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$) в воде [23] и водных растворах Трp, молярные коэффициенты объемного расширения ($\alpha V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} = (\partial V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T)_p$) при различных температурах

T , К	$V_{\phi, \text{Трp}}^{\circ} \times 10^6$, м ³ моль ⁻¹	$V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} \times 10^6$, м ³ моль ⁻¹		$(\partial V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T)_p \times 10^6$, м ³ моль ⁻¹ К ⁻¹	
	Трp–H ₂ O	SDS–H ₂ O [23]	SDS–Трp–H ₂ O	SDS–H ₂ O [23]	SDS–Трp–H ₂ O
	эксперимент	предмицеллярный раствор			
293.15	141.9	205.7	219	–1.89	1.27
298.15	143.0	197.2	225	–1.78	1.18
303.15	143.6	187.3	231	–1.67	1.10
308.15	144.7	180.2	236	–1.56	1.01
313.15	145.8	172.3	241	–1.45	0.92
	данные [35]	мицеллярный раствор			
293.15	–	231.4	262	0.03	3.28
298.15	143.8	231.8	276	0.08	2.54
303.15	–	232.3	288	0.14	1.79
308.15	144.6	233.2	294	0.21	1.05
313.15	145.6	234.5	298	0.26	0.31

Примечание. Концентрация Трp $m = 1.0 \times 10^{-2}$ моль кг⁻¹. Значение $(\partial V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T)_p$ вычислено по соотношению: $(\partial V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T)_p = \beta + 2T\gamma$, где β and γ – константы уравнения (5). Погрешность экспериментальных значений $V_{\phi, \text{Трp}}^{\circ} \pm 0.11 \times 10^{-6}$ м³ моль⁻¹ для водных растворов аминокислоты.

области. Обнаружено влияние температуры на КKM для исследуемой системы H₂O–SDS–Трp: с ростом температуры от 293.15 до 313.15 К наблюдается повышение границы области мицеллообразования с $m = 0.0099$ до $m = 0.01197$. По-видимому, это может быть связано с ослаблением гидрофобной ассоциации не только между молекулами SDS и аминокислотой, но и между молекулами SDS, т.е. имеет место большая до-

ступность гидрофобной части SDS для воды при повышении температуры за счет структурной модификации, индуцированной на поверхности раздела углеводородный радикал–вода [42].

Парциальные молярные объемы SDS ($V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$) определяли при описании концентрационных зависимостей кажущихся молярных объемов ($V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$)

уравнением типа Редлиха–Кистера [43, 44] в мицеллярной и предмицеллярной областях:

$$V_{\phi, \text{SDS}} = V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} + Bm + Cm^2, \quad (5)$$

где B и C – постоянные величины, $V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$ – предельный кажущийся мольный объем, равный парциальному мольному объему SDS при бесконечном разбавлении раствора (табл. 3). Значения $V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$ положительны для всех исследуемых растворов как в предмицеллярной, так и в мицеллярной областях. Значения $V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$ додецилсульфата натрия в трехкомпонентных растворах, содержащих добавки Трп, выше, чем для двухкомпонентной системы SDS–вода. Полученные данные указывают на взаимодействие между цвиттер-ионами триптофана и анионным ПАВ, которое сопровождается дегидратацией молекул растворенных веществ, дающей положительный вклад в изменение объемных свойств растворов.

С ростом температуры значения $V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$ увеличиваются в предмицеллярной и мицеллярной областях для исследуемой тройной системы, что обусловлено тепловым расширением и понижением электрострикции молекул воды в гидратных сферах ионов SDS и цвиттер-ионов аминокислоты. Некоторое понижение значений $V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$ в предмицеллярной области, наблюдаемое в бинарной системе SDS–вода [26], может отражать эффекты гидратации и упаковки гидратных сфер ионов SDS, а также влияние на них температуры [45].

Определены значения изменения парциального мольного объема ($\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ}$) при переносе SDS из воды в водные растворы Трп (табл. 4):

$$\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ} = V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O} - \text{SDS} - \text{Трп}) - V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O} - \text{SDS}). \quad (6)$$

Как известно [45–47], величины $\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ}$ чувствительны к сольватационным эффектам. Согласно модели перекрывания гидратных сфер Гэрни [46, 47], положительные значения $\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ} > 0$ отражают взаимодействия, обусловленные электростатическими силами, водородными связями и др. Взаимодействие между неполярными фрагментами молекул (за счет гидрофобных сил) сопровождается понижением объема ($\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ} < 0$) [45–47]. Значения $\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ}$ положительны для исследуемой системы (табл. 4), что свидетельствует о преимущественно электростатическом характере связывания цвиттер-ионных форм Трп с ионами мономеров SDS в предмицеллярной области и с анионной поверхностью мицелл SDS в мицеллярной области растворов. При этом могут образовываться водородные связи между атомами кислорода группы –OSO₃[–] в молекуле SDS и атомами водорода

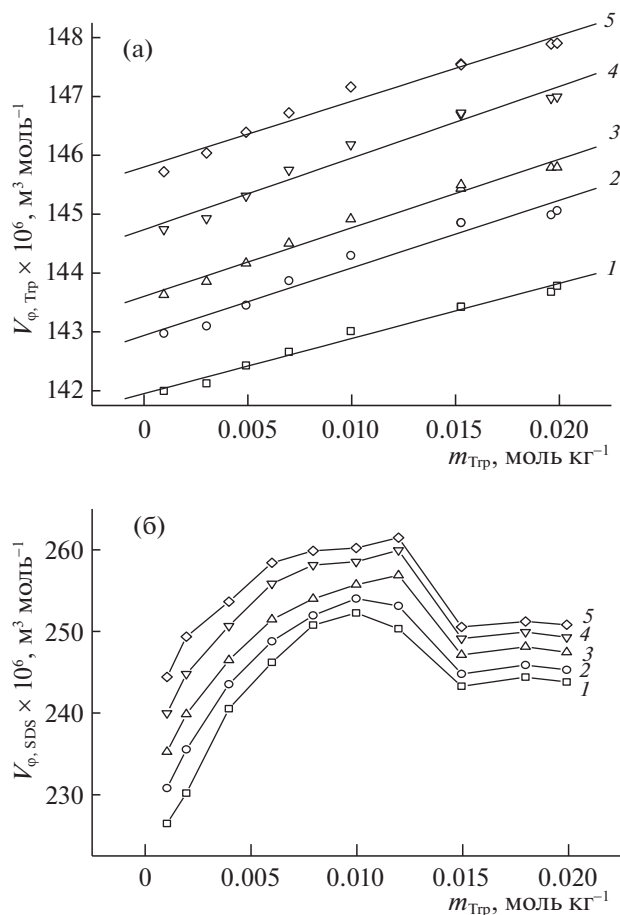


Рис. 2. Концентрационные зависимости кажущегося мольного объема L-триптофана в воде (а) и додецилсульфата натрия в водных растворах L-триптофана (б) при разных температурах: 1 – 293.15, 2 – 295.15, 3 – 303.15, 4 – 308.15, 5 – 313.15 К.

карбоксильной или аминогрупп в молекуле Трп. Полученные результаты согласуются с данными [48–50].

Температурная зависимость парциальных мольных объемов SDS в водных растворах Трп успешно описывается полиномом:

$$V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} = \alpha + \beta T + \gamma T^2, \quad (7)$$

где α , β и γ – константы, T – температура. В табл. 3 приведены значения первой производной парциального мольного объема по температуре при постоянном давлении для предмицеллярной и мицеллярной областей исследуемых растворов. Они отрицательны для предмицеллярного состояния SDS в воде [26] и становятся положительными для водных растворов SDS в присутствии Трп, тем самым подтверждая факт “вытеснения” молекул электрострикционно сжатой воды из гидратных оболочек растворенных веществ в раствор при взаимодействии ионов SDS с цвиттер-ионами

Таблица 4. Значения предельного кажущегося мольного объема переноса ($\Delta_{tr} \partial V_{\phi, SDS}^{\circ} \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$) додецилсульфата натрия (SDS) из воды в водные растворы L-триптофана ($m = 1.0 \times 10^{-2} \text{ моль/кг}$) при разных температурах

T, К	SDS–Трп	SDS–Трп
	предмицеллярный раствор	мицеллярный раствор
293.15	13.3	30.6
298.15	27.8	44.2
303.15	43.7	55.7
308.15	55.8	60.8
313.15	68.7	63.5

аминокислоты, что сопровождается повышением объема системы.

Влияние растворенного вещества на структуру растворителя может быть оценено с использованием уравнения Хеплера [51]:

$$(\partial C_p^{\circ} / \partial T)_p = -T(\partial^2 V_{\phi}^{\circ} / \partial T^2)_p. \quad (8)$$

Если значения второй производной ($\partial^2 V_{\phi, SDS}^{\circ} / \partial T^2$)_p отрицательны, то имеет место структуроразрушающий эффект растворенного вещества, тогда как положительные значения указывают на его способность укреплять структуру растворителя [51]. В исследуемых растворах параметр ($\partial^2 V_{\phi, SDS}^{\circ} / \partial T^2$)_p имеет следующие значения ($\text{см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ К}^{-2}$) в предмицеллярной и мицеллярной областях соответственно: 0.0279 и 0.0118 для SDS–Gly–H₂O [26]; –0.14858 и –0.001714 для SDS–Трп–H₂O. Полученные результаты показывают, что в отличие от глицина, диглицина и триглицина, приводящих к стабилизации структуры растворителя [26], Трп проявляет характер структуроразрушающего растворенного вещества, увеличивая средство молекул SDS к растворителю и понижая гидрофобный эффект, рассматриваемый в качестве основной движущей силы мицеллообразования.

Результаты квантово-химического исследования. В предыдущих работах [27, 52] нами были рассмотрены конформеры SDS. NBO-анализ распределения электронной плотности показал чисто ионный характер связи Na–O в исследуемой молекуле. Ион Na⁺ способен мигрировать в окрестностях ионного фрагмента SO₄[–], при этом оставаясь с ним прочно связанным. Полученные результаты и наиболее устойчивый конформер SDS использованы в данной работе при моделировании комплексов с рассматриваемой аминокислотой.

Стартовая структура L-триптофана воспроизведена из кристаллографических данных [53],

описывающих наиболее устойчивое конформационное состояние цвиттер-ионов в кристалле. В водном растворе в интервале pH от 3.8 до 7.8 триптофан также существует преимущественно в цвиттер-ионной форме (HL[±]) [54]. Поскольку рассмотрение канонической или молекулярной формы Трп не входило в цели данной работы, для оптимизации структуры аминокислоты методом DFT/B97D/6-311++G(2d,2p) в условиях поляризуемого континуума использовался только цвиттер-ион.

Межатомные расстояния в наиболее устойчивой конфигурации цвиттер-иона, оптимизированного для условий поляризуемого континуума, совпадают с аналогичными значениями в кристаллических аминокислотах с точностью до 0.01 Å [53]. Плоская конфигурация индольного фрагмента сохраняется как в кристалле, так и в полярном растворителе. Валентные и торсионные углы не претерпевают значительных изменений. Однако в условиях поляризуемого континуума по сравнению с кристаллической структурой наблюдается образование внутримолекулярной водородной связи типа N–H...O, длина которой составляет 1.930 Å. В работе [55] было установлено, что наиболее стабильные конформеры Трп имеют внутримолекулярную водородную связь между карбоксильными и амидными группами. На этом основании последующее моделирование комплексов SDS...Трп проведено с использованием оптимизированного нами конформера аминокислоты для условий поляризуемого континуума.

В состав цвиттер-иона L-триптофана входят зарядные группы NH₃⁺ и COO[–], а также индольный фрагмент, содержащий гетероатом (N). В качестве стартовых структур комплексов использованы разные ориентации аминокислоты относительно молекулы SDS. Так, нами рассмотрены два комплекса. В комплексе I (рис. 3) Трп ориентируется группой NH₃⁺ к одному из атомов кислорода, принадлежащих фрагменту SO₄[–] додецилсульфата натрия таким образом, что между группой COO[–] аминокислоты возникает электростатическое притяжение к иону натрия Na⁺. В результате такого взаимодействия образуется межмолекулярная H-связь средней силы ($r = 1.765 \text{ Å}$), и происходит разрыв внутримолекулярной водородной связи Трп. В комплексе II (рис. 4) L-триптофан ориентирован по отношению к SDS так, что индольный фрагмент аминокислоты приближен к атомам кислорода додецилсульфата натрия, а отрицательно заряженный полюс цвиттер-иона не взаимодействует с ионом натрия Na⁺. Здесь также наблюдается разрыв внутримолекулярной водородной связи аминокислоты и образование слабой межмолекулярной H-связи, длина которой равна 1.946 Å.

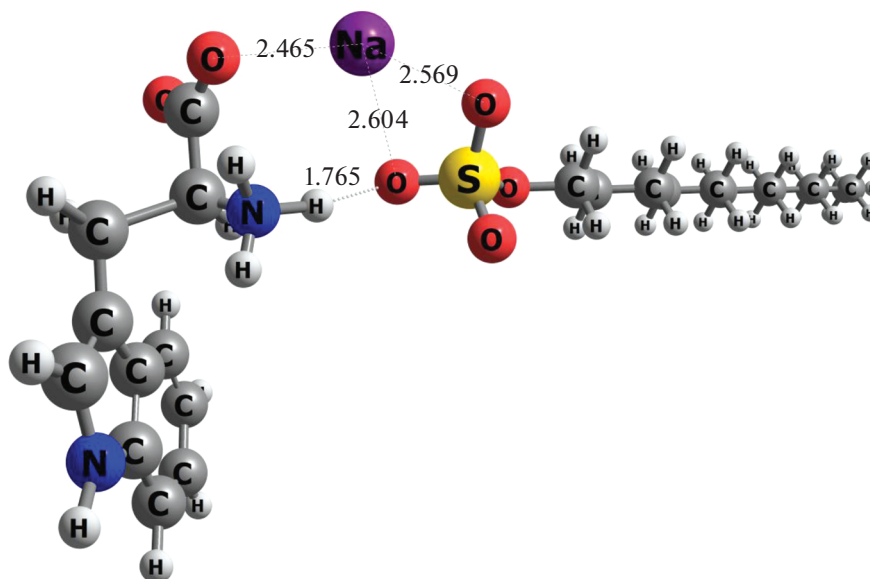


Рис. 3. Оптимизированная конфигурация комплекса I, образованного мономером SDS и цвиттер-ионом Трп.

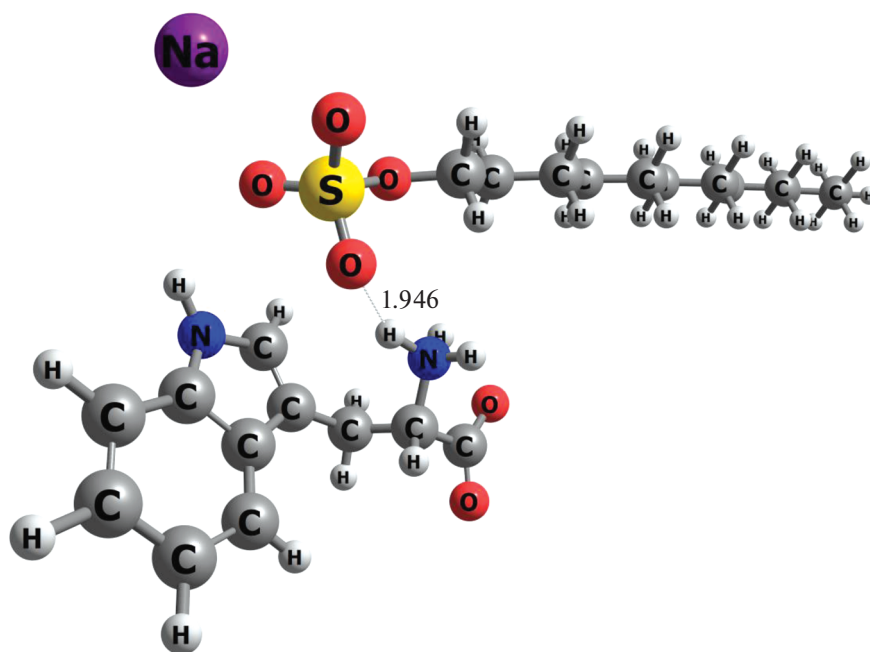


Рис. 4. Оптимизированная конфигурация комплекса II, образованного мономером SDS и цвиттер-ионом Трп.

Отметим, что плоская конфигурация индольного кольца L-триптофана сохраняется как в комплексе I, так и в комплексе II, что подтверждает “жесткую” структуру ароматического фрагмента данной аминокислоты. В табл. 5, наряду с геометрическими характеристиками Н-связей, показаны и энергетические свойства образуемых комплексов SDS...Трп.

Изменение энергии в процессе образования комплексов рассчитывалось по уравнению

$$E_{\text{comp}} = E_{\text{Трп+SDS}} - E_{\text{isol Трп}} - E_{\text{isol SDS}}, \quad (9)$$

где $E_{\text{Трп+SDS}}$, $E_{\text{isol Трп}}$ и $E_{\text{isol SDS}}$ — значения энергий оптимизированных структур комплекса и изолированных триптофана и молекулы SDS.

Как видно из табл. 5, энергия комплексообразования более отрицательна для комплекса I, чем для комплекса II. По-видимому, это обусловлено тем, что в первом случае во взаимодействии Трп с молекулой додецилсульфата натрия принимают

Таблица 5. Изменение энергии (ккал/моль) в процессе комплексообразования (E_{comp}) молекулы SDS с L-триптофаном и геометрические характеристики межмолекулярных водородных связей N–H...O в образующих комплексах

Комплекс	E_{comp}	$r(\text{N–H...O}), \text{Å}$	$\angle \text{N–H...O}$
I	–35.8	1.765	165.4°
II	–30.4	1.946	149.9°

участие как положительно заряженный полюс аминокислоты (NH_3^+), так и ионизированная группа COO^- . Следовательно, вероятность реализации комплекса I в растворе выше, чем комплекса II.

Таким образом, вычисленные значения предельных кажущихся мольных объемов додецилсульфата натрия ($V_{\phi, \text{SDS}}^\circ$) в водных растворах Тгр в изученном интервале температур, а также параметров ($\partial V_{\phi, \text{SDS}}^\circ / \partial T$)_p и ($\partial^2 V_{\phi, \text{SDS}}^\circ / \partial T^2$)_p и мольного объема переноса $\Delta_{\text{tr}} V_{\phi}^\circ$ SDS из воды в водные растворы аминокислоты свидетельствуют о существенном вкладе электростатических, сольватационных эффектов и водородных связей во взаимодействие между растворенными веществами. Показано, что добавление гетероциклической аминокислоты Тгр вызывает уменьшение склонности молекул SDS к агрегации в растворах и приводит к изменению ККМ.

Методом квантовой химии – DFT/B97D/6-311++G(2d,2p) – проведено моделирование комплексов додецилсульфата натрия (SDS) с цвиттер-ионом L-триптофана. Строение и энергии образования двух комплексов SDS...Тгр определены с учетом эффектов гидратации в рамках модели поляризуемого континуума (PCM). Показано, что более стабильный комплекс характеризуется не только наличием межмолекулярной водородной связи, но и большим вкладом электростатических взаимодействий в исследуемые процессы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-01032).

Денсиметрические исследования проведены на оборудовании ЦКП “Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований” ИХР РАН (<http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antimicrobial Peptides: Methods and Protocols / Ed. by A. Giuliani, A.C. Rinaldi. USA, New York: Humana Press, 2010.
2. Bözörgmehr M.R., Saberi M., Chegini H. // J. Mol. Liq. 2014. V. 199. P. 184.
3. Ding Y., Shu Y., Ge L., Guo R. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. V. 298. P. 163.
4. Liu Z., Guo X., Feng Z., Jia L. // J. Solution Chem. 2015. V. 44. P. 293.
5. Thaker H.D., Sgolastra F., Clements D., Scott R.W., Tew G.N. // J. Med. Chem. 2011. V. 54. P. 2241.
6. Ермак И.М., Давыдова В.Н. // Биологические мембраны: Журнал мембранной и клеточной биологии. 2008. Т. 25. № 5. С. 323.
7. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 8. С. 808.
8. Brash J.L., Horbett T.A. Proteins at interfaces II: Fundamentals and applications. 602. Washington, DC: American Chemical Society, 1995.
9. Sumina E.G. // In: Nanoanalytics, nanoobjects and nanotechnologies in analytical chemistry. Ed. by S. Shtykov. Berlin, Germany: De Gruyter, 2018. P. 411–441.
10. Khaledi M.G., Rodgers A.H. // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 239. P. 121.
11. Badarayani R., Kumar A. // J. Chem. Thermodynamics. 2004. V. 36. P. 49.
12. Чернышева О.С., Маслова Я.А. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 3. С. 396.
13. Sumina E.G., Sorokina O.N., Uglanova V.Z., Sorokina T.E. // Italian Sci. Rev. 2015. V. 26. № 5. P. 101.
14. Singh S.K., Kundu A., Kishore N. // J. Chem. Thermodynamics. 2004. V. 36. P. 7.
15. Chauhan S., Chauhan M.S., Sharma P., Rana D.S., Umar A. // Fluid Phase Equilib. 2013. V. 337. P. 39.
16. Yan Z., Sun X., Li W.-W., Li Y., Wang J. // J. Chem. Thermodynamics. 2011. V. 13. P. 1468.
17. Ali A., Malik N.A., Uzair S., Ali M. // Mol. Phys. 2014. V. 112. P. 2681.
18. Hossain M.S., Biswas T.K., Kabiraz D.Ch., Islam Md.N., Huque M.E. // J. Chem. Thermodynamics. 2014. V. 71. P. 6.
19. Bello M., Gutierrez G., Garcia-Hernandez E. // Biophys. Chem. 2012. V. 165–166. P. 79.
20. Talele P., Kishore N. // J. Chem. Thermodynamics. 2014. V. 70. P. 182.
21. Заводинский В.Г., Гниденко А.А., Давыдова В.Н. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. № 2. С. 11.
22. Нольде Д.Е., Волынский П.Е., Арсеньев А.С., Ефремов Р.Г. // Биоорг. химии. 2000. Т. 26. № 2. С. 130. [Nolde D.E. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2000. V. 26. P. 115.]
23. Khamidullina A.S., Vakulin I.V., Talipov R.F., Shepelevich I.S. // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. № 6. P. 985.
24. Qiu Z., Xia Y., Wang H., Diao K. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 3. P. 462.
25. Бродская Е.Н. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 2. С. 167.
26. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Тарасова Г.Н. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 862.
27. Гиричева Н.И., Курбатова М.С., Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г. // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58. № 8. С. 1648.

28. Зимон А.Д., Евтушенко А.М., Крашенинникова И.Г. Физическая и коллоидная химия. Учебно-практическое пособие. М.: МГУТУ, 2004. 81 с.
29. Tang X., Koenig P.H., Larson R.G. // *J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 118. P. 3864.
30. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. 352 с.
31. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
32. Nagai H., Kuwabara K., Carta G. // *J. Chem. Eng. Data*. 2008. V. 53. P. 619.
33. Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids / Ed. by G.C. Barrett. London–N.Y.: Chapman and Hall, 1985. 684 p.
34. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с.
35. Kell G.S. // *J. Chem. Eng. Data*. 1975. V. 20. P. 97.
36. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 724.
37. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
38. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 2999.
39. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с. [Harned H.S., Owen B.B. The physical chemistry of electrolytic solutions. New York, 1950.]
40. Millero F.J. // *Chem. Rev.* 1971. V. 71. P. 147.
41. Zhao H. // *Biophys. Chem.* 2006. V. 122. P. 157.
42. Forgács E. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. V. 349. P. 743.
43. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов) / Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Проспект, 2011. 688 с.
44. Masson D.O. // *Phyl. Mag.* 1929. V. 8. P. 218.
45. Lepori L., Gianni P. // *J. Sol. Chem.* 2000. V. 29. P. 405.
46. Franks F. Water: A Comprehensive Treatise. Vol. 3. New York: Plenum Press, 1973.
47. Gurney R.W. Ionic processes in solution. New York: McGraw Hill, 1953.
48. Singh S.K., Kundu A., Kishore N. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2004. V. 36. P. 7.
49. Yan Z., Zhang Q., Li W.-W., Wang J. // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. P. 3560.
50. Harutyunyan N.G., Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S. // *Thermochim. Acta*. 2010. V. 498. P. 124.
51. Hepler L.G. // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. P. 4613.
52. Усольцева Н.В., Смирнова А.И., Жарникова Н.В. и др. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2016. Т. 16. С. 70.
53. The Cambridge Crystallographic Data Centre, Leibniz Institute for Information Infrastructure, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?id=doi:10.5517/cc1231sk&sid=DataCite>
54. Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Mezhevoi I.N., Tarasova G.N. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 89. № 12. P. 2229.
55. Dunaeva V.V., Girichev G.V., Giricheva N.I. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. V. 63. № 3. P. 37.