

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ МОЛЕКУЛ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ НА ЭНТАЛЬПИИ ИХ СУБЛИМАЦИИ

¹Тюнина В.В., ²Баделин В.Г., ¹Гиричев Г.В.

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов РАН, Иваново

Энтальпии сублимации ($\Delta_{\text{сbl}}H$) относятся к числу важнейших характеристик органических соединений, среди которых особый интерес вызывают аминокислоты и пептиды, являющиеся простейшими структурными элементами протеинов. Принципиальный интерес представляет выявлением связи структуры вещества с его термодинамическими свойствами. Ввиду того, что гидрофобные взаимодействия играют ключевую роль в стабилизации структуры протеинов, важное значение приобретают гидрофобные характеристики биомолекул, такие как коэффициент распределения вещества между водной и органической фазами ($\log P$), общая молекулярная поверхность (S_{tot}), поляризуемость (α), связанная с молекулярной рефракцией (M_R). На основе обобщения собственных и литературных данных в работе представлены результаты исследования энтальпий сублимации 20 аминокислот и 10 дипептидов, характеризующихся различной степенью гидрофобности молекул вследствие наличия разных функциональных групп в боковых цепях. Предложено регрессионное уравнение для определения гидрофобного вклада $\log P$ из физико-химических параметров вещества:

$$\log P = a_0 + b_1 F + b_2 H_B + b_3 M_R, (r_{\text{corr}} > 0.916; SD = 0.44) \quad (1)$$

где F – константа полярности, H_B характеризует способность боковой цепи аминокислот к образованию водородной связи. Соотношение (1) использовано для оценки гидрофобности пептидов, содержащих различные комбинации аминокислот. Показано, что гидрофобность биомолекул возрастает в следующей последовательности для аминокислот: Arg < Asp < Glu < His < Asn < Gln < Lys < Ser < Thr < Gly < Ala < Cys < Pro < Met < Val < Trp < Tyr < Leu < Ile < Phe и для дипептидов: Val-val < Ala-ile < Val-leu < Trp-ala < Ile-ile < Leu-ile < Leu-leu < Phe-leu < Phe-phe < Trp-trp. На основе корреляционного анализа «структура-энтальпия сублимации» установлено трехпараметровое уравнение для определения неизвестных $\Delta_{\text{сbl}}H$ исследуемых соединений:

$$(\Delta_{\text{сbl}}H/V_w) = a_0 + b_1 S_{\text{tot}} + b_2 \log P + b_3 D_{\text{pack}}, (r_{\text{corr}} = 0.963; SD = 0.16) \quad (2)$$

где $(\Delta_{\text{сbl}}H/V_w)$ – объемно-удельная энтальпия сублимации вещества, $D_{\text{pack}} = V_w/V_m$ – плотность упаковки молекул (V_w – Ван-дер-Ваальсовый объем, V_m – мольный объем). Показано удовлетворительное согласие между вычисленными и экспериментально определенными энтальпиями сублимации (погрешность $\varepsilon_{\text{средн.}} = 6,3\%$), что свидетельствует

ет о пригодности данного подхода для оценки термодинамических свойств сложных биосоединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №07-03-00369).

КРИТЕРИЙ СТРУКТУРИРОВАННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

¹Исмагилова Г.И., ²Султанова Р.Б., ¹Николаев В.Ф.

¹Институт органической и физической химии КНЦ РАН, Казань

²Казанский государственный технологический университет

Степень структурированности (структурной организации) молекулярных жидкостей тесно связана с их физико-химическими свойствами. Ранее нами [1] для индивидуальных молекулярных жидкостей, в которых взаимодействия носят универсальный характер, была предложена неконтиуальная квазикристаллическая модель описания мольного физико-химического свойства F :

$$F = k_0 + k_1 \cdot \frac{\mu^2 d}{M} + k_2 \cdot \frac{MR^2 d}{M}, \quad (1)$$

где F - мольное физико-химическое свойство жидкости (мольная энтальпия испарения, логарифм давления паров, мольное поверхностное натяжение, логарифм приведенной вязкости, температура кипения и др.), k_0 , k_1 , k_2 - постоянные, определяемые статистической обработкой троек данных (F , $MR^2 d/M$, $\mu^2 d/M$) для различных веществ без специфически взаимодействующих функциональных групп, MR – молекулярная рефракция Лорентца-Лоренца, μ - дипольный момент, d - плотность, M — молекулярная масса. Было установлено, что отношение коэффициентов k_1/k_2 в различных корреляциях для проанализированных свойств сохраняется постоянным. Соотношение (1) позволяет рассчитать (при $\mu = 0$) величину «мольного физико-химического свойства гипотетического гомоморфа F^{hhm} » вещества, необходимую для интерпретации синергетических эффектов в бинарных смесях. Считая, что структурная организация жидкости определяется специфическими и ориентационными, главным образом, диполь-дипольными взаимодействиями, то в качестве количественного критерия структурированности жидкости, в общем случае, может быть использована величина $S = \frac{(F - F^{hhm})}{F^{hhm}}$. Для жидкостей с универсальными взаимодействиями критерий структуриро-