

Влияние мицеллярной среды поверхностно-активных веществ на протолитические свойства дипептидов и их комплексообразование с ионами меди

Чернышёва О.С.¹, Абдулрахман Хеман¹, Бойченко А.П.²

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, г. Харьков, Украина

²Университет Грьонингена, г. Грьонинген, Нидерланды
e-mail: chernysheva@univer.kharkov.ua

Взаимодействия ионов металлов с био-лигандами, например, пептидами представляют интерес для изучения биологических процессов. Однако результаты исследования химических равновесий, полученные в водных или смешанных водно-органических растворах, часто не отражают специфическое поведение реагента в микрогетерогенных биологических средах. Более адекватными моделями биологических систем – биомиметиками – принято считать организованные мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Вследствие дифильной природы мицеллы ПАВ могут связывать растворенные вещества за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий.

Целью работы стало выявить эффекты влияния мицеллярной среды ПАВ различного зарядного типа на протолитические равновесия аланил-аланина, аланил-валина, и комплексообразование ионов меди(II) с аланил-аланином.

В мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (ДСН) pK_{a1} дипептидов возрастает, причем эффект более заметный для аланил-валина, в котором остаток валина отвечает за диссоциацию карбоксильной группы, значения pK_{a2} практически не изменяются в мицеллярных растворах анионного ПАВ по сравнению с водным раствором. В мицеллярных растворах цетилпиридиний хлорида (ЦПХ) значения pK_{a1} практически не изменяются, а значения pK_{a2} уменьшаются. Изменения pK_{a2} отвечают общим закономерностям влияния катионных ПАВ на кислотно-основные свойства кислот. Увеличение pK_{a1} и уменьшение pK_{a2} в растворах Бридж 35 можно объяснить аналогией влияния неионных ПАВ с влиянием водно-органических растворителей, в которых стабилизируется наименее заряженная форма.

Комплексообразование ионов Cu(II) с аланил-аланином в воде и в мицеллярных растворах ПАВ разных зарядных типов исследовали методом конкурентной рН-метрии. В присутствии анионных мицелл ДСН константа устойчивости комплекса CuL^+ увеличивается и снижается устойчивость комплекса CuH_1L по сравнению с водными растворами. Это свидетельствует о том, что комплексы не солюбилизируются мицеллами ДСН, а эффект среды сводится в основном к связыванию ионов металла додецилсульфатом. При переходе от водных растворов к мицеллярным растворам ЦПХ и Бридж 35 происходит изменение модели комплексообразования - наблюдается образование устойчивого комплекса CuH_2L^- . Логарифмы констант комплексообразования нейтрально заряженного комплекса в среде мицелл ЦПХ и Бридж 35 близки друг к другу, а логарифмы констант комплексообразования заряженных комплексов в среде мицелл ЦПХ ниже, чем в среде мицелл Бридж 35.