

УДК 541.64:539.199

О КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДАХ МАКРОМОЛЕКУЛ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ АМИЛОЗЫ

Даугвилене Л. Я., Галльбрайх Л. С., Меерсон С. И.

Проведено сравнительное исследование конформаций макромолекул амилозы *V* и *B* в растворе в ДМСО. Установлено, что в ДМСО происходит значительное уменьшение структурных различий между амилозой *V* и *B*. При этом в диметилсульфоксидных растворах макромолекулы амилозы независимо от типа исходной структурной модификации принимают форму статистического клубка без образования спиральных фрагментов структуры. Для макромолекул амилозы в смешанном растворителе ДМСО — вода установлено наличие конформационного перехода клубок — спираль. Показана возможность определения перехода макромолекул амилозы в спиральную конформацию спектроскопическим и термохимическим методами.

Одним из теоретически важных направлений научных исследований в современной химии полисахаридов является изучение влияния различий в строении макромолекул полисахаридов на их свойства.

Известно, что между наиболее распространенными полисахаридами, содержащими 1,4-гликозидные связи, целлюлозой и амилозой, наблюдаются существенные различия в конформации полимерных цепей и, как следствие, в надмолекулярной структуре и свойствах. Если представление о спиральной конформации макромолекул для одной из структурных модификаций амилозы (амилозы *V*) в твердом состоянии является общепринятым, то вопрос о том, сохраняется ли эта конформация в растворе, пока остается открытым.

Молекулы амилозы в водном растворе могут находиться в виде плотно-сжатых [1] или деформированных [2] спиралей. В работах [3, 4] отмечается, что в водных растворах макромолекулы амилозы не образуют спиралей и существуют в форме статистического клубка.

Также неоднозначны данные о конформации макромолекул амилозы в растворах в органических растворителях и, в частности, в ДМСО. Согласно работам [3, 5, 6], макромолекулы амилозы в ДМСО имеют форму развернутого клубка. В работе [7] на основании анализа спектров комбинационного рассеяния растворов амилозы в ДМСО сделан вывод об отсутствии в растворе макромолекул, имеющих конформацию спирали. В то же время в кристаллической амилозе, выделенной из растворов в ДМСО, макромолекулы имеют форму спирали [8].

В работе [9] отмечается, что при растворении амилозы в смеси ДМСО с водой может происходить переход макромолекул в более компактную форму. При этом, однако, не установлено, какие конформации могут принимать макромолекулы амилозы. В литературе отсутствуют данные сравнительных исследований свойств растворов различных структурных модификаций амилозы, которые могли бы ответить на вопрос о взаимосвязи между типом структурной модификации и конформацией макромолекул амилозы в растворе.

Цель данной работы — изучение равновесной конформации макромолекул амилозы *V* и *B* в ДМСО, а также исследование возможности кон-

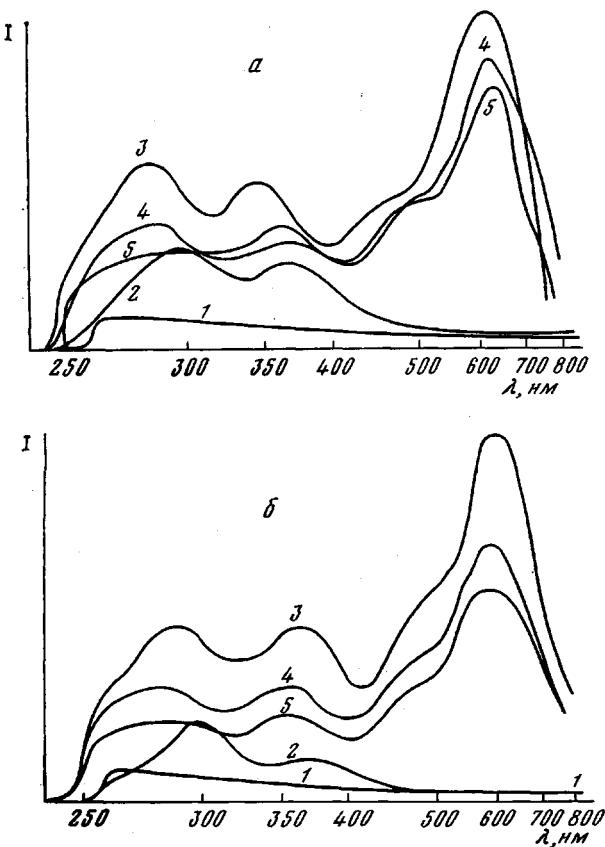


Рис. 1. Спектры иодсодержащих растворов структурных модификаций амилозы *V* (*a*) и амилозы *B* (*b*):
ДМСО (1), ДМСО — вода 2 : 1 (2), 1 : 1 (3), 1 : 2 (4), 1 : 10 (5)

формационных переходов в смешанном растворителе ДМСО — вода. При этом следует отметить, что, учитывая возможную зависимость реакционной способности амилозы в реакциях ацетилирования и О-алкилирования, протекающих в растворе, от типа конформации макромолекулы, представляет интерес изучение не только равновесных конформаций (как в растворе в ДМСО), но и неравновесных конформаций, в которые переходят макромолекулы амилозы при введении в ДМСО воды.

Исследовали амилозу *V*, выделенную из картофельного крахмала по методу Шоха [10], и амилозу *B*, полученную ретроградацией водного раствора амилозы. ДМСО сушили цеолитом и очищали перегонкой под вакуумом. Растворы амилозы (концентрация 0,2 г на 100 мл растворителя) в ДМСО готовили при комнатной температуре. Растворы амилозы в смеси ДМСО — вода получали разбавлением водой растворов в ДМСО.

Для изучения конформации макромолекул амилозы в растворе использовали вискозиметрический и термохимический методы, данные светорассеяния, а также спектрофотометрическое исследование амилозо-иодных комплексов.

Известно, что характерной особенностью амилозы является ее способность вступать во взаимодействие с иодом, образуя окрашенный в синий цвет амилозо-иодный комплекс [11]. Как было показано в работе [12], образование окрашенного комплекса характерно не только для водных растворов амилозы, но и для растворов в смешанных растворителях, в частности для водных растворов ДМСО. При этом происходит включение иода в спираль [13]. Установлено, что возникающее синее окрашивание явля-

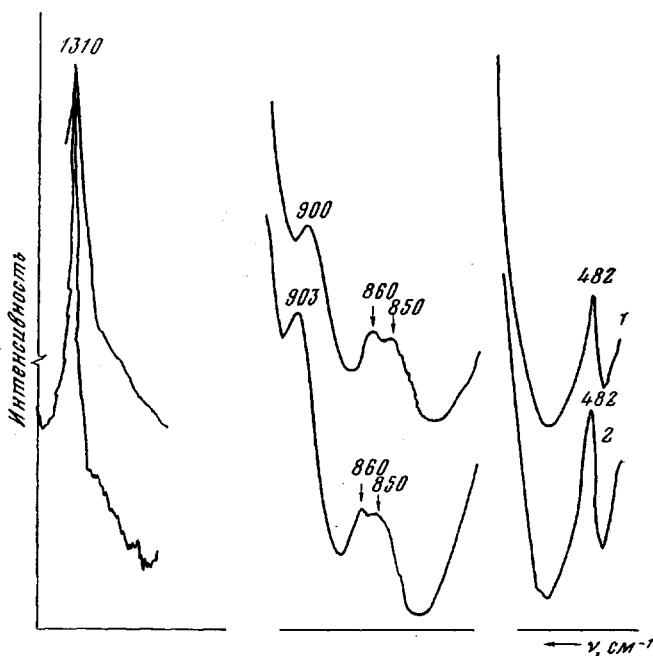


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния растворов структурных модификаций амилозы *V* (1) и амилозы *B* (2)

ется основным признаком спиральной конформации макромолекулы амилозы.

Исследование растворов амилозы *V* и *B* в безводном ДМСО, в которые был введен иод, на спектрофотометре «Specord» показало, что на спектрограмме отсутствует полоса 600 ± 10 нм, характерная для амилозо-иодного комплекса (рис. 1) [13].

Так как образование амилозо-иодного комплекса должно сопровождаться выделением тепла, интересно было провести определение интегральных теплот взаимодействия иода с растворами структурных модификаций амилозы в ДМСО.

Как было установлено, теплота растворения иода в растворе обеих структурных модификаций амилозы в ДМСО одинакова (160,73 и 161,98 дж/г для *V* и *B* соответственно). Это позволяет утверждать, что при растворении амилозы в ДМСО происходит значительное уменьшение различий между амилозой *V* и *B*. Дополнительное подтверждение нивелировки структурных различий между *V* и *B* в растворах было получено при анализе спектров комбинационного рассеяния 10%-ных растворов амилозы (рис. 2). В спектрах растворов обеих структурных модификаций амилозы было отмечено наличие одинаковых полос 482, 850, 860, 900—903, 1310 cm^{-1} , которые не перекрываются спектром безводного ДМСО.

Препараты амилозы *V* и *B* были исследованы методами светорассеяния и вискозиметрии. Согласно полученным данным, в растворах в ДМСО структурные модификации амилозы при примерно одинаковой молекулярной массе ($2,67 \cdot 10^6$ и $2,90 \cdot 10^6$ для *V* и *B* соответственно) и среднеквадратичном расстоянии между концами полимерной цепи [$(h^2)^{0.5}$ 870 и 920 Å для амилозы *V* и *B* соответственно] имеют различную характеристическую вязкость (2,35 и 1,82 дл/г для амилозы *V* и *B* соответственно). При этом для амилозы *V* характерна значительно более высокая теплота растворения в ДМСО (107,98 дж/г), чем для амилозы *B* (45,46 дж/г).

Таким образом, при растворении амилозы в ДМСО происходит, хотя и не до конца, нивелировка различий между структурными модификация-

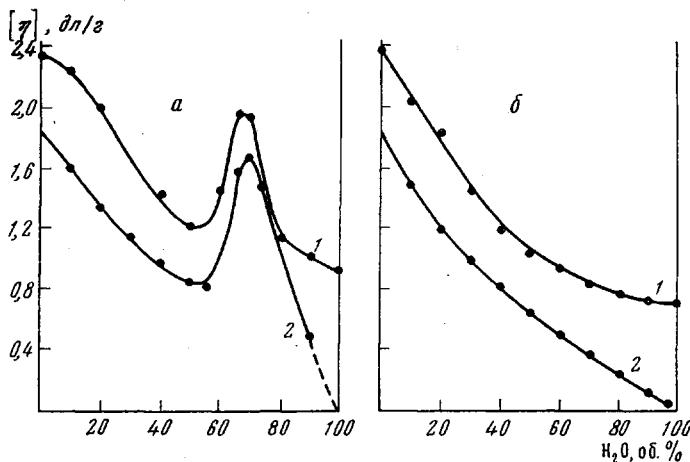


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов амилозы V (1) и амилозы B (2) от состава смеси ДМСО – вода: свежеприготовленные растворы (а) и растворы после 2 месяцев хранения (б)

ми амилозы V и B . По-видимому, макромолекулы амилозы V и B в растворе в ДМСО не образуют спиралей, а имеют форму клубков, но степень набухания клубков в растворе различна: макромолекулы амилозы V представляют собой более набухшие клубки за счет более интенсивного взаимодействия с растворителем. Амилоза B имеет меньшее значение интегральной теплоты взаимодействия с ДМСО, что, вероятно, обусловлено большей плотностью упаковки макромолекул в исходном состоянии и, соответственно, более значительным межмолекулярным взаимодействием.

В связи с тем, что характеристическая вязкость растворов полимеров в значительной мере определяется конформацией макромолекул полиме-

**Интегральная теплота взаимодействия иода
с растворами амилозы в смеси ДМСО – вода при 22°**

Состав смеси	ΔH , дж/г	
	амилоза V	амилоза B
ДМСО	160,73	161,98
ДМСО : вода = 1 : 1	438,23	279,18
ДМСО : вода = 1 : 2	370,90	169,61

ра, было исследовано влияние состава смеси ДМСО – вода на характер изменения вязкости растворов амилозы V и B (рис. 3).

Как видно на рис. 3, введение воды в раствор амилозы в ДМСО приводит к уменьшению $[\eta]$, причем для свежеприготовленных растворов (рис. 3, а) наблюдается немонотонное изменение $[\eta]$: в области содержания 50–70% воды появляется четко выраженный экстремум. Однако возникающие в растворах при добавлении воды структурные изменения неустойчивы во времени: при длительном хранении растворов (2 месяца) аномалии вязкости растворов исчезают (рис. 3, б).

Для объяснения аномалии вязкости растворов в смешанном растворителе представляет интерес анализ термодинамических свойств системы ДМСО – вода. Изучению этой системы посвящено много работ [14–16]. Показано, что аномалия свойств этой смеси наблюдается при содержании воды 50–80 об. %. Так, в работе [14] отмечается, что изменение мольного объема и теплоемкости проходит через минимум при содержании 50–61 об. % воды. Вязкость смеси проходит через максимум в области содер-

жания воды 60–70 об. % [15]. Эта область характеризуется образованием наиболее прочного комплекса состава ДМСО – вода = 1 : 2 [16]. По-видимому, уменьшение $[\eta]$ в смешанном растворителе, содержащем до 60 об. % воды, происходит за счет ухудшения термодинамических свойств растворителя, что приводит к уменьшению взаимодействия ДМСО с макромолекулами амилозы и, как следствие этого, к переходу макромолекул в более компактную форму. При увеличении количества воды до 60–80 об. % происходит, по-видимому, перераспределение системы водородных связей между полимером и растворителем, в результате чего изменяется форма макромолекул амилозы и характеристическая вязкость раствора резко возрастает.

На основании литературных данных [17] можно было предположить, что причиной повышения $[\eta]$ является ассоциация макромолекул в растворе. Однако при нефелометрических исследованиях свежеприготовленных растворов во всем интервале состава смеси растворителей ДМСО – вода было показано, что светопропускание растворов составляет 98–99 %. Таким образом, аномалия вязкости растворов амилозы V и B в смеси ДМСО – вода, содержащей 60–80 об. % воды, не связана с образованием ассоциатов макромолекул амилозы в разбавленном растворе. Очевидно, при изменении состава растворителя происходит изменение конформации макромолекул амилозы, о чем свидетельствует уменьшение характеристической вязкости во времени (рис. 3, б).

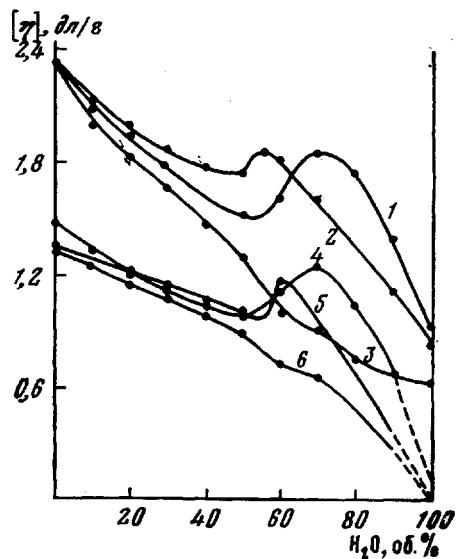


Рис. 4. Температурная зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов амилозы V (1–3) и амилозы B (4–6) от состава смеси ДМСО – вода: 1, 4 – 40; 2, 5 – 50; 3, 6 – 70°

50 об. % воды. На спектрограммах ДМСО – вода, содержащих более 50 % воды, появляется новая полоса в области 600 ± 10 нм, характеризующая образование амилозо-иодного комплекса [13], которая не исчезает при дальнейшем разбавлении раствора (рис. 1).

Полученные результаты однозначно показывают, что увеличение содержания воды в смеси ДМСО – вода свыше 50 об. % обуславливает переход макромолекул в спиральную конформацию независимо от вида исходной структурной модификации. При увеличении содержания воды до 80 об. % спираль принимает более вытянутую форму, что приводит к резкому увеличению $[\eta]$ растворов амилозы (рис. 3, б).

Интересно было проследить за конформационными переходами макромолекул амилозы V и B при изменении состава растворителя термохимическим методом. С этой целью были определены интегральные теплоты взаимодействия иода с растворами амилозы в смеси ДМСО – вода разного состава при постоянном соотношении: амилоза – иод. Полученные данные представлены в таблице.

Как уже отмечалось, интегральная теплота взаимодействия иода с растворами амилозы V и B в безводном ДМСО одинакова. При введении 50 об. % воды количество выделившегося тепла значительно возрастает,

причем для амилозы *V*, имеющей в конденсированном состоянии спиральную конформацию полимерной цепи, в большей степени, чем для амилозы *B*. Подобное изменение ΔH можно считать подтверждением включения иода в спираль амилозы с образованием амилозо-иодного комплекса. Увеличение содержания воды до 70–80 об. % приводит к уменьшению ($-\Delta H$), что, вероятно, связано с уменьшением количества спиральных участков вследствие деформирования спирали при изменении ее формы.

Исследование температурной зависимости растворов амилозы *V* и *B* показало, что с повышением температуры аномалия вязкости в области 50–80 об. % воды уменьшается и полностью исчезает при 70° (рис. 4). Одновременно исчезает также синее окрашивание с иодом. Повышение температуры, очевидно, обеспечивает более высокую скорость изменения конформации макромолекул, в результате чего статистические клубки переходят в более компактную форму без образования спиралей.

Таким образом, при температурном воздействии на растворы амилозы в смешанных растворителях, а также продолжительном выдерживании таких растворов происходит переход от неравновесной для данного состава растворителя конформации макромолекул к равновесной конформации статистического клубка.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
22 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Szejtli*, *Stärke*, 23, 295, 1971.
2. *B. Pfannemüller, H. Mayerhofer, R. Schulz*, *Biopolymers*, 10, 243, 1971.
3. *W. W. Everett, J. F. Foster*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 3464, 1959.
4. *W. Banks, C. T. Greenwood*, *Europ. Polymer J.*, 5, 649, 1969.
5. *J. M. G. Cowie*, *Makromolek. Chem.*, 42, 230, 1961.
6. *W. Banks, C. T. Greenwood*, *Stärke*, 23, 300, 1971.
7. *J. J. Gael, J. L. Koenig, J. Blackwell*, *Carbohydr. Res.*, 29, 123, 1973.
8. *W. T. Winter, A. Sarko*, *Biopolymers*, 13, 1461, 1974.
9. *J. M. G. Cowie*, *Makromolek. Chem.*, 59, 189, 1963.
10. *T. J. Schoch*, *Adv. Carbohydrate Chem.*, 1, 247, 1945.
11. *P. Kerr*, *Химия и технология крахмала*, Пищепромиздат, 1956.
12. *В. К. Пшедецкая, Б. Э. Геллер*, *Изв. вузов. Пищевая промышленность*, 1973, 1, 34.
13. *J. C. Thompson, E. Hamori*, *J. Phys. Chem.*, 75, 272, 1971.
14. *O. Kiyohara, G. Perron, I. Deshoyers*, *Canad. J. Chem.*, 53, 3263, 1975.
15. *J. M. G. Cowie, P. M. Toporovski*, *Canad. J. Chem.*, 39, 2240, 1961.
16. *O. W. Kolling*, *Trans. Kansas Acad. Sci.*, 76, 273, 1973.
17. *Г. Моравец*, *Макромолекулы в растворе*, «Мир», 1967, стр. 311.

ON CONFORMATIONAL TRANSITIONS OF MACROMOLECULES OF STRUCTURAL AMILOSE MODIFICATIONS

Daugvilene L. Ya., Gal'braykh L. S., Meerson S. I.

Summary

The macromolecular amilose conformations *V* and *B* in DMCO solution have been comparatively studied. It was ascertained the considerable decrease of structural differences between the amilose *V* and *B* in the DMCO. Moreover, in the dimethylsulfoxidic solutions, independently of the type of initial structural modification, the amilose macromolecules took the form of statistical coil without any formation of spiral structure fragments. For the amilose macromolecules in the mixed DMCO – water solvent it was found the presence of coil – spiral conformational transition. It was shown the possibility to determine the transition instant of amilose macromolecules into spiral conformation using spectroscopic and thermochemical methods.