

УДК 541.64:539.199:532.73

ВЛИЯНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕРМООБРАТИМЫЙ КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД κ-КАРРАГИНАНА В ВОДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2007 г. Т. Е. Григорьев*, Н. В. Гринберг**, В. Я. Гринберг**, А. И. Усов***,
Е. Е. Махаева*, А. Р. Хохлов*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

***Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 25.07.2006 г.
Принята в печать 17.01.2007 г.

Методом высокочувствительной ДСК изучено влияние аминокислот фенилаланина и лизина, а также ионов лития на конформационное состояние κ-каррагинана. Определены константы связывания лизина и ионов лития со спиральной и клубковой формами полисахарида. Показано наличие предпочтительного связывания молекул лизина и ионов лития спиральной конформацией κ-каррагинана. Сродство спиральной формы κ-каррагинана к лизину заметно выше сродства к ионам лития. Исследовано конформационное состояние κ-каррагинана в присутствии цетилtrimетиламмоний бромида. Связывание цетилtrimетиламмония молекулами κ-каррагинана приводит к образованию новой упорядоченной структуры полисахарида.

ВВЕДЕНИЕ

Каррагинаны – это сульфатированные полисахариды красных морских водорослей, полимеры с регулярной первичной структурой [1]. Важным свойством каррагинанов является их способность к молекулярному упорядочению [2–4]: при уменьшении температуры или увеличении концентрации соли происходит термообратимая ассоциация молекул каррагинана (образование двойных спиралей). Дальнейшая ассоциация спиралей приводит к образованию геля. Следует отметить высокую ионспецифичность гелеобразования каррагинанов. Morris [5] установил, что κ- и ι-каррагинаны формируют прочные гели в присутствии ионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ , тогда как в присутствии Na^+ , Li^+ и $(CH_3)_3N^+$ гелеобразование практически не наблюдается. В дальнейшем Piculell и Nilsson подтвердили высокую ионспецифичность гелеобразования каррагинанов на основании ана-

лиза данных ядерного магнитного резонанса [6] и поляриметрических исследований [7].

В настоящее время каррагинаны широко используют для направленного транспорта лекарств, выделения различных веществ из растворов [8], создания биологических микрореакторов [9], а также в пищевой промышленности [10] и т.д. В связи с этим исследование конформационных изменений и гелеобразования каррагинанов в водных растворах в присутствии функциональных органических соединений представляет не только фундаментальный, но и прикладной интерес.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию комплексообразования молекул каррагинана с амфи菲尔ными соединениями – ПАВ [11, 12], белками [13, 14], молекулами лекарств (доксепин, имипрамин, амитриптилин) [15, 16]. При взаимодействии полисахаридов с ионогенными амфи菲尔ными соединениями основную роль играют электростатические [13], гидрофобные [15, 16] и стерические [14] факторы. Важной особенностью гидрофобных взаимодействий является их кооперативность [15, 16].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32878) и фонда INTAS (грант 00-243).

E-mail: timgrego@polly.phys.msu.ru (Григорьев Тимофей Евгеньевич).

Результаты исследования конформационных переходов каррагинанов могут представлять интерес и для генной инженерии. Широкое распространение в генной инженерии получило использование электростатических комплексов ДНК с положительно заряженными лигандами (cationными полиэлектролитами и липосомами) для невирусного транспорта генов. В определенных условиях такие комплексы заряжены положительно, что облегчает их проникновение в клетку в результате быстрого преодоления отрицательного электростатического потенциала клеточной оболочки. Высокая эффективность передачи генной информации электростатическими комплексами ДНК определяет актуальность детального исследования механизмов образования, структуры и физико-химических свойств этих комплексов. Однако исследования в данной области осложняют трудоемкость получения высокоочищенных препаратов ДНК в количествах, достаточных для физических экспериментов. Одним из путей преодоления этой проблемы можно рассматривать моделирование поведения ДНК в присутствии лигандов некоторыми анионными полисахаридами, в частности, l - и κ -каррагинанами. Каррагинаны воспроизводят три основные физические характеристики ДНК – отрицательный заряд, высокую плотность заряда и двуспиральную конформацию.

Учитывая ионоспецифичность переходов клубок–спираль каррагинанов, их природу и широкое использование, актуально исследование поведения каррагинанов в присутствии низкомолекулярных амфи菲尔ных соединений. Цель настоящей работы – изучение взаимодействий κ -каррагинана с ионогенными амфи菲尔ными соединениями: аминокислотами – фенилаланином и лизином, а также катионным ПАВ – цетилtrimетиламмоний бромидом (ЦТАБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Использовали κ -каррагинан фирмы “Sigma” (Type 1), аминокислоты *D,L*-фенилаланин и *L*-лизин компаний “Fluka”, цетилtrimетиламмоний бромид (“Aldrich”).

Получение калиевой формы κ -каррагинана

Коммерческий κ -каррагинан переводили в калиевую форму по следующей методике. К водно-

му раствору каррагинана (5 г/л) “Sigma” (Type 1) добавляли 20%-ный раствор KCl до достижения концентрации KCl 4%. При этом полимер осаждался в виде геля. Гель отделяли, центрифугировали и диализовали против бидистиллированной воды в течение недели. Раствор очищенного полисахарида высушивали лиофильно.

Приготовление смешанных растворов κ -каррагинана с фенилаланином, лизином и LiCl

Водные растворы определенной концентрации каррагинана и лиганда смешивали при постоянном перемешивании. Полученный раствор прогревали в течение 20 мин на водяной бане при ~90°C. Затем охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при 4°C в течение 18 ч. Титрование образца до требуемого pH проводили непосредственно перед заправкой смешанного раствора в измерительную ячейку калориметра.

Приготовление смешанных растворов κ -каррагинана с ЦТАБ

Водные растворы каррагинана нагревали в течение 20 мин на водяной бане при ~90°C, охлаждали до комнатной температуры и смешивали с раствором лиганда в весовом соотношении 1 : 1 при постоянном перемешивании, затем выдерживали при комнатной температуре в течение 18 ч при постоянном перемешивании.

Калориметрические измерения

Калориметрические измерения осуществляли на дифференциальном адиабатном сканирующем микрокалориметре ДАСМ-4А (Научно-производственное объединение “Биофизприбор”) в диапазоне 4–90°C при скорости нагревания 1 К/мин и избыточном давлении 4 атм. Концентрацию каррагинана в рабочем растворе поддерживали постоянной (0.5 мг/мл), а концентрацию лигандов (фенилаланина, лизина, LiCl, ЦТАБ) варьировали в интервале 0.1–518 ммол/л, в качестве фонового электролита использовали 30 ммол/л KCl. Раствором сравнения служил раствор с такой же концентрацией лиганда и KCl, как в растворе полисахарида. Заправку измерительной ячейки проводили при ~30°C. Первое сканирование, применяемое для стандартизации температурной предыстории образца, выполняли в области 4–90°C. Для обработки результатов использовали данные

второго сканирования, проводимого в том же интервале температур. Для анализа первичных данных сканирования применяли программу "Наирта" (Институт биохимической физики РАН). Базовую линию перехода аппроксимировали кубическим сплайном. За температуру фазового перехода принимали температуру середины перехода.

Определение констант связывания

Согласно основным определениям,

$$\Delta_t g(T) = \Delta_t h(T) - T \Delta_t s(T) \quad (1)$$

$$\Delta_t g(T_t) = 0 \quad (2)$$

$$\Delta_t h(T) = \Delta_t h(T_t) + \int_{T_t}^T \Delta_t c_p dT \quad (3)$$

$$\Delta_t s(T) = \Delta_t s(T_t) + \int_{T_t}^T \frac{\Delta_t c_p}{T} dT \quad (4)$$

$$\Delta_t s(T_t) = \Delta_t h(T_t)/T_t, \quad (5)$$

где $\Delta_t g$ – свободная энергия перехода, $\Delta_t h$ – энталпия перехода, $\Delta_t s$ – энтропия перехода, T_t – температура перехода.

Так как в нашем случае $\Delta_t c_p = 0$, можно записать следующее выражение для свободной энергии перехода:

$$\Delta_t g(T) = \Delta_t h(T)(1 - T/T_t) \quad (6)$$

Поскольку стехиометрическое уравнение перехода двойная спираль–клубок имеет вид



(H_2 – двойная спираль, а C – клубок), использовали стехиометрически взвешенную свободную энергию перехода, отнесенную к удвоенному моль повторяющихся единиц.

Анализ взаимодействия κ -каррагинана с лизином и ионами лития проводили с помощью модели связывания лигандов на независимых идентичных центрах [17]. В рамках этой модели

$$\Delta_t g^E = \Delta_b g^h - \Delta_b g^c \quad (8)$$

$$\Delta_b g^c = -n_c R T \ln(1 + K_c L) \quad (9)$$

$$\Delta_b g^h = -n_h R T \ln(1 + K_h L) \quad (10)$$

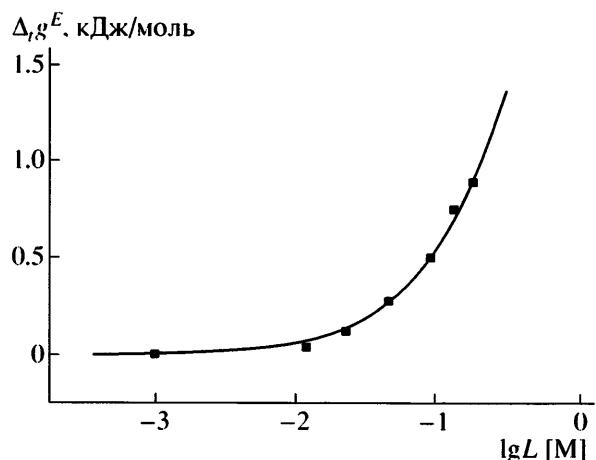


Рис. 1. Зависимость избыточной свободной энергии перехода двойная спираль–клубок κ -каррагинана от концентрации лизина при температуре перехода свободного полисахарида. $T_0 = 320$ К (точки – экспериментальные данные, кривая – модель связывания лигандов на независимых идентичных центрах (уравнения (8)–(10))).

Здесь $\Delta_t g^E(T_0)$ – избыточная свободная энергия при температуре перехода свободного полисахарида ($L = 0$), $\Delta_b g^c$ и $\Delta_b g^h$ – свободные энергии связывания лиганда с клубковой и спиральной конформациями; K_c и K_h – константы связывания лигандов с клубковой и спиральной конформациями, n_c и n_h – число сайтов (центров связывания), приходящихся на удвоенный моль повторяющихся единиц полисахарида в клубковой и спиральной конформации соответственно.

Мы приняли, что связывание лизина осуществляется по отрицательно заряженным сульфатным группам. Как известно, эти группы расположены по наружной поверхности двойной спирали и, следовательно, доступны для малых лигандов. Доступность сульфатных групп в клубковой конформации также не вызывает сомнений. Поэтому можно полагать, что $n_c = n_h = 2$, т.е. каждая пара повторяющихся единиц несет на себе два центра связывания.

На рис. 1 показан график зависимости избыточной свободной энергии, вычисленной при температуре перехода свободного полисахарида ($T_0 = 320$ К) по формуле (6). Аппроксимируя экспериментальные данные (точки) теоретической зависимостью (кривая) избыточной свободной энергии перехода двойная спираль–клубок κ -карраги-

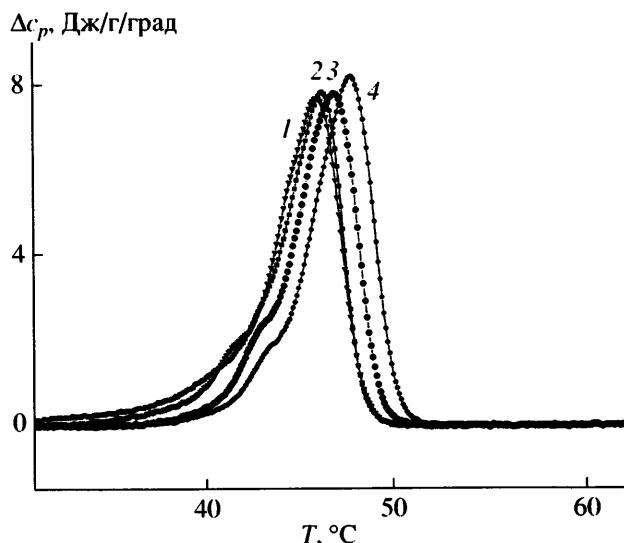


Рис. 2. Термограммы конформационного перехода κ -каррагинана в присутствии фенилаланина при рН 3 (1), 2 (2), 6.3 (3) и 4 (4). $c_{\kappa} = 0.5$ мг/мл, $c_{\text{KCl}} = 30$ ммоль/л, $c_{\text{ФА}} = 48$ ммоль/л.

нана от концентрации лизина, были вычислены константы связывания K_c и K_h .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие каррагинана с аминокислотами

Аминокислоты обладают амфотерными свойствами: степень ионизации и знак иона меняется в зависимости от рН среды. Изоэлектрическая точка фенилаланина находится при рН 5.91. Изменение рН среды (выше и ниже изоэлектрической точки) позволяет проанализировать, во-первых,

Таблица 1. Термодинамические параметры перехода спираль–клубок κ -каррагинана в присутствии фенилаланина

[Фенилаланин], ммоль/л	pH	T_c , °C	Δh , Дж/г
0	6.3	45.0	37
	2.0	44.0	35
	2.5	45.2	34
	3.0	46.1	34
	3.5	45.7	36
	4.0	46.7	36
48	3.6	45.7	35
	Средние значения	45.5 ± 1.4	35 ± 1

Примечание. Фоновый электролит 30 мМ KCl.

роль электростатических факторов при взаимодействии каррагинана с низкомолекулярными амифильными соединениями и, во-вторых, оценить влияние катионов и анионов аминокислоты на переход клубок–спираль полисахарида.

На рис. 2 представлены термограммы конформационного перехода κ -каррагинана в присутствии фенилаланина при разном рН. В этом случае для обработки результатов использовали данные первого сканирования для исключения возможных эффектов частичного гидролиза полисахарида в кислой среде [18] при многократном повторном сканировании. Из термограмм определяли следующие термодинамические параметры перехода спираль–клубок: температуру перехода T_c и энタルпию перехода (площадь под термограммой Δh , Дж/г). Полученные значения представлены в табл. 1. Сравнение приведенных данных указывает на отсутствие заметного воздействия аминокислоты на конформационное поведение полисахарида. Это может быть вызвано тем, что фенилаланин проявляет близкое сродство к спиральной или клубковой конформациям полисахарида.

Систематическое исследование влияния концентрации противоположно заряженной аминокислоты на конформационное поведение κ -каррагинана проведено для системы каррагинан–лизин при рН 6.5. При этом значении рН лизин находится в положительно заряженной протонированной форме, поскольку его изоэлектрическая точка находится при рН 9.59. Отметим, что при рН 6.5 κ -каррагинан гидролитически стабилен. Концентрацию лизина варьировали в пределах 0–518 ммоль/л. Для сравнения были определены термодинамические параметры перехода в присутствии ионов лития, принимая во внимание, что ионы лития не индуцируют гелеобразование полисахарида [5].

На рис. 3 показаны термограммы конформационного перехода κ -каррагинана при различных концентрациях лизина и ионов лития. Под действием этих лигандов наблюдается смещение пика теплоемкости в область более высоких температур, что свидетельствует об увеличении стабильности спиральной конформации полисахарида. Эта закономерность связана с типичным эффектом экранирования электростатического взаимодействия зарядов спирали каррагинана.

В табл. 2 и 3 приведены значения температуры и энталпии перехода спираль–клубок κ -карраги-

нана в присутствии лизина и хлорида лития. Температура перехода увеличивается с ростом концентрации лигандов. Энталпия перехода не зависит от концентрации лигандов. Это означает, что инкремент теплоемкости перехода ($\Delta_c_p = \partial\Delta_h/\partial T_i$) практически равен нулю, и, таким образом, переход не сопровождается заметным изменением гидрофобизации полисахарида.

Были определены константы связывания ионов с полисахаридом, когда макромолекулы находятся в конформации клубка (K_c) и спирали (K_h).

Константа связывания лизина $K_c = 0.8 \pm 0.5$ л/моль и $K_h = 1.9 \pm 0.6$ л/моль. При этом важно, что отношение $K_h : K_c > 1$ (2.46); это указывает на предпочтительное связывание лизина со спиральной конформацией к-каррагинана.

В случае LiCl $K_c = 0.56 \pm 0.18$ л/моль и $K_h = 1.06 \pm 0.21$ л/моль. Отношение $K_h : K_c$ равно 1.89, что также указывает на предпочтительное связывание ионов лития со спиральной конформацией к-каррагинана.

Величины констант связывания K_c для лизина и ионов лития сопоставимы, что отражает неспецифический (в основном электростатический) характер связывания обоих лигандов клубковой формой к-каррагинана. С другой стороны, константа связывания K_h для лизина заметно больше константы связывания K_h для ионов лития. Возможно, это различие отражает вклад неэлектростатических факторов в энергетику связывания лизина спиральной формой к-каррагинана. К таким факторам можно отнести частичное обобществление протона при образовании ионной пары между сульфатной группой полисахарида и протонированной аминогруппой лизина [19].

Взаимодействие каррагинана с ЦТАБ

В работе [20] показано, что при взаимодействии гелей 1-каррагинана с противоположно заряженными ПАВ наблюдается образование комплексов ПАВ–полисахарид. Комплексообразование сопровождается коллапсом геля и формированием высокоупорядоченной ламеллярной структуры. Увеличение количества абсорбированного ПАВ и, следовательно, доли мономерных звеньев каррагинана, образующих комплексы, приводит к разрушению единой структуры геля. С целью выяснения конформационного со-

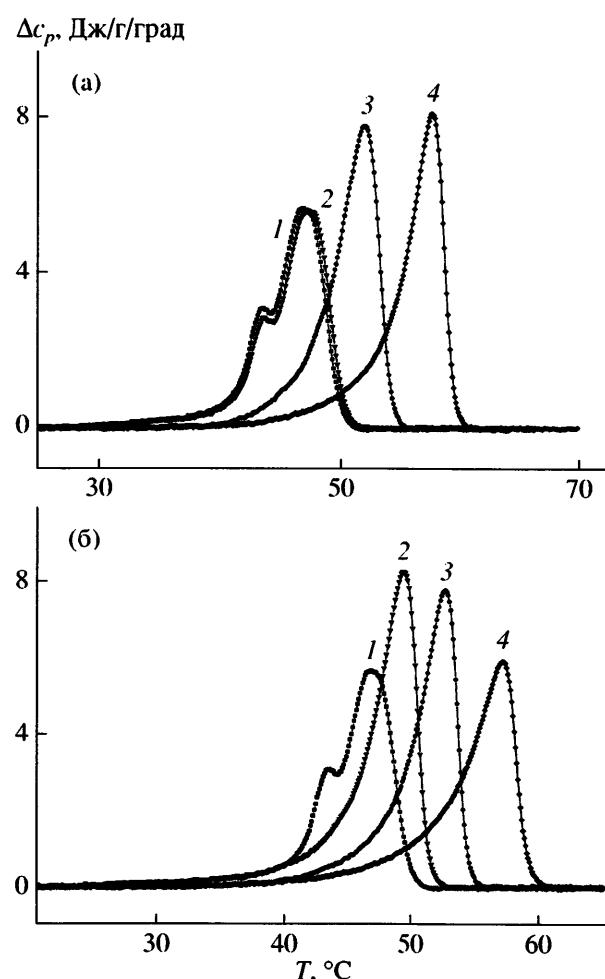


Рис. 3. Термограммы конформационного перехода к-каррагинана при разной концентрации лизина (а) и ионов лития (б). $c_K = 0.5$ мг/мл, $c_{KCl} = 30$ ммоль/л, pH 6.5. Концентрация лизина 0 (1), 1 (2), 47 (3) и 186 ммоль/л (4); концентрация ионов лития 0 (1), 94 (2), 259 (3) и 518 ммоль/л (4).

стояния полисахарида в комплексах был проведен систематический анализ термодинамических параметров перехода спираль–клубок при варьировании концентрации ПАВ.

Термограммы конформационного перехода к-каррагинана, полученные при различных концентрациях катионного ПАВ (ЦТАБ), показаны на рис. 4. Заметим, что при некоторой концентрации ЦТАБ термограмма становится бимодальной, причем при дальнейшем повышении концентрации ПАВ происходит уменьшение площади первого пика и увеличение площади второго. Температуры первого и второго переходов изменяются незначительно при изменении концентрации

Таблица 2. Термодинамические параметры перехода спираль–клубок к-каррагинана в присутствии лизина

[Лизин], моль/л	T_t , °C	$\Delta_t h$, Дж/г
0	45.1	33
1	45.4	33
12	46.2	35
23	47.9	37
46	50.3	39
93	53.0	39
137	53.6	40
186	55.4	39

Примечание. Здесь и в табл. 3 pH 6.5. Фоновый электролит 30 мМ KCl.

Таблица 3. Калориметрические параметры перехода спираль–клубок к-каррагинана в присутствии LiCl

[LiCl], моль/л	T_t , °C	$\Delta_t h$, Дж/г
0	45.1	33
1	45.4	33
24	45.7	36
47	45.8	39
94	46.8	41
141	47.9	39
189	49.8	37
259	50.5	36
518	54.1	36

ПАВ. Температура первого пика совпадает с положением пика свободного полисахарида (табл. 4). Таким образом, можно заключить о наличии в каррагинане, лигандированном ЦТАБ, двух типов последовательностей остатков, характеризующихся разными температурами плавления: “на-

тивной” и лигандированной последовательности. Аналогичные по виду термограммы плавления были получены для системы ДНК–ЦТАБ [21].

В табл. 4 также приведены энталпии первого и второго переходов. Величины энталпий переходов являются функциями стандартных энталпий разворачивания лигандированных и нелигандированных участков полисахаридной спирали и ее степени лигандирования. Поскольку возникновение структуры второго типа (лигандированная спираль) вызвано связыванием спиралью каррагинана ЦТАБ, степень связывания полисахарида с ПАВ можно оценить так:

$$v = \Delta_t h_2 / (\Delta_t h_1 + \Delta_t h_2), \quad (11)$$

где $\Delta_t h_1$ и $\Delta_t h_2$ – энталпии первого и второго переходов.

Рассчитанные значения степени связывания каррагинана с ПАВ представлены в табл. 4. Рост концентрации ЦТАБ в растворе приводит к увеличению степени связывания каррагинана с противоположно заряженными ионами ПАВ.

На рис. 5 показаны термограммы к-каррагинана и ЦТАБ при разной концентрации ПАВ в отсутствие фонового электролита (KCl). Наличие пика избыточной теплоемкости на термограмме показывает, что комплексы каррагинан–ЦТА⁺ претерпевают конформационный переход порядок–беспорядок. Форма пика позволяет предположить, что этот переход является переходом двойная спираль–клубок. Температура этого перехода значительно выше температуры перехода свободного полисахарида в присутствии KCl. Таким образом, связывание ЦТА⁺ каррагинаном

Таблица 4. Температура и энталпия конформационных переходов к-каррагинана в присутствии ЦТАБ

[ЦТАБ], ммоль/л	Температура первого перехода, °C	Температура второго перехода, °C	Энталпия первого перехода $\Delta_t h_1$, Дж/г	Энталпия второго перехода $\Delta_t h_2$, Дж/г	v
0	44.7	–	46	–	–
0.11	45.0	–	42	–	0.11
0.20	46.1	–	39	–	0.16
0.33	45.7	68.1	34	4	0.19
0.40	45.9	69.2	27	5	0.29
0.50	46.0	70.0	22	5	0.37
0.60	45.5	71.0	15	6	0.42
0.70	46.1	70.5	7	7	0.50
Средние значения	45.6 ± 0.8	69.8 ± 1.4	–	–	–

Примечание. Степень связывания ЦТАБ каррагинаном $v = \Delta_t h_2 / (\Delta_t h_1 + \Delta_t h_2)$. pH 7.5. Фоновый электролит 30 мМ KCl.

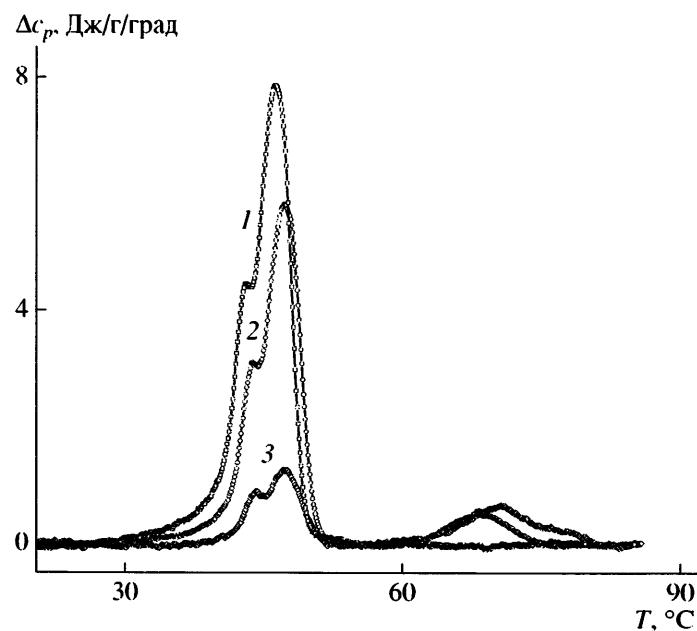


Рис. 4. Термограммы конформационного перехода κ -карагинана при концентрации ЦТАБ 0 (1), 0.3 (2) и 0.7 ммоль/л (3). $c_{\kappa} = 0.5$ мг/мл, $c_{KCl} = 30$ ммоль/л, pH 7.5.

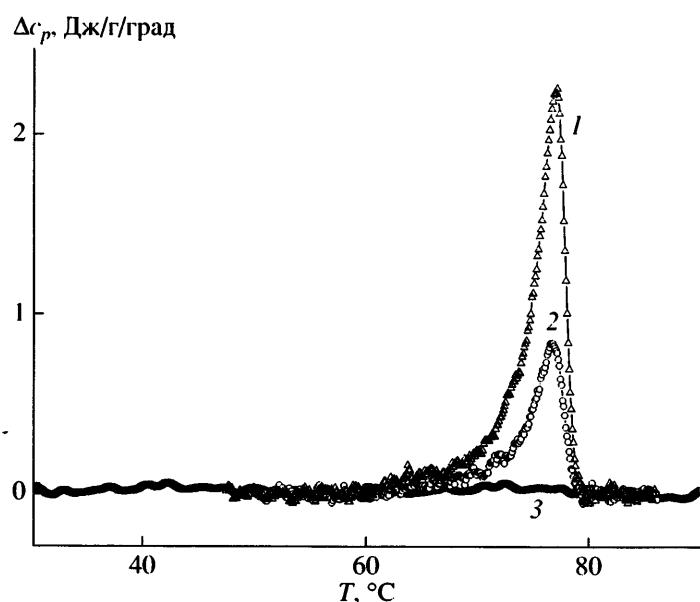


Рис. 5. Термограммы κ -карагинана в бессолевой среде при концентрации ЦТАБ 1.4 (1), 0.6 (2) и 0 ммоль/л (3). $c_{\kappa} = 1$ мг/мл, pH 7.5.

индуцирует спирализацию данного полисахарида. Стабильность этих спиралей весьма высока при незначительной ионной силе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено взаимодействие κ -карагинана с ионогенными амфифильными соединениями: амино-

кислотами – фенилаланином и лизином, катионным ПАВ (ЦТАБ), а также ионами лития методом высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии. На основании анализа термодинамических параметров перехода спираль–клубок κ -карагинана показано наличие предпочтительного связывания молекул лизина и ионов лития спиральной конформацией κ -кара-

гинана и влияние сил неэлектростатического характера на взаимодействие макромолекул κ -каррагинана с молекулами лизина.

В присутствии противоположно заряженных ионов ПАВ (цетилtrimетиламмония) наблюдается связывание ионов цетилtrimетиламмония спиральми κ -каррагинана и формирование новой упорядоченной структуры. Поведение системы κ -каррагинан–ЦТАБ аналогично поведению системы ДНК–ЦТАБ [21]. Показано, что ионы цетилtrimетиламмония индуцируют спирализацию клубковой конформации κ -каррагинана в отсутствие фонового электролита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piculell L. // Food Polysaccharides and Their Applications / Ed. by Stepen A.M. New York: Marcell Dekker, 1995. P. 205.
2. Anderson N.S., Campbell J.W., Harding M.M., Rees D.A., Samuel J.W.B. // J. Mol. Biol. 1969. V. 45. № 2. P. 85.
3. Morris E.R., Rees D.A., Robinson G. // J. Mol. Biol. 1980. V. 138. № 2. P. 349.
4. Smidsrod O., Andersen I.L., Grasdalen H., Larsen B., Painter T. // Carbohid. Research. 1980. V. 80. № 1. P. 311.
5. Morris E.R., Norton I.T. // Polysaccharide Aggregation in Solution and Gels. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Scientific Publ. Company, 1983. P. 549.
6. Nilsson S., Piculell L. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 13. P. 3804.
7. Zhang W., Piculell L., Nilsson S., Knutsen S.H. // Carbohydrate Polym. 1994. V. 23. № 2. P. 105.
8. Chang H.M., Lu T.C., Chen C.C., Tu Y.Y., Hwang J.Y. // J. Agric. Food Chem. 2000. V. 48. № 4. P. 995.
9. Gardin H., Pauss A. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2001. V. 56. № 3. P. 517.
10. Imeson A.P. // Handbook of Hydrocolloids / Ed. by Philips G.O., Williams P.A. Cambridge: Woodhead Publ. Limited, 2000. P. 87.
11. Evmenenko G., Theunissen E., Reynaers H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 21. P. 2851.
12. Merta J., Garamus V.M., Kuklin A.I., Willumeit R., Stenius P. // Langmuir. 2000. V. 16. № 26. P. 10061.
13. Hirota N., Kumaki Y., Narita T., Gong J.P., Osada Y. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 42. P. 9898.
14. Gong J.P., Hirota N., Kakugo A., Narita T., Osada Y. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 42. P. 9904.
15. Caram-Lelham N., Hed F., Sundelöf L.O. // Biopolymers. 1997. V. 41. № 7. P. 765.
16. Persson B., Caram-Lelham N., Sundelöf L.O. // Langmuir. 2000. V. 16. № 2. P. 313.
17. Shellman J.A. // Biopolymers. 1975. V. 14. № 3. P. 999.
18. Singh S.K., Jacobsson S.P. // Carbohydrate Polymers. 1994. V. 23. № 2. P. 89.
19. Grinberg V.Ya., Tolstoguzov V.B. // Food Hydrocolloids. 1997. V. 11. № 2. P. 145.
20. Shtykova E., Dembo A., Makhaeva E., Khoklov A., Evmenenko G., Reynaers H. // Langmuir. 2000. V. 16. № 12. P. 5284.
21. Mel'nikov S.M., Sergeyev V.G., Yoshikawa K. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 40. P. 9951.

Effect of Amphiphilic Compounds on the Thermoreversible Conformational Transition of κ Carrageenan in Aqueous–Saline Solutions

T. E. Grigor'ev^a, N. V. Grinberg^b, V. Ya. Grinberg^b, A. I. Usov^c,
E. E. Makhaeva^a, and A. R. Khokhlov^a

^a Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

^b Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

^c Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia

e-mail: timgrigo@polly.phys.msu.ru

Abstract—The effect of amino acids, phenylalanine and lysine, and lithium ions on the conformation state of κ carrageenan has been studied by high-sensitivity DSC. The binding constants of lysine and lithium ions with the helical and coil forms of polysaccharide have been measured. The preferential binding of lysine molecules and lithium ions by the helical conformation of κ carrageenan has been demonstrated. The affinity of the helical form of κ carrageenan to lysine is much higher than that to lithium ions. The conformational state of κ carrageenan in the presence of cetyltrimethylammonium bromide has been investigated. The binding of cetyltrimethylammonium by κ carrageenan molecules leads to development of a new ordered structure of the polysaccharide.