

Моделирование сольватации аминокислот полимерными криопротекторами в условиях масс-спектрометрического эксперимента

М.В. КОСЕВИЧ¹, В.Г. ЗОБНИНА¹, О.А. БОРЯК¹, В.В. ЧАГОВЕЦ¹, А.В. ЗИНЧЕНКО²

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, г. Харьков

²Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, г. Харьков

Modeling of Amino Acid Solvation by Polymer Cryoprotectants under Mass Spectrometric Experiment Conditions

M.V. KOSEVICH¹, V.G. ZOBNINA¹, O.A. BORYAK¹, V.V. CHAGOVETS¹, A.V. ZINCHENKO²

¹*B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov*

²*Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine*

Одной из важных функций криопротекторов, применяющихся для криоконсервирования биологических материалов, является сохранение сольватной оболочки биомолекул при низких температурах. Для изучения процесса сольватации на молекулярном уровне перспективным является метод масс-спектрометрии.

В данном сообщении приводятся результаты исследования взаимодействия набора аминокислот (валин, гистидин, лизин, пролин, триптофан, орнитин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты) с криопротекторными соединениями на основе органических полиэфиров – ПЭГ-400 и оксиэтилированный глицерин (ОЭГ-5) – с помощью вторично эмиссионной и электрораспылительной масс-спектрометрии.

В масс-спектрах растворов аминокислот в жидких полимерах были зарегистрированы пики, соответствующие ассоциатам аминокислот с олигомерами ПЭГ-400 и ОЭГ-5. Перевод неразрушенных невалентных ассоциатов из жидкой в газовую фазу в условиях масс-спектрометрического эксперимента является свидетельством их стабильности и указывает на эффективную сольватацию аминокислот данными полиэфиром.

Обнаружено, что относительная интенсивность ассоциатов выше для комплексов с аминокислотами с гидрофильными и ионными боковыми радикалами, а зарядовое состояние ассоциатов определяется ионной формой боковых радикалов аминокислот. Так, катионный гистидин формирует сольватные комплексы преимущественно в протонированной форме, а аспарагиновая и глутаминовая кислоты – в депротонированной форме.

Структурная организация сольватных комплексов, зарегистрированных в масс-спектрометрическом эксперименте, была установлена путем моделирования методом молекулярной динамики. Компьютерное моделирование показало, что стабилизация сольватных комплексов достигается за счет завивания полиэфирной цепочки вокруг ионных групп аминокислот. В комплексах с гидрофобными аминокислотами полимерная цепочка удерживается посредством водородных связей ее концевых ОН-групп с заряженными группами цвиттерной формы аминокислот.

Данные о сольватации боковых радикалов олигомерами полиэфиров, полученные на уровне отдельных аминокислот, могут быть использованы при моделировании взаимодействия белков с полимерными криопротекторами.

One of the important functions of cryoprotectants, applied for biological material cryopreservation, is the keeping of biomolecule solvate shell under low temperatures. Mass spectroscopy is promising to study solvation process at molecular level.

In this report there are shown the results of studies of amino acids (valine, histidine, lysine, proline, tryptophan, ornithine, aspartic and glutamic acids) interactions with cryoprotective substances, based on organic polyethers: PEG-400 and oxyethylated glycerol (OEG-5) using the secondary emission and electrospray mass spectrometry.

In mass spectra of amino acid solutions in liquid polymers there were recorded the peaks, corresponding to amino acid associates with PEG-400 and OEG-5 oligomers. The transfer of undestroyed non-valent associates from a liquid into gas phase under mass spectrometry experimental conditions testifies to their stability and indicates to the efficient amino acid solvation with these polyethers.

A relative intensity of associates was revealed to be higher for the complexes with amino acids with hydrophilic and ion side radicals, and a charge state of associates was depended from an ion form of amino acid side radicals. Thus, a cation histidine forms the solvation complexes mostly in a protonated form, but the aspartic and glutamic acids do in a deprotonated one.

Structural organization of solvation complexes, recorded in mass spectrometry experiment, was established by modeling with molecular dynamics method. Computer modeling demonstrated the stabilization of solvation complexes as achieving due to the polyester chain curving around ion groups of amino acids. In the complexes with hydrophobic amino acids a polymer chain is held by hydrogen bonds of its end OH-groups with charged groups of amino acid zwitterionic form.

The data about the side radical solvation by polyether oligomers, obtained at the level of certain amino acids, may be used for modeling protein interactions with polymer cryoprotectants.