

14

Кинетическая модель процесса роста аминокислотных полимеров в водных растворах калия и натрия

© М.Н. Лубов, И.Е. Елисеев, Ю.В. Трушин,
М.В. Дубина, Ю.В. Наточин

Санкт-Петербургский Академический университет —
Научно-образовательный центр РАН
Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И.М. Сеченова РАН,
Санкт-Петербург
E-mail: trushin@theory.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 июня 2013 г.

Предложена кинетическая модель и проведены компьютерные расчеты формирования из мономеров (аминокислот) коротких полимерных цепочек (олигомеров) в водных растворах с ионами натрия и калия, для которых рассчитаны энергии присоединения мономера к цепочке. Показано, что образование более длинных цепочек мономеров в калиевой среде, по сравнению с натриевой, обусловлено меньшим значением энергии присоединения.

В работе [1] экспериментально исследовано образование цепочек мономеров одной из аминокислот — глутаминовой кислоты в водных растворах с ионами натрия Na^+ ($i = \text{Na}$) и калия K^+ ($i = \text{K}$). Характерной особенностью процесса формирования олигомеров является зависимость распределения цепочек мономеров по длине n (n — число мономеров в цепочке) от типа ионов в растворе (калия или натрия), рис. 1. Как следует из рис. 1, в растворах с ионами калия образуются более длинные цепочки, чем в растворах с ионами натрия.

Состав раствора влияет на процесс образования цепочек, поэтому необходимо разобраться в физических причинах и особенностях таких различий. Цель данной работы — выявление физических причин более интенсивного формирования цепочек мономеров в калиевой среде по сравнению с натриевой, экспериментально полученного в работе [1]. Для этого используется кинетическое описание эволюции компонент водных растворов (активированных и неактивированных мономеров,

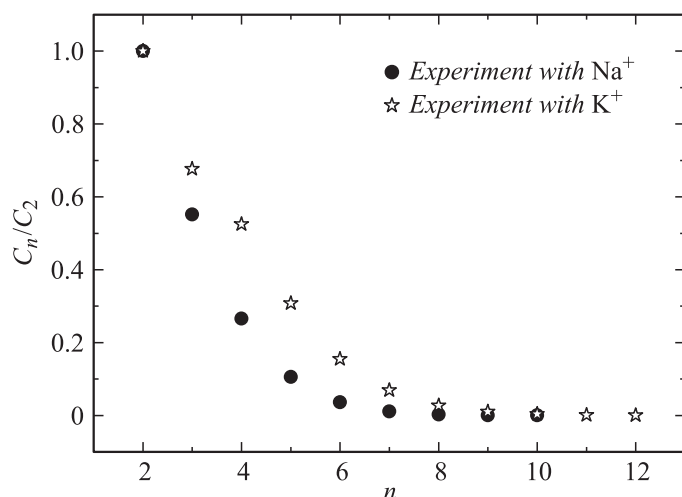


Рис. 1. Экспериментальные зависимости концентраций цепочек мономеров глутаминовой кислоты от числа n мономерных звеньев в водном растворе с ионами натрия ($i = \text{Na}$) и калия ($i = \text{K}$) [1].

ионов калия или натрия, цепочек мономеров), в основе которого лежит взаимодействие их друг с другом.

Для ускорения образования цепочек мономеров в водном растворе используют различные катализаторы (например, карбонилдимидазол) [1–3]. Взаимодействие катализатора с мономером приводит к тому, что неактивированный мономер переходит в новую структурную форму — активированный мономер [3].

Особенностью процесса роста цепочек в растворах с ионами (i) является образование комплексов „ион–неактивированный мономер“, (i) и „ион–цепочка мономеров“ (ni), что приводит к перестройке электронной плотности молекулы мономера (или цепочки мономеров). Энергии присоединения активированного мономера к комплексам либо „ион–неактивированный мономер“, (E_i), либо „ион–цепочка мономеров“ (E_{ni}), зависят от типа иона $i = \text{Na}$ или $i = \text{K}$. Такие энергии определяют вероятности присоединения активированного мономера к комплексам „ион–неактивированный мономер“ и „ион–цепочка моно-

меров“:

$$p_{li} = e^{-E_{li}/kT}, \quad p_{ni} = e^{-E_{ni}/kT}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура.

Рассмотрим более детально процесс формирования цепочек мономеров. Комплексы „ион–неактивированный мономер“ и „ион–цепочка мономеров“ образуются за времена $t_C \sim 10^{-3}$ s [4]. Активированные мономеры образуются в течение порядка 5 min, а за время порядка нескольких часов происходит распад активированных мономеров, т.е. переход мономеров из активированной формы в неактивированную, а также формирование и рост цепочек мономеров [1,2]. При этом все цепочки мономеров образуют комплексы „ион–неактивированный мономер“ и „ион–цепочка мономеров“, т.е. концентрация цепочек мономеров из n мономерных звеньев равна концентрации комплексов $C_n(t)$, состоящих из иона и цепочки мономеров длины n .

Процесс роста цепочки мономеров начинается с двух мономеров (димера) за счет присоединения активированного мономера к комплексу „ион–мономер“. Затем к димеру за время порядка t_C присоединяется ион (натрия или калия), т.е. образуется комплекс „ион–димер“. Увеличение длины димера на одно мономерное звено происходит при взаимодействии комплекса „ион–димер“ с активированным мономером. Затем к цепочке из трех мономеров (тримеру) присоединяется ион и т.д. Увеличение длины цепочки идет до тех пор, пока в растворе остаются активированные мономеры.

Скорости реакций присоединения активированных мономеров (с концентрацией $\tilde{C}_1(t)$) к комплексам „ион–неактивированный мономер“ (с концентрацией $C_n(t)$) и „ион–цепочка мономеров“ (с концентрацией $C_n(t)$) можно записать, согласно [5], в виде

$$K_{li} = \alpha_i (D_1 + \tilde{D}_1) p_{li} C_1(t) \tilde{C}_1(t), \quad K_{ni} = \alpha_n (D_1 + D_n) p_{ni} C_n(t) \tilde{C}_1(t). \quad (2)$$

Здесь α_1, α_n — параметры, характеризующие расстояние захвата и угол взаимодействия между активированным мономером и комплексами „ион–неактивированный мономер“ и „ион–цепочка мономеров“ соответственно; D_1, \tilde{D}_1, D_n — коэффициенты диффузии неактивированных мономеров и комплексов „ион–неактивированный мономер“ и „ион–цепочка мономеров“ (из n мономеров, $n = 2 \dots N$) соответственно.

Расчет зависимостей концентраций цепочек мономеров от времени проведен путем решения системы кинетических уравнений для них

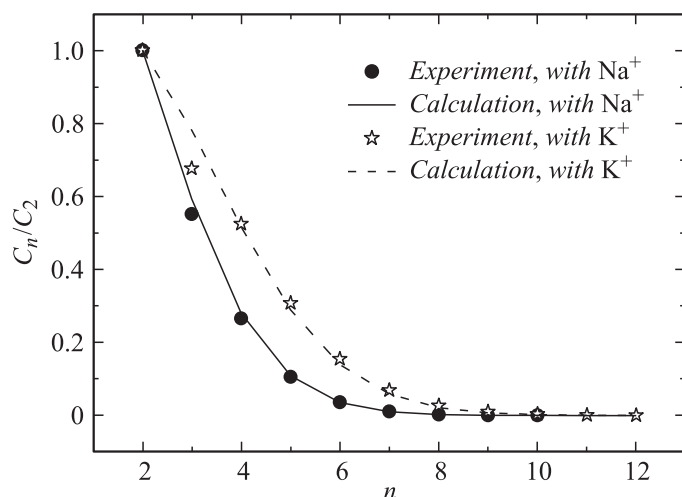


Рис. 2. Экспериментальные [1] и рассчитанные для условий эксперимента зависимости концентраций цепочек мономеров глутаминовой кислоты от числа n мономерных звеньев в водном растворе с ионами натрия ($i = \text{Na}$) и калия ($i = \text{K}$).

методом, который разработан для различных материалов и систем (кластеров Ge/Si, InAs/GaAs, SiC/Si, пленок Ni₃Al, GaN, нитевидных нанокристаллов GaAs, нанопор в Si, Cu и т.д.) в работах [6–10]. В работе [10] получено распределение пептидов по длине и показано, что константы скоростей реакций присоединения активированных мономеров к пептидным цепочкам больше в калиевой среде, чем в натриевой, без указания физических причин этого явления.

Кинетические параметры, необходимые в расчетах, взяты из литературных источников, а также оценены из сравнения расчетных результатов концентраций мономеров с экспериментальными данными работы [2]. Затем для проверки корректности предложенной кинетической модели были проведены оценки формирования цепочек мономеров в водном растворе без ионов для экспериментальных условий работы [1] с полученными значениями кинетических параметров. В дальнейшем в расчетах предполагается, что энергии присоединения активированного мономера к комплексам „ион–неактивированный мономер“ (E_{1i}) и

„ион–цепочка мономеров“ (E_{ni}) определяются локальной электронной плотностью около захваченного иона, поэтому $E_{li} = E_{ni}$.

Основываясь на разработанной модели, рассчитаны концентрации цепочек мономеров $C_n(t)$ в растворах, содержащих ионы натрия и калия, и построены зависимости концентраций $C_n(t)$ цепочек мономеров от числа n мономерных звеньев (рис. 2). Из рис. 2 видно хорошее согласие между экспериментальными [1] и расчетными значениями концентраций $C_n(t)$ цепочек мономеров. При этом оказалось, что энергия присоединения активированного мономера к комплексу „ион калия–неактивированный мономер“ (E_{1K}) меньше, чем в случае иона натрия (E_{1Na}), на величину 0.02 eV, что сравнимо с тепловой энергией kT при температуре эксперимента $T = 20^\circ\text{C}$.

Таким образом, предложена модель образования цепочек мономеров в водном растворе с ионами и рассчитаны концентрации таких цепочек, коррелирующие с экспериментальными результатами [1]. Оценена разность энергий присоединения активированных мономеров к комплексу „ион–неактивированный мономер“ для натрия и калия как 0.02 eV, что дает для температуры эксперимента T величину вероятности присоединения (1) в калиевой среде, примерно в e раз бóльшую, чем в натриевой.

Список литературы

- [1] Dubina M.V., Vyazmin S.Yu., Boitsov V.M., Nikolaev E.N., Popov I. A., Kononikhin A. S., Eliseev I.E., Natochin Y.V. // *Orig. Life Evol. Biosph.* 2013. V. 43. P. 109.
- [2] Wang K.-J., Yao N., Li C. // *Orig. Life Evol. Biosph.* 2005. V. 35. P. 313.
- [3] Leuchs H. // *Chem. Ber.* 1907. V. 39. P. 857.
- [4] Diebler H., Eigen M., Ilgenfritz G., Maab G., Winkler R. // *Pure Appl. Chem.* 1969. V. 20. P. 93.
- [5] Smoluchowski M. // *Phys. Zeitschr.* 1916. V. B17. P. 557.
- [6] Orlov A.N., Samsonidze G.G., Trushin Yu.V. // *Radiat. Eff.* 1986. V. 97. P. 45.
- [7] Trushin Yu.V. *Theory of Radiation Processes in Metal Solid Solutions*. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 1996. 411 p.
- [8] Bittner R., Kulikov D.V., Trushin Yu.V. et al. // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. P. 3239.
- [9] Лубов М.Н., Куликов Д.В., Трушин Ю.В. // *Письма в ЖТФ.* 2009. Т. 35. В. 3. С. 1.
- [10] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Eliseev I.E., Vyazmin Yu., Boitsov V.M., Natochin Y.V., Dubina M.V. // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. P. 244 906.