

Л. И. БОГУСЛАВСКИЙ, А. В. ЛЕБЕДЕВ, Ф. И. БОГОЛЕНОВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИНЖЕКЦИЯ ЗАРЯДОВ В БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЛИПИДНЫЕ МЕМБРАНЫ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 II 1970)

В бимолекулярных липидных мембранах (б.л.д.) удавалось наблюдать лишь ионную проводимость. Вопрос об электронной проводимости в б.л.м., хотя он и неоднократно дискутировался в литературе⁽¹⁻⁴⁾, до сих пор остается открытым.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию импеданса б.л.м. в контакте с раствором, содержащим иод в молекулярной форме. Кинетические измерения импедансным методом были дополнены изучением э.д.с. концентрационных цепей с мембраной.

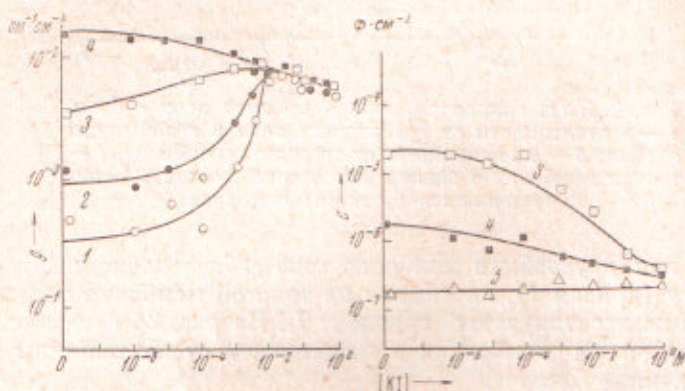


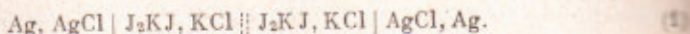
Рис. 1. Частотные характеристики проводимости (а) и емкости (б) б.л.м. в присутствии $10^{-3} M I_2$ в зависимости от содержания КJ в растворе. 1 — постоянный ток, 2 — 1 гц, 3 — 20 гц, 4 — 500 гц, 5 — 5000 гц.

Установка и методика приготовления мембран уже описаны в работе⁽⁵⁾. Для мембран применялась смесь лецитина и холестерина в растворе хлороформа с метиловым спиртом. Использувавшиеся растворы состояли из смеси $KCl + KJ$, и общая концентрация поддерживалась постоянной ($1 M$).

На рис. 1 представлена зависимость проводимости и емкости при разных частотах в системе иод — иодид при постоянной концентрации ($1 \cdot 10^{-3} M$) иода в растворе. При измерении на постоянном токе зависимость проводимости от концентрации КJ представляет собой кривую с максимумом при $C_{KJ} = 10^{-2} M$. При повышении частоты переменного тока наблюдается разгибание левой части кривой, в то время как правая часть остается неизменной во всем исследованном диапазоне частот. Частота в 5 кгц может считаться высокой, так как значение емкости при 20 и 5 кгц совпадают между собой и определяются только геометрической емкостью мембраны ($0,38-0,4 \mu f/cm^2$). При частотах от 20 до 500 гц зависимости емкости от концентрации иодида представляют собой кривые, мо-

потононо падающие с возрастанием концентрации иодида. Величина емкости при частоте 0,1 гц превышает геометрическую емкость более чем на два-три порядка.

Некоторые сведения о частицах, проникающих через мембрану, могут быть получены при изучении концентрационной цепи:



Растворы в опытах с цепью (1) подбирались таким образом, что первоначально концентрация в обеих частях составляла $\text{KCl } 1 \text{ M}$, $\text{KJ } 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, а $\text{J}_2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. Затем в левой части цепи концентрация иода увеличивалась, как это показано по оси абсцисс рис. 2а. В этом случае поведение тонкой двуслойной и толстой нерастекającejся мембран существенно различалось.

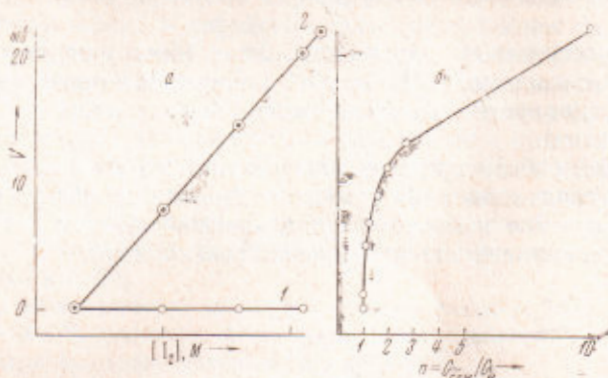


Рис. 2. Э.д.с. концентрационной по иоду цепи с б.л.м. а — в зависимости от содержания иода в левой части ячейки; б — в зависимости от толщины мембраны. 1 — тонкая мембрана и электролитический мостик, 2 — нерастекшаяся (толстая) мембрана

В то время как двуслойная мембрана вела себя подобно электролитическому мостику (кривая 1), потенциал на толстой мембране менялся с наклоном 11 мв на десятикратный градиент J_2 . На рис. 2б показано, как меняется потенциал на мембранах в зависимости от их толщины, условно выраженной в числе бислоев.

Пусть на границе раздела мембрана — раствор происходят реакции:



где круглые скобки означают нахождение в водной фазе, квадратные — в липидной, p — дырки в мембране, возникающие за счет вырывания электрона адсорбированными атомами иода из б.л.м.

При малой толщине мембраны вследствие ее большой проницаемости для иода не удается создать градиента J_2 внутри мембраны, а так как концентрации иона иода слева и справа одинаковы, то э.д.с. на левой и правой стороне мембраны одинаковы. Фактически перепад концентрации по J_2 приходится на электролит. Тонкая мембрана поэтому ведет себя просто как электролитический мостик (рис. 2, кривая 1). Если же мембрана толстая, то градиент J_2 приходится уже на липидную фазу. Наклон кривой 2, равный 11 мв на десятикратный градиент J_2 , соответствует окислительно-восстановительной реакции



Представления об окислительно-восстановительных реакциях на границе раздела, условно обозначаемых как



Водная фаза Мембрана Водная фаза

при учете канала по J_2 должны привести к схеме, которая, с одной стороны, может объяснить, что мембрана, судя по э.д.с. цепи с градиентом по J^- (³), проницаема для ионов иода, а с другой стороны — объяснить импеданс, представленный на рис. 1. При наложении постоянного напряжения на б.л.м. на поверхности мембраны будет протекать электронообменная реакция (5), а полная схема будет иметь вид:



Водная фаза Мембрана Водная фаза

Для того чтобы понять схему, можно J_0 , растворенный в мембране, представить как $[J^-p]$. Налицо схема, где частицей, переносящей положительный заряд, является дырка.

Не следует частицу, представленную в схеме (7) как J_0 , понимать как единственно возможную, так как мало что известно о состоянии молекулярного иода внутри мембраны. В связи с этим остается открытым вопрос о том, насколько существенно присутствие в мембране комплексов LJ_2 (¹, ²) для протекания электронообменной реакции на границе раздела. Существенной особенностью предложенной схемы является наличие электронообменных реакций (2) и (5) на границе мембрана — раствор, причем равновесная концентрация дырок в мембране определяется реакциями обмена*. С этой точки зрения, отличие схемы (7) от схемы (6) состоит в том, что нейтральный иод в модели (7) является частицей, легко проникающей в мембрану. Переход от одного механизма к другому регулируется соотношением скоростей реакций (2) и (3).

Попытаемся теперь объяснить экспериментальные результаты по измерению импеданса при помощи предложенной модели. В целом процесс прохождения иона сквозь мембрану складывается из трех стадий. Первая и третья — это переход иона через границу раздела водная фаза — липид и вторая — движение внутри мембраны. В работах (¹⁰, ¹¹) было показано, что методом измерения импеданса можно выделить движение ионов внутри мембраны при измерении проводимости при достаточно высокой частоте, когда переход ионов из мембраны в раствор не успевает происходить. Если отношение концентрации $J^-/J_2 \rightarrow 0$, то наблюдается чрезвычайно низкая проводимость мембраны на постоянном токе вследствие малого количества J^- , способных разряжаться на поверхности б.л.м. Однако как показывают измерения на высокой частоте, в самой мембране достаточно носителей тока, и ее проводимость на два порядка выше, чем суммарная. Сопротивление на границе раздела является в данном случае основным и лимитирующая поверхностная стадия проявляется в чрезвычайно высокой емкости мембраны (левая часть рис. 1). При возрастании концентрации иодида проводимость возрастает до некоторого предела, пока не становится заметным уменьшение концентрации молекулярного иода вследствие реакции:



* Инъекция дырок в электроды с малым числом собственных носителей исследована в системе антрацен — электролит (⁷⁻⁹).

которая конкурирует за J_2 с реакцией электронного обмена (2). Начиная с некоторой концентрации J^- стадия переноса заряда внутри мембраны становится лимитирующей. Наблюдается исчезновение повышенной емкости. Исчезает дисперсия проводимости с частотой (правая часть рис. 1).

Таким образом, предположение об инъекции зарядов в б.л.м., контролируемое окислительно-восстановительной реакцией на поверхности мембраны, позволяет объяснить основные экспериментальные факты, наблюдаемые при изучении свойств мембран в системе под — иодид.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Bhowik, G. L. Jendrasiak, B. Rosenberg, *Nature*, **215**, 842 (1967).
² G. L. Jendrasiak, *Chem. and Phys. Lipids*, **3**, 93 (1969). ³ Е. А. Либерман, В. П. Топалы и др., *Биофизика*, **14**, 56 (1969). ⁴ P. Lauger, J. Richter, W. Lessauer, *Ber. d. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, **11**, 906 (1967). ⁵ Л. И. Богуславский, А. В. Лебедев, Первое совещ. по проблемам электроскопии биологических объектов, 24—25 мая 1969 г., г. Пущино, Тез. докл. 1969, стр. 44.
⁶ D. Richman, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 509, 513 (1960). ⁷ H. Kallmann, M. Pore, *Nature*, **185**, 753 (1960). ⁸ Б. Т. Ложкин, Л. И. Богуславский, *Электрохимия*, **5**, 196 (1969). ⁹ W. Mehl, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1166 (1966). ¹⁰ В. С. Маркин, *Мол. биол.*, **3**, 610 (1969). ¹¹ С. Х. Айтъян, В. Г. Левич и др., *ДАН*, **193**, № 6 (1970).