

Академик А. Н. ФРУМКИН, М. И. ГУГЕШАШВИЛИ, Л. И. БОГУСЛАВСКИЙ

**АДСОРБЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА
ГЕПТАН — ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ВАЛИНОМИЦИНА**

Присутствие циклического антибиотика валиномицина (¹) (ВМ) делает бимолекулярную липидную мембрану селективно проницаемой по отношению к иону калия (²). Подробное изучение трансмембранного потенциала в концентрационной цепи при помощи специально приготовленных на основе ВМ селективных по иону калия электродов было проведено в работах (^{3, 4}). Потенциал электрохимической концентрационной цепи зависит линейно от логарифма активности иона калия с наклоном 58 мв. Этот результат прове-

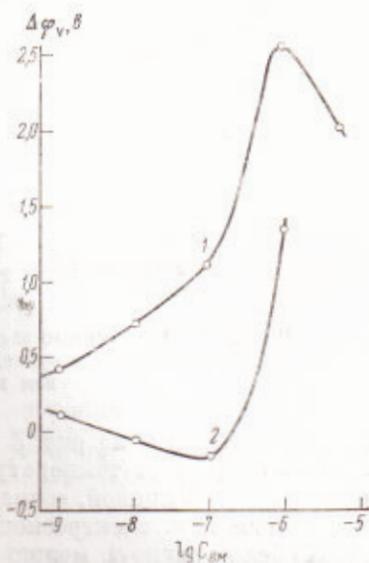
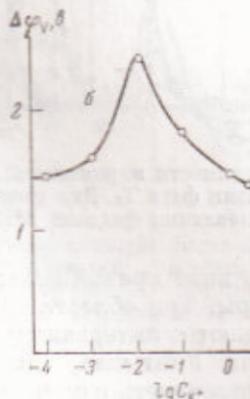
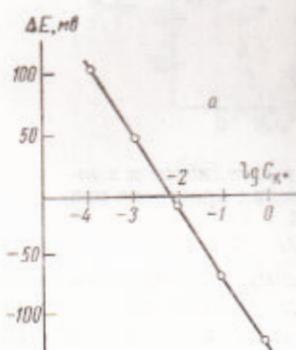


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость трансмембранного и межфазного потенциалов от концентрации ионов K^+ в присутствии 10^{-6} М ВМ. *a* — в цепи (1), *б* — в цепи (2)

Рис. 2. Зависимость межфазного потенциала на границе раздела гептан — вода от концентрации ВМ в присутствии: 1 — 10^{-2} М КСl, 2 — 10^{-2} М NaCl

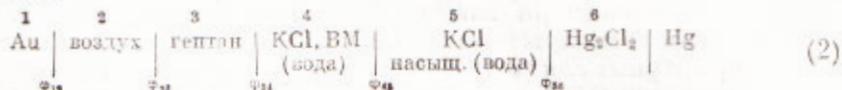
рен нами в опытах с моделирующей мембрану цепью



где концентрация C_1 оставалась постоянной (10^{-2} М КСl), а концентрация C_2 менялась, как указано на рис. 1а.

Представляло интерес найти зависимость разности потенциалов на границе гептан / вода от концентрации иона K^+ в цепи, которая содержит только одну границу вода / неводная фаза. Исследуемая цепь может быть представлена в традиционных электрохимических обозначениях следую-

щим образом:



Использованная методика позволяла измерять методом вибрирующего конденсатора изменение вольта-потенциала между золотым электродом сравнения и гептаном при изменении состава водной фазы. В использованной установке имелась ячейка из стекла пирекс с чашечкой, в которой гептан находился поверх водной фазы. Над гептановой фазой располагался золотой вибрирующий электрод сравнения. Электродом сравнения со стороны водной фазы служил каломельный электрод, соединенный с ячейкой через солевой мостик с насыщенным раствором KCl.

Все водные растворы готовили на бидистиллате из дважды перекристаллизованных солей. Гептан брался марки нормальный эталонный и помещался в один сосуд с водной фазой, где находился 36 час. (или меньше, если смесь предварительно встряхивалась на качалке); за это время устанавливалось равновесие. Валиномицин вносился в приготовленную систему в виде гептанового или спиртового раствора высокой концентрации. Солевой состав водной фазы после установления равновесия с гептаном можно считать практически неизменным, на что указывает совпадающий с теоретическим наклон э.д.с. цепи (1) в зависимости от концентрации KCl.

Если при изменении состава водной фазы 4 скачки потенциала φ_{12} , φ_{23} , φ_{45} и φ_{56} остаются неизменными, то весь наблюдаемый эффект должен быть приписан изменению скачка потенциала φ_{34} на границе раздела гептан — вода. Специальными опытами на системе



было показано, что вольта-потенциал остается почти неизменным при изменении состава гептановой фазы. Гептановая фаза представляла собой гептан, отделенный от уравновешенной предварительно системы гептан — водный раствор. Поскольку скачок потенциала φ_{12} оставался постоянным, то неизменность вольта-потенциала указывала бы на постоянство величины φ_{23} . В действительности наблюдался небольшой сдвиг потенциала Ag в сторону более отрицательных значений (на 10—11 мВ при изменении концентрации KCl в водной фазе на порядок), вероятно, связанный с увеличением содержания Cl^- в гептане.

Неизменность скачка φ_{23} означает, что не происходит изменения гальвани-потенциала на границе раздела гептана с воздухом. Кроме того, отсутствие адсорбции на границе гептан / воздух было подтверждено измерениями поверхностного натяжения гептана на границе с воздухом. На рис. 16 представлено изменение вольта-потенциала φ_V в цепи (2) при изменении концентрации иона K^+ в водной фазе в присутствии 10^{-6} M BM. На рис. 2 дана зависимость $\Delta\varphi_V$ от концентрации BM в растворах 10^{-2} M KCl и 10^{-2} M NaCl. Как видно, более высокие значения вольта-потенциала наблюдаются в присутствии иона K^+ . При возрастании концентрации BM от 10^{-7} до 10^{-6} M наблюдается быстрый рост вольта-потенциала; при концентрациях BM выше 10^{-6} M в присутствии ионов K^+ происходит некоторый спад измеряемой величины $\Delta\varphi_V$.

В присутствии BM и ионов K^+ , а также при более высоких концентрациях BM и ионов Na^+ величины вольта-потенциалов смещены в область положительных значений. Смещение, как правило, колеблется в пределах от 0,8 до 3 в и зависит неконтролируемым образом от выбора навески BM, из которой готовили исходный раствор BM, добавлявшийся затем к системе гептан — вода. Величина смещения, однако, была хорошо воспроизводима в пределах серии растворов, приготовленной из одной навески BM.

Добавление энантиомерной кислоты к гептановой фазе при pH водного раствора, превышающем рК энантиомерной кислоты, увеличивает вольт-потенциал, вызванный присутствием ВМ, а при $\text{pH} < \text{pK}$ уменьшает его до значений, характерных для системы в отсутствие ВМ (рис. 3). Это, несомненно, указывает на связь наблюдаемых значений вольт-потенциала с адсорбционными явлениями на границе раздела гептан — вода. Присутствие органического аниона, по-видимому, облегчает зарядку гептана комплексом $\text{K}(\text{ВМ})^+$, в то время как сильно адсорбирующиеся недиссоциированные молекулы энантиомерной кислоты вытесняют $\text{K}(\text{ВМ})^+$ из границы раздела.

Особый интерес представляет сравнение вольт-потенциалов, измеренных при одинаковых концентрациях хлоридов щелочных металлов. Счи-

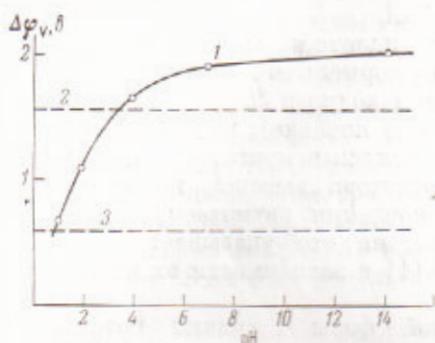


Рис. 3

Рис. 3. Влияние pH на изменение вольт-потенциала на границе гептан — вода в присутствии: 1 — 10^{-2} M KCl + 10^{-5} M ВМ + 10^{-3} M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{COOH}$; 2 — 10^{-2} M KCl + 10^{-6} M ВМ; 3 — 10^{-2} M KCl

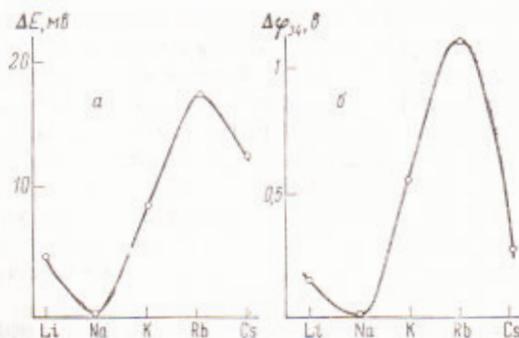


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость трансмембранного и межфазного потенциалов от природы катиона при $[\text{MeCl}] = 10^{-4}$ в присутствии 10^{-6} M ВМ: а — бионные потенциалы биологических фосфолипидных мембран по данным работы (2); б — межфазные потенциалы, отнесенные к потенциалу иона Na^+

тается, что ВМ образует комплексы, растворимые в гептановой фазе, преимущественно с ионами K^+ и Rb^+ (3-7). Поэтому коэффициенты распределения, а следовательно и межфазные потенциалы, должны быть различными для разных катионов. На рис. 4б представлены величины $\Delta\phi_{св}$, отнесенные к $\phi_{св}$ в случае Na^+ для катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ при $[\text{MeCl}] = 10^{-2}$ M и $[\text{ВМ}] = 10^{-6}$ M. Вольт-потенциалы для систем, содержащих ионы K^+ и Rb^+ , наиболее велики. На рис. 4а приведены соответствующие бионные потенциалы фосфолипидных мембран по данным (2). Хотя ход зависимости разности потенциалов от атомного радиуса катиона в обоих случаях весьма близок, абсолютные значения в случае цепей с одной границей раздела почти на два порядка выше.

Из сопоставления рис. 1а и 4а с рис. 1б и 4б вытекает неаддитивность потенциалов на границе гептан/вода при возникновении трансмембранного потенциала. Вопрос о возможной причине этой неаддитивности будет рассмотрен в последующем сообщении.

Выражаем глубокую благодарность акад. Ю. А. Овчинникову за предоставление образцов валиномицина.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
5 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. М. Shemjakin, N. A. Aladanova et al., Tetrahedron Letters, 28, 1921 (1963). 2 А. А. Лев, Д. П. Бужинский, Цитология, 9, 102 (1967). 3 L. A. R. Pioda, W. Simon, Chimia, 23, 72 (1969). 4 I. N. Butler, R. Huston, Anal. Chem., 42, 676 (1970). 5 G. Eisenman, S. M. Ciani, G. Szabo, Federat. Proc., 27, 1289 (1968). 6 D. C. Tosteson, Federat. Proc., 27, 1269 (1968). 7 Ю. А. Овчинников, Вестн. АН СССР, № 9, 49 (1970).