

В. С. МАРКИН

ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ИМПЕДАНС ИСКУССТВЕННЫХ ФОСФОЛИПИДНЫХ МЕМБРАН С УЧЕТОМ НЕПЕРЕМЕШИВАЕМЫХ СЛОЕВ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 12 IV 1971)

В работе ⁽¹⁾ показано, что перенос ионов через мембрану с помощью переносчиков может осуществляться двумя разными способами. Переносчик Т с зарядом Z_T может соединяться с ионом А с зарядом Z_A и давать комплекс L с зарядом $Z_L = Z_T + Z_A$. В мембрану могут проникать ионы Т и L со скоростями, указанными на рис. 1а. При наложении внешнего поля скорости процессов изменяются в $\exp(1/2 Z \beta \varphi_i)$ раз, где φ_i — падение потенциала на соответствующем участке мембраны.

Если ион А переходит границу мембраны лучше, чем ионы Т и L, то при наложении внешнего поля в мембране кружится «малая карусель» из переносчиков, осуществляющая переброс ионов А из левого раствора в правый.

Если же ионы Т и L проникают через границу мембраны достаточно быстро по сравнению с ионом А, то «малая карусель» оказывается не эффективной. Ионы Т и L проходят насквозь через мембрану из одного раствора в другой. Но поскольку у поверхности мембраны имеются перемешиваемые слои жидкости, то оказывается возможным осуществить циклический транспорт ионов с помощью «большой карусели», которая в своем «вращении» захватывает прилежащие слои раствора.

Чтобы не выписывать чрезмерно громоздких формул, при выводе вольт-амперных характеристик будем считать, что поверхностная емкость мембраны C_1 значительно превышает объемную C_2 . Это допущение вполне справедливо для фосфолипидных мембран ⁽²⁾.

Начнем с «малой карусели». Будем считать, что раствор, омывающий мембрану, имеет значительно более высокую проводимость, чем мембрана. Тогда все падение напряжения сосредоточено только в мембране. Решение обычных уравнений переноса, выписанных, например, в работах ⁽³⁻⁴⁾, позволяет найти электрический ток через мембрану (на единицу поверхности):

$$I = \frac{2Z_A F \frac{k_1}{k_2} T k_3 A v_T v_L \operatorname{sh} \frac{Z_A \beta \varphi}{2}}{k_3 A v_L \operatorname{ch} \frac{Z_L \beta \varphi}{2} + k_4 v_T \operatorname{ch} \frac{Z_T \beta \varphi}{2} + 2 v_T v_L \operatorname{ch} \frac{Z_T \beta \varphi}{2} \operatorname{ch} \frac{Z_L \beta \varphi}{2}} \quad (1)$$

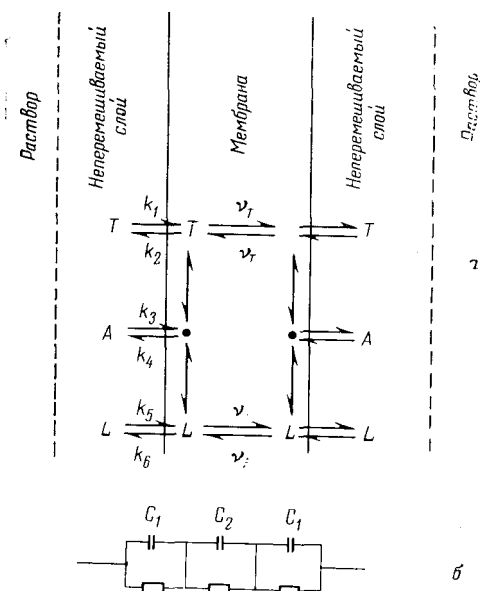


Рис. 1

Если хотя бы один из зарядов Z_T и Z_L равен нулю, то вольт-амперная характеристика монотонно возрастает и выходит на предельное значение (рис. 2, 1, 2). Однако при этом она может либо быть выпуклой при всех потенциалах (рис. 2, 1), либо иметь в начале вогнутый участок (рис. 2, 2). Рассмотрим это обстоятельство подробнее.

Пусть $Z_T = 0$, т. е. $Z_L = Z_A$. Тогда предельное значение тока при высоких потенциалах равно

$$I_{\text{lim}} = \frac{2Z_A F \frac{k_1}{k_2} T k_3 A v_T}{k_3 A + 2v_T}. \quad (2)$$

Вогнутый участок на кривой возникает, если выполнено условие

$$A < \frac{2v_T (k_4 - v_L)}{v_L k_3}. \quad (3)$$

Его можно выполнить, если только $k_4 > v_L$, т. е. поверхностная реакция должна идти быстрее переноса в объеме. Тогда при

достаточно малой концентрации иона A можно получить экспоненциально растущую вольт-амперную характеристику.

Пусть теперь $Z_L = 0$, т. е. $Z_T = -Z_A$. Предельное значение тока при высоком мембранном потенциале равно

$$I_{\text{lim}} = \frac{2Z_A F \frac{k_1}{k_2} T k_3 A v_L}{k_4 + 2v_L}. \quad (4)$$

Условие появления вогнутого участка на вольт-амперной кривой имеет другой вид:

$$A > \frac{v_T (k_4 + 2v_L)}{2k_3 v_L}. \quad (5)$$

Теоретически всегда можно подобрать достаточно большую концентрацию A , при которой появляется вогнутый участок, независимо от соотношения между константами скоростей процессов.

Неравенства (3) и (5) противоположны друг другу, и тем не менее эти условия содержат один и тот же принцип: они требуют, чтобы в мембране было мало заряженных частиц. Только в этом случае мембрана может иметь экспоненциальную характеристику.

Перейдем теперь к «большой карусели». Будем считать, что перенос ионов T и L через неподвижные слои происходит гораздо медленнее, чем через мембрану. Именно в этом случае эффективна «большая карусель» (4). Тогда решение уравнений переноса (3, 4) приводит к следующей вольт-амперной характеристике:

$$I = 2Z_A F \operatorname{sh} \frac{Z_A \beta \varphi}{2} \left[\frac{1}{k_3 v_L L} \left(k_6 + 2v_L \operatorname{ch} \frac{Z_L \beta \varphi}{2} \right) \operatorname{ch} \frac{Z_T \beta \varphi}{2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{k_1 v_T T} \left(k_2 + 2v_T \operatorname{ch} \frac{Z_T \beta \varphi}{2} \right) \operatorname{ch} \frac{Z_L \beta \varphi}{2} \right]^{-1}. \quad (6)$$

Вид вольт-амперных кривых для «большой карусели» аналогичен «малой карусели». Если один заряд из Z_T и Z_L равен нулю, то вольт-амперная характеристика выглядит как кривая 1 или 2 на рис. 2.

Если $Z_T = 0$ (т. е. $Z_L = Z_A$), то предельный ток равен:

$$I_{\text{lim}} = \frac{2Z_A F}{\frac{2}{k_3 L} + \frac{k_2 + 2v_T}{k_1 v_T T}}. \quad (7)$$

Условие появления вогнутого участка на вольт-амперной кривой имеет вид:

$$A < \frac{2k_1v_T(k_6 - v_L)\xi}{k_5v_L(k_2 + 2v_T)}, \quad (8)$$

где ξ — константа диссоциации комплексов в воде. Таким образом, если поверхностная стадия быстрее объемной ($k_6 > v_L$), то при достаточно малой концентрации A вольт-амперная кривая в начальном участке растёт экспоненциально.

Пусть $Z_L = 0$ (т. е. $Z_L = -Z_A$). Предельный ток равен:

$$I_{\text{lim}} = \frac{2Z_A F}{\frac{k_6 + 2v_L}{k_5v_L L} + \frac{2}{k_1 T}}. \quad (9)$$

Наличие вогнутого участка определяется условием:

$$A > \frac{k_1v_T(k_6 + 2v_L)\xi}{2k_5v_L(k_2 - v_T)}. \quad (10)$$

Здесь также необходимо, чтобы поверхностная стадия была быстрее объемной ($k_2 > v_T$). В «малой карусели» это требование было не пужно.

В «большой карусели», так же как в малой, вогнутый участок появляется, если в мембране мало заряженных частиц. Есть еще одно важное сходство. Предположим, что переносчик T и комплекс L заряжены; например, $Z_A = 1$, $Z_T = -2$, $Z_L = -1$. Тогда вольт-амперные характеристики имеют падающие участки (рис. 2, 3, 4). Причина этого явления была изложена в работе (5): если обе формы T и L заряжены одноименно, то поле оттягивает их к одной стороне системы и затрудняет протекание процесса.

Импеданс мембраны. С ростом частоты переменного тока проводимость мембраны возрастает. Расчету импеданса посвящены работы (4, 6, 7). Здесь мы рассмотрим общий случай.

Проводимость на низких частотах совпадает с проводимостью на постоянном токе. На высоких частотах проводимость равна

$$g = \frac{2\beta FC_2^2}{(C_1 + 2C_2)^2} \left(Z_A^2 \frac{k_4 k_5}{k_6} L + Z_T^2 k_1 T + Z_L^2 k_5 L \right) + \frac{\beta FC_1^2}{(C_1 + 2C_2)^2} \left(Z_T^2 \frac{k_1 v_T}{k_2} T + Z_L^2 \frac{k_5 v_L}{k_6} L \right). \quad (11)$$

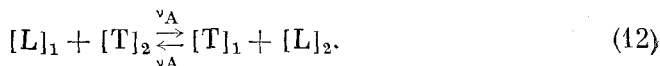
Зависимость высокочастотной проводимости от концентрации переносимого иона была проанализирована в работах (4, 6). Высокочастотная проводимость, в отличие от низкочастотной, монотонно меняется вместе с A , причем может либо расти, либо убывать от одного предельного значения до другого, смотря по тому, каков заряд переносчиков.

Зависимость проводимости от концентрации переносчиков. Проводимость мембраны пропорциональна концентрации переносчиков во всех формах, однако пропорциональность не обязательно должна быть прямой. Как показано в (7, 2), с увеличением концентрации переносчика уменьшается его коэффициент распределения между мембраной и раствором. Это проявляется, например, в том, что увеличивается константа k_2 и уменьшается k_1 . Как легко убедиться с помощью приведенных выше формул, рост проводимости с концентрацией переносчика в этом случае отклоняется от линейного и становится более медленным.

Иногда в эксперименте обнаруживается, наоборот, более крутой рост проводимости с концентрацией переносчика. Это означает, что стадия, определяющая скорость процесса, является, например, бимолекулярной. Далее мы рассмотрим несколько возможных механизмов.

Предположим, что основные затруднения возникают при переносе ионов внутри мембраны. Тогда можно представить себе следующий про-

цесс. Через границу мембраны ион А переходит любым из описанных выше способов, каким именно — для результата несущественно. Внутри мембраны ион А перепрыгивает с иона Т, расположенного у одной границы, на ион Т, расположенный у другой. Можно представить также, что эти ионы образуют некую динамическую цепочку

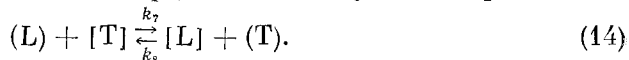


Величина v_A представляет собой константу скорости реакции. Подобный процесс был рассмотрен в работах (⁶, ⁸), а соответствующая модель была названа эстафетной. Проводимость для постоянного тока в малых полях в эстафетной модели равна

$$g = Z_A^2 \beta F v_A \frac{k_1 k_5}{k_2 k_6} T L. \quad (13)$$

Зависимость этой проводимости от концентрации ионов А имеет характерный колоколообразный вид с максимумом, расположенным точно в pK соответствующего переносчика. От полной концентрации переносчика проводимость зависит квадратичным образом.

Предположим теперь, что основные затруднения ионному транспорту возникают на границе мембраны. Тогда можно представить такой процесс. Пусть переход иона А через границу происходит не просто из раствора, а только с иона L. Реакцию можно представить следующим образом:



Перенос в объеме мембраны может происходить любым способом; на результате это не сказывается. Проводимость для постоянного тока в такой модели равна

$$g = \frac{1}{2} Z_A^2 \beta F k_7 \frac{k_1}{k_2} T L. \quad (15)$$

Так же как и в предыдущем случае, проводимость здесь квадратична по концентрации переносчика, а ее зависимость от концентрации имеет колоколообразный вид с максимумом, расположенным точно в pK переносчика.

В случае затруднений на границе квадратичная зависимость проводимости от полной концентрации переносчика может быть получена еще одним способом. Предположим, что в системе могут существовать димеры типа T_2A . Иными словами, каждый ион А может быть перенесен через мембрану с помощью двух частиц переносчика Т. Такой процесс, названный коллективным переносом ионов, был рассмотрен в работах (⁹, ¹⁰). Проводимость в данном случае равна

$$g = Z_A^2 \beta F k_9 \frac{k_1^2}{k_2^2} A T^2. \quad (16)$$

Здесь проводимость также квадратична по концентрации переносчика, а максимум кривой зависимости g от A лежит в pK переносчика.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Маркин, Е. А. Либерман, ДАН, 201, № 4 (1971). ² П. А. Григорьев, Л. Н. Ермишкин, В. С. Маркин, Биофизика, 16, № 6 (1971). ³ В. С. Маркин, Л. И. Кришталюк и др., Биофизика, 14, 256 (1969). ⁴ В. С. Маркин, Молекулярная биология, 3, 610 (1969). ⁵ В. С. Маркин, В. Ф. Пастушенко и др., Биофизика, 14, 462 (1969). ⁶ С. Х. Айтьян, В. Г. Левич и др., ДАН, 193, 1402 (1970). ⁷ В. С. Маркин, Л. Н. Ермишкин, П. А. Григорьев, Биофизика, 16, 210 (1971). ⁸ Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин, Р. Н. Руклин, Биофизика, 16, 230-437 (1970). ⁹ A. Finkelstein, Biochim. et biophys. acta, 205, № 1 (1970). ¹⁰ В. С. Маркин, В. Ф. Пастушенко, Биофизика, 15, 941 (1970).