

Н. Н. РОЖИЦКИЙ, Ю. К. ХУДЕНСКИЙ, А. И. БЫХ, канд. техн. наук

**ЭЛЕКТРОХЕМИИЗЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЕГО РОЛЬ
В БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. СООБЩЕНИЕ I. КООПЕРАТИВНЫЕ
ЯВЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОХЕМИИЗЛУЧЕНИИ**

Известно, что клетки живых организмов способны к обмену информацией на расстояниях, значительно превышающих внутриклеточные, с помощью электромагнитных излучений светового диапазона [1]. Это обстоятельство позволяет определить клеточную систему одновременно как излучатель и как детектор модулированных электромагнитных излучений, а к известному уже (электро) химическому каналу передачи информации, существующему, например, в нейронах, добавить фотонный канал.

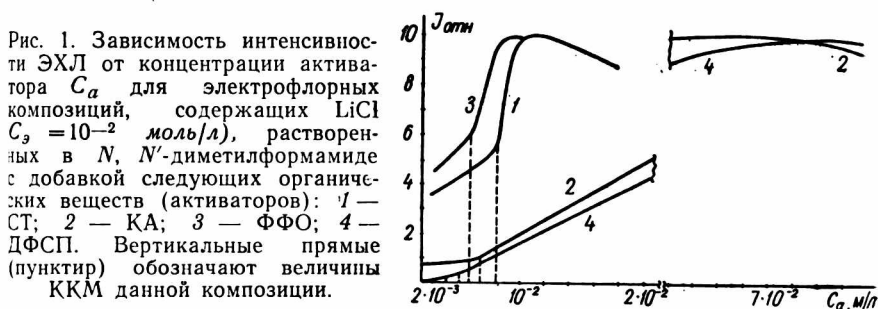
В связи с этим для моделирования некоторых процессов, происходящих в самоорганизующейся системе — живом организме — перспективно использовать электрохемиизлучение (ЭХИ), возникающее при реакциях с переносом электрона между разнополярными ион-радикалами ряда сложных органических соединений в растворах электролитов, частным случаем которого является электрохемилюминесценция (ЭХЛ).

У модельных элементов, работающих на основе ЭХИ, так же, как в клетках и клеточных органеллах, имеется два канала, по которым может поступать, обрабатываться и выдаваться информация — быстродействующий (фотонный) и медленнодействующий (электрохимический). Элементы, моделирующие процессы в нейронах на основе электрохимических эффектов, которые возникают при прохождении тока через раствор электролита, хорошо известны. Ко многим преимуществам подобных систем при использовании их в роли модельных устройств (многофункциональность, возможность перестройки своей внутренней структуры, достаточная компактность, простота и дешевизна конструкции) ЭХИ добавляет ряд существенных свойств, связанных с использованием фотонного информативного канала и, как следствие, высокие скорости срабатывания.

Различные устройства, использующие явление ЭХИ, в частности, для моделирования процессов в живой материи, будем называть оптохемотронными. В [2, 3] рассмотрены основные процессы, протекающие в ЭХЛ элементе, возможность моделирования некоторых явлений в нервных клетках, а также реализации про-

странственно-временного ЭХЛ сумматора, обладающего интегрирующими свойствами и кратковременной памятью. Для разработки и создания конкретных ЭХИ моделей клеток, в том числе и нервных, необходимо глубокое понимание молекулярных процессов ЭХИ. С этой целью в работе тщательно исследуются некоторые механизмы ЭХИ.

Изучаются концентрационные зависимости и спектры ЭХЛ ряда электрофлорных композиций, содержащих в качестве активаторов стильбен (СТ), карбазол (КА), 2,5-дифенилоксазол (ФФО) и 1,5-дифенил-3-стирилпиразолин (ДФСП), растворенные в *N, N'*-диметилформамиде с добавкой неорганической соли LiCl. Исследования проводились на сконструированной установке для изучения ЭХИ. Спектры ЭХИ записывались с помощью спектрографа ИСП-51, спектры флуоресценции (ФЛ) композиций регистрировались на спектрофотометре СДЛ-1.



На рис. 1 приведены зависимости интегральной по спектру интенсивности ЭХЛ I от концентрации C_a указанных активаторов. Как видно из рисунка, ход кривых нелинеен, в области концентраций имеется точка перегиба, после которой во всех случаях повышается скорость нарастания свечения. Это обстоятельство указывает, по-видимому, на проявление механизмов ЭХЛ, отличающихся от традиционной реакции рекомбинации одиночных разнополярных ион-радикалов, которая происходит при концентрациях активаторов, лежащих ниже точки перегиба. Подобный характер концентрационного изменения интенсивности ЭХЛ обусловлен, вероятно, образованием некоторых ассоциатов из вещества электрофлора при достижении точки перегиба на графиках $I=f(C_a)$. При высоких концентрациях в растворе возможно образование димеров и эксимеров, что проявляется, в частности, в изменениях спектров излучения соединений, а также концентрационной зависимости свечения.

На рис. 2 приведены спектры ЭХЛ и ФЛ композиций, содержащих ФФО и ДФСР. Длинноволновый сдвиг спектра ЭХЛ относительно ФЛ для ФФО обусловлен, очевидно, образованием в электрофлорной композиции эксимеров [4]. В растворе, содержащем ДФСР, наблюдается небольшое коротковолновое смещение спектра ЭХЛ относительно ФЛ, что указывает на отсутствие

вклада эксимерной доли в ЭХЛ. Несмотря на отличие причин, обуславливающих формирование спектров ЭХЛ рассмотренных композиций, характер концентрационных изменений интенсивности излучения для всех составов одинаков (см. рис. 1). Таким об-

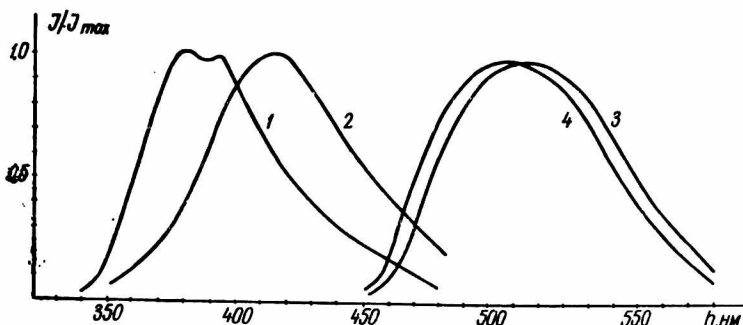


Рис. 2. Спектральные характеристики ФЛ (1, 3) и ЭХЛ (2, 4) композиций, содержащих LiCl ($C_s = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в N, N' -диметилформамиде с добавкой: а) ФФО, $C_a = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1, 2), б) ДФСП, $C_a = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3, 4). Длина волны возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{возб.}} = 313$ нм, напряжение возбуждения ЭХЛ $U_{\text{возб.}} = 12$ в.

разом, наличие точки перегиба на концентрационных кривых ЭХЛ (см. рис. 1) вызвано иными, чем образование эксимеров, причинами.

Наблюдаемые аномалии концентрационных зависимостей ЭХЛ ряда органических соединений обусловлены, по-видимому, образованием после точки перегиба на кривых $I = f(C_a)$ в растворе высокомолекулярных ассоциатов — мицелл. На рис. 3 приведена за-

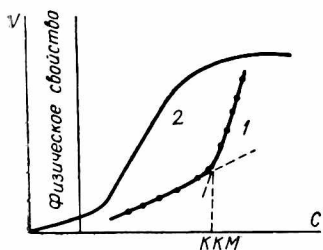


Рис. 3. Зависимость одного из физических свойств полярного (водного) раствора, содержащего детергент, от его концентрации: 1 — точка ККМ [5]; 2 — экспериментальная зависимость скорости протекания реакции, катализируемой ферментом, от концентрации субстрата [9].

висимость одного из физических свойств полярного раствора детергента от его концентрации [5]. Видно, что ход кривой аналогичен наблюдаемому в данном случае, причем перегиб обозначает появление мицелл в растворе, а точка перегиба носит название критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В мицеллярной структуре, форма которой может быть различной (например, сферической или ламеллярной), ассоциируется несколько

десятков молекул и ионов исходного вещества. Дифильные взаимодействия, приводящие к образованию мицелл в такой высокополярной среде как вода, в исследованных композициях с содержанием полярного растворителя ($\epsilon=36,7$), очевидно, можно аппроксимировать ион-ионными и ион-мультипольными взаимодействиями, а также взаимодействиями типа ван-дер-Ваальсовых и обменных между членами комплекса. Как известно, процесс мицеллообразования термодинамически выгоден, так как приводит к уменьшению свободной энергии раствора [5].

Эксперимент показывает зависимость ККМ изученных электрофлорных композиций от возбуждающего ЭХЛ напряжения (с увеличением напряжения ККМ падает), что, очевидно, обусловлено наличием в составе мицелл и ионных форм вещества электрофлора.

Механизм возникновения ЭХЛ (после точки ККМ), наряду с осуществлением обычной реакции рекомбинации ион-радикалов, можно представить следующим образом: при подаче напряжения определенной, положительной полярности (мы рассматриваем случай биполярного импульсного возбуждения как одного из наиболее эффективных) в электрофлорной композиции образуются катион-радикалы органического вещества (анодная фаза возбуждения), участвующие совместно с его молекулами и неорганическими противоионами в формировании мицеллярных комплексов. При этом по мере сближения частиц вещества связь между ними увеличивается, в частности, за счет сил обменного взаимодействия, характерного для ионных кластеров [6].

Во время катодной фазы возбуждения ЭХЛ возможны процессы рекомбинации катион- и анион-радикалов в мицелле с образованием в ней центров с избытком энергии — возбужденных молекул. Существенным для наибольшей эффективности прохождения реакции с переносом электрона между ион-радикалами является большое время их жизни. Ассоциация частиц люминесцирующего вещества в мицеллярные комплексы может приводить, очевидно, к увеличению времени жизни ион-радикалов за счет меньшего числа «неэффективных», т. е. не ведущих к образованию возбужденных молекул, столкновений и появлению сил взаимодействия между частицами, образующими мицеллу, обуславливающих возникновение кооперативных эффектов. Увеличение времени жизни ион-радикалов может способствовать возрастанию выхода реакции рекомбинации, т. е. повышению интенсивности ЭХЛ после ККМ, что и наблюдается в экспериментах (см. рис. 1).

Следует указать, что мицеллярные ассоциаты в электрофлорных композициях, содержащих полярный неводный растворитель, аналогично мицеллам водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) обладают, по-видимому, внутренней структурой, строение которой дает возможность считать ее жидкокристаллической [7, 8].

Изучая концентрационные зависимости ЭХЛ (см. рис. 1) можно заметить, что образование мицелл повышает скорость реак-

цпи, продуктом которой являются возбужденные молекулы и кванты ЭХЛ, т. е. катализирует ее. Это обстоятельство — одно из существенных черт, присущих мицеллам полярных (водных) растворов ПАВ: после ККМ целый ряд реакций, происходящих в растворе с участием мицелл, ускоряется. В этом смысле у мицелл имеется известная аналогия с ферментами и, в более широком смысле, с некоторыми внутриклеточными органеллами. Присутствие мицеллярных агрегатов в электрофлорных композициях еще раз показывает возможность моделирования ряда процессов в сложных биологических системах с помощью ЭХИ.

Изучение спектров ЭХЛ и их сравнение со спектрами ФЛ ряда электрофлорных композиций позволяет обнаружить, наряду со сдвигом спектра ЭХЛ в ту или иную область, появление новых полос или изменение интенсивности прежних, что происходит, как правило, в коротковолновой части спектра (рис. 2, 4). Природа указанных изменений не поддавалась до настоящего времени удовлетворительной трактовке (исключая, пожалуй, случай эксинерного свечения). Попытаемся объяснить изменения, происходящие

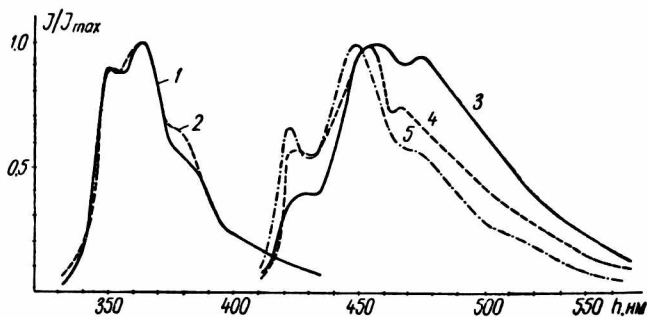


Рис. 4. Спектральные характеристики композиции, содержащей КА и LiCl ($C_a = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), растворенные в N, N'-диметилформамиде: а) ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 313$ н.м), $C_a = 7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л до электролиза — 1 и после электролиза — 2 ($U_{\text{возб.}} = 12$ в); б) ЭХЛ: 1 — $C_a = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $U_{\text{возб.}} = 12$ в, 2 — $C_a = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $U_{\text{возб.}} = 12$ в, 3 — $C_a = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $U_{\text{возб.}} = 8$ в.

и в спектрах ЭХЛ на основе эффекта мицеллообразования в электрофлорных композициях.

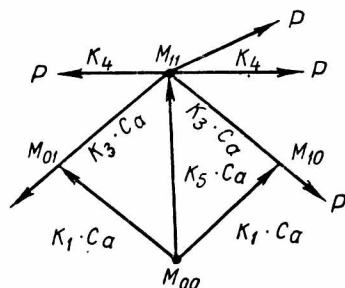
В ЭХИ ионогенных мицеллярных ассоциатах ввиду близкого расположения (вплоть до молекулярного контакта) частиц комплекса возможно возникновение сил взаимодействия той или иной природы, например, прямые и косвенные обменные взаимодействия между системой спинов. Поэтому в подобных образованиях, учитывая также проявление некоторой упорядоченности в жидкокристаллической структуре, можно ожидать появление процессов коллективного характера. Кооперативные взаимодействия в биологических системах приводят, в частности, к суммированию энергии взаимодействующих молекул и коротковолновым сдвигам спектра излучения системы [10].

В [13] показано, что изменения в спектрах молекулярных кристаллов типа ламелл могут быть обусловлены выполнением раз-

личных правил отбора для переходов на экситонные уровни системы, возникающие при различных ориентациях дипольных моментов молекул. Поэтому изменения спектров ЭХЛ по отношению к спектрам ФЛ электрофлорных композиций можно, по-видимому, трактовать как проявление коллективных экситонных взаимодействий в связанном силами обменной природы мицеллярном комплексе.

Исследуя катализируемые мицеллами реакции, приводящие к ЭХИ, целесообразно, ввиду сходства в указанном выше смысле мицелл с ферментами, принимать во внимание результаты работ

Рис. 5. Схема процесса образования возбужденных молекул активатора в случае двух активных центров в мицелле электрофлорной композиции. M_{00} — состояние мицеллы с вакантными активными центрами (в мицелле имеется два ион-радикала, не вступивших в реакцию рекомбинации), $M_{01}=M_{10}$ — состояния мицеллы, в котором один активный центр занят (образовалась возбужденная молекула), а второй — свободен, M_{11} — мицелла с двумя возбужденными молекулами.



по теории ферментативного катализа. Экспериментальные зависимости для скорости прохождения катализируемой ферментом реакции от концентрации субстрата во многих случаях имеют вид, представленный на рис. 3 [9] и отклоняющийся от обычного уравнения Михаэлиса-Ментен. Волькенштейн [9] объяснил подобные экспериментально наблюдаемые зависимости на основе предположения о наличии в белковой молекуле фермента ряда активных центров, кооперативно взаимодействующих между собой с помощью сил определенной природы, и вывел уравнение, описывающее «S»-образную зависимость скорости реакции от концентрации субстрата в случае двух взаимодействующих центров. Наличие «S»-образной зависимости, по мнению автора [9], всегда свидетельствует о существовании нескольких взаимодействующих активных центров в ферменте.

Полученные зависимости $I=f(C_a)$ для ряда электрофлорных композиций обладают «S»-образным характером, т. е. имеют точку перегиба — точку ККМ и проходят через максимум (см. рис. 1). В рамках модели двух взаимодействующих центров, образовавшихся в мицеллах электрофлорных композиций (под активными центрами понимаются возбужденные молекулы активатора, образовавшиеся в мицеллах в результате реакций рекомбинации), можно в стационарном случае получить уравнение, связывающее скорость реакции, продуктом P которой являются кванты ЭХИ (рис. 5), т. е. интенсивность излучения в моль·фотон/см²·сек с концентрацией субстрата — анион-радикалов — пропорциональной C_a :

$$I = 6MC_a \frac{k_1 k_4 K (1 + x C_a)}{3k_4 + \alpha C_a + 2x (K - k_1) C_a^2};$$

$$\alpha = k_1 x + 2(K - k_1) + 3x k_4 + 6 \frac{k_1 k_4}{k_2}; \quad K = k_1 + k_5; \quad x = \frac{k_3}{k_2}.$$

Здесь M — концентрация мицелл в растворе во время катодной фазы возбуждения, сопровождающейся ЭХИ; k_i — константы скоростей соответствующих реакций (см. рис. 5). Данное уравнение хорошо описывает наблюдаемые зависимости $I = f(C_a)$ при определенных значениях входящих в него констант. Поэтому, зная зависимость $I = f(C_a)$, можно найти константы скоростей соответствующих реакций и концентрацию мицелл в исследованных электрофлорных композициях.

Рассмотрев обнаруженные в электрофлорных композициях мицеллярные образования, необходимо сделать следующее замечание. В ряде работ (см., например, [14]) изучалась люминесценция органических молекул в растворах, содержащих ПАВ. При этом было обнаружено влияние природы ПАВ и процесса солюбилизации в его мицеллах молекул люминесцирующего соединения на некоторые параметры люминесценции. Мицеллярные комплексы в электрофлорных композициях, обнаруженные в данной работе, принципиально отличаются от солюбилизированных молекул тем, что не включают в свой состав ПАВ в обычном смысле, а представляют собой гетерогенную систему, составленную из молекул и ионов вещества электрофлора и, по-видимому, ионов подерживающего электролита. Наблюдаемое ускорение процессов испускания квантов ЭХИ после точки ККМ и при увеличении длительности анодной фазы возбуждения в исследованных электрофлорных композициях обусловлены, очевидно, увеличением степени кооперативности между ионной компонентой мицелл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казначеев В. П., Шурин С. П., Михайлова Л. П. Явление межклеточных дистантных электромагнитных взаимодействий в системе двух тканевых культур. — Дипл. № 122, Бюлл. ОИПОТЗ, № 19, 1973. 3 с.
2. Бых А. И., Воевода Л. В., Худенский Ю. К. Об одной возможности создания бытродействующей электрохимической модели нейрона. — В сб. Проблемы бионики. Вып. 5. Харьков, 1971, с. 50—53.
3. Огороднейчук И. Ф., Леонов В. П., Бых А. И. К построению электрохемилуминесцентной модели нейрона. — В сб.: Проблемы бионики. Вып. 5. Харьков, 1974, с. 82—86.
4. Исследование электрофизических свойств ЭХЛ элементов. — Отчет УЗП № 71—156. Харьков, 1971.
5. Fendler E. J., Fendler J. H. Micellar Catalysis in Organic Reaction Kinetics and Mechanism. — В кн.: Advances in Physical Organic Chemistry, 1970, v. 8, London and New York, Academic Press, p. 271—406.
6. Керрингтон А., Мак-Леглан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., «Мир», 1970. 172 с.
7. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., «Мир», 1966. 33 с. Авт. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамути, Т. Исемура.