

Исследование изменения локальной атомной структуры ионов цинка в водном растворе в присутствии арахидиновой кислоты

*В.Ю. Лысенко, О.В. Недоедкова, Е.В. Пронина, В.А. Шматко,
М.А.Кременная*

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: Проведена отладка методики моделирования локальной атомной структуры и спектров рентгеновского поглощения для ионов цинка в водном растворе в присутствии арахидиновой кислоты. Рассмотрены модели локальной структуры цинка с различной координационной геометрией: планарной, четырехугольной пирамидальной, тетраэдрической и октаэдрической. Для моделей октаэдрической координации промоделированы предельные случаи увеличения расстояний между ионом цинка и молекулами воды в плоскости и аксиальном направлении. Установлено, что наиболее вероятным изменением локальной структуры окружения цинка в растворе в присутствии арахидиновой кислоты является удаление молекул воды от ионов цинка в аксиальном положении и дальнейшее их замещение с образованием связи с карбоксильной группой арахидиновой кислоты.

Ключевые слова: арахидиновая кислота, липидный слой, локальная атомная структура, водная субфаза, спектроскопия рентгеновского поглощения, полное внешнее отражение, цинк, биомембрана, метод конечных разностей, монослой.

Введение

Исследования биологических мембран и процессов их проницаемости являются перспективными для биомедицины и биофизики, например, для таких направлений, как адресная доставка лекарств и контролируемый транспорт веществ. Биологическая мембрана, это оболочка, которая отделяет содержимое клеток от внешней среды. Она выполняет барьерную и транспортную функцию, а также является средой протекания биохимических процессов [1]. Наиболее важные клеточные процессы зависят от контролируемого транспорта ионов металлов через мембрану. Например,

ионы натрия и калия могут регулировать сокращение мышц и определять передачу нервных импульсов в мозге, а также от мозга к другим частям тела.

Как правило, мембраны моделируются, как липиды, организованные в виде двойного слоя, в который встраиваются белки [2], однако в некоторых случаях используются модели липидных монослоев [3]. Одними из подходящих кандидатов на роль модели клеточной мембраны являются липидные слои арахидоновой кислоты. Арахидоновая кислота представляет собой насыщенную длинноцепочечную жирную кислоту с двадцатью углеродными цепями, содержащую алифатический хвост. Внутри клетки арахидоновая кислота в основном находится в цитоплазме и мембране и содержится во многих биологических жидкостях, например, в крови и моче.

Для исследования механизмов взаимодействия липид-металл одним из подходящих методов, является метод рентгеновской спектроскопии рентгеновского поглощения (X-Ray Absorption Near Edge Structure - XANES). Этот метод применим практически для любых ионов, позволяет исследовать системы с малыми концентрациями исследуемого вещества в любом состоянии, в данном случае - жидкости.

В рамках данной работы были использованы результаты, полученные при исследовании взаимодействия ионов цинка с липидными слоями арахидоновой кислоты, организованной в виде монослоя на поверхности водной субфазы в ленгмюровской ванне методом спектроскопии рентгеновского поглощения в режиме полного внешнего отражения [4]. Исследования показали, что монослой арахидоновой кислоты чувствителен к неорганическим ионам в водной субфазе [5]. В [4] на основе метода «отпечатка пальца» было показано, что в присутствии ионов цинка в водной субфазе происходит взаимодействие ионов цинка с полярными группами арахидоновой кислоты.

Для того, чтобы перейти к этапу моделирования взаимодействия ионов цинка с арахидоновой кислотой необходимо провести отладку методики получения структурных моделей и расчета теоретических спектров рентгеновского поглощения. Поэтому на первом этапе проведено моделирование изменения локального окружения ионов цинка в растворе от начала эксперимента до момента взаимодействия с арахидоновой кислотой. Рассмотрено влияние изменения локальной геометрии (планарная, четырехугольная пирамидальная, тетраэдрическая, октаэдрическая координационная геометрия), и изменения расстояния, на котором находятся молекулы воды относительно иона цинка на форму спектров рентгеновского поглощения.

Теоретический анализ спектров рентгеновского поглощения за К-краем цинка в водном растворе в присутствии арахидоновой кислоты проводился на основе метода конечных разностей в полном потенциале в программе FDMNES [6]. Такой подход моделирования успешно был применен для исследования локального окружения и электронной структуры ионов меди и кобальта в водных растворах, и в зависимости от кислотности раствора [7, 8].

В [4] следует, что ионы цинка изначально вводились в водный раствор в виде соли $ZnCl_2$, из анализа спектров рентгеновского поглощения за К-краем цинка, установлено, что начальный спектр соответствует раствору $ZnCl_2$ в растворе. Для ряда двухвалентных ионов 3d-металлов, таких, как Co, Zn, Ni в растворе наиболее характерна регулярная октаэдрическая координация с шестью одинаковыми расстояниями [9]. Предположительно, на различных этапах до образования связи с арахидоновой кислотой, ионы цинка могут быть представлены двумя комплексами $Zn(H_2O)_6^{2+}$ и $ZnCl(H_2O)^{5+}$ [10].

Для моделей различных геометрий окружения цинка, предложенных в [11]: планарная, четырехугольная пирамида, тетраэдрическая,

октаэдрическая (Рис. 1); рассчитаны теоретические спектры рентгеновского поглощения за К-краем цинка. Для октаэдрического окружения использовались длины связи Zn-O равные 2,05 Å. Для тетраэдрического окружения длина связи Zn-O составляла 1,96 Å, для планарного окружения и четырехугольной пирамиды длина связи Zn-O составляла 2,05 Å. Радиус расчетного кластера подбирался таким образом, чтобы в него попали все атомы: для планарного окружения, октаэдрического окружения и четырехугольной пирамиды $R=3,0$ Å, для тетраэдра $R=2,5$ Å.

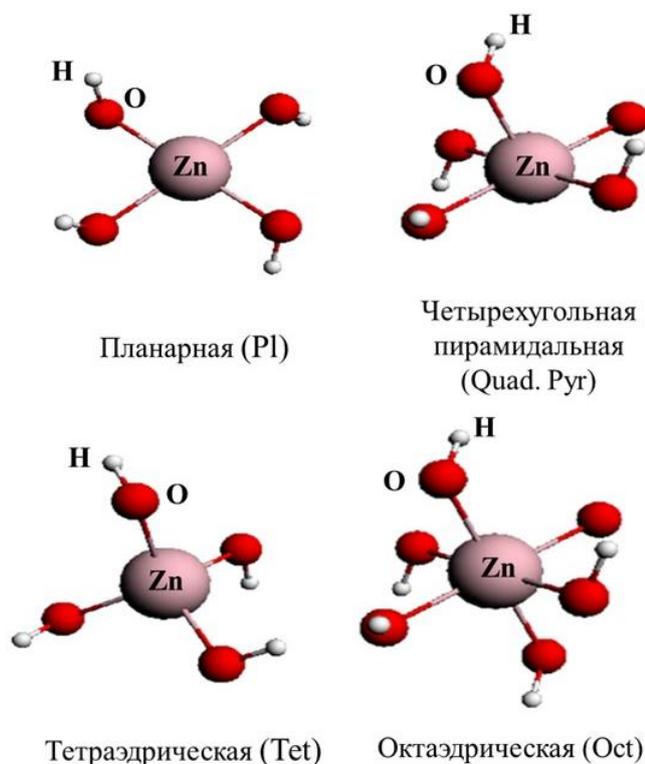


Рис. 1. – Модели различной геометрии локального окружения цинка

На рис. 2 представлены теоретические XANES спектры за К-краем цинка для полученных моделей. Из полученных спектров видно, что для четырехугольной пирамиды, октаэдрического и планарного окружения форма спектров по наличию особенностей сходна. При увеличении количества кислорода в окружении цинка увеличивается интенсивность

главного максимума А. Расчетный спектр тетрагонального окружения имеет совершенно другую форму по сравнению с экспериментальным спектром и с теоретическими спектрами других моделей.

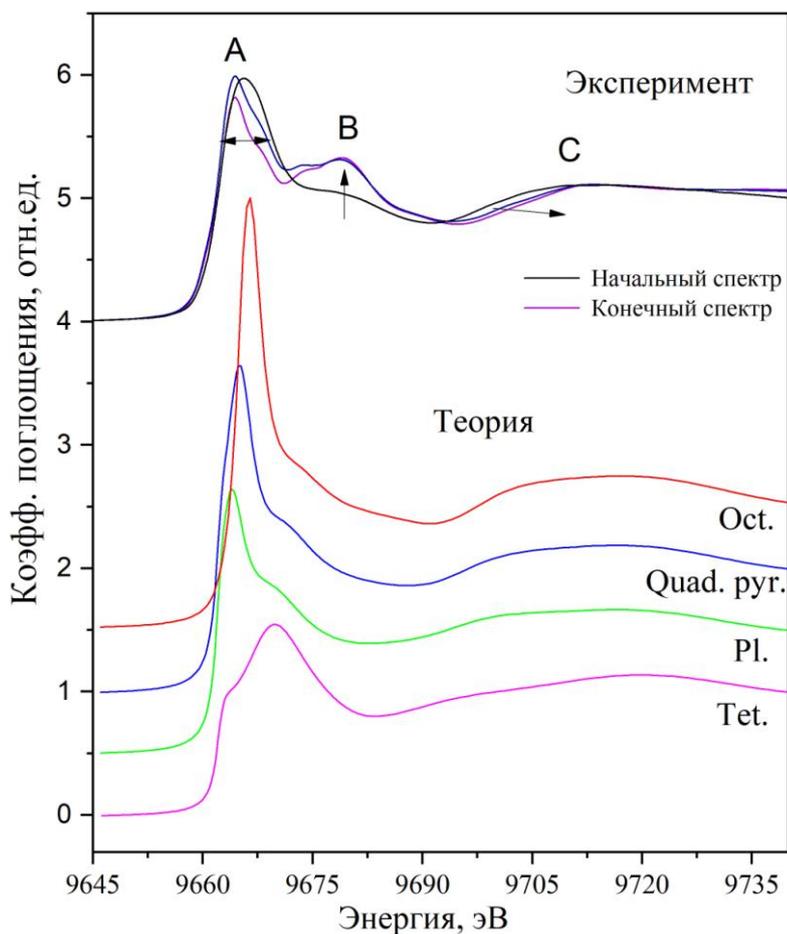


Рис. 2. – Сравнение теоретических XANES спектров за К-краем цинка для тетраэдрической, планарной, четырехугольной пирамидальной, октаэдрической координационной геометрии с экспериментальными спектрами, полученными в [4].

Одним из факторов, осложняющих процедуру определения структурных параметров водных комплексов, является то, что их структура находится в динамике и может иметь несколько различных конфигураций. Поэтому при проведении анализа структуры необходимо учитывать все возможные варианты. Исходя из этого, было проведено моделирование

октаэдрического окружения ионов цинка с изменением расстояний цинк-вода. Рассмотрены варианты с увеличением расстояния, так как на определенном этапе ожидается появление связи между цинком и арахидоновой кислотой.

На первом этапе были построены модели, в которых изменялось расстояние Zn-H₂O в плоскости (Рис. 3А). Расстояния Zn-H₂O в плоскости составляли от 2,05Å до 2,95Å с шагом 0,15 Å, аксиальные расстояния были зафиксированы и составляли 2,05Å. Для полученных моделей были рассчитаны теоретические спектры поглощения за К-краем Zn (Рис. 3Б). Расчеты проводились для кластера с радиусом 3,5 Å.

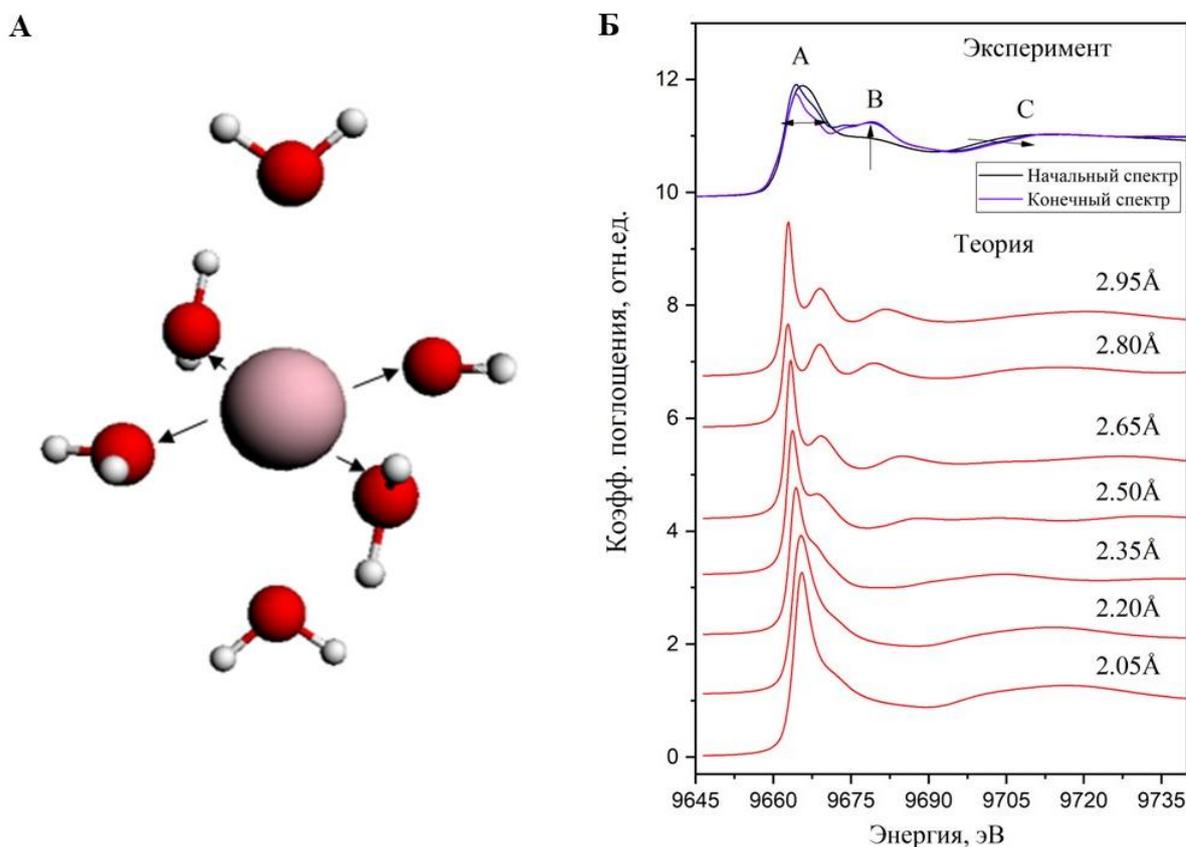


Рис. 3. – Схема изменения аксиального расстояния Zn-H₂O (А). Сравнение теоретических спектров для К-края Zn в октаэдрическом окружении при увеличении расстояния Zn-H₂O в плоскости с экспериментальными [4].

При увеличении расстояния Zn-H₂O, в плоскости на теоретических спектрах наблюдается уменьшение интенсивности основного максимума А, появление дополнительной спектральной особенности В', а также смещение по энергии особенности С. При сравнении теоретических и экспериментальных спектров можно сделать вывод, что молекулы воды в плоскости могут сдвигаться на небольшое расстояние и остаются в координационном окружении цинка.

Далее были построены модели, в которых изменялось аксиальное расстояние Zn-H₂O (Рис. 4А) с шагом 0,15 Å в пределах от 2,05Å до 2,95Å, расстояния Zn-H₂O в плоскости были зафиксированы и составляли 2,05Å. Для полученных моделей проведены расчеты спектров рентгеновского поглощения для К-края Zn (Рис 4Б). Расчеты проводились для кластера с радиусом 3,5 Å.

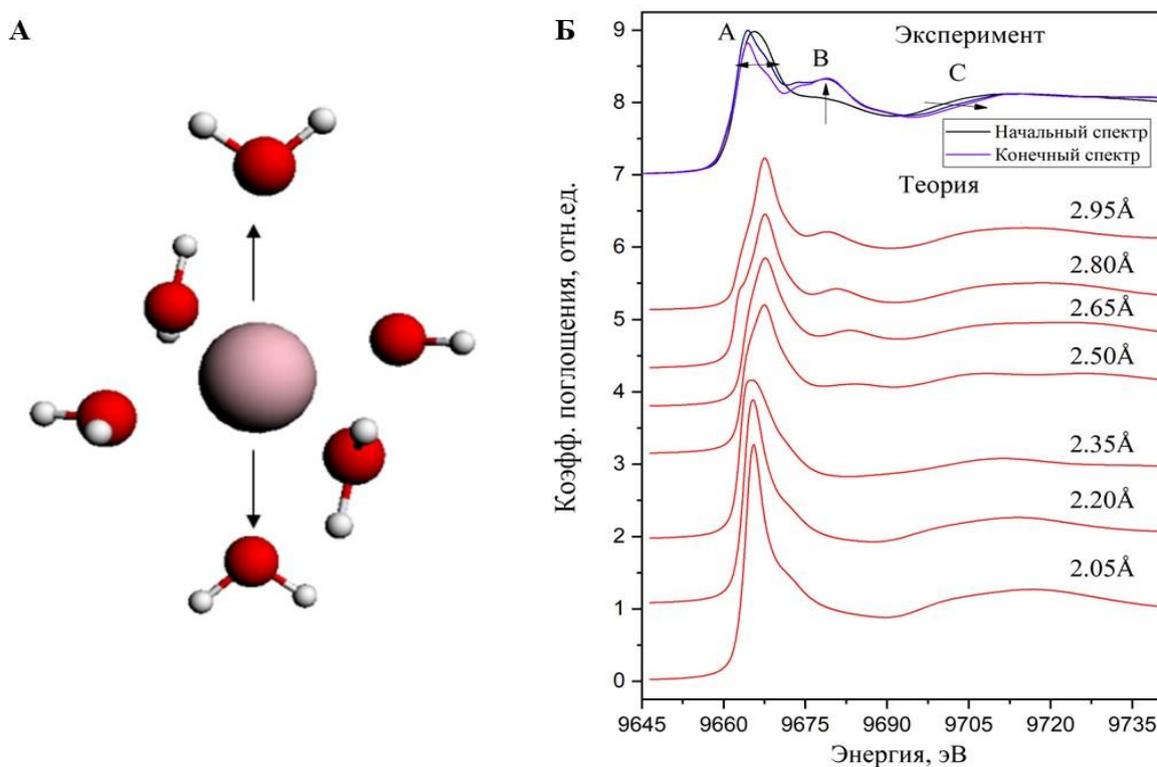


Рис. 4. – Схема изменения аксиального расстояния Zn-H₂O (А). Сравнение теоретических спектров для К-края Zn в октаэдрическом окружении при увеличении аксиального расстояния Zn-H₂O с экспериментальными [4].

Теоретические спектры для К-края Zn в октаэдрическом окружении при увеличении аксиального расстояния Zn-H₂O представлен на рис. 4 Б. При увеличении аксиального расстояния до 2,50 Å наблюдается уменьшение интенсивности главного максимума А, а затем увеличение его интенсивности при расстояниях от 2,65 до 2,95 Å и его уширение. Пик В начинает появляться при расстоянии 2,50 Å и сдвигается влево при дальнейшем увеличении. Таким образом, можно предположить, что наиболее вероятным изменением локального окружения цинка в растворе в присутствии арахидиновой кислоты является удаление молекул воды от ионов цинка в аксиальном положении и дальнейшее их замещение с образованием связи с карбоксильной группой арахидиновой кислоты.

Выводы

Проведено моделирование локального окружения ионов цинка в водном растворе в присутствии арахидиновой кислоты. Рассмотрено влияние изменения координационной геометрии на форму спектров рентгеновского поглощения за К-краем цинка. Для четырехугольного пирамидального, октаэдрического и планарного окружения форма спектров рентгеновского поглощения по наличию спектральных особенностей сходна, отмечено, что при увеличении количества кислорода в окружении цинка увеличивается интенсивность главного максимума А, тогда как расчетный спектр тетрагонального окружения имеет совершенно другую форму по сравнению с экспериментальным спектром и с теоретическими спектрами для других моделей. Подробно проанализированы случаи увеличения расстояния между ионами цинка и молекулами воды в плоскости и аксиальном направлении для октаэдрической координационной геометрии, отмечены основные тенденции в изменении формы спектров рентгеновского поглощения. При увеличении расстояния между цинком и молекулами воды в плоскости, форма спектров существенно отличается от экспериментальных, отмечается появление

дополнительной спектральной особенности В', которой не наблюдается в экспериментальных спектрах, Тогда как при увеличении расстояния между аксиальными молекулами воды и цинком на расстояния от 2,50 Å, теоретические спектры начинают повторять основные тенденции изменения экспериментальных спектров. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наиболее вероятным изменением локального окружения цинка в растворе в присутствии арахидиновой кислоты является удаление молекул воды от ионов цинка в аксиальном положении и дальнейшее их замещение с образованием связи с карбоксильной группой арахидиновой кислоты.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Гранту Президента МК-2767.2021.1.2 за финансовую поддержку исследования.

Литература

1. Watson H. Biological membranes Essays // Biochem. 2015. V. 59. pp. 43–69.
2. Huang W., Yuan F.-G., Jiang X. Flexoelectric effect, materials, and structures. In: Structural Health Monitoring (SHM) in Aerospace Structures. Woodhead Publishing, 2016. pp. 119-148.
3. Cullis P.R., De Kruijff B. Lipid polymorphism and the functional roles of lipids in biological membranes // Biochim. Biophys. Acta. 1979. V. 559. pp. 399-420.
4. Kremennaya M. A., Lysenko V. Yu., Novikova N. N., Yakunin S. N., Rogachev A. V., Yalovega G. E. X-ray spectral diagnostics of the local environment of zinc in the arachidic acid layers // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2103. P. 012171.

5. Khomutov G., Bykov I., Gainutdinov R., Polyakov S., Sergeyev-Cherenkov A., Tolstikhina A. Synthesis of Ni-containing nanoparticles in Langmuir-Blodgett films // Coll. And Surf. A: Phychem. and Eng. Asp. 2002. V. 198. pp. 559-67.

6. Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125120.

7. Солдатов М.А., Чайников А.П., Кременная М.А. Зависимость локального окружения ионов меди и кобальта в водных растворах зависимости от кислотности раствора // Инженерный вестник Дона, 2014, №4 .URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2709.

8. Солдатов М.А., Кременная М.А., Чайников А.П. Особенности локального атомного окружения и электронной структуры иона меди Cu^{2+} в водных растворах, Инженерный вестник Дона, 2015, №1, Ч.2. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1p2y2015/2821.

9. Dunitz J.D., Orgel L.E. Electronic properties of transition-metal oxides—I: Distortions from cubic symmetry // J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3. pp. 20-29.

10. Harris D. J., Brodholt J. P., Harding J. H., Sherman D. M. Molecular Dynamics simulation of aqueous $ZnCl_2$ solutions // Mol. Phys. 2001. V. 99. pp. 825-833.

11. Takahashi M., Tanida H., Kawauchi S., Harada M., Watanabe I. DV-Xalpha MO approach to Zn K-XANES spectra of zinc aqueous solution // J. Synchrotron Radiat. 1999. V. 6. pp. 278-80.

References

1. Watson H. Biochem. 2015. V. 59. pp. 43–69.

2. Huang W., Yuan F.-G., Jiang X. Flexoelectric effect, materials, and structures. In: Structural Health Monitoring (SHM) in Aerospace Structures. Woodhead Publishing, 2016. pp. 119-148.

3. Cullis P.R., De Kruijff B. Biochim. Biophys. Acta. 1979. V. 559. pp. 399-420.



4. Kremennaya M. A., Lysenko V. Yu., Novikova N. N., Yakunin S. N., Rogachev A. V., Yalovega G. E. J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2103. P. 012171.
5. Khomutov G., Bykov I., Gainutdinov R., Polyakov S., Sergeyev-Cherenkov A., Tolstikhina A. Coll. And Surf. A: Phychem. and Eng. Asp. 2002. V. 198. pp. 559-67.
6. Joly Y. Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125120.
7. Soldatov M.A., Chajnikov A.P., Kremennaja M.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2014, №4. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2709.
8. Soldatov M.A., Kremennaja M.A. Chajnikov A.P. Inzhenernyj vestnik Dona, 2015, №1.ch.2. URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1p2y2015/2821.
9. Dunitz J.D., Orgel L.E. J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3. pp. 20-29.
10. Harris D. J., Brodholt J. P., Harding J. H., Sherman D. M. Mol. Phys. 2001. V. 99. pp. 825-833.
11. Takahashi M., Tanida H., Kawauchi S., Harada M., Watanabe I. J. Synchrotron Radiat. 1999. V. 6. pp. 278-80.