

УДК 548.0

## **ЗАВИСИМОСТЬ ПАРЦИАЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ МОЛЕКУЛ ОТ ТРЕТЬЕЙ КОМПОНЕНТЫ В ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ**

Г.Г. БАДАЛЯН\*, Х.М. КАЗАРЯН, С.М. ЯЙЛОЯН

Ереванский государственный университет, Армения

\*e-mail: hbadal@ysu.am

(Поступила в редакцию 7 июля 2014 г.)

Методом дифракции рентгеновских лучей одновременно под большими и малыми углами исследована парциальная площадь одной молекулы лиотропного жидкого кристалла при наличии третьей компоненты. Исследованы системы пентадецилсульфонат-вода при наличии холестерина и лецитин-вода при наличии деканола. Показано, что при увеличении концентрации холестерина уменьшается свободная площадь головки одной амфифильной молекулы, а при увеличении концентрации воды она увеличивается, но медленнее, чем в случае двухкомпонентной системы. Подобная картина наблюдается также для системы лецитин-вода-деканол.

### **1. Введение**

В работе [1] методом одновременной дифракции рентгеновских лучей под большими и малыми углами изучена парциальная площадь (свободная площадь) на одну головку амфифильного вещества, образующего лиотропный жидкий кристалл, и выявлена ее роль для явлений, происходящих в биологических системах. Полученные данные относились только к двухкомпонентным жидким кристаллам, где были использованы ионная система пентадецилсульфонат-водная и цвиттер-ионная лецитин-водная система. Однако, в биологических мембранах присутствуют разные белки и липиды, которые существенно влияют на строение и деятельность бислоя. По этой причине возникает необходимость исследования роли третьей компоненты, в присутствии которой в данной работе изучено изменение свободной площади на одну головку амфифильного вещества в зависимости от концентрации растворителя (воды).

Трехкомпонентные системы имеют большее практическое значение, нежели двухкомпонентные. В системе пентадецилсульфонат-вода в качестве третьей компоненты был использован холестерин, а в системе лецитин-вода – деканол. В настоящей работе, как в работе [1], для определения парциальной площади амфифильной молекулы были использованы дифракционные рефлексы под большими углами, а площадь на одну молекулу третьей компоненты найдена комбинированием данных, полученных рентгеновской дифракцией под большими и малыми углами в зависимости от концентрации третьей компоненты.

## 2. Экспериментальная часть

Уравнение для ламеллярной структуры лиотропных жидких кристаллов, впервые полученное Лузатти [2] на основе простых соображений, имеет вид

$$d = d_l \left( 1 + \frac{\rho_l c_w}{\rho_w c_l} \right), \quad (1)$$

где  $d$  – период идентичности структуры жидкокристаллической системы,  $d_l$  – толщина ламеллы,  $\rho_l$  и  $\rho_w$  – плотность соответственно ламеллы и воды,  $c_l$  – концентрация липида,  $c_w$  – концентрация воды. Несмотря на то, что уравнение (1) на вид очень простое, оно содержит две следующие особенности. В уравнении (1)  $d_l$  – постоянная величина, и при больших концентрациях воды  $c_w$  в образце образуется свободная фаза воды, которая не принимает участия в формировании структуры лиотропного жидкого кристалла. Для преодоления этих сложностей авторами работы [1] было предложено двухпараметрическое уравнение Лузатти, которое имеет вид

$$d = l + \left( k + \frac{2m_0}{\rho_w S_0} \right) \frac{c_w}{c_l}, \quad (2)$$

где  $l$  – длина одной амфифильной молекулы,  $k$  – коэффициент набухания,  $m_0$  – масса одной молекулы и  $S_0$  – парциальная площадь одной амфифильной молекулы.

Для параметров уравнения (1) из эксперимента определяется только  $d$ , в то время как для уравнения (2) определяются два параметра:  $d$  из дифракции рентгеновских лучей под малыми углами (кассета 8, рис.1) и параметр  $S_0$  из дифракции рентгеновских лучей под большими углами (кассета 7, рис.1).

Эксперименты проводились методом дифракции рентгеновских лучей

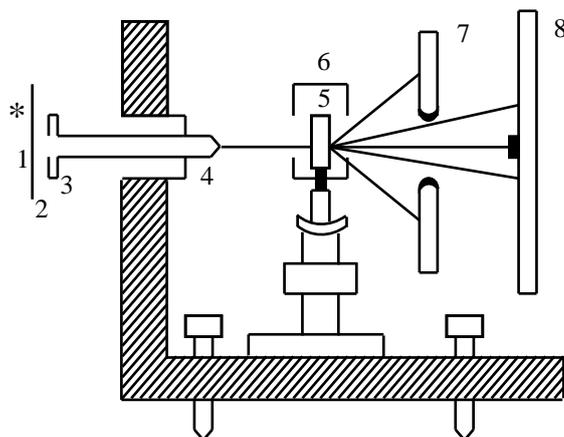


Рис.1. Схема эксперимента: 1 – источник рентгеновских лучей, 2 – фильтр, 3 – диафрагма, 4 – коллиматор, 5 – образец, 6 – камера, 7 и 8 – кассеты с пленкой.

одновременно под малыми и большими углами на рентгеновском аппарате УРС-2 с трубкой БСВ-29 Си. Образцы были изготовлены в виде цилиндра из кварцевого стекла, заполненного лиотропным жидким кристаллом разной концентрации.

### 3. Результаты и их обсуждение

Для системы пентадецилсульфонат-вода зависимость изменения парциальной площади молекулы от относительной концентрации воды  $c_l/c_w$  для каждой компоненты приведена на рис.2.

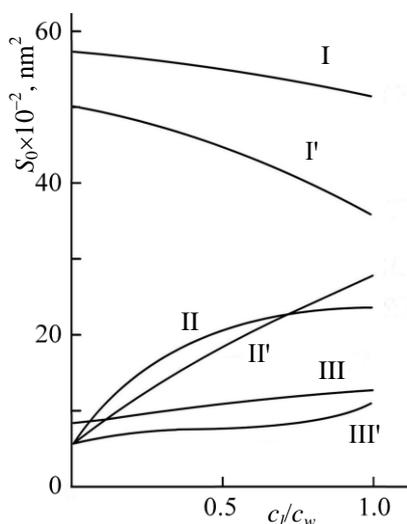


Рис.2. Изменение парциальной площади  $S_0$  молекулы от относительной концентрации воды  $c_l/c_w$  для системы пентадецилсульфонат-вода: I – парциальная площадь молекулы пентадецилсульфоната при  $c_l/c_x = 0.5\%$ , где  $c_x$  – концентрация третьей компоненты, I' – при  $c_l/c_x = 1.0\%$ ; II – парциальная площадь молекулы холестерина  $c_l/c_x = 0.5\%$ , II' – при  $c_l/c_x = 1.0\%$ ; III – парциальная площадь молекулы воды при  $c_l/c_x = 0.5\%$ , III' –  $c_l/c_x = 1.0\%$ .

Вышеуказанные парциальные площади для каждой компоненты получены при относительных концентрациях  $c_l/c_w$ . Здесь нужно отметить четыре обстоятельства:

1. Свободная площадь одной молекулы воды, которая при той же концентрации равна  $0.22 \text{ nm}^2$ , убывает с ростом концентрации холестерина и стремится к нулю при больших концентрациях холестерина. Это можно объяснить свойством локализации холестерина в ламелле, когда взаимодействие хвостов увеличивается настолько, что дальнейшее набухание ламеллы прекращается, вода локализуется в межламеллярных пространствах и, в результате, удаляет ламеллы друг от друга (увеличивается  $d$ ), не изменяя структуру ламеллы. Это явление можно считать переходом с одномерного набухания к не набухающей

системе [3]. Дальнейший рост концентрации воды приводит к возникновению свободной водной фазы, которая не участвует в образовании жидкого кристалла [4]. По этой причине ее свободная площадь стремится к нулю. Наличие свободной воды с легкостью регистрируется при помощи поляризационного оптического микроскопа (рис.3).

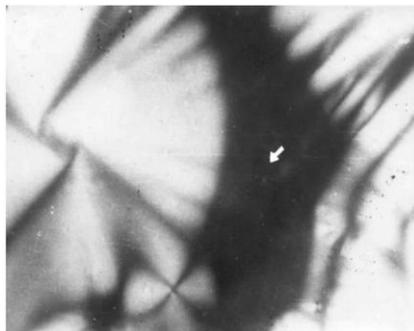


Рис.3. Свободная водная фаза лиотропно жидкокристаллической системы пентадецилсульфонат–вода, концентрация амфифила 52%, увеличение 800 раз.

2. С ростом концентрации воды площадь на одну молекулу амфифила растет медленнее, чем в случае двухкомпонентной системы. Это означает, что наличие холестерина способствует росту вандерваальсовского взаимодействия и, следовательно, оно в состоянии компенсировать электростатическое отталкивание. Это, в свою очередь, способствует стабилизации ламеллы и смещает концентрацию перехода к гексагональной структуре в область более высоких концентраций. А это, в свою очередь, делает возможным убывание количества амфифильного вещества при концентрации мицеллообразования. Поскольку наличие третьей компоненты стабилизирует параметры ламеллы и рост  $d$  является результатом только роста межламеллярного водного слоя, следовательно, набухание всего образца есть результат межламеллярного взаимодействия.

3. Площадь на одну молекулу холестерина (рис.2), зависящая от концентрации, непрерывно растет, что типично для характера взаимодействия всех растворителей и растворяющихся материй [5,6]. Аппроксимируя график, можно определить предельную парциальную площадь холестерина, которая равна  $0.21 \text{ nm}^2$  и сравнительно меньше, чем поперечное сечение холестерина ( $0.37 \text{ nm}^2$ ). Это можно объяснить тем, что в тех молекулах холестерина, которые внедряются в межмолекулярные пространства бислоя, происходят конформационные изменения, уменьшающие поперечные сечения отдельных молекул холестерина. Вместе с этим, в результате взаимодействия холестерина и бислоя последний максимально набухает. Дальнейшее увеличение концентрации воды не влияет на изменение толщины ламеллы, оно просто удаляет их друг от друга, занимая межламеллярные пространства [4]. Рост парциальной площади холе-

стерина, обусловленный его концентрацией, происходит из-за того, что его добавление приводит к упорядочению углеводородных хвостов молекул, составляющих бислои. Вследствие этого освобождается некоторое пространство для парциальных площадей холестерина. При малых концентрациях холестерина углеводородные хвосты упорядочены не полностью, расположены более хаотично и занимают большое пространство.

4. Изменение парциальной площади для амфифильной молекулы более сложное, чем для молекул воды и холестерина. Если убывание парциальной площади амфифильной молекулы при увеличении концентрации холестерина можно объяснить увеличением вандерваальсовских взаимодействий углеводородных хвостов, то при малых концентрациях холестерина резкое увеличение этой парциальной площади трудно интерпретировать. Вероятно, оно объясняется упорядоченностью углеводородных хвостов, которое, в свою очередь, приводит к росту электростатического отталкивания и, следовательно, к удалению амфифильных молекул друг от друга и росту парциальной площади. Возможно также, что увеличение упорядоченности приводит к увеличению взаимодействия воды, находящейся вблизи поверхности ламеллы, вследствие чего увеличивается гидратация одной головки. Из-за отталкивания молекул воды в окружении головки они удаляются друг от друга, а парциальная площадь увеличивается. Более вероятным кажется, что оба механизма роста парциальной площади действуют одновременно. Комбинация этих двух механизмов и является той причиной, которая приводит к резкому росту парциальной площади при малых концентрациях холестерина. Этим объясняется также то, что при малых концентрациях холестерина минимальная парциальная площадь амфифильной головки больше ( $0.23 \text{ нм}^2$ ), чем при больших концентрациях ( $0.19 \text{ нм}^2$ ).

В системе лецитин-вода-деканол мы имеем дело не с анионной головкой, а с цвиттер-ионом (диполем), что существенно меняет характер электростатического взаимодействия. В случае анионной молекулы взаимодействие только отталкивающее, в то время как для системы лецитин-вода-деканол оно может быть также притягивающим, если угол диполя с плоскостью ламеллы мал. По этой причине две другие составляющие, входящие в состав жидкого кристалла, а именно, вода и деканол, могут иметь опосредованное воздействие, меняя угол диполя и заставляя отталкивающие электростатические силы превращаться в притягивающие, что может сильно уменьшить парциальную площадь как фосфолипидной молекулы, так и молекулы деканола.

На рис.4 для каждой компоненты системы лецитин-вода приведена зависимость парциальной площади от относительной концентрации воды  $c/c_w$ . Сравнивая этот график с рис.2, можно заметить, что свободная площадь одной молекулы системы лецитин-вода убывает с ростом концентрации воды. Такое поведение этой системы можно объяснить тем, что холестерин не имеет существенного влияния на взаимодействие с водой и в довольно большой области концентрации в системе лецитин-вода не образуются мицеллы. Вместо этого

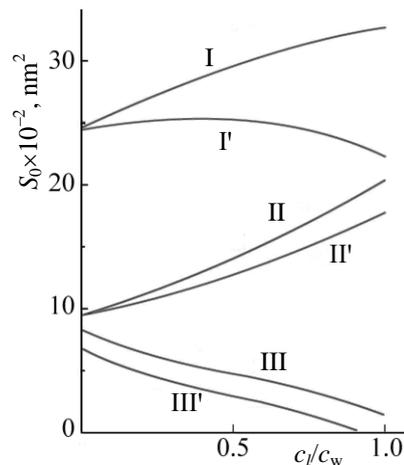


Рис.4. Изменение парциальной площади  $S_0$  молекулы от относительной концентрации воды  $c_l/c_w$  для системы лецитин-вода: I – парциальная площадь молекулы лецитина при  $c_l/c_x = 0.5\%$ , I' – при  $c_l/c_x = 1.0\%$ ; II – парциальная площадь молекулы деканола  $c_l/c_x = 0.5\%$ , II' – при  $c_l/c_x = 1.0\%$ ; III – парциальная площадь молекулы воды при  $c_l/c_x = 0.5\%$ , III' –  $c_l/c_x = 1.0\%$ .

существуют димеры и тримеры, которые при дальнейшем увеличении концентрации амфифильного вещества образуют ламеллы, в отличие от пентадецилсульфоната, наличие которого даже в малой концентрации обеспечивает мицеллообразование [7]. Вероятно, причина этого в ориентации групп ОН воды по отношению к полярным головкам лецитина, которые уменьшают чувствительность последних относительно изменений концентрации воды. Например, при росте концентрации воды парциальная площадь липида убывает от  $58 \text{ nm}^2$  до  $40 \text{ nm}^2$ . Сравнивая это с поперечной площадью углеводородного хвоста ( $36 \text{ nm}^2$ ), можно заметить, что парциальная площадь на одну молекулу больше, и даже при ее наименьшем значении она больше, чем поперечная площадь. Значит, более медленное изменение парциальной площади амфифильной молекулы в зависимости от концентрации воды есть результат нарушения упорядоченности углеводородных хвостов. Полученные результаты позволяют предположить, что непосредственный размер парциальной свободной площади амфифильной молекулы вместе с толщиной ламеллы имеет важное значение для определения свободного объёма, что в свою очередь способствует пониманию вклада энтропического фактора в структуру и биологическую функцию системы. Следовательно, величина парциальной свободной площади может являться важным параметром для построения теоретических моделей для разных агрегаций амфифильного вещества. Это означает, что она может являться и важным параметром стабильности лиотропного жидкого кристалла. Отметим также, что парциальная свободная площадь может быть важным, непосредственно изменяемым, параметром при изучении термодинамических свойств системы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **H.G. Badalyan, M.A. Stepanyan, Kh.M. Ghazaryan.** Proc. International Conference on Electrons, Positrons, Neutrons and X-Rays Scattering Under External Influences, Yerevan–Meghri, Armenia, 2009, p.220.
2. **F. Reiss-Husson, V. Luzatti.** J. Colloid & Interface Science, **21**, 534 (1966).
3. **A.G. Pogosyan, H.G. Badalyan, A.A. Shaginyan.** Int. J. Mod. Phys. C, **11**, 153 (2000).
4. **A.A. Shaginyan, H.G. Badalyan, Kh.M. Ghazaryan, Sh.S. Sahakyan, M.Kh. Minasyants.** Biophysics, **42**, 609 (1997).
5. **D. Popescu, G. Victor.** Biophys. Chem., **39**, 283 (1991).
6. **R.A. Sperling, W.J. Parak.** Phil. Trans. R. Soc. A, **368**, 1333 (2010).
7. **R.H. de Rossi, O.F. Silva, R.V. Vico, C.J. Gonzalez.** Pure Appl. Chem., **81**, 755 (2009).

ՍՈՒԼԵԿՈՒԼԻ ԱԶՍ ՄԱԿԵՐԵՄԻ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԵՐՐՈՐԴ ԲԱՂԱԴՐԻՉԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅՈՒՆԻՑ  
ԼԻՈՏՐՈՊ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ  
Հ.Գ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Խ.Մ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս.Մ. ՅԱՅԼՈՅԱՆ

Ռենտգենյան ճառագայթների մեծ և փոքր անկյունների տակ դիֆրակցիայի մեթոդով ուսումնասիրված է լիոտրոպ հեղուկ բյուրեղը կազմող ամֆիֆիլ մեկ մոլեկուլի գլխիկին ընկնող ազատ մակերեսը երրորդ բաղադրիչի առկայության դեպքում: Ուսումնասիրված է պենտադեցիլսուլֆոնատ-ջուր համակարգը խոլեստերոլի առկայության դեպքում և լեցիտին-ջուր համակարգը դեկանոլի առկայությամբ: Ցույց է տրված, որ խոլեստերոլի կոնցենտրացիայի աճին զուգընթաց ամֆիֆիլ մոլեկուլի գլխիկի ազատ մակերեսը նվազում է, իսկ ջրի կոնցենտրացիայի աճի դեպքում այն աճում է, բայց ավելի դանդաղ, քան երկբաղադրիչ համակարգի դեպքում: Նույնը դիտվում է նաև լեցիտին-ջուր-դեկանոլ համակարգի համար:

## DEPENDENCE OF PARTIAL MOLECULES SURFACE AREA ON THE THIRD COMPONENT IN LIOTROPIC LIQUID CRYSTALS

H.G. BADALYAN, Kh.M. GHAZARYAN, S.M. YAYLOYAN

Free surface of one amphiphilic molecule head of a lyotropic liquid crystal has been investigated by X-Ray diffraction method, at small and large angles, in the presence of the third component. The pentadecylsulphonat-water system in the presence of cholesterol as well as the lecithin-water system in the presence of decanol were investigated. It is shown that the above mentioned free surface decreases if the cholesterol concentration increases, while this surface increases in the case of water concentration increase. However, it increases slower than in the case of the two-component system. The same is observed for the lecithin-water-decanol system.