

Компьютерное моделирование способности оболочки обратной мицеллы пропускать небольшие молекулы

А.В. Невидимов, В.Ф. Разумов

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

e-mail: nevidimovsasha@yandex.ru

Введение и цель исследования:

В трёхкомпонентных системах вода/масло/ПАВ (поверхностно-активное вещество) в зависимости от соотношений компонентов могут самопроизвольно формироваться различные термодинамически стабильные объекты: прямые и обратные мицеллы, везикулы, плёнки Ленгмюра-Блоджетт, липидные мембраны, бислои, жидкие кристаллы. Если преобладающей фазой является масло и молекула ПАВ имеет объёмную короткую неполярную часть, то образуются обратные мицеллы. Для обратных мицелл характерна большая граница раздела между фазами воды и неполярного растворителя, что позволяет использовать их в катализе, если катализатор и реагенты растворимы в разных фазах. Здесь актуальным является вопрос о способности оболочки обратной мицеллы пропускать малые, средние и крупные молекулы. Данная работа посвящена компьютерному моделированию переноса молекулы красителя и его агрегатов через оболочку обратной мицеллы.

Объект исследования:

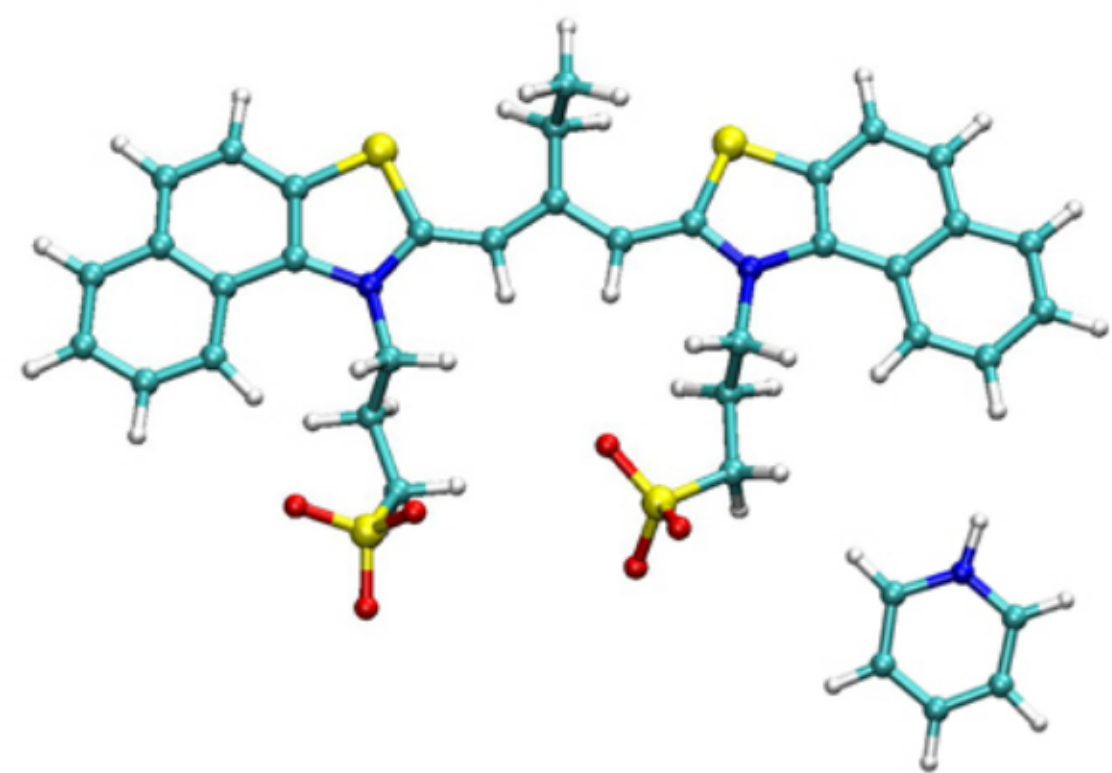


Рис.2 Краситель

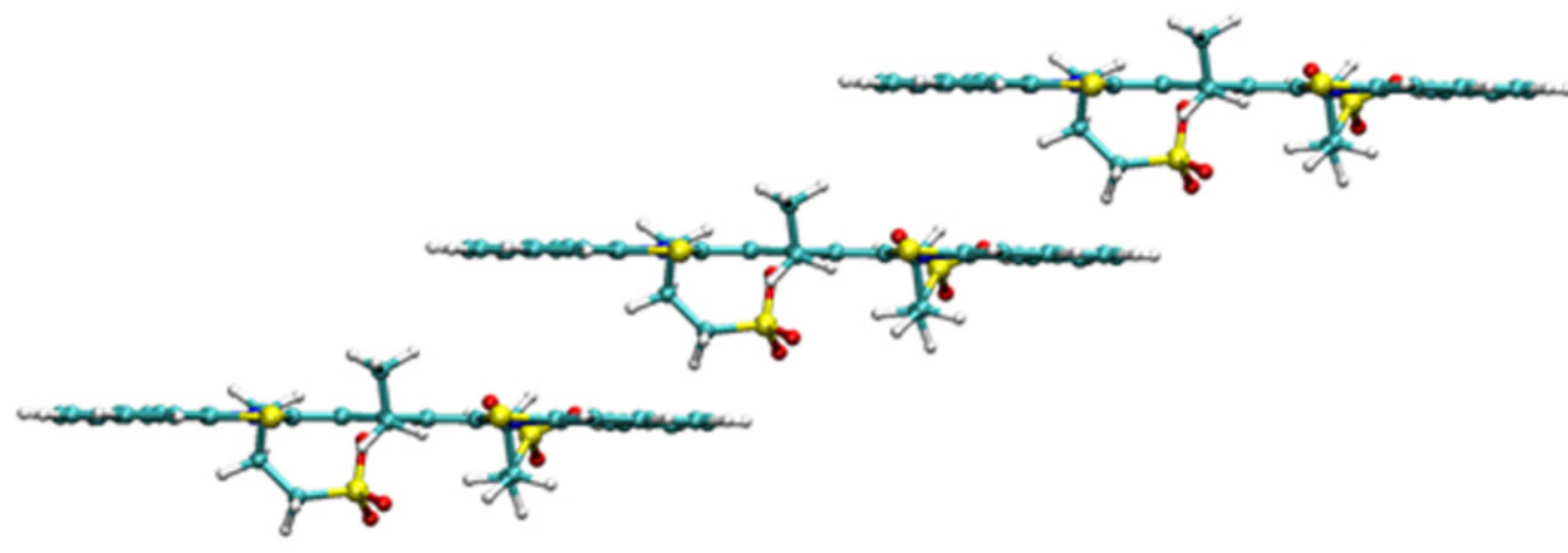


Рис.3 Агрегат

Детали моделирования:

Использовали свободно распространяемый пакет молекулярной динамики NAMD 2.9 [1], вычисления проводили на суперкомпьютерах Института проблем химической физики РАН и Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН [2,3] с привлечением 4-1024 ядер процессоров.

В начальный момент молекулы красителя или их агрегаты из 3-6 молекул расположены либо в воде (в центре мицеллы), либо в неполярном растворителе (с внешней стороны).

Результаты моделирования:

В первой системе молекула красителя располагалась в масле на расстоянии около 1 нм от поверхности обратной мицеллы. В течение 1 нс молекула красителя случайно перемещалась в растворителе и в один из моментов оказалась вблизи поверхности и полярными группами ориентирована к поверхности. При этом молекулы воды образовали мостик с полярными группами красителя, который в течение следующих 1.5 нс втянулся в оболочку. В результате полярные части красителя оказались в воде, а гидрофобный блок - среди неполярных цепочек ПАВ. На протяжении оставшихся 33.5 нс положение красителя почти не менялось (рис.5).

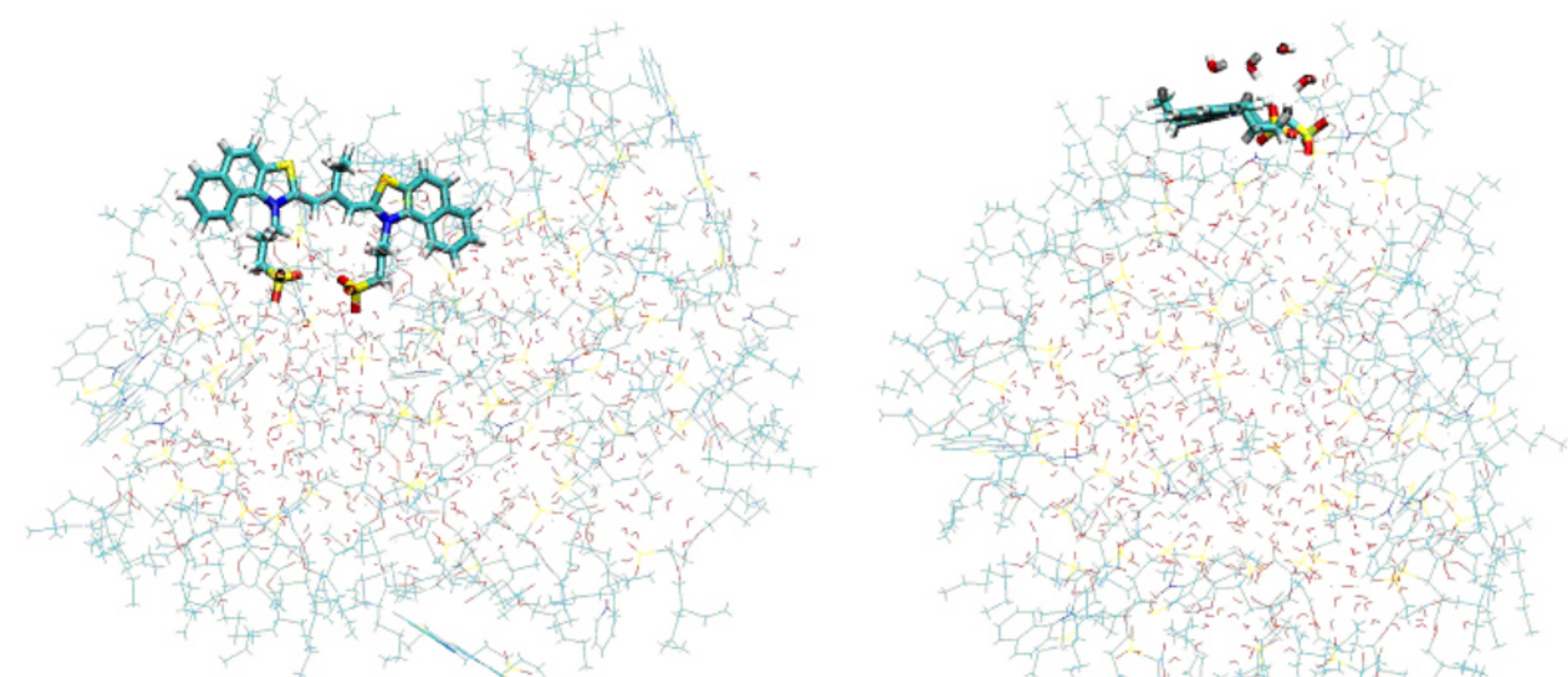


Рис.6 Во второй системе:
одна молекула красителя после 3 нс (слева)
и другая молекула красителя после 18 нс (справа)

В 4-й системе все молекулы красителя располагались в воде в начале расчёта (рис.4 справа). Почти всё время моделирования молекулы красителя оставались в воде и свободно в ней перемещались, в частности, в некоторые моменты времени оказывались вблизи мицеллярной оболочки. В один из таких моментов 1 из 6 молекул красителя оказалась развёрнутой гидрофобной частью к оболочке, после чего она частично проникла в оболочку и оставалась в ней продолжительное время. Ещё 2 молекулы красителя сформировали агрегат, в котором одна молекула красителя сдвинута относительно другой вдоль длинного направления на половину длины молекулы. Этот агрегат на протяжении оставшегося времени моделирования передвигался как одно целое и постоянно находился в воде (рис.7).

Выводы:

1. Молекулам красителя крайне невыгодно располагаться в среде неполярного растворителя. Проникновение молекул красителя из масла в оболочку осуществляется при ориентации красителя полярными группами к поверхности мицеллы и образовании канала из молекул воды с последующим втягиванием красителя в оболочку. Агрегат также стремится из масла в оболочку, но переход требует больше времени.
2. Краситель также может встраиваться в оболочку из водного ядра. Такое встраивание является обратимым.

Ссылки: [1] www.uiuc.edu/research/namd, [2] cc-icpc.icp.ac.ru, [3] www.jscc.ru

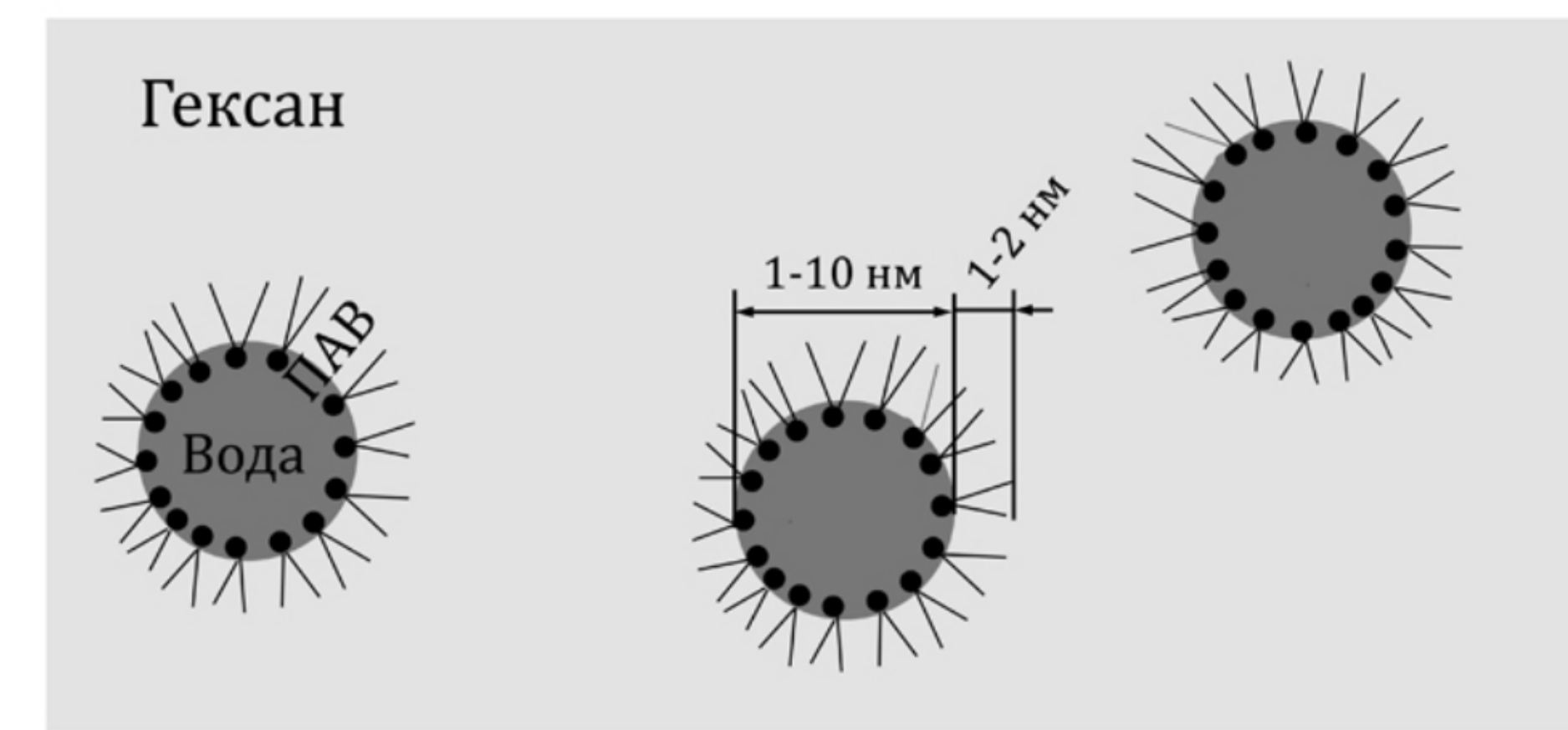


Рис.1 Обратные мицеллы

Молекула красителя имеет приблизительно плоскую прямоугольную форму с длиной 2.2 нм и шириной 1.3 нм (рис.2). В агрегате молекулы упакованы в виде стопки с небольшим сдвигом вдоль длинного направления (рис.3). Молекула красителя имеет большой гидрофобный блок и 2 полярные группы, а также противоион (катион пиридиния).

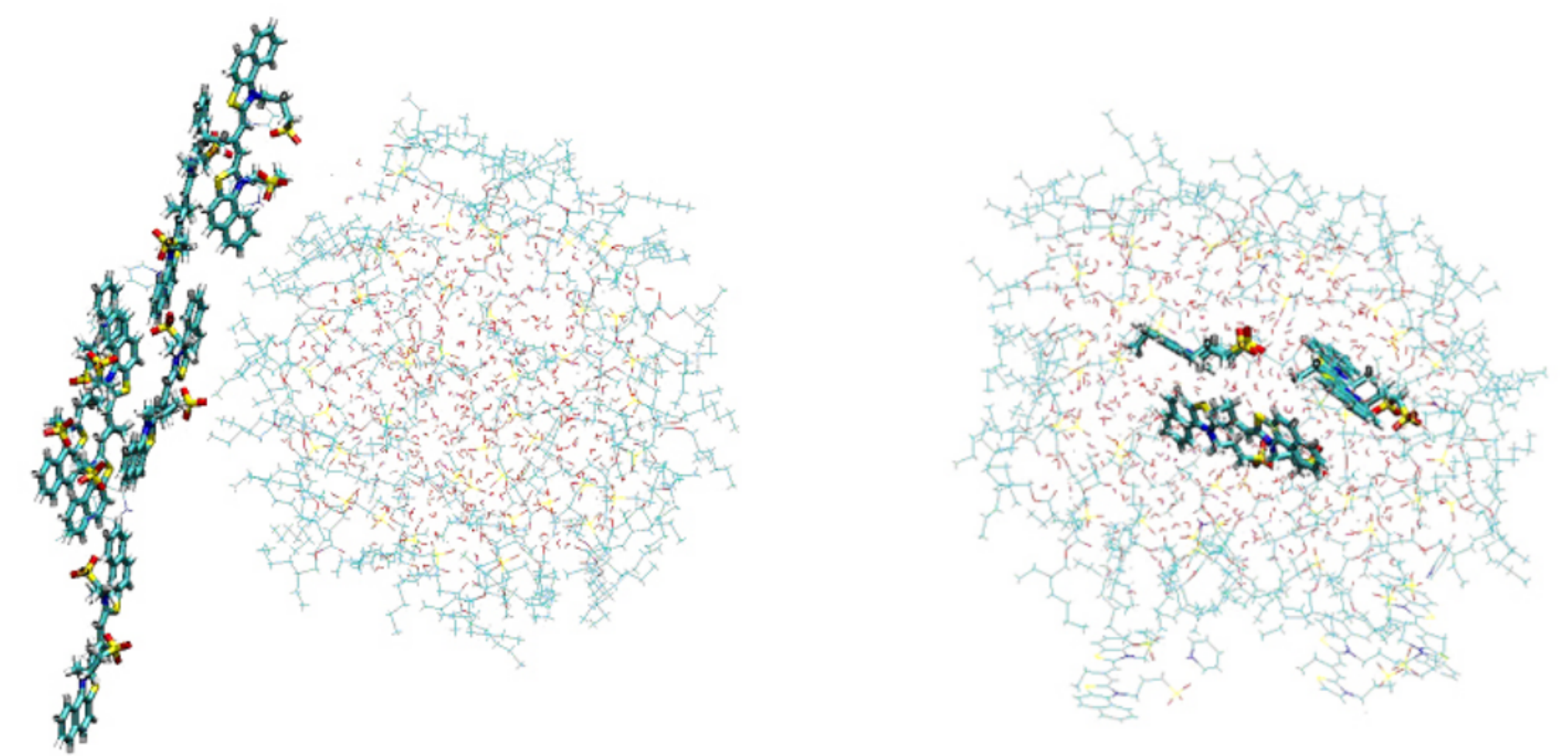


Рис.4 Начальное расположение молекул красителя

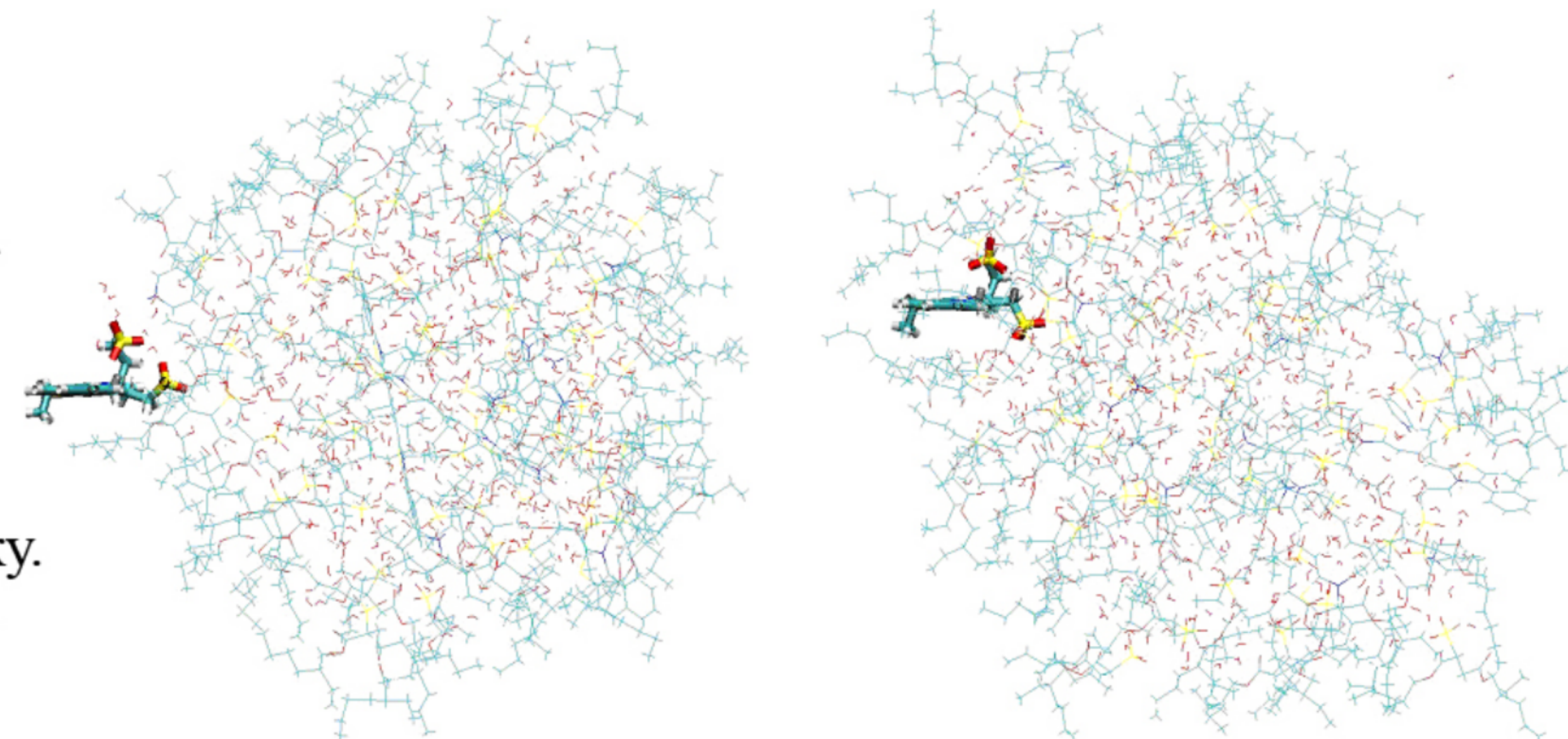


Рис.5 Молекула красителя в первой системе после
1 нс (слева) и 2.5 нс (справа)

Во второй системе наблюдалось аналогичное стремление молекул красителя переместиться из объёма неполярного растворителя в оболочку обратной мицеллы. Было обнаружено, что проникновение происходит легко, если молекула красителя сразу повернута полярными группами к поверхности мицеллы. Если же молекула повернута гидрофобной частью, то процесс может затягиваться, хотя даже в этом случае формируется водный канал (рис.6).

В третьей системе снаружи мицеллы располагалось 6 молекул красителя (см. рис.4 слева). оказавшись у поверхности, агрегат образовал в оболочке дыру, в которую стал медленно проникать. Плоскости молекул красителя всё время оставались преимущественно параллельными друг другу, но при этом молекулы стремились развернуться полярными группами к водному ядру. Этот процесс завершился к концу моделирования не для всех молекул.

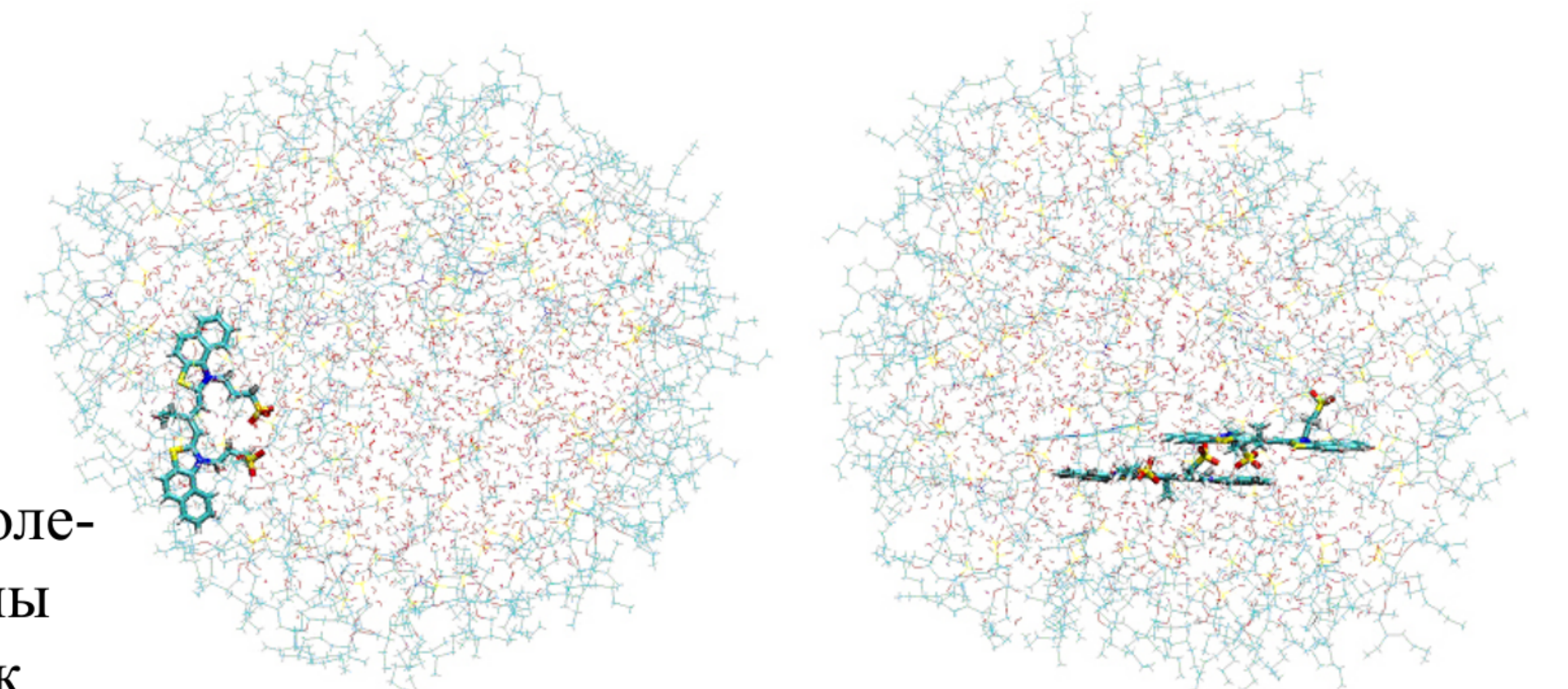


Рис.7 Молекулы красителя в четвёртой системе
после 8 нс.