РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ АДСОРБЦІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ, ІММОБІЛІЗОВАНОЇ НА ПОВЕРХНІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ, З РИВАНОЛОМ

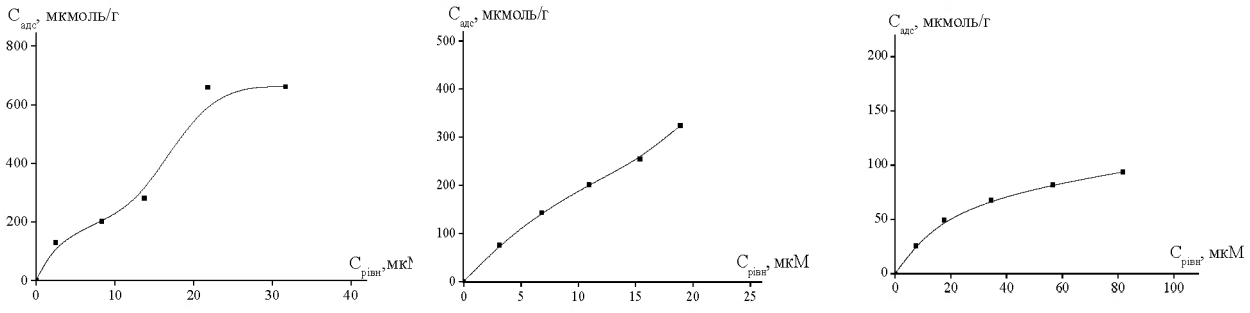
Маркітан О.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, kammar@ukr.net

Діамінопохідні акридину володіють антимікробними та антивірусними властивостями і широко використовуються як бактеріальні засоби, дія яких ґрунтується на взаємодії з молекулами дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК). Комбінування нуклеїнових кислот з природними матеріалами сприяє створенню нових терапевтичних засобів. Одним з самих перспективних матеріалів для таких цілей є нанокристалічний діоксид титану (TiO_2), який характеризується низькою токсичністю, стабільністю фізико-хімічних параметрів та високою біосумісністю. Риванол (РВ) – це антисептичний, профілактичний і лікувальний протимікробний засіб акридинового ряду, що застосовується для лікування ран, шкіри та слизових оболонок при різного роду інфекціях.

Молекули акридинів майже повністю зв'язуються з ДНК при співвідношенні концентрацій компонентів у системі [ДНК]/[ліганд] $\geq$ 20. Було досліджено взаємодію риванолу з ДНК, іммобілізованою на поверхні діоксиду титану, враховуючи вказане співвідношення. При адсорбції РВ на поверхні ДНК-вмісного діоксиду титану роль сорбенту виконує дезоксирибонуклеїнова кислота. Відомо, що при взаємодії дволанцюгової ДНК з речовинами існує три основні типи нековалентного зв'язування: електростатичне або зовнішнє зв'язування з форфатним остовом молекул ДНК, жолобковий спосіб взаємодії та інтеркаляція, в якому беруть участь пари нуклеїнових основ. Отже, у нуклеїнової кислоти є декілька типів активних центрів, що мають різну енергію зв'язування.

Для розрахунку кількісних параметрів адсорбції РВ на поверхні ДНК-вмісного TiO_2 було вивчено залежність адсорбції риванолу від його вихідної концентрації у розчині при pH = 4.4, 4.6, 4.8 у інтервалі певних концентраційних співвідношень, а саме: $C_{ДНК}/C_{РВ}$ = 20–4, $C_{ДНК}/C_{РВ}$ = 26–6 та $C_{ДНК}/C_{РВ}$ = 11–2. Концентрація ДНК, адсорбованої на поверхні діоксиду титану, становила близько 19.8 мкмоль/г, 39.4 мкмоль/г, 43.2 мкмоль/г відповідно. Ізотерми адсорбції РВ, наведені на рисунку, належать до ізотерм різного типу. Для двох останніх концентраційних інтервалів одержані ізотерми адсорбції є типовими ізотермами Ленгмюра, які характеризуються утворенням моношару молекул адсорбату або наявністю на поверхні адсорбенту центрів зв'язування для кожної окремої молекули адсорбату. Ізотерма, що спостерігаються для РВ при першому концентраційному співвідношенні, відносяться до іншого типу. Вона має своєрідний ступінчатий характер, що може спостерігатися у тому випадку, коли на поверхні адсорбату існує декілька груп активних центрів, що відрізняються за своєю енергією.



а *б* *в*

Рис. Ізотерми адсорбції РВ на поверхні ДНК-вмісного TiO_2 у інтервалах концентраційних співвідношень $C_{ДНК}/C_{РВ}$ = 20–4 (*а*), $C_{ДНК}/C_{РВ}$ = 26–6 (*б*) та $C_{ДНК}/C_{РВ}$ = 11–2 (*в*), іонна сила розчину 0.01 M NaCl

За допомогою одержаних ізотерм, застосовуючи різні моделі, було проведено розрахунки параметрів адсорбційної взаємодії. Модель ізотерми Ленгмюра описує моношарову адсорбцію на однорідній поверхні без взаємодії між адсорбованими молекулами. Згідно моделі Фрейндліха, поверхня більшості адсорбентів є неоднорідною з різними за величиною енергії адсорбційними центрами. Між адсорбованими частинками можлива взаємодія, тому адсорбція часто не обмежується утворенням мономолекулярного шару. Для оцінки механізму взаємодії між риванолом та адсорбованою на поверхні діоксиду титану ДНК було розраховано дані рівноваги за допомогою моделі Дубініна-Радушкевича. Значення параметра кореляції лінійних залежностей ($R^2 \approx 0{,}99$), наведені в таблиці, свідчать про те, що розраховані параметри можуть служити для характеристики адсорбційного процесу.

Таблиця

Параметри, розраховані за ізотермами адсорбції риванолу з поверхнею ДНК-вмісногодіоксиду титану

Модель адсорбції	Параметри моделі	Значенняпараметрів		
		$C_{ДНК}/ C_{РВ}$ = 20 - 4 $C_{ДНК}$ = 19.8 мкмоль/г	$C_{ДНК}/ C_{РВ}$ = 26 – 6 $C_{ДНК}$ = 39.4 мкмоль/г	$C_{ДНК}/ C_{РВ}$ = 11 – 2 $C_{ДНК}$ = 43.2 мкмоль/г
Ленгмюр	K_L, л/моль	4.97	38449	34815
	$\log K_L$	4.97	4.58	4.54
	A_{max}, моль/г	$6.240 \cdot 10^{-4}$	$7.024 \cdot 10^{-4}$	$1.261 \cdot 10^{-4}$
	$\Delta G°$, кДж/моль	-27. 885	-25. 717	-25.475
	R_L, (C_0, моль/л)	0.515	0.776	0.418
	R^2	0.91255	0.9989	0.99958
Фрейнліх	K_F, л/моль	1.142	0.4744	0.00495
	$\log K_F$	0.057	0.206	-2.305
	1/n	0.719	0.786	0.420
	R^2	0.97489	0.99852	0.9981
Дубінін-Радушкевич	K_{DR}, моль^2/кДж^2	0.00497	0.00561	0.00424
	$\log K_{DR}$	-2.303	-2.25	-2.37
	A_{max}, моль/г	0.01486	0.0158	$9.152 \cdot 10^{-4}$
	E, кДж/моль	10.03	9.44	10.859
	R^2	0.96969	0.99815	0.99196

Даний процес адсорбційної взаємодії є спонтанним ($\Delta G° < 0$) і здійснюється за іонообмінним механізмом, оскільки середнє значення енергії адсорбції, розрахованої за моделлю Дубініна-Радушкевича, знаходиться в діапазоні $8 < E < 16$ кДж/моль. Про неоднорідність поверхні можна судити й за значенням параметра 1/n, розрахованого за рівнянням Фрейндліха: чим він менший, тим більша неоднорідність адсорбента. Аналізуючи розраховані параметри міри інтенсивності сорбції 1/n ($1/n < 1$) та R_L ($0 < R_L < 1$), розраховані за моделями Фрейндліха та Ленгмюра відповідно, видно, що характер адсорбції на цьому сорбенті сприятливий.

Створення органо-мінеральних сорбентів, які поєднують нуклеїнові кислоти та оксиди металів, сприяє стабілізації таких систем і розширює сфери їх можливого застосування в медицині і біотехнології. Виходячи з отриманих параметрів взаємодії дезоксирибонуклеїнової кислоти, іммобілізованої на поверхні твердого носія, з риванолом, показано, що цей процес є самовільним та здійснюється за іонообмінним механізмом. Дані «гібридні» сорбенти можуть слугувати модельними структурами для досліджень в біотехнологічних галузях, використовуватися для розробок нових способів доставки ліків на молекулярному рівні, слугувати біосумісними носіями.