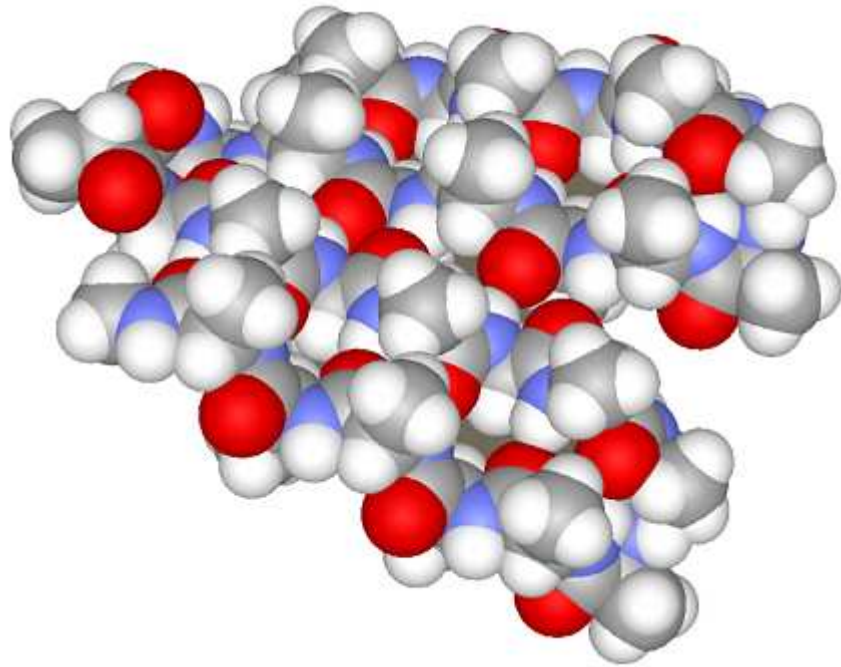


III BÖLMƏ

BİOLOJİ SİSTEMLƏR FİZİKASI



DEKSTRAN-POLIETİLENQLİKOL-SU İKİFAZALI SİSTEMİNİN HAL DIAQRAMINA POLİMERİN MOLEKULAR KÜTLƏSİNİN VƏ TEMPERATURUN TƏSİRİ

E.Ə.Məsımov¹, Z.M.Əhmədova², N.F. Əhmədov¹, S.R. Bağirova¹, T.O.Bağirov¹,

¹Bakı Dövlət Universiteti, ²Qafqaz Universiteti,

baghirov-t@mail.ru

Təqdim olunan işdə PEQ-in müxtəlif molekulyar kütlələri üçün və müxtəlif temperaturlarda dekstran-PEQ-su ikifazalı sistemlərinin hal diaqramları tədqiq olunmuşdur. Polietilenqlikolun müxtəlif fraksiyası ilə dekstranın əmələ gətirdiyi ikifazalı sistemlərin tədqiqi zamanı məlum olmuşdur ki, verilmiş temperaturda polimerin molekulyar kütləsinin artması ilə binodal əyrilərinin həm formaca dəyişməsi, həm də binodalların koordinat başlanğıcına doğru sürüşməsi müşahidə edilir. Alınan nəticələrə əsasən demək olar ki, fazaəmələgəlmə prosesi faza əmələ gətirən komponentlərin məhluldakı konsentrasiyasının daha kiçik qiymətlərində baş verir. Göstərilmişdir ki, hər iki halda fazalara ayrılma prosesi sistemin əsas hissəsini təşkil edən suyun strukturunun bu və ya digər istiqamətdə dəyişməsi ilə izah edilir.

Polimer-polimer-həlledici sistemlərinə həlledicisi su olan sistemlər daha böyük maraq kəsb edir. Belə ki, bu sistemlərdə gedən proseslər canlı aləmdə gedən proseslərə çox yaxındır və onların modeli kimi istifadə edilə bilər. Bioloji hissəciklərin ayrılması və təmizlənməsi, yüksəkmolekullu birləşmələrin fraksiyalara ayrılması üçün biotexnologiyada geniş istifadə olunan bu sistemlərdə fazalara ayrılmanın mexanizminin molekulyar aspektləri tam araşdırılmamışdır. Elmi ədəbiyyatda su-polimer ikifazalı sistemlərinin (SPİS) komponentləri arasındakı qarşılıqlı təsirin xarakteri haqqında fikirlər mübahisəli və bəzən də ziddiyyətlidir [1,2,5,12,14,15].

SPİS-in fazalarının çox hissəsini su təşkil etdiyindən bu sistemlərdə gedən proseslərin tədqiqindən alınan nəticələr canlı aləmdə bioloji aktiv mühit rolunu oynayan su, onun xassələrinin spesifik xüsusiyyətləri və termodinamik halı, su molekullarının öz yaxın ətrafı ilə qarşılıqlı təsirdə olması, bu qarşılıqlı təsirlərin ani olaraq həcmi xarakterə malik olması barədə qiymətli məlumat daşısa da, bu məsələlərə layiqli diqqət yetirilməmişdir. Həlledicisi su olan çox komponentli ikifazalı sistemdə fazalara ayrılma prosesində suyun əsas rolu haqqında E.Məsımov və B.Zaslavski tərəfindən irəli sürülmüş hipotezi təsdiq etmək üçün təcrübə faktlarla ehtiyac var [1,5,8]. Xarici amillərin-polimerin molekulyar kütləsinin və temperaturun dekstran-PEQ-su ikifazalı sistemlərinin hal diaqramlarına təsirinə tədqiqi bu baxımdan çox əhəmiyyətlidir. Tədqiqat işində müxtəlif temperaturlarda və PEQ-in müxtəlif molekulyar kütlələri üçün dekstran-PEQ-su ikifazalı sistemlərinin hal diaqramları tədqiq olunmuşdur.

Təqdim olunmuş işdə suda həll olan polimerlərdən dekstran və polietilenqlikolun iştirakı ilə alınmış ikifazalı polimer-polimer-su sistemləri tədqiq olunmuşdur. Təcrübələrdə Rusiya Federasiyasının istehsalı olan dekstran (molekulyar kütləsi $M_n \approx 70000$ olan polisaxarid) və İspaniyanın "Panreac" firmasının istehsal etdiyi, polietilenqlikol (PEQ)– $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (molekulyar kütləsi $M_n \approx 300 \div 20000$ istifadə olunmuşdur. Bütün təcrübələr kvars qablarında iki dəfə distillə olunmuş su ilə aparılmışdır.

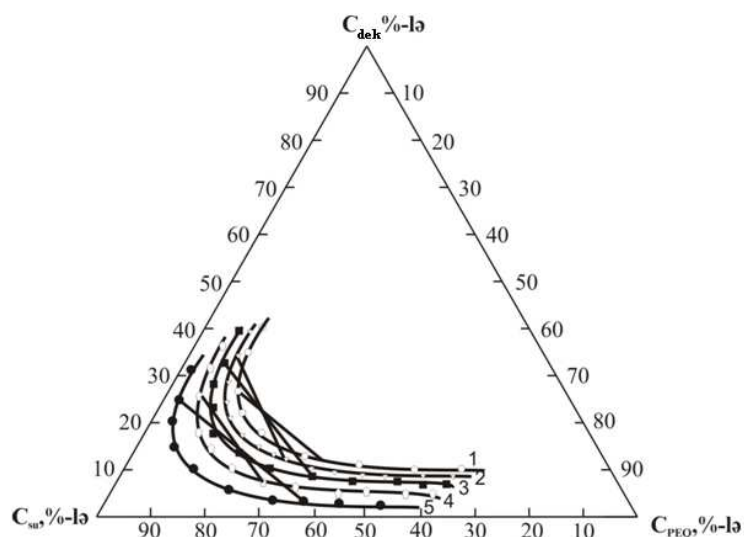
İkifazalı sulu polimer sistemlərinin əsas xarakteristikalarından biri onun binodal əyrisidir [1,2]. Binodal əyrisi faza diaqramında sistemin bərfazalı (homogen) oblastı ilə ikifazalı (heterogen) oblastı ayıran nöqtələrin həndəsi yeridir. Binodal əyrisini qurmaq üçün adətən iki metoddan - bulanıqlıq metodu və sistemin fazalarının tərkibini tədqiq etmək metodlarından istifadə olunur.

Polimer-polimer-su ikifazalı sistemlərinə fazalara ayrılma mexanizminin molekulyar aspektlərini təhlil etmək üçün xarici amillərin həmin sistemlərin fiziki-kimyəvi xassələrinə təsirinə tədqiq etmək ən optimal yollardandır.

Xarici amil kimi PEQ-in molekulyar kütləsinin dəyişməsinə götürməklə maraqlı nəticələr əldə etmək mümkündür. Şəkilə polietilenqlikolun müxtəlif molekulyar kütlələr üçün həmin sistemin binodal əyriləri verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi polimerin molekulyar kütləsi artdıqca komponentlərin daha kiçik konsentrasiyalarında fazalara ayrılma prosesi baş verir. Bu effekt digər sistemlərin tədqiqi zamanı da müşahidə olunmuşdur. Bu faktı belə izah etmək olar ki, polimerin molekulyar kütləsi artdıqca onun hidrat təbəqəsindəki su molekullarının sayı artır və sistemdə sərbəst su molekullarının sayı azalır, həllolma çətinləşir, müxtəlif strukturlu suyun fazalara ayrılması baş verir.

Şəkil. Dekstran-PEQ-su ikifazlı sisteminin polimerin müxtəlif molekulyar kütlələri üçün binodalları ($t=25^{\circ}\text{C}$):

- 1 - 300; 2 - 600; 3 - 2000;
4 - 6000; 5 - 20000



Suyun strukturuna təsir edən xarici təsirlərdən biri də temperaturdur. Temperaturun dəyişməsi ikifazlı sistemlərin təşkil olunduğu komponentlərdən hər birinin suya təsirində özünü daha çox büruzə verir. Temperatur artdıqca fazalara ayrılma prosesi komponentlərin daha böyük konsentrasiyasında baş verir. Bu faktı izah etmək üçün qeyd etmək lazımdır ki, temperatur artdıqca su molekulları arasındakı hidrogen rabitələri qırılır və məhlulda suyun strukturu dağılır, sərbəst su molekullarının sayı artır. Faza əmələ gətirən komponentlərin birgə həllolması asanlaşır və fazalara ayrılma prosesi komponentlərin daha böyük konsentrasiyalarında baş verir.

Hal-hazırda suyun bir çox müxtəlif struktur modelləri mövcuddur [3,7,9,13]. Sulu sistemlərdə gedən prosesləri izah etmək üçün Samoylov tərəfindən verilmiş modeli göstərmək olar. Bu model Nemeti və Şeraqa tərəfindən verilmiş modelin qismən təkmilləşdirilmiş formasıdır. Suyun strukturu barədə müasir fikirlər maye suyun ikili struktura malik olmasını [3] irəli sürən Bernal və Faulerə məxsus olsa da, həmin fikri sonralar Samoylov məktəbi zənginləşdirmişdir. Xollun işlərinə [16] müraciət etsək, belə bir hipotezə rast gəlirik ki, maye suda iki molekulyar hal və/və ya iki struktur mövcuddur. Buzun tetraedrik strukturuna uyğun olan birinci hal böyük həcmə və kiçik enerjiyə, ikinci hal isə molekulların çox sıx düzülüşünə görə kiçik həcmə və böyük enerjiyə malik olur. Bu hipotez ultrasəs suda udulması hadisəsini tədqiq edərkən verilmiş və Xolla görə birinci haldan ikinci hala keçid suda mövcud olan hidrogen rabitələrinin tam qırıldığı zaman baş verir [16].

Maye suyun strukturu haqqındakı müasir mülahizələrdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, suyun termodinamik halını molekulların fəza oriyentasiyasının müxtəlifliyi və molekullar arasındakı hidrogen rabitələrinin intensivliyi müəyyən edir. Belə ki, molekullar arasındakı hər bir hidrogen rabitəsinə düşən enerjinin dəyişməsi və molekulların fəza oriyentasiyasının dəyişməsi suyun halının və/və ya strukturunun dəyişməsinə göstərir. Hidrogen rabitələrinin kooperativliyi haqqında irəli sürülən mülahizələrə görə [10,13] sudakı lokal struktur dəyişiklikləri həmin kooperativdəki molekulların düzülüşündəki dəyişikliklə bağlıdır.

Naberuxinə görə «suyun strukturunun əsasını hər biri dörd qonşu su molekulu ilə hidrogen rabitəsində ola bilən molekulardan ibarət tor təşkil edir və bu torun mövcudluğu fluktuasiya xarakteri daşıyır: O---H rabitələrinin uzunluğunun, rabitələr arasındakı bucaqların və energetik parametrlərin dəyişməsi suyun halını dəyişə bilər». Bu mülahizələr müxtəlif maddələrin - həm yüksəkmolekullu, həm də kiçikmolekullu birləşmələrin təsiri ilə suyun strukturunun dəyişməsinə izah etməyə imkan verir [8,15]. Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda istifadə olunan «suyun strukturunun dəyişməsi» və «suyun halının dəyişməsi» terminləri ekvivalentdirlər.

Yuxarıda deyilənləri yekunlaşdırdıqda belə nəticəyə gəlmək olar ki, suya daxil edilən istənilən yüksəkmolekullu və ya kiçikmolekullu maddələr suyun mövcud strukturunu, bu struktura uyğun halını dəyişir və polimer-polimer-su sistemlərində fazalara ayrılma mexanizmi keyfiyyətə izah olunur. Doğrudan da, ikifazlı sistemin müxtəlif komponentləri ətrafında bir-bi-

rində həll olmayan müxtəlif su strukturlarının yarandığını fərz etsək, iki müxtəlif strukturlu fazaların yarandığını görürük. Burada isə qeyd etmək ki, SPİS-də fazalara ayrılma prosesinə təsir edən götürülmüş xarici amillər, bilavasitə, faza əmələ gətirən komponentlərə deyil, məhz sistemin çox hissəsini təşkil edən su mühitinə təsir edir. Onların prosesə bu və ya digər istiqamətdə etdiyi təsirləri izah edərkən, həmin amillərin suyun strukturuna təsiri ilə asanlıqla izah etmək olur [3,7,13].

Beləliklə, həm temperaturun, həm də polimerin molekulyar kütləsinin dekstran-PEQ-su ikifazlı sisteminin hal diaqramına (binodalına) təsirini tədqiq etməklə göstərilmişdir ki, hər iki halda sistemin əsas hissəsini təşkil edən suyun strukturu bu və ya digər istiqamətdə dəyişilir və nəticədə fazalara ayrılma prosesində suyun əsas rola malik olması barədə verilmiş hipotez təsdiq olunur.

ƏDƏBİYYAT

1. Məsimov E.Ə., Bağırov T.O., Mahmudov A.Ü., Zaslavski B.Y. Maye məhlullarda fazalara ayrılma, Journal of Qafqaz Universitu, 2008, №21, səh.77-88.
2. Альбертсон П.А. Разделение клеточных частиц и макромолекул. - М.: Мир, 1974, 381с.
3. Бернал Дж., Фаулер Р., Структура воды и ионных растворов // Усп. физ. наук, 1934, т.14, с.586-644.
4. Водородная связь / Редактор Соколов Н.Д., Москва, «Наука», 1989, -319 с.
5. Заславский Б.Ю., Левин В.Ю., Махмудов А.У., Местечкина Н.М., Михеева Л.М., Рогожин С.В., Родникова М.Н. Образование водных полимерных двухфазных систем // Докл. АН СССР, 1987, т.293, № 3, с.649-653.
6. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. [Химия и физика полимеров](#), Москва, «Колос», 2007, 378 с..
7. Люк В. «Вода в полимерах». Ред. Г. Е. Заикова, 1984, Москва, «Мир», с. 50 – 54, 555с.
8. Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф., Багиров Т.О., Гасанова Х.Т., Гурбанов Дж.Т. Структурные особенности двухфазной системы полиэтиленгликоль- C₄O₆H₄Na₂-H₂O // Журнал «Физика» Институт Физики НАН Азербайджана, 2007, том 13, № 1-2, с.334-336.
9. Наберухин Ю.И. Загадки воды // Соросовский образовательный журнал, 1996, № 5, с. 40-48.
10. Степанов Н.Ф. Водородная связь: как ее понимать // Соросовский образовательный журнал, 2001, т. 7, № 2, с. 28-34.
11. Тагер А.А., Физико-химия полимеров. Москва, изд. «Научный Мир», 2007, 503 с.

12. Chethana S., Rastogi N.K. and Raghavarao K.S. New aqueous two-phase system comprising polyethylene glycol and xanthan. // Biotechnology Letters, 2006, v. 28, p. 25-28.
13. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N. Some peculiarities of liquid water structure // J. Mol. Liquids, 2003, v.106, pp.167-177.
14. Vandana G., Sunil N. and Subhash C. Role of water structure on phase separation in polyelectrolyte-polyethyleneglycol based aqueous two-phase systems // J.Polymer, 2002, v.43, №11, p. 3387-3390.
15. Zafarani-Moattar M.T., Hamzehzadeh S., Hosseinzadeh S. Phase diagrams for liquid-liquid equilibrium of ferrary polu (ethylene glycol)+di-sodium tartrate aqueous system and vaporliquid equilibrium of constituting binaru aqueous systems at T=(298, 15, 308, 15 and 318, 15)K Experiment and corretation. Fluid Phase Equilibria, 2008, v.268, p.142-152.
16. Hall Z. The origin of ultrasonic absorption in water. // Phys. Rev., 1948, v.73, №4, p.775-781.

POLIETİLENQLİKOLUN SULU MƏHLULLARINDA MAKROMOLEKULLARIN XARAKTERİK PARAMETRLƏRİNİN REFRAKTOMETRİK TƏYİNİ

E.Ə. Məsimov, H.F. Abbasov, N. Ə. İbrahimov, X.B. Sultanova
Bakı Dövlət Universiteti

Polietilenqlikolun (1500) sulu məhlulları refraktometrik metodla tədqiq edilmiş və baxılan məhlullara Lorens-Lorens tənliyini tətbiq etməklə makromolekulların konformasion polyarlaşma əmsalları, makromolekulların orta kvadratik ölçüsü, Kun seqmentlərinin sayı və uzunluğu müəyyən edilmişdir.

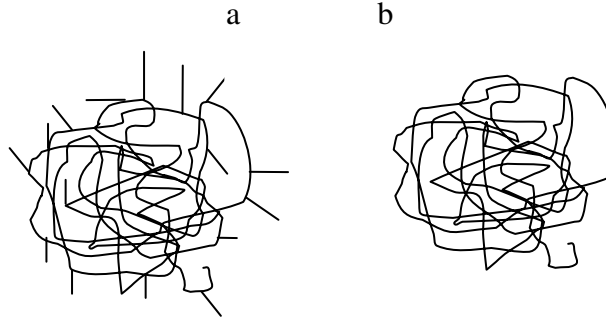
Canlı orqanizmlərin funksional fəaliyyəti onları təşkil edən biopolimerlərin su mühitindəki konformasiyasından kəskin asılıdır və bu mənada makromolekulların konformasiyasının, onların bəzi parametrlərinin, o cümlədən, orta kvadratik ölçülərinin təyini böyük əhəmiyyət kəsb edir [1-7]. Polimerlərin bir nümayəndəsi olan polietilenqlikol (PEQ) bir çox xarakterik xassələrinə görə təbabətdə, kimya, neft, qida və kosmetika sənayesində və digər sahələrdə geniş tətbiq olunur. Əksər hallarda polietilenqlikolun birbaşa özündən yox, onun sulu məhlulundan istifadə olunduğundan müxtəlif molekulyar kütləli polietilenqlikolların sulu məhlullarının tədqiqi böyük əhəmiyyət kəsb edir. İşdə polietilenqlikolun (1500) sulu məhlulları refraktometrik metodla tədqiq edilmiş və baxılan məhlullara Lorens-Lorens tənliyini tətbiq etməklə makromolekulların konformasion polyarlaşma əmsalları, makromolekulların orta kvadratik ölçüsü, Kun seqmentlərinin sayı və uzunluğu müəyyən edilmişdir.

Optik tezliklərdə mühitin polyarizasiyasına əsas payı işıq dalğasının elektrik sahəsinin təsiri ilə rəqs edən elektronlar verir [8-11]. Bu halda polimerin kiçik konsentrasiyalı sulu məhlulu üçün polyarizasiyanın additivlik prinsipinin ödəndiyini qəbul edərək Lorens-Lorens tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_{su} \alpha_{su}}{3} + \frac{N_p \alpha_{ph}}{3} \quad (1)$$

burada, n məhlulun sındırma əmsalı, N_{su} məhlulun vahid həcmindəki su molekullarının sayı, α_{su} su molekulunun polyarlaşma əmsalı, N_p məhlulun vahid

həcmindəki polimer makromolekullarının sayı, α_{ph} hidratlaşmış makromolekulun konformasion polyarlaşma əmsalındır. Hidratlaşmış makromolekulun (Şəkil 1a)) polyarlaşma əmsalını təqribi olaraq konformasiya saxlanılmaqla hidratlaşmamış makromolekulun (Şəkil 1b)) polyarlaşma əmsalının və makromolekula yapışan su molekullarının polyarlaşma əmsallarının cəmi kimi ifadə etmək olar: $\alpha_{ph} = \alpha_p + h\alpha_{su}$, burada, α_p hidratlaşmamış polimer makromolekulunun məhluldakı konformasiyası saxlanılmaqla polyarlaşma əmsalındır və bir makromolekula yapışmış su molekullarının sayını - hidratasiya ədədi h ilə işarə edilmişdir [12-15].



Şəkil 1. Makromolekul yumaqları: a) hidratlaşmış makromolekul və b) hidratlaşmamış makromolekul

Qeyd edək ki, α_p əslində mövcud olmayan hipotetik daxil edilmiş bir kəmiyyətdir, lakin buna baxmayaraq bu kəmiyyət makromolekulun konformasiyası haqqında təsəvvür yaradır və onu təcrubi ölçüləbilən kəmiyyətlərin köməyiylə təyin etmək olar. Təmiz suyun vahid həcmindəki molekullarının sayını N_{su0} ilə işarə etməklə məhlulun vahid həcmindəki su molekullarının sayını $N_{su} = N_{su0} - hN_p$ şəklində yazıla bilər.

α_{ph} və N_{su} parametrlərinin yuxarıda göstərilən ifadələrini və təmiz su üçün

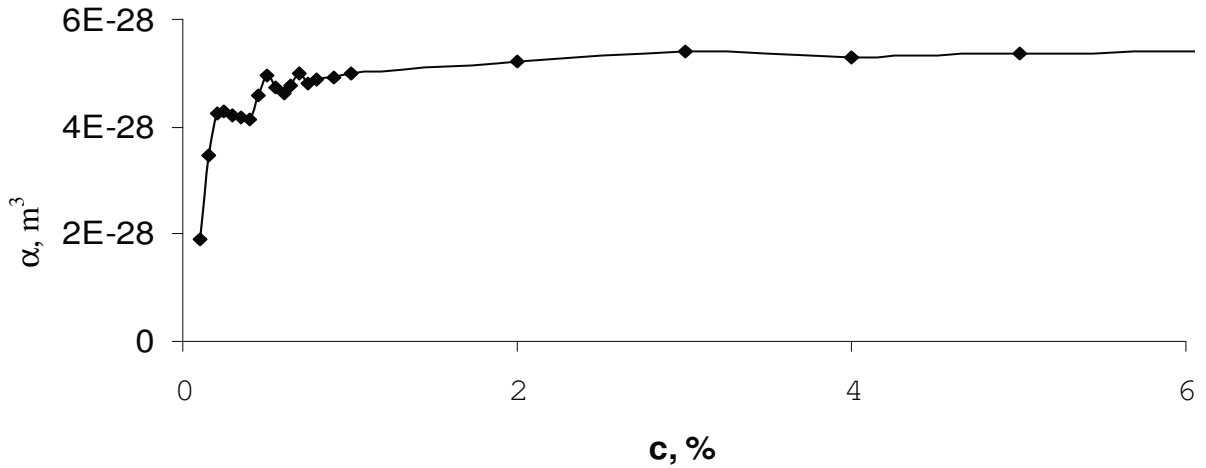
$$\frac{n_{su}^2 - 1}{n_{su}^2 + 2} = \frac{N_{su0}\alpha_{su}}{3} \quad (2)$$

tənliyini (1) - də nəzərə alaraq:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_{su}^2 - 1}{n_{su}^2 + 2} + \frac{c\rho N_A \alpha_p}{3M_p} \quad (3)$$

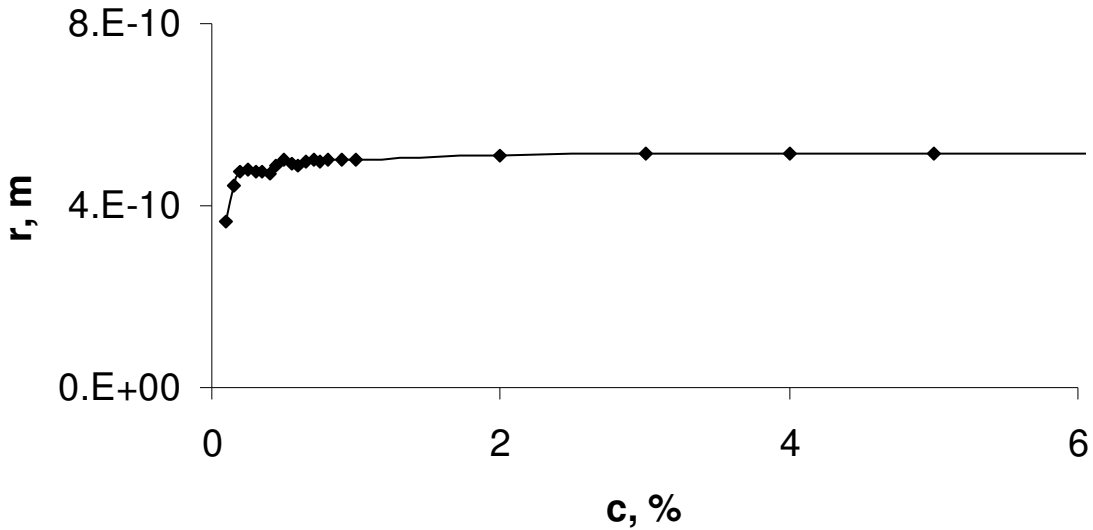
Bu tənlikdə məhlulun vahid həcmindəki polimer makromolekullarının sayını polimerin məhluldakı konsentrasiyası ilə ifadə etmişik: $N_p = \frac{v_p N_A}{V} = \frac{cm N_A}{M_p V} = \frac{c\rho N_A}{M_p}$, burada c polimerin məhluldakı konsentrasiyası (kütlənin hissələrində), ρ məhlulun sıxlığı, M_p polimerin molekulyar kütləsi, N_A Avogadro ədədidir.

(3) tənliyinin köməyiylə PEQ 1500-ün hidratlaşmamış makromolekulunun məhluldakı konformasiyası saxlanılmaqla hesablanmış polyarlaşma əmsalının polimerin sulu məhlulundakı konsentrasiyasından asılılıq qrafikləri şəkil 2 - də göstərilmişdir.



Şəkil 2. PEQ 1500-ün hidratlaşmamış polimer makromolekulunun məhluldakı konformasiyası saxlanılmaqla hesablanmış polyarlaşma əmsalının polimerin sulu məhlulundakı konsentrasiyasından asılılığı

Makromolekulun polyarlaşma əmsalını təxminən onun həcminə bərabər götürərək



Şəkil 3. PEQ 1500 makromolekulunun orta kvadratik ölçüsünün polimerin sulu məhluldakı konsentrasiyasından asılılığı

$$\alpha \approx V_{makro} = \frac{4\pi(\sqrt{\langle R^2 \rangle})^3}{3} \quad \text{makromolekulların orta kvadratik ölçüsünü [2-4]}$$

qiymətləndirmişik

Şəkil 3 - də isə polietilenqlikol makromolekulunun orta kvadratik ölçüsünün $(\sqrt{\langle R^2 \rangle} \approx \sqrt[3]{\frac{3\alpha_p}{4\pi}})$ polimerin sulu məhluldakı konsentrasiyasından asılılıq qrafiki verilmişdir.

Şəkillərdən görüldüyü kimi PEQ -in suda konsentrasiyası artdıqca makromolekul yumaqları bir-birinə yaxınlaşaraq güclü qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bunun nəticəsində yumaqlar sürətlə açılmağa başlayır, makromolekulların ölçüləri artır. Bu proses $c_{doyma} = 0.2\%$ konsentrasiyaya qədər çox sürətlə baş verir. Belə məhlula "yarıdırı" məhlul deyilir. Konsentrasiyanın sonrakı artımında artıq açılmış makromolekul zəncirləri bir-birinə müdaxilə edir və mümkün

boşluqları doldurmağa çalışırlar. Nəticədə makromolekulların ölçüləri konsentrasiyanın artması ilə çox zəif artır və 3% konsentrasiyadan sonra demək olar ki, dəyişmir.

Makromolekulun kontur uzunluğunu təqribi olaraq onun n sayda monomer molekulundan təşkil olunmasını nəzərə almaqla təyin etmək olar:

$$L \approx na = a \cdot M_{pol} / M_{mon} \quad (4)$$

burada $n = \frac{M_{pol}}{M_{mon}}$ polimerləşmə dərəcəsidir, a makromolekul bəndinin uzunluğudur.

PEQ 1500 üçün bu kəmiyyətlərin qiymətlərini aşağıdakı kimi götürmək olar:

$$n = \frac{1500}{44} \approx 34, a \approx l(-\overset{H}{C}-\overset{H}{C}-O-) \approx 72 + 154 + 143 + 61 = 430 \text{ pm} = 4.3 \text{ \AA}^0,$$

$$L \approx na = 34 \cdot 4.3 = 146 \text{ \AA}^0, d \approx 2.18 \text{ \AA}^0.$$

Səkil 2 və 3 – dən görüldüyü kimi "doyma" halında ($c_{doyma} \approx 0.2\%$, $\alpha_{doyma} = 4.24 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$) PEQ 1500 makromolekullarının orta kvadratik ölçüsü

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle}_{doyma} \approx 4.66 \text{ \AA}^0 \text{ olur. Kun seqmentinin uzunluğu } b_{doyma} = \frac{\langle R^2 \rangle_{doyma}}{L} \approx 0.15 \text{ \AA}^0,$$

makromolekulda Kun seqmentlərinin sayı $N_{doyma} = \frac{L^2}{\langle R^2 \rangle_{doyma}} \approx 660$ alınır. Görüldüyü kimi

PEQ 1500 makromolekulunun orta kvadratik ölçüsü monomerin uzunluğu ilə təxminən eyni

tərtibdədir və Kun seqmentinin uzunluğu isə çox qısadır: $\frac{\sqrt{\langle R^2 \rangle}_{doyma}}{a} \approx 1.32$. Bu,

makromolekulun çox elastiki olduğunu göstərir.

Alınan nəticələr [4] –cü işdə irəli sürülmüş bir fikrin yanlış olduğunu sübut edir. Belə ki, həmin işdə müəlliflər polimerin həlledicidə konsentrasiyası artdıqca duru məhlul halından "yarıdur" məhlul halına keçid konsentrasiyasında c_{doyma} ("doyma" halı) yumaqdaxili seqmentlərin konsentrasiyasının (c^*) yunaqların konsentrasiyası n_{yumaq} ilə eyniləşdiyi hipotezini vermişlər. Lakin bizim hesablamalar göstərir ki, "doyma" halında makromolekullardakı seqmentlərin konsentrasiyası yunaqların konsentrasiyasından təxminən $2 \cdot 10^6$ dəfə böyük olur:

yumaqdaxili	seqmentlərin	konsentrasiyası:
$c^* = \frac{N_{doyma}}{V_{makro}} \approx \frac{N_{doyma}}{\alpha_{doyma}} = \frac{660}{4.24 \cdot 10^{-28}} = 1.56 \cdot 10^{30} \text{ m}^{-3},$		

$$\text{yunaqların konsentrasiyası } n_{yumaq} = \frac{c_{doyma} \rho N_A}{100 M_p} \approx \frac{0.2 \cdot 1000 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{150} = 0.8 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$$

$$\text{və } \frac{c^*}{n_{yumaq}} \approx 1.95 \cdot 10^6 \text{ alınır.}$$

Bu iş BDU – nun ayırdığı 50-50 qrant üzrə yerinə yetirilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. James E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook, Springer Science.Business Media, LLC, 2007, 1073 p.
2. M. Rubinstein, R.H. Colby, Polymer Physics, Oxford University Press, 2003, 454 p.
3. M. Doi, Introduction to Polymer Physics, Department of Applied Physics Nagoya University, Japan, Clarendon Press Oxford, 1996, 120 p.
4. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. – М: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989, 208 с. (Б-чка «Квант»; вып. 74)
5. Мәсимов Э. А., Аббасов Х. Ф., Журнал Физической Химии, том 86, № 3, 2012, с. 470–472
6. Тагер А.А., Физикохимия полимеров, 1968, с.545
7. Волькенштейн М.В. "Биофизика", М., Наука, 1988, с.591
8. Бирштейн Т.М., Конформации макромолекул, Соросовский образовательный журнал, , 1996, № 11, С. 26– 29
9. Ландсберг Г.С., «Оптика», Изд-во «Наука», гл. редакция физ-мат. Литературы, Москва, 1976, с. 926.
10. C. J. F. Bottcher and P. Bordewijk, Theory of Electric Polarization. Elsevier, Amsterdam, 1992.
11. Bottcher C. J. F. and Bordewijk P., Theory of Electric Polarization. Elsevier, Amsterdam, 1992
12. Мәсимов Е.Ә., Abbasov H.F., Bakı Universitetinin xəbərləri, fiz.-riy.elm. seriyası, 2007, №2, s.109-127
13. Мәсимов Е.Ә., Abbasov H.F., J.of Qafqaz University, № 21, 2008. s.73-76
14. Мәсимов Е.Ә., Abbasov H.F., АМЕА-ның “Хəбərlər” jurnalı, 2008, №3, s.79-92
15. Мәсимов Е.Ә., Abbasov H.F., J.of Qafqaz University, № 23, 2008, s.59-61

MgSO₄ - H₂O SİSTEMİNDƏ QARŞILIQLI TƏSİRLƏRİN TƏDQIQI

Ş.Ş. Həsənov, K.M. Budaqov, Q.M. Bayramov, Ç. İ. İbrahimov

Bakı Dövlət Universiteti, Fizika Problemləri ETİ

Bakı, Azərbaycan

Магнезиум сульфат – су системində qarşılıqlı təsir molekulyar nöqtəyi–nəzərdən tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, магнезиум сульфат duzu sulu mühitdə dissosasiya edir və nəticədə Mg²⁺, SO²⁻ kimi ikivalentli ionlar əmələ gəlir. Alınmış Mg²⁺ ionları çox kiçik ölçüyə malik olduğundan suda bu ionların ətrafında elektrik sahəsinin intensivliyi 160 kVsm qiymətinə qədər artır və su molekulları Mg²⁺ ionlarının ətrafında elektrostriksiya edirlər ki, bu da orqanizmin mədə-bağarsaq hissəsindəki mövcud reseptorları qıcıqlandırır və onun işləməsini gücləndirir.

Məlum olduğu kimi su universal həlledici olmaqla yanaşı canlı və cansız təbiətin çoxsaylı obyektlərinin ən vacib komponentlərindən biridir. Maddələrin quruluşu haqqında molekulyar təsəvvürlərin inkişafı nəticəsində suyun praktiki olaraq bütün maddələrin hissəcikləri ilə bu və ya digər dərəcədə qarşılıqlı təsirdə ola bilməsinin səbəbləri izah olunmuşdur. Sonralar bağlı suyun mövcudluğu müəyyən olunmuş və bu suyun həm canlı

orqanizmlərdə həm də hidratlaşmış maddələrin vacib fiziki-kimyəvi xassələrinin meydana gəlməsində rolu müəyyən olunmuşdur .

Su hüceyrələrin tərkibində həm yekun məhlul kimi həm də substrant kimi energetik metabolizm prosesində prinsiplial rol oynayır. Bir sözlə su elə bir mühitdir ki, bu mühitdə bütün həyat fəaliyyəti mümkün olur. Orqanizmdə olan suyun bir hissəsi onda həll olan maddələrlə və biopolimer makromolekullarının səthi ilə həm hidrogen rabitələri, həm də ion-dipol qarşılıqlı təsirlərdə olması nəticəsində qismən bağlı halda olur. Bu qarşılıqlı təsirlər nəticəsində canlı orqanizmdə olan hissəciklərin konfigurasiyaları, effektiv ölçüləri və çəkirləri dəyişir. Bu dəyişmələr onların xassələrinə və yerinə yetirdikləri tibbi-bioloji funksiyalarına təsir göstərir.

Molekulyar nöqteyi-nəzərdən suyun daxil olduğu bütün birləşmələr ələmi hidrogen rabitələri və su molekulları ilə digər maddələrin hissəcikləri arasındakı ion-dipol qarşılıqlı təsirlərlə idarə olunur. Nisbətən zəif olan bu qarşılıqlı təsir qüvvələri və onların dəyişmələri su molekullarının küllü miqdarda maddələrin hissəcikləri ilə müxtəlif birləşmələr əmələ gətirməsini və faza keçidlərinin baş verməsini təmin edir. Məsələn, su molekullarında molekulların düzülüşündəki yaxın nizamlılığın pozulması hesabına mayədə fazalara ayrılmasına və ya faza keçidləri baş verir.

Suyun belə vacib xüsusiyyətlərindən tibbi müalicə sahəsində geniş istifadə olunur. Belə ki, $MgSO_4$ duzunun duru sulu məhlulundan orqanizmin mədə-bağarsaq hissəsində zəiflədici kimi istifadə olunduğu məlumdur. Molekulyar səviyyədə yanaşaraq $MgSO_4$ ilə suyun qarşılıqlı təsirinin necə baş verdiyini araşdırmağa çalışaq. Orqanizmin daxilində sulu mühitdə $MgSO_4$ dissosiasiya edir və nəticədə həm Mg^{2+} həm də SO_4^{2-} kimi ikivalentli ionlar əmələ gəlir. Eyni zamanda Mg^{2+} ionları çox kiçik ölçüyə malik olduğundan suda bu ionların ətrafında güclü elektrik sahəsinin intensivliyi 160 kv/sm qiymətinə çatır və məsafənin artması ilə kəskin azalır. Belə güclü və qeyri-bircins sahədə su molekulları ionun ətrafında müəyyən solvasiyaya (orientasiyaya) malik olur. Nəticədə Mg^{2+} ionunun ətrafında su molekullarının tutduğu həcm su fazasında onların tutduğu həcmdən çox-çox kiçik olur. Elektrostriksiya adlanan bu sıxlaşma effekti o qədər böyük olur ki, ionların özlərinin hesabına həcm artmasını artıqlaması ilə kompensasiya edir. Bütün ionlar sulu məhlullarda elektrostriksiya yaradır. Lakin əksər hallarda ionların özlərinin hesabına həcm artması elektrostriksiya hesabına həcm kiçilməsindən böyük olur. Odur ki, $MgSO_4$ -ın duru məhlulları kimi bir sıra nadir hallar müstəsna olmaqla parsial molyar həcm müsbət olur .

Çox duru məhlullarda suda həll olan maddələrin parsial molyar həcmərin təyininə təcrübə nəticələri əksər hallarda nisbi kəmiyyətin köməyi ilə, yəni zahiri molyar həcmə ifadə edilir. Zahiri molyar həcm məhlulun həcmi ilə məhluldakı həlledicinin həcmi arasındakı fərqi həllolan maddənin mollarla sayına bölünməsindən alınan kəmiyyətdir. Sulu məhlullarda zahiri molyar həcm verilmiş təzyiq və temperaturda 1 mol suyun həcmidir. Zahiri molyar həcmənin qiymətini həlledicinin və məhlulun sıxlığını ölçməklə də hesablamaq olar. Duru məhlullarda zahiri molyar həcmənin qiyməti həqiqi parsial molyar həcmə yaxın olur və sonsuz duru məhlulda hər iki həcm demək olar ki, bərabərləşir .

Sulu məhlulda ion qruplarının yaranması ilə baş verən elektrostriksiya effekti parsial molyar həcmə kəskin təsir göstərir. Sulu məhlulda iki neytral molekul arasında proton keçidi zamanı ionların yaranması çox vaxt həcm azalması ilə müşayiət olunur.

Beləliklə orqanizmin mədə-bağarsaq hissəsində $MgSO_4$ duzunun duru məhlulu dissosiasiya edərək Mg^{2+} və SO_4^{2-} kimi ikivalentli iolara ayrılır. Yaranmış Mg^{2+} ionları oradakı məhlulda elektrostriksiya yaradaraq mövcud reseptorları qıcıqlandırır və maye ifrazatını gücləndirir, əzələ yığılmasını artırır və mövcud məhlulun orqanizmdən kənarlaşmasına şərait yaradır .

ƏDƏBİYYAT

1. С.П.Габуда. Связанная вода факты и гипотезы. Изд. Наука. М. 1982.
2. Э.А.Масимов. Вода и живой организм. БГУ, 2007. 106с.

ЗАЩИТА ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ОЗОНА

Б.Б. Давудов, Н.З. Бахшалиева

Бакинский Государственный Университет

ben.davud@gmail.com; natavanscience@gmail.com

Впервые изучены антимутагенные особенности препаратов с различным химическим составом. В экспериментах на лабораторных млекопитающих установлена зависимость их антимутагенной эффективности от дозы. Наибольшую эффективность проявила доза 0,2мкг/100г массы тела.

Как известно, одной из основных причин окислительных процессов в организме является кислород, а также его агрессивные формы, в том числе озон. Под их влиянием в организмах происходит образование свободных радикалов. Потерявшие один электрон, эти молекулы накапливаются в критических количествах в организме и их воздействию подвергаются, в первую очередь, ключевые компоненты – мембрана, носители наследственности - хромосомы и др. [1] Однако, в организме существуют механизмы обеспечения защиты от таких процессов. В основе этих механизмов лежат антиоксиданты. Антиоксиданты нейтрализуют эти радикалы [2]. При существующем уровне загрязнения окружающей среды различными химическими факторами особенно актуален поиск новых высокоэффективных антиоксидантов для защиты организма. Этим вопросам посвящено настоящее исследование.

В качестве объектов исследования нами были выбраны белые беспородные крысы. В качестве мутагена использовался озон (O₃). Лабораторных млекопитающих помещали в герметичную камеру с озоном концентрацией 1,3 мг/л, в течение суток. Во время экспериментов антимутагены применялись прямым путем и после мутагенного воздействия.

В случае прямого применения антимутагенов, они вводились животным за 24 часа до мутагенного воздействия в дозе 0,1-0,5 мг/100 гр массы тела, каждому в отдельности пероральным путем. Затем их помещали в герметическую камеру с озоном на сутки и на следующий день животных убивали в соответствии с правилами гуманной эвтаназии.

Во втором случае антимутагены вводились после воздействия озона, в тех же условиях.

В обоих случаях, то есть, независимо от вариантов эксперимента, анализы проводились: определение уровня малонового диальдегида (МДА) в митохондриальной фракции печени крыс с помощью метода учета количества по реакции с тиобарбитуровой кислотой [3].

В качестве контроля в обоих вариантах были использованы интактные животные. Экспериментальные варианты сравнивались как с контролем, так и с показателями анализа животных, подвергшихся воздействию только мутагена.

Результаты исследования показаны на примере изучения вариантов препарата

кобальтовая соль бис-3-(2',4'-дитретьбутилфеноксид) пропиононовой кислоты. Исследования показали, что доза 0,2 мг/100гр продемонстрировала наибольшую эффективность как при применении до, так и после мутагена. Так, если при применении до мутагена соединения кобальтовая соль бис-3-(2',4'-дитретьбутилфеноксид) пропиононовой кислоты понижало уровень МДА от $6,27 \pm 0,64$ до $3,85 \pm 0,41$, то при постмутагенном воздействии этот показатель составил $4,20 \pm 0,43$.

Та же доза остальных 5 препаратов также продемонстрировала высокую эффективность. Изменение дозы приводило к снижению эффективности всех 6 препаратов.

В общем, результаты экспериментов показали, что эффективность препаратов зависела не только от дозы и химического состава, но и от вариантов опытов, а именно, при применении до мутагенного воздействия антиоксиданты проявляли наибольшую эффективность.

Опираясь непосредственно на результаты исследования и учитывая интенсивность мутагенеза, индуцированного воздействием озона на наследственные структуры, можем отметить, что испытанные антиоксиданты участвовали на ранних этапах транспортировки мутагенных продуктов к клеткам-мишеням. В частности, на основании данных, полученных при анализе количества МДА становится очевидным, что образование мутагенных продуктов и транспорт ДНК к мишени связаны с понижением гидроокислительной активности микросомальной монооксигеназы смешанной функции эмпирическими дозами апробируемых антиоксидантов. В это время предотвращается повреждение целостности клеточных структур, в особенности биомембран, являющихся жизненно важными структурами в жизнедеятельности клеток. То есть биологическая активность антиоксидантов проявляется в стабилизации процессов пероксидации липидов и нарушения проницаемости мембран. Первые два из испытанных антиоксидантов (то есть с содержанием в составе Co, Cu) с наибольшей эффективностью в зависимости от дозы предотвращают образование и развитие процессов свободно-радикального окисления липидов, ограничивают образование токсичных промежуточных продуктов реакций с участием свободных радикалов, стабилизируют структурно-функциональное окисление биомембран и тем самым защищают биологические структуры от свободно-радикального окисления. В общем, антиоксиданты стабилизируют процессы клеточного метаболизма.

Эксперименты на лабораторных млекопитающих показали, коррекция мутагенеза испытанными генозащитными препаратами обусловлена их применением на начальных этапах возникновения и становления мутаций. В ходе экспериментов было установлено, что препараты, стабилизируя реакции свободных радикалов, реакции пероксидации липидов и структурно-функциональное состояние биомембран, в конечном итоге подавляют клеточную мутабельность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агабейли Р.А., Мамедова Н.Р. Генотоксиканты среды: риск, оценка и управление. Баку, «Элм», 2006, 172с.
2. Агабейли Р.А. Биоантиоксиданты: роль в генетической устойчивости и охране биоразнообразия. Баку, «Элм», 2008, 256с.
3. Рокицкий П.В. Введение в статическую генетику. Минск. Высшая школа, 1974, 448 с.

KARBAMİD –SU MƏHLULLARINDA SƏTHİ GƏRİLMƏNİN TƏDQIQI

K.M. Budaqov, Q.M. Bayramov, Ş .Ş. Ələkbərov

Bakı Dövlət Universiteti, Fizika Problemləri ETİ.

Bakı, Azərbaycan

gazanfarb@mail.ru

Karbamidin suyun səthi gərilməsinə necə təsir etdiyini tədqiq etmək üçün karbamid-su sisteminin səthi gərilmə əmsalının karbamidin konsentrasiyasından asılılığı öyrənilmişdir. Alınan nəticəyə görə demək olar ki, karbamid çox kiçik konsentrasiyalarda su klasterlərinə müdaxilə edərək onun strukturunu dəyişdirir. Lakin yüksək konsentrasiyalarda karbamid molekulları öz aralarında asosiasiyatlar yaradaraq, suyun klasterlərinə kifayət qədər sirayət etmir və ona görə də konsentrasiyanın sonrakı artımı zamanı suyun səthi gərilməsi sabit qalır.

Maddələrin quruluşu haqqında molekulyar təsəvvürlərin inkişafı nəticəsində suyun praktiki olaraq bütün maddələrin hissəcikləri ilə rabitə yaradaraq qarşılıqlı təsirdə ola bilməsi izah olunmuşdur. Molekulyar nöqteyi- nəzərdən suyun bütün birləşmələr aləmi hidrogen rabitələri və su molekulları ilə digər maddələrin hissəcikləri arasındakı ion-dipol qarşılıqlı təsir qüvvələri ilə idarə olunur.

Maye məhlulların quruluşu və xassələri onları təşkil edən hissəciklərin ölçüləri və qarşılıqlı təsirlə formalaşır. Ona görə də səthi gərilmənin tədqiqi öyrənilən məhlullarda mövcud olan qarşılıqlı təsirlər haqqında mülahizə yürütməyə imkan verir.

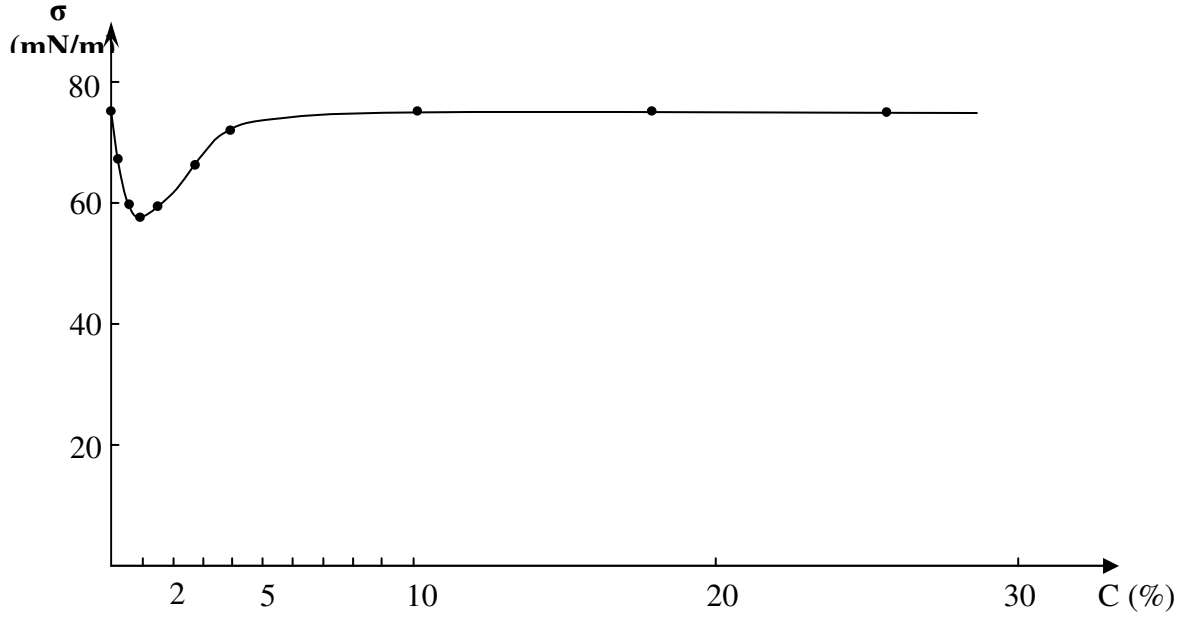
Tədqiqatlar göstərir ki, kiçikmolekullu üzvi birləşmələr, o cümlədən təbii birləşmələr suya daxil edildikdə onun termodinamik halını və strukturunu dəyişdirirlər, Suyun strukturundakı bu dəyişmələr su mühitində baş verən bütün bioloji proseslərə öz təsirini göstərir .

Məlumdur ki, suyun strukturuna həm qeyri-üzvi həm də üzvi maddələr ciddi təsir göstərir. Belə üzvi maddələrin tipik nümayəndəsi karbamiddir $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Karbamid bir çox birləşmələrin suda həll olmasını artırır. O, güclü zülal denaturasiya etdirici xassəyə malikdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, hüceyrə membranlarını maneəsiz keçmək xüsusiyyətinə görə karbamid də orqanizm üçün vacibdir. O, hüceyrədaxili və hüceyrəxarici mühitlərdə bağlı və sərbəst suların yerdəyişməsində iştirak edir. Buna görə də karbamidin su ilə qarşılıqlı təsirini öyrənmək aktualıq kəsb edir. Quruluşca karbamidin quruluşuna yaxın olan maddələrin (monometilkarbamid, dimetilkarbamid, dietilkarbamid və s.) də suyun strukturuna analoji təsir etməsi öyrənilərək müəyyən edilmişdir ki, həmin maddələr də suyun strukturunu dağdır.

Karbamidin suyun daxili və səth enerjisinə (səthi gərilməsinə) necə təsir etdiyini tədqiq etmək üçün karbamid-su sisteminin səthi gərilmə əmsalının məhlulun konsentrasiyasından asılılığı öyrənilmişdir. Məhlulun səthi gərilmə əmsalı yarımstatik metod olan, qabarcığın kapilyar təzyiqinin maksimal qiymətini təyin etmək metodu ilə ölçülmüşdür.

Şəkildə karbamid– H_2O sistemi üçün səthi gərilmə əmsalının məhlulun konsentrasiyasından asılılığı verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi məhlulda karbamidin konsentrasiyasının kiçik qiymətlərində (1%-ə qədər) əvvəlcə səthi gərilmə əmsalı müəyyən minimum qiymətinə qədər azalır, sonradan isə konsentrasiyanın artması ilə artaraq təqribən təmiz suyun səthigərilmə əmsalının qiymətindən müəyyən qədər aşağı qiymət alır.



Şəkil. Karbamid –su sistemi üçün səthi gərilmə əmsalının konsentrasiyadan səhlihi.

Alınan nəticəyə görə demək olar ki, karbamid çox kiçik konsentrasiyalarda (1-3%-ə qədər) su klasterlərinə daxil olub onun strukturunu dəyişdirir və bu səbəbdən də onun səthigərilmə əmsalını azaldır. Lakin yüksək konsentrasiyalarda karbamid molekulları öz aralarında asosiasiyatlar yaradaraq, suyun klasterlərinə kifayət qədər daxil ola bilməyir və ona görə də suyun səthi gərilməsi sabit qalır.

ƏDƏBİYYAT

1. E.Ə.Məsimov . Bioloji sistemlərdə suyun rolu . Hidrofobluq. Bakı –2008. 327s.
2. E.Ə.Məsimov., K.M .Budaqov., Q.M.Bayramov., Ş.Ş.Ələkbərov. Aqar–su məhlullarında səthi gərilməyə temperaturun və konsentrasiyanın təsiri. BDU-nun xəbərləri, 2011. 4 s .
3. С.А.Остроумов, Е.В.Лазарева. Поверхностное натяжение водных растворов додецил-сульфата натрия в присутствии водных растений. Вода: технология и экология. 2008, No3, с.57-60.

AQAR GELİNİN İŞIQBURAXMA SPEKTRİNƏ QEYRİ-ÜZVİ ƏLAVƏLƏRİN TƏSİRİ

E.Ə. Məsimov, A.R. İmaməliyev, Mustafayev E.S.

Bakı Dövlət Universiteti, Fizika Problemləri İnstitutu

Z.Khalilov str., 23, AZ1148

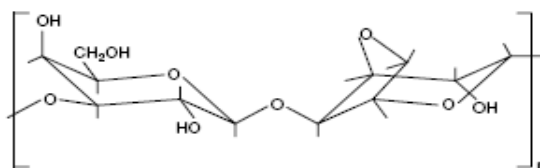
Rahimoglu@mail.ru

İşdə agar gelinin işıqburaxma spektri və geyri-üzvi əlavərin (NaCl, KCl, CaCl₂, KOH) bu spektrə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, geyri-üzvi duzlar aqarın bulanəqlığını artırır, qələvilər isə azaldır. Alınan nəticələrin mövcud modellər əsasında keyfiyyətə izahı verilmişdir.

Açar sözlər: aqar geli, buraxma spektri, spektrofotometriya.

Bir çox polimer məhlulları polimerin müəyyən konsentrasiyası və temperatur intervalında gel halında olur, yəni axıcılığını itirir. Maddənin xüsusi halı olan gel unikal xassələr göstərir. Özlülük və elastiklik xassələrini eyni zamanda özündə birləşdirdiyinə görə gel müxtəlif sahələrdə geniş tətbiq olunur [1]. Xüsusilə biopolmerlərin su mühitində əmələ gətirdiyi gellər (hidrogellər) orqanizmlə uyuşan olduğundan təbabətdə, əczaçılıqda (dərman maddələrinin organizm tərəfindən idarə olunan şəkildə mənimsənilməsi, hədəf orqana istiqamətlənmiş şəkildə köçürülməsi), biomaterialşünaslıqda (süni orqanların hazırlanması), yeyinti sənayesində (cem, marmelad texnologiyasında), kosmetologiyada (dəri və saç pastalarının hazırlanmasında) və s.-də geniş tətbiq olunur [2-4]. Gelin baxılan konkret məsələdə tətbiq zamanı onun reoloji xassələrini (möhkəmliyini, elastiklik modullarını, özlülüynü və s.) müəyyən intervalda seçmək, yəni bu xassələri idarə etmək tələb olunur. Bunun üçün isə göstərilən xassələrin gelin mikrostrukturundan (fəza torunu əmələ gətirən assosiatların və ya özəklərin ölçüsündən və sayından, assosiatları birləşdirən rabitələrin sayından və enerjisindən) asılılığını, həmçinin müxtəlif əlavələrin bu mikrostruktura təsirini öyrənmək vacibdir. Gelin mikrostrukturunun öyrənilməsi üsullarından biri spektrofotometrik metodudur [5]. Bu işdə agar gelinin işıqburaxma spektri və bəzi geyri-üzvi əlavələrin (NaCl, KCl, CaCl₂, NaOH, KOH) bu spektrə təsiri öyrənilmişdir.

Təcrübələrdə geləmələgətirici polimer olaraq polisaxaridlərin tipik nümayəndəsi olan aqardan istifadə edilmişdir. Aqar su mühitində güclü geləmələgətirmə qabiliyyətinə malikdir. Aqar bəzi dəniz yosunlarının (*Gellidium* və *Gracilaria*) qabığından alınır. Bütün aqar polisaxaridlərinin əsas quruluş vahidi olan aqarobioz disaxaridinin quruluşu şəkil 1-də göstərilmişdir. O, iki 1,3-β-D qalaktopiranoza (D-G) və 1,4-3, 6-anhidro-α-L-qalaktopiranozadan ibarətdir. Təbii aqar iki tərkib hissədən (komponentdən) ibarətdir. Bunlardan biri çox güclü gel əmələgətirmə qabiliyyətinə malik aqarozadır, digəri isə aqaropektin adlanır və bütün yüklü polisaxarid komponentləri özündə birləşdirir. Aqarozanı hətta kiçik miqdarda (0,15%) suya əlavə etdikdə gel əmələ gətirir. Məsələn, 1%-li aqar geli 85 – 90 °C temperaturalara qədər gel xassəsini saxlayır.



Şəkil 1. Aqarozanın monomerinin quruluşu

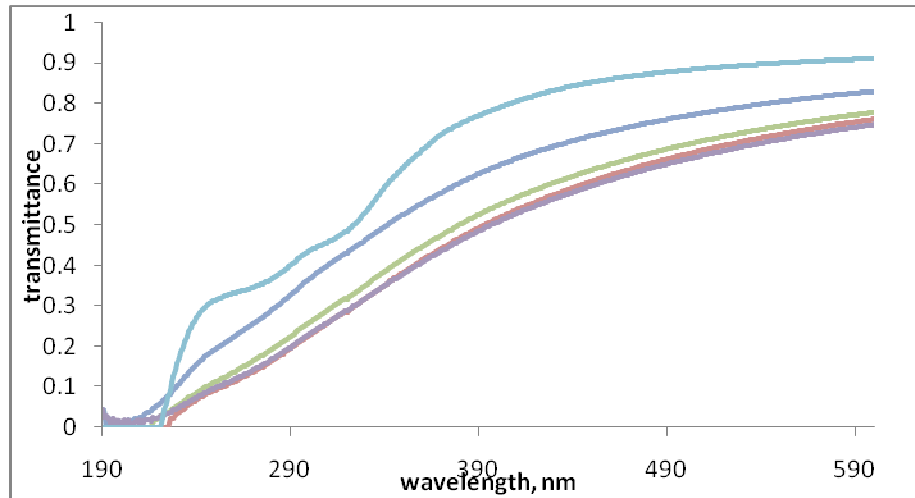
Aqar geli HİSPANAGAR firmasının istehsalı olan tozşəkili aqardan standart texnologiya üzrə hazırlanmışdır [7]. Toz şəklində olan aqar 1 çəki %-i miqdarında tərəzidə çəkilərək təmiz (bidistillə) suyuna əlavə olunur və 1 – 2 gün bu vəziyyətdə saxlanır. Bu mərhələ aqarın şişməsi adlanır. Şişmiş aqar suyun qaynama temperaturuna yaxın temperatura qədər (95 °C) qızdırılır və bir neçə saat bu vəziyyətdə saxlanılır. Məhlul 16 mkm məsələli şüşə süzgecdən keçirildikdən sonra soyudulur və 35 - 40 °C intervalında gel halına keçir. Aqar geli geniş temperatur histerezisi xassəsi göstərir, yəni qızdırıldıqda aqarın konsentrasiyasından asılı olaraq 80 – 90 °C temperaturalara qədər gel halını saxlaya bilər. Qeyri-üzvi əlavələr aqar gelinə zol fazada 0,2 mol %-i miqdarında əlavə olunur.

Hər bir ölçmədən əvvəl gel məhlul zol halında qalınlığı 5 mm olan standart kvarts küvetə tökülür və termodinamik tarazlıq halının alınması üçün bir gün verilmiş temperaturda saxlanır, çünki polimer məhlulu zol halından gel halına keçdikdən sonra fəza torunun formalaşması (assosiatların sayının və ölçüsünün, assosiatlar arasındakı rabitələrin sayının artması) uzun müddət davam edir. Bu isə özünü gəlin işıqburaxmasına təsir göstərir. Qeyd edək ki, işıqburaxma dedikdə

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

kəmiyyəti nəzərdə tutulur. Burada I_0 - təmiz sudan, I isə gəldən keçən işığın intensivliyidir.

Ölçmələr SPECORD 200 PLUS pektrofotometrində 190 nm – 1100 nm dalğa uzunluğu intervalında 1 nm addımla yerinə yetirilmişdir. Ölçmələrin nəticələri şəkil 2-də göstərilmişdir.

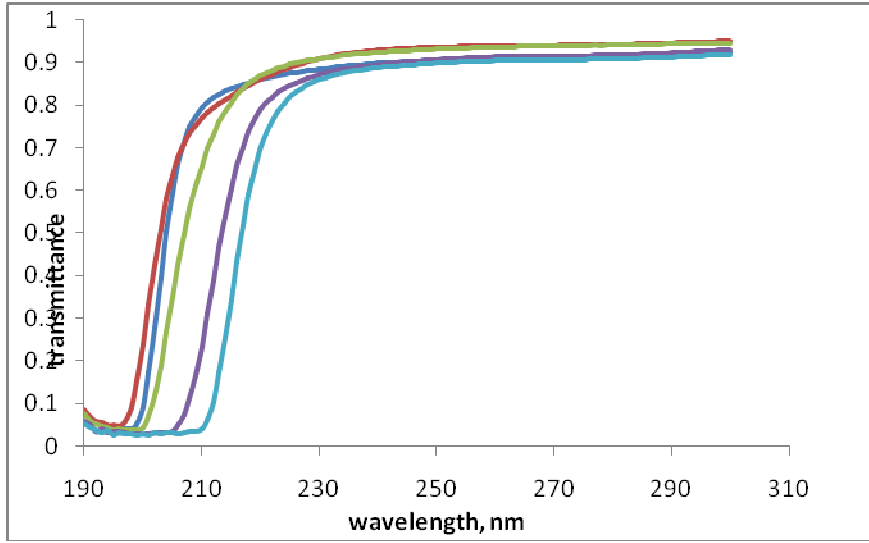


Şəkil 2. Geyri-üzvi əlavələrin aqar gelinin buraxma spektrinə təsiri. Yuxarıdan aşağıya doğru: gel+ KOH, gel, gel+KCl, gel+CaCl₂, gel+NaCl.

Gründüyü kimi, gələ qələvi daxil edildikdə onun işıqburaxması əhəmiyyətli dərəcədə artır,

Duzlar isə gəlin işıqburaxmasını bir qədər azaldır. Sonuncu effekt NaCl duzu üçün daha güclü, KCl duzu üçün nisbətən zəif alınır.

Alınan nəticələrin izahı aqar gelinin strukturu ilə izah oluna bilər. Müasir modellərə görə aqar gelinin fəza toru ikiqat spirallardan və çoxlu sayda ikiqat spirali özündə birləşdirən daha yuxarı tərtibli assosiatlardan – supraliflərdən ibarətdir [6]. Aqar gelinə bulanıqlıq verən, yəni işığı səpən bu assosiatlardır.



Şəkil 2. Əlavələrin suda məhlullarının işıqburaxma spektri. Soldan sağa: NaCl, CaCl₂, KCl, MaOH, KOH.

Geildən keçən işığın intensivliyinin azalması iki səbəblə bağlı ola bilər. Geli təşkil edən maddələrdə (suda, aqarda və əlvələrdə) işığı udan qrupların olması və fəza torunu əmələ gətirən assosiatlardan işığın səpilməsi ilə bağlıdır. Işıqburaxmanın azalmasında hər bir faktorun rolunu aydınlaşdırmaq üçün gələ daxil edilən əlavələrin suda məhlullarının işıqburaxma spektrinə baxılmışdır (Şəkil 2). Qöründüyü kimi, yaxın ultrabənövşəyi oblastda, qələvi məhlullarının işıqburaxması duz məhlullarınkı ilə müqayisədə xeyli azdır. Bu, qələvi məhlullarında yaranan strukturların – ionlar və onu əhatə edən hidrat təbəqəsinin sayının, həmçinin su klasterlərinin sayının çox olması ilə bağlıdır. Belə məhlulda olan sərbəst su molekullarının sayı az olur. Məhlulda gel əmələ gələrkən bispiralların və assosiatların əmələ gəlməsi üçün cavabdeh sərbəst su molekullarıdır. Ona görə qələvi daxil edilmiş gel “zəif” alınır, yəni assosiatların sayı və ölçüsü kiçik olur və işıq zəif səpilir, nəticədə gəldən keçən işığın intensivliyi böyüyür. Qeyd edək ki, müşahidə olunan qanunauyğunluqlarda əsas rol işığın səpilməsi oynayır, udulmanın rolu əhəmiyyətli deyil. Bu onunla təstiq olunur ki, məhlul halında hər hansı bir aydın ifadə ölmüş geniş udulma müşahidə olunmur.

ƏDƏBİYYAT

1. Guenet J.M., Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers, New York, Academic Press, 1992, 212 p.
 2. Dea I.C.M., Industrial Polysaccharides – Pure & Appl. Chemistry, 1987, v.61, No7, p.1315
 3. Food Stabilizers, Thickeners and Gelling Agents ed. By Alan Iverson, Willey-Blacwell, 2010, 372 p.
 4. Hydrocolloids: Part 1: Physical Chemistry and Industrial Application of Gels, Polysaccharides and Proteins, ed. by Nishinary K., Elsevier, 2000, 481 p.
 5. Шмидт В., Оптическая спектроскопия для химиков и биологов, М, Техносфера, 2008, 373 с.
 6. Labropoulos K.C., Niesz D.E. et al. Dynamic rheology of agar gels: theory and experiments, Carbohydrate Polymers, 2002, v.50, p.393
- İş Azaərbaycan Respublikasının prezidenti yanında Elmin İnkishaf fondunun maliyyə yardımı ilə yerinə yetirilmişdir: **Qrant №EIF-2011-1(3)- 82/32/1**

SU - POLİETİLENQLİKOL (4000) - LiOH SİSTEMLƏRİNİN ÖZLÜ AXINININ AKTİVLƏŞMƏ PARAMETRLƏRİ VƏ STRUKTUR XÜSUSİYYƏTLƏRİ

H.Ş. Həsənov, B.G. Paşayev, S.İ. Musayeva

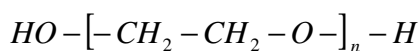
E-mail: masimovspectr@rambler.ru, p.g.bakhtiyar@gmail.com

Bakı Dövlət Universitetinin Fizika Problemləri İnstitutu

İşdə su-PEQ (4000) və su-PEQ (4000)-LiOH sistemlərinin 293,15-323,15 K temperatur və PEQ-in 0.0001-0.001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında dinamik özlülüüyü və sıxlığı ölçülmüşdür. Təcrübi nəticələrdən istifadə edərək tədqiq olunan sistemlərin baxılan temperatur və konsentrasiya intervalında özlü axınının aktivləşmə parametrləri ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, PEQ həm suya, həm də su-LiOH sistemində strukturlaşdırıcı təsir göstərir, lakin LiOH-ın iştirakı PEQ-in strukturlaşdırıcı təsirini müəyyən qədər zəiflədir. Bu isə LiOH-ın struktura göstərdiyi dağıdıcı təsirlə əlaqədardır.

Açar sözlər: polietilenqlikol, özlü axınının aktivləşmə parametrləri.

Məlumdur ki, təbiətdə baş verən bütün bioloji proseslər su mühitində baş verir. Bu baxımdan bioloji əhəmiyyətli maddələrin suyun strukturuna təsirinin öyrənilməsi vacibdir. Belə maddələrdən biri də polietilenqlikoldur (PEQ). PEQ toksik xüsusiyyətlərə malik olmadığından təbabətdə, farmakologiya və yeyinti sənayesində geniş istifadə olunur. PEQ molekulunu aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



PEQ-in $H - O -$ qrupu, $-O -$ və $-H$ atomları su molekulu ilə hidrogen rabitəsi yarada bilirlər, CH_2 qrupları isə hidrofob effekti yaradırlar. Gözləmək olar ki, PEQ-də hidrofob effektinin varlığı PEQ-in hidrofil qrupları ilə su molekulları arasında hidrogen rabitəsinin yaranmasını gücləndirəcək. Beləliklə, PEQ-su sistemində PEQ-in kiçik konsentrasiyalarında PEQ və su molekullarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində suyun strukturu dəyişməlidir. Su-PEQ sistemi molekullarası qarşılıqlı təsiri öyrənmək üçün ən sadə modellərdən hesab edilir. Ümumiyyətlə, binar məhlulların yaranması bir sıra proseslərlə müşayiət olunur. Bu proseslər su molekulları, PEQ molekulları və PEQ-su molekulları arasında baş verən qarşılıqlı təsirlə əlaqədardır. Belə molekulyar qarşılıqlı təsirlər hidrogen və digər növ rabitələrin yaranması hesabına ilk növbədə məhlulun özlü axın xassəsinə təsir edir.

İşdə molekulyar kütləsi 4000 olan su-PEQ(4000) və su-PEQ(4000)-LiOH sistemlərinin 293.15-323.15 K temperatur və PEQ-in 0.0001-0.001 molyar hissə konsentrasiyası intervalında struktur xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Bu məqsədlə özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$), özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$) və özlü axınının aktivləşmə entropiyasının ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) konsentrasiyadan asılılıqları təhlil edilmişdir. Su-PEQ(4000)-LiOH sistemində LiOH-ın konsentrasiyası 0,01 molyar hissə götürülmüşdür.

Özlü axının aktivləşmə parametrləri aşağıdakı ifadələrlə hesablanmışdır [1, 2].

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1)$$

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = R \frac{d \ln \frac{\eta}{\eta_0}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (2)$$

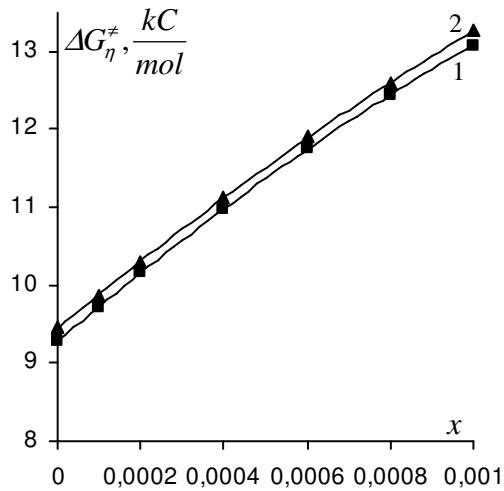
$$\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = \frac{\Delta H_{\eta}^{\ddagger} - \Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{T} \quad (3)$$

η_0 parametri Eyrinq nəzəriyyəsinə [3] görə

$$\eta_0 = \frac{N_A h \rho}{M} \quad (4)$$

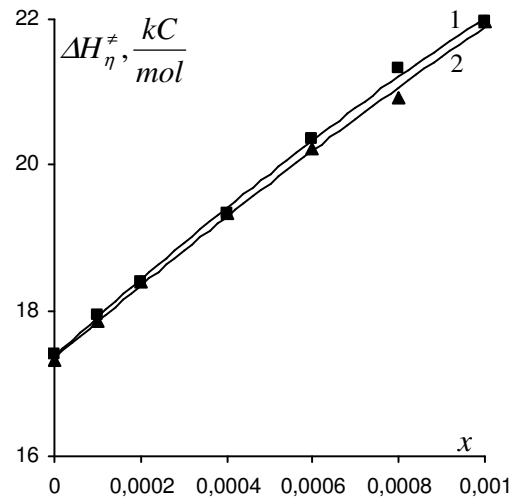
düsturu ilə təyin edilmişdir. Burada η və ρ kəmiyyətləri uyğun olaraq T mütləq temperaturunda məhlulun dinamik özlülüyü və sıxlığı, R -universal qaz sabiti, N_A -Avoqadro ədədi, h -Plank sabiti, M -məhlulun molyar kütləsidir.

Su-PEQ(4000) və su-PEQ(4000)-LiOH sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin ($\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$) 293.15 K temperaturda PEQ-in konsentrasiyasından (x) asılılığı 1-3 sayılı şəkillərdə göstərilmişdir. Qeyd edək ki, hər üç parametr baxılan konsentrasiyalarda temperaturdan asılı olaraq azalırlar və verilmiş temperaturda konsentrasiyadan asılılıqları eyni qanunauyğunluqla (293.15 K temperatura analogi) dəyişirlər.



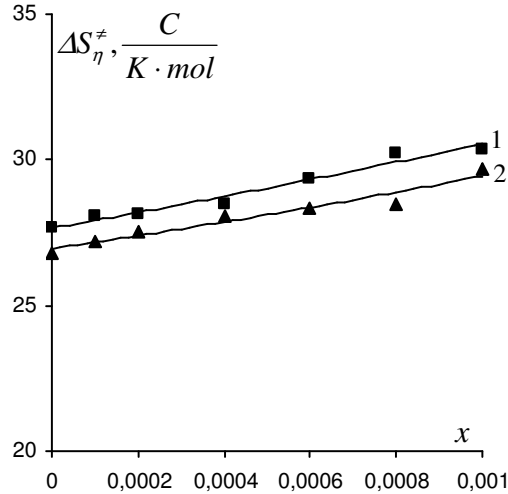
Şəkil 1. Su-LiOH-PEQ (4000) sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə Gibbs enerjisinin PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($T=293.15$ K, $x_{LiOH} = 0,01$).

1-Su-PEQ (4000),



Şəkil 2. Su-LiOH-PEQ (4000) sistemlərinin özlü axınının aktivləşmə entalpiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($T=293.15$ K, $x_{LiOH} = 0,01$).

2- Su-LiOH-PEQ (4000)



Şəkil 3. Su-LiOH-PEQ (4000) sistemlərinin özülü axınının aktivləşmə entropiyasının PEQ-in konsentrasiyasından asılılığı ($T=293.15$ K, $x_{LiOH} = 0,01$).

1-Su-PEQ (4000), 2- Su-LiOH-PEQ (4000)

Şəkil 1-3-dən görüldüyü kimi, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrləri baxılan temperaturda, məhlulda PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə artırlar. Qeyd edək ki, $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ molekulun axın zamanı bir vəziyyətdən digər vəziyyətə (və ya potensial çəpəri) keçməsinə sərf olunan enerjidir, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ məhlulda yaranan dəyişmələri enerji baxımından, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ isə struktur baxımından xarakterizə edir. Belə ki, konsentrasiyanın artması ilə $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ -nin artması molekulun potensial çəpəri keçməsinə daha çox enerji sərf olunmasını, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması sistemin daha möhkəm struktura malik olmasını, $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in artması isə sistemin daha strukturlaşmış hala keçməsinə göstərir [2]. Məlumdur ki, temperaturun artması məhlulda mövcud olan bütün qarşılıqlı təsirləri zəiflədir, bu da məhlulun ümumi enerjisinin azalmasına və strukturun dağılmasına səbəb olur. Buna görə də $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ və $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ parametrləri temperaturun artması ilə azalırlar. Alınan nəticələrə əsasən deyə bilərik ki, konsentrasiyanın artması ilə su-PEQ sistemində mövcud olan komplekslərin potensial çəpəri keçməsinə sərf olunan enerjisi artır, sistem enersi daha böyük olan hala keçir və beləliklə PEQ suya strukturlaşdırıcı təsir göstərir.

Şəkil 3-dən görüldüyü kimi, həm su-PEQ (4000), həm də su-LiOH-PEQ (4000) sistemlərində PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ artır. Bu nəticələr göstərir ki, baxılan sistemlərdə PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə məhlul daha strukturlaşmış hala keçir. Həllədiçi kimi su-LiOH məhlulu götürdükdə də PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ artır, lakin bu artma su-PEQ (4000) sistemində nisbətən $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ -in kiçik qiymətlərində baş verir. Bu isə *LiOH*-in təsirlə baxılan sistemin strukturunun nisbətən dağılmış hala keçməsi ilə əlaqədardır.

Suyun strukturu haqqında Nemeti və Şerafinin klasterlər və klasterlər arası sərbəst su modelinə [4] istinad edərək, ehtimal etmək olar ki, tədqiq olunan sistemdə PEQ molekullarının ətrafında hidrogen rabitəsi vasitəsilə su molekullarının (ilk növbədə sərbəst su molekulları) toplanması nəticəsində müəyyən ölçülü aqreqlər əmələ gəlir. PEQ-in konsentrasiyasının artması ilə məhlulda belə aqreqlərin sayı artır və ölçüləri böyüyür, nəticədə məhlul daha da strukturlaşmış hala keçir.

ƏDƏBİYYAT

1. Məsimov E.Ə., Həsənov H.Ş., Paşayev B.G., Həsənov N.H. Özlü axının aktivləşmə parametrlərinin təyini üsulları. Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2005, № 2, s.138-150.
2. Məsimov E.Ə., Paşayev B.G., Həsənov H.Ş. Suyun özlü axınının aktivləşmə parametrlərinin temperaturdan və təzyiqdən asılılığı. Bakı Universitetinin Xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2010, № 3, s.109-116.
3. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 600 с.
4. E.Ə.Məsimov, Həsənov H.Ş., “Bioloji sistemlərin termodinamikası”, Bakı, 2007, 411 s.

ВЛИЯНИЕ РОДАНИДА КАЛИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ПЭГ

В.В.Прудько

Бакинский государственный университет

В работе проведено вискозиметрическое исследование системы ПЭГ-вода-роданид калия. На основании полученных данных сделан вывод о положительном влиянии роданида калия на качество растворителя.

Успешное применение полиэтиленгликолей (ПЭГ) в медицине, молекулярной биологии, биохимии, разных отраслях промышленности, косметике [1,2] и т.д. продолжает вызывать интерес к их исследованию. Одним из методов, позволяющих оценивать особенности молекулярного строения растворов полимеров, является вискозиметрический метод, поскольку вязкое течение зависит не только от взаимодействия между молекулами полимера и растворителя, но и от взаимодействия между полимерными молекулами.

Вязкость жидкостей тесно связано с их структурой. Вязкость является одним из тех физических свойств растворов, изучение которых способно пролить свет на влияние, оказываемое, например, растворенным веществом на структуру растворителя. Вискозиметрия – классический гидродинамический метод, часто дающий ценную информацию о размерах и форме растворенных макромолекул, их молекулярной массе и о процессах, происходящих в исследуемых системах. Экспериментальная техника проста, но истолкование получаемых данных бывает сравнительно сложно.

Разбавленные растворы полимеров изучают для получения сведений о параметрах характеризующих саму макромолекулу. Концентрированные растворы исследуют для получения информации (сведений) о системах полимер-растворитель в целом, по которым можно судить о процессах, происходящих в этих системах.

Широко известно, что присутствие различных ионов в воде изменяет её термодинамическое состояние [3], что сказывается на поведении высокомолекулярных соединений в водной среде.

При изучении разбавленных растворов полимеров определяют характеристическую вязкость. Вязкость разбавленных растворов полимеров зависит, прежде всего, от факторов, определяющих объем занимаемый макромолекулой в растворе: от величины молекулярной массы, характера взаимодействия растворителя с полимером, от строения полимера и от концентрации раствора. В определенной

области соотношений молекулярных масс и концентраций ПЭГ в водном растворе возникает специфическая пространственная сетка, образуемая макромолекулами полимера, а это, в свою очередь, оказывает влияние на структуру растворителя. Вероятно, упорядочение молекул воды вблизи растворенного полиэтиленгликоля может сопровождаться разупорядочиванием молекул воды в объеме раствора.

В непосредственной связи с действием ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды раствора находится действие ионов на вязкость воды. Зная влияние ионов и полиэтиленгликоля на структуру воды, можно предположить как они будут действовать совместно. Таким образом, изучая водные растворы ПЭГ с добавлением солей, можно оценить гибкость индивидуальных макромолекул и судить о влиянии на структуру воды этих добавок, а также о взаимодействии полимера и растворителя на основании вязкостных характеристик разбавленных растворов.

В работе исследовали влияние роданида калия на разбавленные водные растворы ПЭГ, используя фракции с молекулярными массами 600, 3000, 4000 и 20000. Концентрации ПЭГ для фракций с молекулярной массой равной 600 меняли от 5 вес. % до 1,5 вес.%, для остальных фракций ПЭГ (M равно 3000, 4000 и 20000) концентрация менялась от 1,5 вес.% до 0,5 вес.%. Концентрацию роданида калия меняли от 0 до $1,32 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$. Измерения проводили при постоянной температуре 20°C .

Для исследований использовали один из наиболее распространенных вискозиметров – вискозиметр Уббелодде, дающий возможность проводить разбавление растворов непосредственно в вискозиметре.

Используя полученные в результате экспериментов времена истечения растворителя (τ_0) и растворов (τ) вычисляли относительную ($\eta_{\text{отн.}} = \frac{\eta}{\eta_0}$, где η и η_0 –

вязкости растворов и растворителя), удельную ($\eta_{\text{уд.}} = \eta_{\text{отн.}} - 1$), приведенную ($\eta_{\text{прив.}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C}$,

где C – концентрация растворов) и характеристическую ($[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд.}}}{C}$) вязкости [4] для

водных и водносолевых растворов полиэтиленгликоля. Результаты показали, что для всех фракций полимера характеристическая вязкость с увеличением молекулярной массы ПЭГ увеличивается, а при добавлении роданида калия уменьшается, и тем больше, чем больше концентрация соли.

На основе значений характеристической вязкости, полученных для разных фракций ПЭГ, согласно уравнению Марка-Хаувинка-Куна ($[\eta] = KM^\alpha$), определяли параметры K и α , характеризующие как сами макромолекулы, так и взаимодействие между полимерными сегментами и молекулами растворителя. K и α зависят от всех факторов, влияющих на конформацию цепи полимера в растворе и на взаимодействие полимер-растворитель. Оказалось, что добавление роданида калия повышает α и снижает значение K . Поскольку параметр α характеризует, в основном, форму макромолекулы, то рост α означает, что макромолекулы в этом случае увеличиваются в объеме, становятся более проницаемыми. Коэффициент K – есть величина, зависящая от природы полимера и растворителя, от характера взаимодействия растворителя и растворенного вещества. Уменьшение K свидетельствует о разворачивании макромолекул ПЭГ. В целом полученные результаты свидетельствуют об улучшении качества растворителя. Снижение характеристической вязкости при добавлении роданида калия в водные растворы полиэтиленгликолей свидетельствует об

ориентации и разворачивании макромолекул в потоке и это тоже говорит об улучшении качества растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов.энц., т. II, 1974, 1032 с.
2. Koob A.O., Colby J.M. and Borgens R.B. Behavioral recovery from traumatic brain injury after membrane reconstruction using polyethylene glycol. Journal of Biological Engineering, 2003, 2:9, doi:10, 1186/1754-1611-2-9.
3. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.:изд. АН СССР, 1967, 182 с.
4. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.:Химия, 1978, 544 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ В БИОЛОГИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Н.А.Мамедов, Б.Б.Давудов, К.М.Дашдамиров, Г.М.Садыхзаде, Ш.Ш.Алекберов
БГУ, НИ Институт физических проблем

В работе рассматриваются различные процессы, происходящие в биологических, химических и физических системах под действием озона различных концентраций. Результаты показывают, что озонная технология в силах регулировать процессы разного происхождения.

С целью изучения очистки загрязненных вод, а так же для сопоставления с теоретическими расчетами проводились исследования по озонированию водных растворов фенола (C_6H_5OH).

Последние несколько лет группа ученых, занимающихся озонной технологией в отделе Физики биологических систем совместно с учеными Института Физики НАНА и различных кафедр при Биологическом и Химическом факультете БГУ интенсивно применяют озонную технологию в нижеследующих направлениях:

Изучают (совместно с сотрудниками Института Физики НАНА) влияние озона на развитие окислительных реакций в эритроцитах и в самом гемоглобине человека и животных (крыса, морская свинка и кролик), существенно отличающихся метаболизмом селена – одного из важнейших природных антиоксидантов. Изучена кинетика окисления озонем, генерируемым двухбарьерным коронным разрядом с концентрацией 4,6 мкг/л, как гемоглобина выделенного в растворе путем полного гемолиза дистиллированной водой с последующим доведением 0,1 М буферным раствором фосфата натрия до гематокрита ≈ 1 , так и гемоглобина в эритроцитарной суспензии (гематокрит ≈ 1). Установлено, что накопление метгемоглобина (MetHb) в гемоглобиновых растворах идет значительно быстрее, чем в суспензии эритроцитов.

Наибольшую устойчивость к окислению в обоих случаях показывает морская свинка, наименьшую – крыса, а человек и кролик занимают промежуточное положение [1].

Исследование индуцированного озонем гемолиза эритроцитов показало, что видовые различия для окислительного гемолиза эритроцитов менее значительны, чем для скоростей накопления MetHb в них. Оказалось, что цельные эритроциты морской свинки устойчивее к перекисному окислению, чем эритроциты крысы. Для тений эритроцитов эти различия менее выражены.

Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что окисление гемоглобина

(накоплением MetHb) является первичным звеном окислительного повреждения эритроцитов тем больше, чем больше Se- (ГП) глутатионпероксидазная активность. При этом для морской свинки антиоксидантная защита с помощью селена осуществляется преимущественно через защиту от окисления гемоглобина. Для крысы же существенное значение имеет защита мембран ГП механизмом.

Как известно из литературы, при нормальных физиологических условиях относительное постоянство количества сахара в крови обеспечивается нейрогуморальным путём. Учитывая слабую изученность влияния озона на циркадный ритм гликемических реакций у животных, содержащихся в озонной среде, нами (совместно с сотрудниками кафедры физиологии человека и животных) велись эксперименты с трех и шести месячными животными при концентрации озона в озоно-воздушной среде 2,4 мкг/л и 3,4 мкг/л (время полураспада озона составляет 15 мин). Количество сахара в крови определяли экспресс-методом.

Исследования велись в соответствии с ритмом дня, т.е. в 9⁰⁰ утра, в 13⁴², 17⁴², вечером в 21⁴², 1⁴² ночи и 9⁴² утра. В каждом случае из крайней вены уха животного отбирали кровь для определения уровня сахара в крови животного.

Результаты экспериментов удовлетворительно подтверждают, что при 7 минутном контакте животных с озоном уровень сахара в их крови, также, как у интактных, соответствует ритмам дня, но на 15-й, 30-й и 60-й минутах и в 13⁴², 17⁴² и 21⁴² уровень сахара в крови несколько завышен. В остальных временных интервалах уровень сахара в крови соответствует прежним значениям.

Из полученных результатов вытекает, что у животных, содержащихся в озонной среде, роль эпифизов в нейрогуморальном регулировании циркадного ритма гликемических реакций несомненна [2, 3].

Из за токсичности озона, его действие на всхожесть однодольных семян пшеницы мало изучено. Объектами исследований были выбраны семена пшеницы (совместно с сотрудниками кафедры физиологии растений). Сначала семена сутки вымачивались, а затем находились в камере, с контактным временем от 1 мин до 210 мин. Концентрация озона менялась в пределах от 3,4 мкг/л до 7,2 мкг/л. Результаты экспериментов показали, что озон на всхожесть действует по-разному. В малых концентрациях всхожесть увеличивается на 3%, а в больших концентрациях наблюдается уменьшение всхожести [4].

При обработке семян пшеницы гидрохиноном (совместно с сотрудниками кафедры Генетики и дарвинизма) после их обработки в условиях озона при разных экспозициях, озон вёл себя двояко – при малых экспозициях как антимуtagenное, а при больших – мутагенное вещество.

Исследования показали, что при малых экспозициях (до 3 мин) воздействие озона незначительно или в некоторых случаях даже уменьшает всхожесть семян и делимость клеток по сравнению с контрольными зёрнами. Уменьшение всхожести наверняка связано с образованием отрицательных ионов кислорода за пределами клеточной мембраны при распаде озона и изменением мембранного потенциала покоя. Далее, с увеличением времени экспозиции (15-18 мин) наблюдается прямой рост всхожести семян, количества делимых клеток и хромосомных изменений, т.е. изменение активности клеток. Эти опыты показывают, что до определённого значения экспозиции озон ведёт себя как антиоксидант, то есть как антимуtagenное вещество. Озон может взаимодействовать практически со всеми типами органических соединений (с образованием радикалов) [5, 6].

Также в работе изучается процесс разложения фенолов под воздействием озона (работа выполнена сотрудниками отдела «Физика биологических систем» НИИ Физических проблем).

Фенолы – ароматические соединения, в которых гидроксильная группа замещает водородный атом бензольного кольца. По количеству гидроксильных групп фенолы разделяются на одноатомные, двухатомные и шестиатомные (для бензола). Некоторые физические и химические свойства нафтолов, фенантролов и других многоядерных ароматических соединений соответствуют фенолам и поэтому их называют многоядерными фенолами [7].

ПДК для фенола составляет 0,001 мг/л, а фенольный индекс – 0,25 мг/л, из чего становится ясно насколько важна очистка загрязненных вод от фенолов [1,2]. Смесь фенолов более токсична чем собственно фенол, и обладает синергическим эффектом, а продукты глубокого окисления фенолов озоном практически нетоксичны и некумулятивны [7].

В таблице 1 приводится количество фенолов в подземных водах нефтегазоносных территорий Азербайджанской Республики [7].

Таблица 1

Количество фенолов в подземных водах нефтегазоносных территорий Азербайджанской Республики

Площадь	Фенолы, мг/л	
	летучие	нелетучие
Карадаг	13,77	0,5
Лок-Батан	2,53	3,37
Ясамальская Долина	7,31	15,69

Как известно [7, 8] разложение фенола под воздействием озона находится в зависимости от температуры. Оптимальные условия озонирования фенолсодержащих стоков наблюдаются в щелочной среде (рН ≈ 12) и в области повышенной температуры (50 –55 °С).

Поскольку на сегодняшний день одним из самых эффективных методов обеззараживания считается озонирование, с целью изучения очистки загрязненных вод, а также для сопоставления с теоретическими расчетами нами проводились исследования по озонированию водных растворов фенола (C₆H₅OH) [7, 8]. Как видно из таблицы 2, увеличение концентрации озона в озono-воздушной смеси уменьшает время процесса озонирования.

Таблица 2

t,(мин)	C _{фенол} (мг/л)		t,(мин)	C _{фенол} (мг/л)	
	(C _{озон} =4 мг/л)	(C _{озон} =4,5 мг/л)		(C _{озон} =4 мг/л)	(C _{озон} =4,5 мг/л)
0	45,5	45,5	45	1,2544	0,01568
5	34,296	32,928	50	0,6272	0,000314
10	27,2832	22,8928	55	0,3136	0
15	21,0112	15,68	60	0,1568	0
20	15,68	10,0352	65	0,09408	0
25	10,6624	6,272	70	0,04704	0
30	7,2128	3,136	75	0,003136	0
35	4,3904	1,568	80	0,001254	0
40	2,5088	0,3136	85	0	0

С другой стороны, при исследовании влияния различных активизирующих факторов на поверхностное натяжение различных вод, нами также обнаружено [9, 10] уменьшение поверхностного натяжения при озонировании воды. До озонирования естественная вода имеет $\sigma = 68,9 \cdot 10^{-3}$ н/м, а после озонирования $\sigma = 57,6 \cdot 10^{-3}$ н/м, что приводит к мысли о наличии зависимости скорости разложения фенола от величины σ . А это, в свою очередь, может привести к уменьшению удельного расхода озона.

Из известной таблицы зависимости $\sigma = f(t(^{\circ}\text{C}))$ от температуры видно, что при $t = 55^{\circ}\text{C}$ $\sigma = 66,9 \cdot 10^{-3}$ н/м. В дальнейших экспериментах непременно надо следить за температурой и за величиной σ одновременно. С уменьшением значения σ также ожидается уменьшение расхода озона для разложения одинакового количества фенола.

В настоящее время исследования продолжаютя во всех вышеизложенных направлениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.М.Гусейнов, Н.А.Мамедов, Р.Т.Гулиева, Ф.Н.Яхьяева. Озон как окислитель в эритроцитах животных, отличающихся метаболизмом селена. Международная научная конференция «Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистемы». 6-8 октября 2004, Минск, Беларусь, Сборник статей, часть, стр.162-164.
2. Ə.N.Əliyev, N.Ə.Məmmədov, N.C.Qasımova, Jalə N.Əsədi Kəhər. Ozon qazının 3 aylıq heyvanların qanında şəkərin miqdarının dəyişməsi. «Biologiyada inkişaf və müasirlik» mövzusunda Respublika Elmi Konfransının materialları, 28-29 aprel 2004, BDU, s.110-111.
3. Ə.N.Əliyev, N.Ə.Məmmədov, N.C.Qasımova, Jalə N.Əsədi Kəhər. Ozon qazının 6 aylıq heyvanlarda postnatal ontogenezdə ozon qazının qlikemik reaksiyaların sirkad ritminin dəyişməsinə təsiri. «Biologiyada inkişaf və müasirlik» mövzusunda Respublika Elmi Konfransının materialları, 28-29 aprel 2004, BDU, s.111-112.
4. N.A.Qasimov, N.Ə.Məmmədov, N.Ö.Əliyeva, S.M.Tahirli, N.F.Abdullayeva. Ozonun birləpəli bitkilərin toxumlarının cücərməsinə təsiri. «Biologiyada inkişaf və müasirlik» mövzusunda Respublika Elmi Konfransının materialları, 28-29 aprel 2004, BDU, s.126-127.
5. М.Ш.Бабаев, Н.А.Мамедов, Б.Б.Давудов, Ш.Ш.Алекперов, Л.М.Магеррамова. Активность семян пшеницы сорта «Тəгəqqı» в зависимости от времени воздействия озона. Azər.Respub.Təhsil səmiyyəti, Kimya, Biologiya, Tibb. Bakı, 2005, № 1, s.101-105.
6. М.Ш.Бабаев, Н.А.Мамедов, Б.Б.Давудов, Н.З.Бахшалиева, Ш.Ш.Алекперов. Антимутагенная активность гидрохинона у семян пшеницы различных сортов в зависимости от времени воздействия озона. «Biokimyəvi nəzəriyyələrin aktual problemləri» Elmi-praktik Konfransının materialları. Gəncə, 2007, s.73-78.
7. Алекберов Ш.Ш. О механизме озонной обработки фенолосодержащих вод. Вестник Бакинского Университета. №2, 2007, с. 157 – 164.
8. Н.А.Мамедов, Алекберов Ш.Ш. Озонная технология очистки фенолосодержащих вод. BDU, Fizika Problemləri İnstitutu, Fizikanın müasir problemləri, IV Respublika konfransının materialları, Bakı, 24-25 Dekabr 2010, s.117-119
9. Н.А.Мамедов, Г.И.Гарибов, Ш.Ш.Алекберов. Некоторые аспекты воздействия электрического разряда и озона на воду. Проблемы энергетики, № 4, 2005, с.91-94.
10. Н.А.Мамедов, Г.И.Гарибов, Ш.Ш.Алекберов. Влияние активизирующих факторов на поверхностное натяжение питьевой воды. Вестник Бакинского Университета. №4, 2005, с. 133 – 135.

О РАСЧЕТЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ ОЗОНА

Э.А.Расулов*, Ш.Ш. Алекберов**, Ч.И. Ибрагимов**

*БГУ, Физический факультет, ** БГУ, НИ Институт физических проблем

В работе приведены результаты вычислений электронной структуры озона. Полуэмпирическим квантовохимическим методом Вольфсберга-Гельмгольца в базисе слейтеровских атомных орбиталей рассмотрены две плоские структуры – равносторонний и равнобедренный треугольники. Найдены молекулярные орбитали и вычислены орбитальные энергии, заселенности перекрывания, эффективные заряды, потенциал ионизации, значение электронной энергии.

Результаты вычислений показывают, что молекула озона наиболее устойчива в случае равнобедренного треугольника.

При исследовании физико-химических процессов требуется выяснить реакционные способности озона, т.е. энергию электронно-возбужденных состояний, их время жизни (метастабильны или способны быстро релаксировать в основное состояние), устойчивость состояний и энергию диссоциации этого состояния, фрагменты на которые оно диссоциирует, а также структуру молекулы в каждом состоянии – равновесную длину связи и угол при вершине. Для каждого состояния они могут быть различными. Воздействие молекулы озона в возбужденном состоянии сильно отличается от основного состояния [1].

Озон исследуется в трех основных направлениях[2]:

- 1) Как сильный универсальный окислитель;
- 2) Как основной источник образования атомарного кислорода участвующего во многих реакциях;
- 3) Как окислитель с каталитическими свойствами (в этом случае озон способствует ускорению окислительной реакции молекулярного кислорода).

Учитывая вышесказанное, вычисление электронной структуры озона имеет большое значение.

Несмотря на то, что исследованию озона посвящено большое количество работ из-за его уникальности и разносторонности применения, и по сегодняшний день актуальны исследования по изучению структуры молекулы озона различными методами. Уточнение на сколько-нибудь любого из ее параметров приведет к более глубокому пониманию кинетических процессов, происходящих как при синтезе озона, так и при его балансе в природе.

Молекула озона состоит из трех атомов кислорода, для каждого из которых валентными САО являются $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ - слейтеровские функции. Таким образом, в качестве базисных САО мы используем $m = 12$ слейтеровские функции атомов кислорода [3]:

$$\begin{aligned}\chi_1 &= 2s(O_1), \chi_2 = 2p_x(O_1), \chi_3 = 2p_y(O_1), \chi_4 = 2p_z(O_1); \\ \chi_5 &= 2s(O_2), \chi_6 = 2p_x(O_2), \chi_7 = 2p_y(O_2), \chi_8 = 2p_z(O_2); \\ \chi_9 &= 2s(O_3), \chi_{10} = 2p_x(O_3), \chi_{11} = 2p_y(O_3), \chi_{12} = 2p_z(O_3).\end{aligned}$$

В наших расчетах рассмотрены две плоские структуры молекулы озона – равносторонний и равнобедренный треугольник. Начало общей для всей молекулы системы координат расположено в центре масс, причем ось z перпендикулярна к плоскости молекулы и ось x проходит через один из атомов кислорода, который нумеруется как 1-й атом O_1 .

Нами найдены молекулярные орбитали и вычислены орбитальные энергии, значение электронной энергии, заселенности перекрывания и эффективные заряды в а.е. (случай равнобедренного треугольника: $R_{12} = R_{13} = 2,759$ а.е.; $R_{23} = 4,6998$ а.е.; $\varphi = 116,8^\circ$).

Аналитические выражения молекулярных орбиталей молекулы озона:

$$U_1 = -0,632\chi_1 - 0,008\chi_2 - 0,456\chi_5 + 0,007\chi_6 - 0,011\chi_8 - 0,456\chi_9 + 0,007\chi_{10} + 0,011\chi_{12}$$

$$U_2 = 0,005\chi_4 + 0,710\chi_5 - 0,0005\chi_6 + 0,001\chi_8 - 0,710\chi_9 + 0,0005\chi_{10} + 0,001\chi_{12}$$

$$U_3 = 0,795\chi_1 + 0,035\chi_2 - 0,553\chi_5 + 0,022\chi_6 - 0,035\chi_8 - 0,553\chi_9 + 0,022\chi_{10} + 0,035\chi_{12}$$

$$U_4 = 0,531\chi_4 - 0,087\chi_5 + 0,355\chi_6 - 0,369\chi_8 + 0,087\chi_9 - 0,355\chi_{10} - 0,369\chi_{12}$$

$$U_5 = -0,081\chi_1 - 0,653\chi_2 - 0,053\chi_5 - 0,179\chi_6 - 0,431\chi_8 - 0,053\chi_9 - 0,179\chi_{10} + 0,431\chi_{12}$$

$$U_6 = 0,667\chi_3 + 0,479\chi_7 + 0,479\chi_{11}$$

$$U_7 = 0,708\chi_7 - 0,708\chi_{11}$$

$$U_8 = -0,035\chi_4 - 0,002\chi_5 + 0,524\chi_6 + 0,480\chi_8 + 0,002\chi_9 - 0,524\chi_{10} + 0,480\chi_{12}$$

$$U_9 = -0,105\chi_1 - 0,412\chi_2 - 0,014\chi_5 + 0,647\chi_6 + 0,072\chi_8 - 0,014\chi_9 + 0,647\chi_{10} - 0,072\chi_{12}$$

Значения орбитальных энергий молекулы озона в случае равнобедренного треугольника (в а.е.):

$\epsilon_1 = -1,409,$	$\epsilon_2 = -1,321,$	$\epsilon_3 = -1,201,$
$\epsilon_4 = -0,718,$	$\epsilon_5 = -0,705,$	$\epsilon_6 = -0,703,$
$\epsilon_7 = -0,680,$	$\epsilon_8 = -0,678,$	$\epsilon_9 = -0,672.$

Потенциал ионизации озона: $I_p(O_3) = 18,279$ эВ.

Значение электронной энергии: $E = -9,859$ а.е.

Заселенности перекрытия связей: $n_{12}=0,3398$; $n_{13}=0,3398$; $n_{23}=-0,0202$.

Эффективные заряды атомов:

$$\begin{aligned} q_1 &= 3,252, \\ q_2 &= 1,659, \\ q_3 &= 1,659. \end{aligned}$$

В случае равностороннего треугольника ($R = 2,796796$ а.е.):

$$\begin{aligned} E &= -9,800 \text{ а.е.}, \\ n_{12} &= n_{13} = n_{23} = 0,2198, \\ q_1 &= q_2 = q_3 = 2,1866; \end{aligned}$$

Из сравнения электронных энергий E можно сделать вывод о том, что равнобедренное треугольное плоское строение молекулы озона, как и следовало ожидать, является более стабильным (Рис.1.).

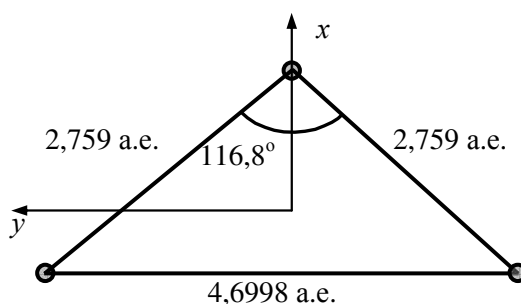


Рис.1. Структурная схема озона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лунин В.В., М.П.Попович, С.Н.Ткаченко. Физическая химия озона М.: МГУ, 1998, 480 с.
2. Шевченко М.А., Марченко П.В., Таран П.Н., Лизунов В.В. Окислители в технологии водоподготовки. Киев: Наукова думка, 1979, 177 с.
3. Mursalov T.M., Mamedov N.A., Pashaev F.H., Alekberov Sh.Sh. The quantum-chemical calculation of molecules ozone, phenol and ozonid of phenol. "Energy, Ecology, Economy" Congress 1-3 June, Baku, 2005, p.568-571.

***Fe* – QRAFEN KOMPLEKSLƏRİNİN KVANT MEXANİKİ HESABLANMASI**

N.S Nəbiyev, D.B. Bayramova

Bakı Dövlət Universiteti

Dəmir atomlarının qrafen layları ilə komplekslərin hesablanma modelləri qurularaq, MM və QM hesablamalar aparılmışdır. Sistemin MM və QM enerjisinin laylararası məsafədən asılılığının analizi bu sistemin dayanıqlı fəza quruluşuna malik olacağını söyləməyə əsas verir. Sistemin elektron quruluşunu qrafen müstəvisinə nüfuz edən Fe atomlarının d orbitallarının enerji səviyyələrinin parçalanması müəyyən edir

Nanoelektronikanın ən perspektivli materiallarından biri qrafen və onun müxtəlif metal atom və ionları ilə əmələ gətirdiyi laylı quruluşlardır. Belə sistemlərin elektron-fəza quruluşunun və enerji səviyyələrinin nəzəri və təcrübi üsullarla öyrənilməsi xüsusi maraq kəsb edir. Qrafen təbəqələri arasında yerləşən metal atom və ionların enerji səviyyələrinin nəzəri və təcrübi üsullarla öyrənilməsi xüsusən maraqlıdır. Qrafen təbəqələri arasında yerləşən metal ionlarının enerji səviyyələrinin parçalanma xarakteri sistemin müxtəlif dalğa uzunluğu intervallarında udma xüsusiyyətlərini müəyyənləşdirir. Digər tərəfdən, qrafen layları arasında yerləşən atom və ionlar ionlaşma potensialı və elektrona hərisliyindən asılı olaraq, yükdaşıyıcıların tələləri, kvant nöqtələri rolunu oynaya bilərlər. Qrafen müstəvilərindəki iki ölçülü elektron qazı arasında keçiriciliyin xarici sahənin köməyi ilə idarə etməyin mümkün yollarından biri metal atom və ionlar vasitəsi ilə rezonans tunnel keçiriciliyinin əldə edilməsidir.

Təqdim olunan iş iki qrafen təbəqəsi və onların arasında yerləşən dəmir atomlarından ibarət sistemin elektron-fəza quruluşunun nəzəri üsullarla tədqiqinə həsr olunmuşdur. Qrafen təklənmiş qrafit təbəqəsidir. Qrafenin tərkibindəki karbon atomları sp^2 hidridləşməyə uyğun müstəvi quruluş təşkil edirlər. Qrafen müstəvilərdə karbon atomları arasında məsafə $1,42 \text{ \AA}$ olduğu halda qrafitdə iki qrafen arasında məsafə $3,35 \text{ \AA}$ -ə bərabərdir. Bu səbəbdən qrafitin istilik və elektrik keçiriciliyi istiqamətdən asılı olaraq böyük intervalda dəyişir. Qrafen müstəvisində elektrik keçiriciliyi ona perpendikulyar istiqamətdəki keçiricilikdən 3 tərtib böyükdür.

Təcrübi faktlar qrafen layları arasında daxil edilmiş Fe atomlarının müstəviləri arası keçiriciliklə yanaşı, sistemin maqnit və optik xassələrini də dəyişdiyini təsdiq edir.[1-3]

Hesablama modelinə əsasən iki qrafen müstəvisi və onların arasında eyni uzaqlıqda yerləşən dəmir atomlarından ibarət sistemdə dəmir atomları arasında q.t. nəzərə alınmayacaq qədər kiçikdir. Sistemin ümumi enerjisi qrafen laylarla dəmir atomlarınının q.t. enerjilərinin cəmi kimi hesablanır. Laylar arasında enerjinin məsafədən asılılığının hesablanması iki üsulla aparılmışdır. Bunlar Molekulyar Mexanika (MM) və Kvant mexanika (QM) hesablama üsullarıdır. Hesablama nəticələri cədvəldə təqdim olunur. Göründüyü kimi istər MM, istərsə də QM metodların nəticələrinə görə qrafen müstəvilərinin parallel vəziyyətlərində Fe atomunun müəyyən məsafədə tarazlıqda olması mümkündür. Ümumi enerjinin məsafədən asılılıq qrafiklərinin müqayisəli analizi, MM metodlarında alınan potensial əyrinə nisbətən QM metodundan alınan potensial əyrinin daha sərt asılılığa malik olduğunu göstərir. Qrafen müstəvilərinin Fe atomlarına yaxın hissələrində baş verə biləcək deformasiyaları müəyyənləşdirmək üçün ümumi enerjinin qrafen müstəvisinin həndəsi parametrlərinə görə optimallaşdırılması aparılmışdır. Hesablama nəticələrinə görə qrafen təbəqələrinin Fe atomuna yaxın hissələrində müstəvi quruluşun pozulması baş verir.

Kompleksin π elektron quruluşunu müəyyənləşdirən əsas faktorlardan biri qrafen təbəqələrinə nüfuz edən Fe atomunun d orbitallarının mövcudluğudur. Belə nüfuz etmə nəticəsində bir tərəfdən qrafenin π elektronlarının lokal sıxlığının dəyişməsi, digər tərəfdən Fe atomunun d elektronlarının enerji səviyyələrinin parçalanması baş verir.

Məsafə (Å)	Enerji (kcal / mol)	Məsafə (Å)	Enerji (kcal / mol)
2	2162,39	2	7960,15
2,5	218,98	2,5	433,12
3	-231,94	3	-1001,64
3,5	-304,06	3,5	-1145,63
4	-296,57	4	-1076,01
4,5	-279,77	4,5	-1002,07
5	-266,69	5	-950,9
5,5	-257,95	5,5	-918,05
6	-252,28	6	-896,97
6,5	-248,55	6,5	-883,15
7	-246,06	7	-873,86
7,5	-244,35	7,5	-876,44
8	-243,16	8	-862,9
8,5	-242,3	8,5	-859,62
9	-241,68	9	-857,22
9,5	-241,22	9,5	-855,42
10	-240,88	10	-854,05

ƏDƏBİYYAT

1. Костиков Г.П., Корольков Д.Е. УФН 64. с. 591-618. 1981
2. Hai Lin Donald G. Teahlar. Theor Chem Acc. 117. 185-199. 2007
3. Mayer Y. Nature 446(7131), 60-63. 2007

HÜCEYRƏ ARTIMINI MODULLAŞDIRAN PLAZMA TRIPEPTİD MOLEKULUNUN FƏZA QURULUŞU

Ü.F.Əliyeva¹, G.Ə.Ağayeva², N.M.Qocayev^{1,2}

¹Qafqaz Universiteti, Bakı, Azərbaycan

²Bakı Dövlət Universiteti, Fizika Probleməri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
gulshen@mail.ru

Molekular mexanika üsulu ilə hüceyrə artımını modullaşdıran Gly-His-Lys tripeptid molekulunun optimal fəza quruluşu və konformasiya xüsusiyyətləri polyar mühit üçün tədqiq edilmişdir. Molekulun konformasiya analizi onu təşkil edən aminturşusu qalıqlarının optimal konformasiya vəziyyətləri əsasında aparılmışdır. Hesalamalar nəticəsində molekulun aşağı enerjili konformasiyaların ikiüzlü bucaqların qiymətləri və qalıqlararası qarşılıqlı təsir qüvvələrin enerji payları müəyyən edilmişdir.

Canlı orqanizmdə peptid molekulları müxtəlif funksiyalar yerinə yetirirlər. Onların yerinə yetirdikləri bioloji funksiyalar molekulların fəza quruluşları və konformasiya imkanları ilə bilavasitə bağlıdır. Son illərdə alimlər antibakterial dərman preparatların yeni sinifləri üzərində çalışırlar. Adi antibiotiklərdən fərqli olaraq yeni dərman preparatları geniş antibakterial və nisbətən az toksik, yəni zəhərləyici, təsirlərə malik olmalıdırlar. Bu istiqamətdə tədqiqatçılar terapevtik müalicədə təbii kationik antimikrob peptidlərdən və onların analoqlarından istifadə edirlər. Təbii antimikrob peptidlərin təsir mexanizmi adi antibiotiklərin mexanizmindən fərqli olduğundan onların dərman preparatları kimi daha üstün keyfiyyətləri var. Kationik antimikrob peptidlərin kimyəvi quruluşundan məlumdur ki, onların tam müsbət yükə malik olan atom qrupları və hidrofob quruluşlu radikalları var, bu isə onların mənfəi yüklü membranlar ilə qarşılıqlı təsirə girməyə əlverişli imkanlar yaradır. Beləki antimikrob peptidlərin bakteriyaları məhv etmə mexanizmi bakteriyaların membranlarının lipid tərkibindən asılıdır. Məlumdur ki, əgər peptid molekulu sərbəst halda bioloji təsir göstərə bilirsə, onda onun fizioloji mühitdə stabil özünə məxsus fəza quruluşu olmalıdır. Belə dərman əhəmiyyətli peptidlərin funksional mexanizminin öyrənilməsi üçün onların konformasiya imkanlarını müəyyən etmək vacibdir.

Təqdim olunmuş işdə antimikrob, yarasığaldıcı təsirə malik olan Gly-His-Lys tripeptid molekulunun [1-3] fəza quruluşu və konformasiya dinamikası molekulyar mexanika üsulu ilə tədqiq olunub modelləşdirilmişdir. Bioloji testlər vasitəsi ilə göstərilmişdir ki [1-3], insanın qan plazmasından alınmış Gly-His-Lys peptid molekulu canlı orqanizmlərdə sağlam hüceyrə artımını təmin edərək, yarasığaldıcı effektdə malikdir. Bu molekulun təsir mexanizmini öyrənmək məqsədi ilə ilk növbədə onun fəza quruluşunun və konformasiya imkanlarının öyrənilməsi çox böyük elmi maraq kəsb edir.

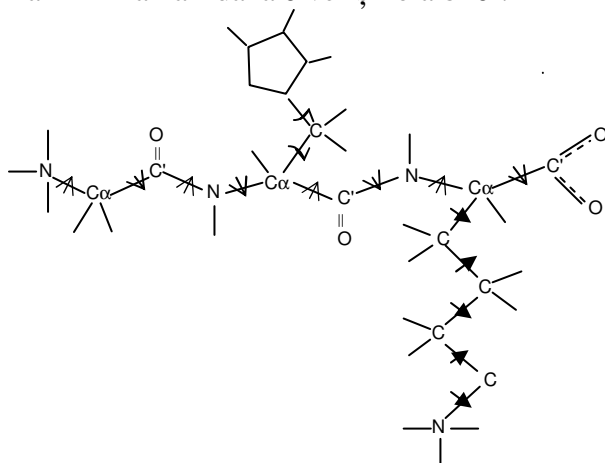
HESABLAMA METODU

Molekulyar mexanika üsulunda molekulun tam daxili potensial enerjisi onun tərkibində olan hər cüt atomların qarşılıqlı təsirlərin enerji qiymətlərinin cəmidir. Mexaniki model əsasında peptid molekulları üçün, valent bucaqları və rabitələri dəyişməz olmaq şərti ilə, konformasiya enerjisi qeyri-valent, torsion, elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin və hidrogen rabitələrinin enerjilərinin cəmi kimi göstərmək olar: $E_{\text{konf.}} = E_{\text{qval}} + E_{\text{els}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{h.r.}}$. Hesablamalarda qeyri-valent qarşılıqlı təsir enerjisi «6-12» potensialla Skott və Şeraga tərəfindən təklif olunmuş parametrlər sistemi vasitə ilə hesablanmışdır [4-6]. Mexaniki modelə əsaslanaraq peptid birləşmələrdə elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisini monopol yaxınlaşması əsasında, yəni ayrı-ayrı atomların parsial yüklərin qiymətini bilməklə, Kulon qanunun əsasında hesablanmışdır. Peptid molekullarında atomlar arasında məsafəni nəzərə alıb polyar mühit üçün $\epsilon \sim 10$ götürürlər [5]. Peptidin əsas zəncirində bir qat C^α -N(φ) və C^α -C' rabitələri və yan zəncirlərin bucaqları ətrafında fırlanmalar üçün torsion potensiallardan istifadə olunub. Peptidlərdə qismən ikiqat C=N peptid rabitəsi ətrafında fırlanma nəzərə alınmır [5]. Hidrogen rabitəsinin donor-akseptor təbiətini nəzərə alaraq bu rabitənin enerjisini Morze potensialı ilə hesablanmışdır. Bütün hesablamalar polyar mühit üçün aparıldığından dielektrik sabiti $\epsilon=10$ götürülüb. Bucaqların hesablanması İUPAC-İUB nomenklaturasına əsasən aparılıb [7]. Aparılan müxtəlif quruluş məsələlərin həlli zamanı ilkin verilmiş bəzi qiymətlər dəyişir. Buna görə də N.M.Qocayev və İ.S.Maksumov tərəfindən tərtib edilmiş universal alqoritm bu tələbləri tamamilə nəzərə alır [8,9]. Bu proqramda atomların koordinatlarını tapılma alqoritmi çox əlverişlidir. Enerjinin minimumlaşması birinci tərtib törəmələrə görə gradient üsulu ilə aparılır. Qalıqların konformasiyasını φ , ψ ikiüzlü bucaqlarının aşağıdakı sahələrə Ramaçandran xəritəsinə uyğun gələn hərflərlə işarə edirlər: R ($\varphi=-180^\circ \div 0^\circ$, $\psi=-180^\circ \div 0^\circ$); B ($\varphi=-180^\circ \div 0^\circ$, $\psi=0^\circ \div 180^\circ$); L ($\varphi=0^\circ \div 180^\circ$, $\psi=0^\circ \div 180^\circ$); P ($\varphi=0^\circ \div 180^\circ$, $\psi=-180^\circ \div 0^\circ$). Hərflərin (R,B,L,P) indeksləri yan zəncirin vəziyyətini xarakterizə edir : 1 rəqəmi $\sim 0^\circ \div 120^\circ$,

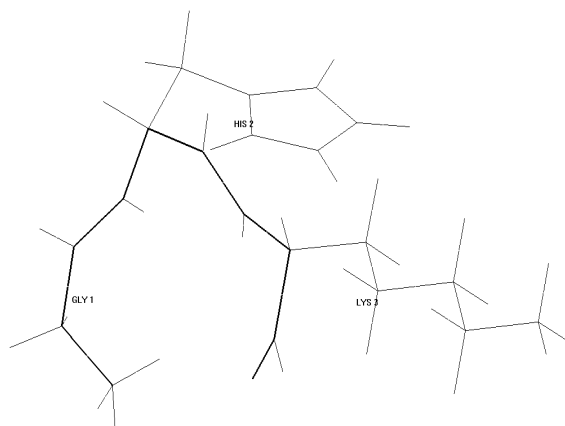
2 rəqəmi $\sim 120^0 \div -120^0$, 3 rəqəmi $\sim -120^0 \div 0^0$ sahələrinə uyğundur. Qalıqların bütün mümkün formaları θ -nun iki $\sim 0^0$ və ya $\sim 180^0$ sahələrində qruplaşır. Bununla əlaqədar olaraq əsas zəncirlərin müxtəlif formaları iki sinfə ayrılırlar: bükülü (f) və açıq (e) şeyplər. Beləliklə N aminturşusu qalığında ibarət olan peptidin yarada bilən şeyplərin sayı ancaq 2^{N-1} ola bilər. Onda tripeptid üçün yalnız dörd şeyp yarana bilər. Hər bir şeyp özünə məxsus əsas və yan zəncirlərin qarşılıqlı təsirlərini yaradır.

NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏ

Gly-His-Lys tripeptidinin hesablamada modeli 51 atomdan ibarətdir. Hesablamada 14 ikiüzlü fırlanma bucağı göstərilmişdir. Kimyəvi quruluşuna görə Gly-His-Lys tripeptidi müxtəlif tipli aminturşusu qalıqlardan təşkil olunub. Birinci qlisin (Gly) qalığın yan zənciri yoxdur. İkinci hisdinin (His) yan zənciri imidazol tsiklik qrupdan ibarətdir. Üçüncü lizin (Lys) qalığın nisbətən uzun müsbət yüklü yan zənciri var. 1 №-li Şəkildə Gly-His-Lys molekulunun hesablamada atom modeli və fırlanma bucaqları göstərilmişdir. İlkin hesablamada variantların seçilməsində Gly qalığı üçün 4 mümkün olan vəziyyətlər nəzərə alınmışdır, His qalığı üçün B, R və L formalar, Lys qalığı üçün isə B və R formalı variantlardan istifadə olunmuşdur. Məlumdur ki, üç qalıqdan ibarət olan peptid molekulu 4 optimal fəza quruluşu tipi yarada bilər: ee, ef, fe və ff. Hesablama variantlarını təşkilində hər bir qalığın sərbəst, yəni mono-peptid halda olan stabil konformasiya vəziyyətlərinin fırlanma bucaqlarının qiymətlərindən istifadə olunmuşdur. İlkin variantlarda əsas zəncirin hər bir forması üçün qalıqların yan zəncirlərinin müxtəlif orientasiyaları nəzərə alınmışdır: 1= 60° , 2= 180° və 3= -60° . Nəticədə hesablamada 153 ilkin tripeptid variantları seçilib minimizə olunmuşdur. Gly-His-Lys tripeptidinin konformasiyaların hesablaması nəticəsində 0-5 kkal/mol nisbi enerji intervalına daxil olmuş ən stabil konformasiyalarının enerji parametrlərinə görə alfa-spiral quruluşlar bu tripeptid üçün ən əlverişlidirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, Gly-His-Lys tripeptid stabil konformasiyalarında bir sıra xüsusi hidrogen rabitələri əmələ gəlir. Nəticədə hesablanmış optimal fəza quruluşları arasında çox kəskin enerji fərqi müşahidə olunmuşdur. İki hidrogen rabitəsi Gly-nin NH_3 qrupu ilə Lys-nin zəncirdəki C-sonluğun COO^- əmələ gəlir. Bu tipli hidrogen rabitələri bükülü quruluşlara əlavə stabilləşmə verir. Belə hidrogen rabitələri tripeptidin kvaziqapalı quruluşlarının əmələ gəlməsinə imkan verir. Kvaziqapalı quruluşlar çox kompakt və dayanıqlı olurlar və belə quruluşlar Gly-His-Lys tripeptid molekulu üçün ən əlverişli sayıla bilər. 1 №-li cədvəldə molekulunun ff şeyplərinə aid olan ən optimal konformasiyaların fırlanma bucaqlarının qiymətləri göstərilmişdir. Göstərilmişdir ki, Gly-His-Lys tripeptid molekulu kompakt və kvaziqapalı quruluşlar əmələ gətirir və müxtəlif mühitlərdə onların imkanları daha əlverişli ola bilər.



Şəkil 1. Gly-His-Lys molekulunun hesablamada atom modeli və fırlanma bucaqları.



Şəkil 2. Gly-His-Lys tripeptid polyar mühiti üçün ən stabil konformasiyanın proyeksiyası.

Cədvəl 1. Gly-His-Lys molekulun optimal konformasiyalarında ikiüzlü fırlanma bucaqların qiymətləri (1- $RR_{11}R_{22}$; 2 – $RR_{11}R_{12}$; 3- $RR_{11}R_{21}$)

Amin turşusu qalığı	Sıra Nömrəsi	İkiüzlü bucaqların qiymətləri							
		Əsas zəncir			Yan zəncir				
		φ	Ψ	ω	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5
GLY	1	-60.7	-71.0	164.5	-	-	-	-	-
	2	-80.1	-82.4	169.2	-	-	-	-	-
	3	-61.7	-68.0	168.4	-	-	-	-	-
HİS	1	-61.8	-33.8	173.6	66.02	-90.2	-	-	-
	2	-81.7	-33.2	170.1	68.9	-92.0	-	-	-
	3	-60.2	-33.1	170.4	66.6	-94.6	-	-	-
LYS	1	106.3	-56.0	-	179.7	178.8	179.1	180.0	179.7
	2	-122.3	-31.6	-	64.9	181.3	176.1	179.9	179.8
	3	-104.3	-51.6	-	174.8	61.3	173.1	178.8	180.0

Bütün alfa-spiral konformasiyalarda amin turşularının qalıqları arasında çox effektiv qarşılıqlı təsirlər əmələ gəlmişdir. Ən aşağı enerjili konformasiyaların ikiüzlü bucaqları əsasında atomların üç ölçülü koordinatları müəyyən edilmiş və molekulun fəza modelləri qurulmuşdur. Aparılan tədqiqat bu molekulun mühüm quruluş əlamətlərini müəyyənləşdirməyə və bu məlumatlar əsasında dərman əhəmiyyətli preparatların yaranmasına imkan verə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. L. Pickart, J. H. Freedman, and W. J. Loker, Nature, vol. 288, no. 5792, pp. 715–717, 1980.

2. M.Lakopoulou-Kyriakides, C.Pachatouridis, L.Ekateriniadou and V.P.Papageorgiou.. Amino Acids, 1997, V. 13. p.p. 155-161.
3. M.Yu.Smakhin, L.A.Severyanova, A.I.Konoplya and I.A.Shveinov. Bulletin Eksperimental Biology and Medicine, vol. 133, No 6, p.p.586-588, 2002.
4. F.A.Momany, R.F.Mc.Guire., A.W.Burgess, H.A. Scheraga Phys. Chem. 1975, v.79, p. 2361-2381.
5. Е.М.Попов, В.Г.Дашевский, Г.М. Липкинд, С.Ф. Архипова, Молек. биолог. 1968, т.2 стр. 612-620.
6. B.R.Gelin, M.Karplus, Biochem. 1979, v.18, N 7, p.1156-1268.
7. IUPAC-IUB, Pure Appl. Chem. 1974, v. 40, p. 291-308.
8. Н.М Годжаев., И.С. Максумов Уч. Записки АГУ, серия физ-мат. Наук, 1979, №5, стр.157- 162.
9. И.С.Максумов, Л.И.Исмаилова, Н.М Годжаев, Журнал Структурной Химии, 1983, т.24, №4, стр.147-148.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕПТИДА T7

Г.Дж. Аббасова, И.Н. Алиева, А.И. Омарова

*Кафедра оптики и молекулярной физики,
Бакинский Государственный Университет*

На основе исследования внутримолекулярных взаимодействий и количественной оценки пределов изменения двугранных углов в основной и в боковых цепях аминокислотных остатков, формирующих структуру пептида T7 (His1-Ala2-Ile3-Tyr4-Pro5-Arg6-His7 или HAIYPRH), изучена конформационная подвижность молекулы в условиях, моделирующих водное окружение. Показано, что фрагменты His1-Tyr4 и Tyr4-Arg6, стабилизированные невалентными и электростатическими взаимодействиями атомов, сохраняют свою структуру в процессе молекулярной динамики в присутствии явно заданных молекул воды.

Ключевые слова: пептид T7, конформация, молекулярная динамика

ВВЕДЕНИЕ

Пептид T7, являющийся линейной последовательностью семи аминокислотных остатков His1-Ala2-Ile3-Tyr4-Pro5-Arg6-His7 (HAIYPRH), относится к числу объектов пристального внимания в связи с уникальной способностью участвовать в процессах активации рецепторов трансферрина (TfR) и транспорте лекарственных препаратов внутрь клетки [1]. Известно также, что комплекс, включающий наряду с пептидом T7 полиамидоамин (РАМАМ) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) и далее загруженный доксорубицином (ДОХ), характеризуется высокой противоопухолевой активностью в экспериментах, проведенных в естественных условиях на белых мышах [2-6].

Ранее нами методом молекулярной механики, основанном на силовом поле полуэмпирических потенциальных функций, была исследована пространственная структура пептида His1-Ala2-Ile3-Tyr4-Pro5-Arg6-His7 и установлены низкоэнергетические конформационные состояния в условиях неявно заданных молекул воды [7]. В данной работе с целью изучения способности пептида участвовать в образовании комплексных соединений исследованы пределы изменения двугранных углов в основной и в боковых цепях аминокислотных остатков, формирующих

структуру пептида. В качестве начальных структур использованы 14 низкоэнергетических конформационных состояний пептида T7, рассчитанные в работе [7].

МЕТОД РАСЧЕТА

Для изучения конформационной подвижности пептида T7, или HAIYPRH был использован метод молекулярной динамики, описанный в работах авторов [8-10]. В методе, использующем силовое поле атом-атомного потенциала, рассчитываются классические траектории движения атомов макромолекулы, т.е. моделируется детальная микроскопическая картина внутренней тепловой подвижности молекулы в субнаносекундных интервалах времени. При проведении расчетов использовалась демонстрационная версия программы Hyper.chem, доступная на сайте Hypercube (<http://www.hyper.com/>) [11]. Для ускорения расчетов ван-дер-ваальсовых, водородных и электростатических взаимодействий используется радиус обрезания 12 Å. Во избежание нежелательных краевых эффектов пептидная цепь была дополнена остатками ацетила в начале и N-метиламином в конце цепи. Поиск низкоэнергетических конформаций молекулярной системы проводился с помощью численных методов поиска экстремумов функций многих переменных. При этом предполагается, что нативная конформация молекулы находится в области глобального минимума потенциальной энергии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярная динамика пептида с учетом различных низкоэнергетических конформационных состояний, приведенных в табл.1, проводилась в следующей последовательности. Вначале расчета проводилась релаксация молекулы с использованием силового поля AMBER в течение 30 пс. Найденный энергетический минимум позволяет поместить молекулу в объем, содержащий 180 молекул воды. Далее проводится релаксация молекул с учетом реального водного окружения молекул. Для имитации водного окружения частота столкновений атомов с молекулами воды задана равной 50 пс⁻¹.

Таблица 1. Низкоэнергетические конформационные состояния пептида T7 по данным работы [7]

№	Шейп	Форма	E _{п-в}	E _{эл}	E _{торс}	E _{полн}	E _{отн}
1	efeefe	B ₂ RB ₂ B ₃ RB ₃ B ₃	-34.6	2.2	6.8	-25.7	0.0
2	efeeff	B ₂ RB ₂ B ₃ RR ₃ R ₃	-33.4	2.5	5.9	-25.0	0.7
3	efeeee	B ₂ RB ₂ B ₃ BB ₃ R ₃	-31.5	2.3	6.1	-23.1	2.6
4	effefe	B ₂ RRB ₃ RB ₃ R ₃	-32.6	3.3	6.5	-22.8	2.9
5	eefefe	B ₂ BRB ₃ RB ₃ R ₃	-29.2	2.8	4.6	-21.9	3.8
6	eeeefe	B ₂ BB ₃ B ₃ RB ₃ R ₃	-30.0	2.3	6.4	-21.6	4.1
7	fffefe	R ₃ RRB ₃ RB ₃ B ₃	-30.6	3.8	5.9	-20.9	4.8
8	ffeefe	R ₂ RB ₃ B ₁ RB ₃ B ₃	-30.3	3.4	6.7	-20.2	5.5
9	ffeef	R ₂ RB ₃ B ₃ BR ₃ R ₃	-29.9	3.6	6.2	-20.2	5.6
10	fffef	R ₃ RRB ₃ RR ₃ R ₃	-29.5	4.3	5.0	-20.1	5.7
11	eefeff	B ₂ BRB ₃ RR ₃ R ₃	-27.1	3.3	4.2	-19.6	6.1
12	efeef	R ₂ RB ₃ B ₃ BR ₃ R ₂	-29.5	3.6	6.4	-19.4	6.3
13	ffeef	R ₂ RB ₃ B ₁ RR ₃ R ₃	-29.1	3.9	6.1	-19.1	6.5
14	eeeeef	B ₂ BB ₃ B ₁ BR ₂ B ₂	-28.1	3.1	6.0	-19.0	6.6

Согласно результатам расчета фрагменты His1-Tyr4 и Tyr4-Arg6, во всех конформациях сохраняют свернутый характер пептидной цепи до и после

оптимизации. Расстояние между C^α -атомами остатков первого и четвертого остатков в указанных последовательностях варьирует в пределах 4.3-6.2 Å, а водородная связь между CO и NH-группами пептидной цепи не разрушается в процессе молекулярной динамики, несмотря на изменения во внутримолекулярной энергии пептидов на 10-15 ккал/моль.

Устойчивость структуры отдельных фрагментов подтверждают также значения двугранных углов в основной цепи молекулы, пределы изменения которых приведены в табл.2. В процессе молекулярной динамики пептида (рис.1) отклонения угла ϕ (торсионный угол вращения вокруг связи N- C^α) от своего оптимального значения для His1 варьируют в пределах $\pm 40^\circ$ (табл. 2). Максимальные отклонения для угла ψ -торсионного угла вращения вокруг связи C^α -C' достигают значений $\pm 16^\circ$.

Табл.2. Пределы изменения двугранных углов (в град) основной цепи в процессе молекулярной динамики (МД) в глобальной конформации пептида T7

Остаток	До оптимизации	После оптимизации	МД
His1	*-113,105,180	-179,102,171	127,106,180
Ala2	-93,-60,171	-92,-37,176	-103,-60,178
Ile3	-161,143,178	-154,161,174	161,140,180
Tyr4	-131,158,167	134,83,166	-137,158,177
Pro5	-61,157	-76,171	-38,157
Arg6	-118,100,180	-127,139,179	-61,-118,180
His7	-117,140,186	-121,141,178	-117,123,180

*Углы даны в последовательности ϕ, ψ, ω

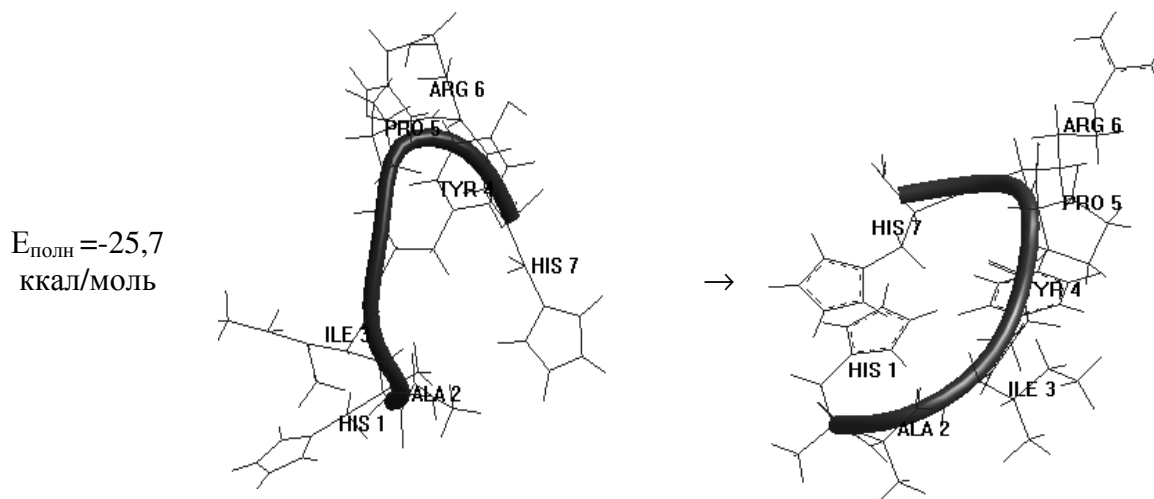


Рис.1 Конформационные перестройки в пространственной структуре пептида T7 в процессе МД

Полученные данные позволяют заключить, что пептид T7 содержит устойчивые элементы пространственной структуры, которые могут быть ответственны за формирование конформаций, необходимых для связывания с рецепторами трансферрина. Результаты могут быть полезны при исследовании механизма действия и создании новых, более эффективных аналогов пептидов этого семейства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Han L., Huang R., Liu S., Huang S., Jiang C. // Mol. Pharm., 2010, vol.7(6), p.2156-2165.
2. Han L., Li J., Huang S., Huang R., Liu S., Hu X., Yi P., Shan D., Wang X., Lei H., Jiang C. // Biomaterials, 2011, vol.32(11), p.2989-2998.
3. Han L., Huang R., Li J., Liu S., Huang S., Jiang C. // Biomaterials, 2011, vol.32(4), p.1242-1252.
4. Oh S., Kim B.J., Singh N.P., Lai H., Sasaki T. // Cancer Lett., 2009, vol.274(1), p.33-39.
5. Brammer L.A., Bolduc B., Kass J.L., Felice K.M., Noren C.J., Hall M.F. // Anal Biochem., 2008, vol.373(1), p.88-98.
6. Lee J.H., Engler J.A., Collawn J.F., Moore B.A. // Eur J Biochem., 2001, vol.268(7), p.2004-2012.
7. Аббасова Г.Д., Алиева И.Н., Омарова А.И., Годжаев Н.М. // Известия НАНА (серия физ.-мат. и технических наук), 2010, том XXX, № 5, с.112-120.
8. Шноль Э.Э., Гривцов А.Г. и др. Метод молекулярной динамики в физической химии, М.:Наука, 1996
9. Allen M.P., Tildesley D.J. "Computer simulation of liquids", Oxford:Clarendon Press, 2002
10. Шайтан К.В. //Электрохимия, 2003, т.39(2), с.212-219
11. Шайтан К.В., Сарайкин С.С. "Метод молекулярной динамики", 1999, <http://www.moldyn.ru/library/md/default.htm> www.hyper.com

MIOMODULIN B MOLEKULUNUN FRAQMETLƏRİNİN NƏZƏRİ KONFORMASIYA ANALİZİ

N.M.Qocayev, L.N.Ağayeva
Qafqaz Universiteti Bakı/Azərbaycan
levlanamig@mail.ru

Neyropeptidlər fəsiləsinə daxil olan miomodulin molekulları neyrotransmitterlərin köməyi ilə neyronların və membran cərəyanlarının həyacanlaşmasına modullaşdırıcı təsir göstərir. Oktapeptid miomodulin B molekulunun N-tərəf Gly1-Ser2-Tyr3-Arg4-Met5-pentapeptid və C-tərəf Met5-Met6-Arg7-Leu8-NH₂ tetrapeptid fraqmentlərinin konformasiya imkanları onları əmələ gətirən aminturşu qalıqlarının stabil konformasiyaları əsasında nəzəri konformasiya analizi üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Hesablamalar nəticəsində pentapeptid və tetrapeptid fraqmentlərin aşağı enerjili konformasiyaları, onları stabilləşdirən qarşılıqlı təsir enerjiləri müəyyən edilmişdir.

Miomodulinlər molekulları neyropeptidlər fəsiləsinə aiddirlər. Onlar neyrotransmitterlərin köməyi ilə neyronların və membran cərəyanlarının həyacanlaşmasına modullaşdırıcı təsir göstərir. Miomodulin həm də K⁺, Ca⁺⁺ ionlarının daşınması üçün müxtəlif ion kanallarını modullaşdırır, sensor neyronlarının elektrofizioloji xassələrinə tormozlaşdırıcı təsir göstərir [1-2]. Miomodulinlər fəsiləsinə daxil olan Gly1-Ser2-Tyr3-

Arg4-Met5-Met6-Arg7-Leu8-NH₂ –miomodulin B molekulu səkkiz aminturşu qalığından ibarətdir. Molekulun fəza quruluşu nəzəri konformasiya analizi üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Molekulun fəza quruluşunu öyrənmək üçün sistemin potensial enerjisi qeyri-valent, elektrostatik, torsion qarşılıqlı təsir enerjilərinin və hidrogen rabitəsi enerjisinin cəmi şəkilə seçilmişdir. Qeyri-valent qarşılıqlı təsir enerjisi Lennard-Cons potensialı ilə Skott və Şeraqanın təklif etdiyi parametrlərlə hesablanmışdır [3]. Molekulun konformasiya imkanları su mühitində öyrənilmişdir [4]. Hidrogen rabitəsinin enerjisi Morze potensialı ilə hesablanmışdır [5]. Torsion qarşılıqlı təsir enerjilərini hesablamaq üçün potensial funksiyalar, atomlardakı parsial yüklərin qiymətləri, valent bucaqlarının qiymətləri və valent rabitələrinin uzunluqları Momani və Şeraqanın məqaləsindən götürülmüşdür [6]. İkiüzlü fırlanma bucaqlarının işarələri və qiymətləri beynəlxalq nomenklaturaya uyğundur [7].

Miomodulin B molekulunun fəza quruluşu onu fraqmentlərə ayırmaqla öyrənilmişdir və bizim əvvəlki tədqiqatlarımız davamıdır.

Əvvəlcə molekulun N-tərəf Gly1-Ser2-Tyr3-Arg4-Met5-pentapeptid və C-tərəf Met5-Met6-Arg7-Leu8-NH₂ tetrapeptid fraqmentlərinin konformasiya imkanları onları əmələ gətirən aminturşu qalıqlarının stabil konformasiyaları əsasında öyrənilmişdir. Pentapeptid fraqmentin əsas zəncirinin hesablanmış on altı formasının konformasiyalarının nisbi enerjiləri 0 – 14.0 kkal/mol enerji intervalına düşür. Həmin konformasiyalar, onlara qeyri-valent, elektrostatik, torsion qarşılıqlı təsir enerjilərinin verdikləri pay, ümumi və nisbi enerjiləri cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Hesablamaların nəticələri göstərir ki, əsas zəncirin formalarının və konformasiyaların enerjilərinə görə kəskin differensiasiya gedir. 0-5.0 kkal/mol enerji intervalına pentapeptid fraqmentin altı konformasiyası düşür. Cədvəl 1-də göstərilmiş konformasiyalara qeyri-valent qarşılıqlı təsir enerjisinin verdiyi pay (-21.6 - -8.7) kkal/mol intervalında, elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisinin verdiyi pay 5.7 - 8.6 kkal/mol intervalında, torsion qarşılıqlı təsir enerjisi isə 2.0 - 7.5 kkal/mol intervalında dəyişir.

Fraqmentin ən stabil konformasiyası RR₁₂R₁R₃₃₂₂R₁₂₂₂-dir. Onun stabilləşməsinə qeyri-valent qarşılıqlı təsir enerjisi (-21.6) kkal/mol, elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisi 8.4 kkal/mol, torsion qarşılıqlı təsir enerjisi isə 4.1 kkal/mol qədər pay verir. Göründüyü kimi global konformasiyada əsas zəncir spiralvari fırlanmış formadadır.

C-tərəf Met5-Met6-Arg7-Leu8-NH₂ tetrapeptid fraqmentin əsas zəncirinin hesablanmış səkkiz formasının konformasiyalarının nisbi enerjiləri 0 – 5.1 kkal/mol enerji intervalına düşür. Həmin konformasiyalar, onlara qeyri-valent, elektrostatik, torsion qarşılıqlı təsir enerjilərinin verdikləri pay, ümumi və nisbi enerjiləri cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Hesablamaların nəticələri göstərir ki, əsas zəncirin formalarının və konformasiyaların enerjilərinə görə kəskin differensiasiya getmir. Cədvəl 2-də göstərilmiş konformasiyalara qeyri-valent qarşılıqlı təsir enerjisinin verdiyi pay (-21.9 - -16.4) kkal/mol intervalında, elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisinin verdiyi pay 4.2 - 6.0 kkal/mol intervalında, torsion qarşılıqlı təsir enerjisi isə 2.5 - 3.0 kkal/mol intervalında dəyişir.

Fraqmentin ən stabil konformasiyası R₂₂₂₂R₂₂₂₂R₁₂₂₂R₃₂₂₂-dir. Onun stabilləşməsinə qeyri-valent qarşılıqlı təsir enerjisi (-21.9) kkal/mol, elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisi 5.0 kkal/mol, torsion qarşılıqlı təsir enerjisi isə 2.8 kkal/mol qədər pay verir. Göründüyü kimi global konformasiyada əsas zəncir spiralvari fırlanmış formadadır.

Cədvəl 1. Miomodulin B molekulunun N-tərəf Gly1-Ser2-Tyr3-Arg4-Met5- pentapeptid fraqmentinin konformasiyaları, onlara qeyri valent, elektrostatik, torsion qarşılıqlı təsir enerjilərinin verdikləri pay, ümumi və nisbi enerjiləri.

№	Konformasiya	U_{qv}	U_{el}	U_t	$U_{üm}$	U_{nis}
1	BB ₁₂ B ₂ B ₃₂₂₂ B ₃₃₂₂	-13.5	7.1	2.0	-4.4	4.7
2	RR ₁₂ R ₁ R ₃₃₂₂ R ₁₂₂₂	-21.6	8.4	4.1	-9.1	0
3	BB ₁₂ B ₂ R ₃₁₂₂ R ₁₂₂₂	-9.8	6.6	3.0	-0.2	8.9
4	BB ₁₂ R ₂ R ₂₁₂₂ R ₁₂₂₂	-8.7	6.9	3.1	1.2	7.9
5	BR ₁₂ R ₂ R ₃₂₂₂ R ₁₂₂₂	-20.9	8.6	4.0	-8.4	0.7
6	RR ₁₂ R ₂ B ₂₁₂₂ B ₁₂₂₂	-15.5	7.3	3.0	-5.2	3.9
7	RR ₁₂ B ₂ B ₂₁₂₂ B ₁₂₂₂	-16.4	6.1	4.9	-5.4	3.7
8	RB ₁₂ B ₂ B ₃₃₂₂ B ₁₂₂₂	-12.0	6.8	3.1	-2.2	7.9
9	BR ₁₂ B ₂ B ₃₁₂₂ B ₁₂₂₂	-14.4	6.4	4.7	-3.3	5.8
10	BR ₁₂ R ₂ B ₃₂₂₂ B ₁₂₂₂	-16.9	8.1	3.4	-5.5	3.6
11	RR ₁₂ B ₂ R ₃₃₂₂ R ₁₂₂₂	-15.9	5.7	7.5	-2.6	6.5
12	RB ₁₂ B ₂ R ₃₁₂₂ R ₁₂₂₂	10.0	8.1	6.7	4.9	14.0
13	RB ₁₂ R ₂ R ₃₂₂₂ R ₁₂₂₂	-13.1	7.2	4.3	-1.6	7.5
14	RB ₁₂ R ₂ B ₃₂₂₂ B ₁₂₂₂	-12.7	6.9	4.1	-1.7	7.4
15	BR ₁₂ B ₂ R ₃₃₂₂ B ₁₂₂₂	-10.5	6.7	6.2	2.6	11.7
16	BB ₁₂ R ₁ B ₁₂₂₂ B ₁₂₂₂	-12.4	6.7	2.8	-3.0	6.1

Cədvəl 2. Miomodulin B molekulunun C-tərəf Met5-Met6-Arg7-Leu8-NH₂ tetrapeptid fraqmentinin konformasiyaları, onlara qeyri valent, elektrostatik, torsion qarşılıqlı təsir enerjilərinin verdikləri pay, ümumi və nisbi enerjiləri.

№	Konformasiya	U_{qv}	U_{el}	U_t	$U_{üm}$	U_{nis}
1	B ₂₁₂₂ B ₂₁₂₂ B ₃₁₂₂ B ₁₁	-19.8	4.8	3.0	-12.1	2.0
2	R ₂₂₂₂ R ₂₂₂₂ R ₁₂₂₂ R ₃₂	-21.9	5.0	2.8	-14.1	0
3	B ₃₂₂₂ R ₂₂₂₂ R ₁₂₂₂ R ₃₂	-21.3	6.0	2.6	-12.7	1.4
4	R ₂₂₂₂ R ₂₂₂₂ B ₁₂₂₂ B ₃₂	-16.4	5.0	2.4	-9.0	5.1
5	R ₂₂₂₂ B ₂₂₂₂ R ₂₂₂₂ R ₃₂	-17.5	5.2	2.4	-9.9	4.2
6	B ₂₂₂₂ B ₂₂₂₂ R ₂₂₂₂ R ₃₂	-17.7	4.9	2.5	-10.2	3.9
7	R ₂₂₂₂ B ₂₂₂₂ B ₃₁₂₂ B ₃₂	-18.7	4.2	2.8	-11.7	2.4
8	B ₂₂₂₂ R ₂₂₂₂ B ₃₂₂₂ B ₃₂	-17.8	5.1	2.5	-10.3	3.8

Gly1-Ser2-Tyr3-Arg4-Met5-pentapeptid və C-tərəf Met5-Met6-Arg7-Leu8-NH₂ tetrapeptid fraqmentlərinin konformasiya imkanlarının müəyyən edilməsi tərkibinə onların daxil olduqları miomodulin B molekulunun fəza quruluşunun öyrənilməsini asanlaşdırır.

ƏDƏBİYYAT

1. Brezina V., Bank B., Cropper E.C., Rosen S., Vilim F.C., Kupferman L., Weiss K.R. Journal of Neurophysiology, 1995, V.74, p.54-72.
2. Azaki J., Liu G.J., Zhang W., Takeuchi H., Munekata E. Gen.Pharmacol.,1995,V.26, p.1701-1708.
3. Skott R.A., Sheraga H.A. Chem. Phys., 1966, V.45, P.2091-2095.
4. Липкинд Г.М., Архипова С.Ф., Попов Е.М. Журнал структурной химии, 1970, Т.11, с.121-126.

5. Попов Е.М., Липкинд Г.М., Архипова С.Ф., Дашевский В.Г. Молек.биол. 1968, Т.2, с.612-620.
6. Momany F.A., McGuire R.F., Burgess A.W., Scheraga H.A. //J.Phys.Chem., 1975, V.29, p.2361-2381.
7. IUPAC-IUB, Quantity, Units and Symbols in Physical Chemistry. V.39. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ NMETSER3 АНАЛОГА МОЛЕКУЛЫ МИОМОДУЛИНА А

Н.А. Ахмедов, Э.М. Гасанов, Р.М. Аббаслы, Л.И. Исмаилова

*Бакинский Государственный Университет, Институт физических проблем г.Баку,
Азербайджан*

Namig.49@bk.ru

Методом теоретического конформационного анализа исследована пространственная структура NMetSer3 аналога гептапептидной молекулы Pro1-Met2-Ser3-Met4-Leu5-Arg6-Leu7-NH₂. Показано, что пространственная структура молекулы может быть представлена двумя стабильными конформациями, определены значения двугранных углов основных и боковых цепей, оценена энергия внутри- и межостаточных взаимодействий.

Семейство пептидных молекул миомодулинов относится к нейропептидам. Известно, что миомодулины оказывают модулирующее действие на возбудимость нейронов и мембранные токи. С помощью этих нейротрансмиттеров можно представить электрофизиологические свойства сенсорных нейронов. Миомодулин модулирует несколько различных ионных каналов для переноса ионов K⁺, Ca⁺⁺ и др. Он оказывает тормозящее действие на электрофизиологические свойства сенсорных нейронов [1-3]. Целью данной работы является расчет пространственной структуры NMetSer3 аналога молекулы миомодулина А.

Расчет выполнялся в рамках механической модели молекул с учетом невалентных, электростатических, торсионных взаимодействий и энергии водородных связей.

Отсчет двугранных углов вращения проводился согласно стандартной номенклатуре IUPAC-IUB [4].

Пространственная структура молекулы Pro1-Met2-Ser3-Met4-Leu5-Arg6-Leu7-NH₂ исследована фрагментарно. На первом этапе изучены конформационные возможности N-концевого и C-концевого тетрапептидных фрагментов на основе низкоэнергетических конформаций соответствующих аминокислотных остатков.

Пространственная структура гептапептидной молекулы Pro1-Met2-Ser3-Met4-Leu5-Arg6-Leu7-NH₂ изучена на основе стабильных конформаций N- и C-концевых тетрапептидных фрагментов В таблице 1 приведены лучшие оптимальные конформации молекулы, энергия которых не превышает 34 кДж/моль. Они имеют 12 различных форм основной цепи. Там же для каждой конформации даны низкоэнергетические вклады от невалентных, электростатических и торсионных взаимодействий. В значение U_{нев.} входит энергия водородных связей. Из приведенных в

таблице 1 низкоэнергетических конформаций первые шесть имеют одинаковую конформацию в N-концевом трипептидном участке.

Глобальной конформацией гептапептидной молекулы является $RR_{122}R_1R_{322}R_{21}B_{3222}R_{21}$. Эта конформация выгодна по невалентным взаимодействиям. В данной конформации N-концевой пентапептид образует спиральную структуру, возникают эффективные взаимодействия между боковыми цепями аминокислотных остатков.

Конформация с относительной энергией 0.8 кДж/моль $RR_{122}R_1R_{222}B_{12}R_{2222}R_{21}$ выгодна по электростатическим взаимодействиям. В этой конформации тетрапептидный участок Pro1-Met4 и C-концевой дипептидный участок Arg6-Leu7 образуют свёрнутую форму, их друг от друга разделяет Leu5. В таблице 1 последние четыре конформации уступают глобальной конформации по невалентным и по электростатическим взаимодействиям.

Теоретический конформационный анализ молекулы Pro2-Met2-Ser3-Met4-Leu5-Arg6-Leu7-NH₂ привел к таким структурным организациям молекулы, которые не исключают реализацию целого ряда самых разнообразных функций, требующих строго специфических взаимодействий с различными рецепторами.

Таблица 1

Низкоэнергетические конформации молекулы Pro1-Met2-Ser3-Met4-Leu5-Arg6-Leu7-NH₂ (энергии приведены в кДж/моль)

№	Конформация	$U_{нев}$	$U_{эл}$	$U_{тор}$	$U_{отн}$
1	$RR_{122}R_1R_{322}R_{21}B_{3222}R_{21}$	-169.7	17.2	17.6	0
2	$RR_{122}R_1R_{222}B_{12}R_{2222}R_{21}$	-165.9	10.5	20.2	0.8
3	$RR_{122}R_1R_{222}B_{21}B_{3322}B_{32}$	-166.7	14.3	18.1	0.8
4	$RR_{122}R_1B_{212}R_{21}B_{3322}B_{21}$	-157.9	19.7	16.4	13.4
5	$RR_{122}R_1B_{212}B_{21}R_{3322}R_{21}$	-152.0	18.9	18.9	21.0
6	$RR_{122}R_1B_{232}B_{21}B_{3322}B_{32}$	-144.9	20.2	18.9	29.8
7	$RB_{122}B_1R_{322}R_{21}B_{3222}R_{21}$	-155.0	21.0	17.6	18.5
8	$BB_{122}B_1B_{212}R_{21}B_{3322}R_{21}$	-138.2	19.3	14.7	30.7
9	$RB_{122}R_1B_{212}R_{21}B_{3322}B_{32}$	-139.9	21.0	12.2	28.6
10	$BR_{332}R_1B_{222}R_{21}R_{3322}R_{21}$	-148.3	25.2	18.9	30.7
11	$BR_{332}R_1B_{212}R_{21}B_{3322}B_{32}$	-136.1	20.2	10.9	30.7
12	$RR_{322}B_1B_{212}R_{21}B_{3322}B_{32}$	-134.4	20.6	10.9	31.9

На основе низкоэнергетических конформаций природной молекулы миомодулина А исследована пространственная структура ее искусственного аналога NMetSer3. Поэтому были рассчитаны 12 конформации, они показаны в таблице 2. Как видно из таблицы возникает сильная энергетическая дифференциация между конформациями. В энергетический интервал 0 – 30.0 кДж/моль попадают всего две конформации. Одна из них у природной молекулы была глобальной, а другая с относительной энергией 30.7 кДж/моль. Поэтому можно предположить, что этот аналог может выполнить только две функции природной молекулы.

Таблица 2

Конформации NMetSer3 аналога молекулы миомодулина А (энергии приведены в кДж/моль)

№	Конформация	U _{нев}	U _{эл}	U _{тор}	U _{отн}
1	RR ₁₂₂ R ₁ R ₃₂₂ R ₂₁ B ₃₂₂₂ R ₂₁	-92.8	21.8	23.5	20.8
2	RR ₁₂₂ R ₁ R ₂₂₂ B ₁₂ R ₂₂₂₂ R ₂₁	-85.7	25.2	58.4	65.9
3	RR ₁₂₂ R ₁ R ₂₂₂ B ₂₁ B ₃₃₂₂ B ₃₂	-95.3	21.4	60.1	54.1
4	RR ₁₂₂ R ₁ B ₂₁₂ R ₂₁ B ₃₃₂₂ B ₂₁	-93.7	23.1	60.1	57.5
5	RR ₁₂₂ R ₁ B ₂₁₂ B ₂₁ R ₃₃₂₂ R ₂₁	-79.8	18.9	44.1	50.5
6	RR ₁₂₂ R ₁ B ₂₃₂ B ₂₁ B ₃₃₂₂ B ₃₂	-104.2	19.7	57.5	41.1
7	RB ₁₂₂ B ₁ R ₃₂₂ R ₂₁ B ₃₂₂₂ R ₂₁	-84.8	17.6	55.0	55.8
8	BB ₁₂₂ B ₁ B ₂₁₂ R ₂₁ B ₃₃₂₂ R ₂₁	-39.5	27.7	47.9	104.5
9	RB ₁₂₂ R ₁ B ₂₁₂ R ₂₁ B ₃₃₂₂ B ₃₂	-	-	-	-
10	BR ₃₃₂ R ₁ B ₂₂₂ R ₂₁ R ₃₃₂₂ R ₂₁	-117.6	21.8	27.7	0
11	BR ₃₃₂ R ₁ B ₂₁₂ R ₂₁ B ₃₃₂₂ B ₃₂	-90.7	22.7	44.1	44.1
12	RR ₃₂₂ B ₁ B ₂₁₂ R ₂₁ B ₃₃₂₂ B ₃₂	-71.0	23.1	25.6	45.7

Изложенные результаты конформационного анализа этого пептида могут быть использованы при выяснении вопросов биологической активности, связи функции этой молекулы с её структурой, для целенаправленного синтеза её аналогов, моделирующих вполне определенные конформации природной молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brezina V., Bank B., Cropper E.C., Rosen S., Vilim F.C, Kupferman I., Weiss K.R. Journal of Neurophysiology, 1995, V.74, p.54-72
2. Azaki Y., Liu G.J., Zhang W., Takeuchi H., Munekata E. Gen Pharmacol. 1995, V.26, p. 1701-1708
3. Kollet E., Perry S.J., Santana N., Worster B.M., Burke J.F. Journal of Neuroscience, 1996, V.16, p.4949-4957
4. IUPAC-IUB, Quantity, Units and Symbols in Physical Chemistry. V.39. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАПЕПТИДНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Л.И.Исмаилова, Р.М.Аббаслы, Н.А.Ахмедов

Бакинский Государственный Университет, Институт Физических Проблем

larisa_ismailova@yahoo.com

С помощью метода молекулярной механики изучена пространственная структура и конформационные возможности кардиоактивного тетрапептида Glu-Phe-Gly-Asp. Расчеты трехмерной структуры тетрапептидной молекулы позволили определить геометрические и энергетические параметры, значения двугранных углов основной цепи и боковых цепей аминокислот, входящих в молекулу, а также энергетические вклады внутримолекулярных взаимодействий. Найдено, что низкой энергией для тетрапептида являются конформации со свернутыми формами основной цепи.

Одной из актуальных медицинских проблем является изучение кардиологических расстройств человеческого организма. Перспективным направлением в настоящее время является создание кардиоактивных препаратов на основе пептидных молекул. Известно, что пептидные препараты имеют низкую токсичность и не обладают побочными эффектами. В настоящее время идет активный поиск веществ с высоким кардиоактивным действием. Здесь можно выделить класс кардиоактивных пептидов, полученных из экстракта мозга японского осьминога «*Octopus minor*» [1,2]. Было выделено пять кардиоактивных пептидов Ocp1 – Ocp4 и *Octopus Proctolin*, которые продемонстрировали положительный инотропный и хронотропный эффекты на изолированной сердечной системе [3]. Кроме того, *Octopus Proctolin* показал сократительное влияние на прямую кишку осьминога, а также возбуждающее действие на сердце. Обладая высокой сократительной активностью, эти кардиопептиды стимулируют сердечную деятельность моллюсков. Целью данного исследования является изучение пространственной структуры тетрапептидной молекулы *Glu-Phe-Gly-Asp*.

Кардиоактивные пептидные молекулы относятся к классу регуляторных пептидов, нейропептидов, модулирующих работу сердечно-сосудистой системы. Понять механизмы действия этих биомолекул можно, если решить задачу их структурной организации. Известно, что короткие линейные пептиды существуют в виде набора низкоэнергетических конформаций, который определяется их аминокислотной последовательностью и свойствами растворителя. Биологически активная конформация пептидной молекулы, которая реализуется при взаимодействии с рецептором, обычно входит в набор низкоэнергетических структур, существующих в водном растворе. Поэтому представляет самостоятельный интерес исследование пространственного строения и конформационных возможностей кардиоактивного тетрапептида *Glu-Phe-Gly-Asp*.

Для определения пространственной структуры пептидной молекулы использовался метод теоретического конформационного анализа, который позволяет с достаточной точностью количественно описать геометрию молекулы и энергию взаимодействия атомов в этой молекуле. Расчет выполнялся в рамках механической модели молекул с учетом невалентных, электростатических, торсионных взаимодействий и энергии водородных связей. Невалентные взаимодействия оценивались по потенциалу Леннарда-Джонса с параметрами Скотта и Шераги [4]. Электростатика рассчитывалась в монопольном приближении по закону Кулона с использованием зарядов, предложенных в работе [5]. Конформационные возможности пептидов рассчитывались применительно к условиям водного окружения, поэтому величина диэлектрической проницаемости принята равной 10. Водородные связи, которые оценивались по потенциалам типа Морзе, предполагались ослабленными (максимальная энергия образования водородной связи при $r_0=1,8\text{Å}$ составляла 1,5 ккал/моль). Торсионные потенциалы и величины барьеров вращения аналогичны величинам, предложенным в работах [5]. Для нахождения пространственного строения данных пептидных молекул использовалась специально разработанная программа [6]. Отсчет двугранных углов вращения проводился согласно стандартной номенклатуре IUPAC-IUB [7].

Расчет тетрапептидной молекулы *Glu-Phe-Gly-Asp* выполнялся на основе стабильных конформаций монопептидов N-ацетил-L-глутаминовой кислоты, фенилаланина, аспарагиновой кислоты и глицина. Для аминокислот учитывались все возможные формы основной цепи. Тетрапептид включал в себя 57 атомов и 18 переменных двугранных углов. Всего для кардиоактивного тетрапептида было составлено свыше 340 начальных приближений, принадлежащих восьми возможным

шейпам и 16 формам основной цепи. Все они были проминимизированы по энергии, оценены их геометрические и энергетические параметры. Специфика аминокислотной последовательности данной пептидной молекулы состоит в том, что боковые цепи аминокислот Glu и Asp являются отрицательно заряженными, остаток фенилаланина содержит объемную ароматическую боковую цепь, а глицин практически не имеет боковой цепи.

Расчет выявил, что для тетрапептидной молекулы Glu-Phe-Gly-Asp в энергетический интервал 0-5 ккал/моль попадают в основном конформации свернутых шейпов ffe и fff. Для тетрапептидной молекулы самыми низкоэнергетическими оказались конформации с формой основной цепи RRRR, RBPR, RRBR, RBLR (табл. 1).

Таблица 1. Энергетические параметры конформаций тетрапептидной молекулы

№	Форма основной цепи	$E_{нев}$	$E_{эл}$	$E_{торс}$	$E_{отн}$
1	BRLR	-7,9	7,2	1,8	6,2
2	BBBB	-8,7	8,6	1,8	6,7
3	BBRR	-9,3	7,4	2,6	5,7
4	BRPB	-9,8	10,8	1,4	7,4
5	BBLR	-9,5	8,6	2,2	6,4
6	BRBR	-9,2	9,7	1,7	7,2
7	BRRR	-11,3	11,2	2,2	7,1
8	BBPR	-9,9	8,6	1,9	5,7
9	RBBR	-8,8	8,5	1,3	6,1
10	RRLR	-9,0	8,3	1,1	5,6
11	RBRR	-8,8	7,8	2,0	6,0
12	RRPB	-10,0	10,4	1,4	7,0
13	RRBR	-9,2	6,6	1,7	4,2
14	RBLR	-11,6	6,5	1,9	1,9
15	RRRR	-12,8	5,4	2,4	0,0
16	RBPR	-11,9	6,8	2,1	2,1

Расчет показал, что глобальной конформацией молекулы является $R_{321} R_{31} R R_{11}$. Основной вклад в энергию этой конформации вносят невалентные взаимодействия (-12,8) ккал/моль, вклад электростатических взаимодействий составляет 5,4 ккал/моль, а торсионных взаимодействий 2,4 ккал/моль, общая энергия конформации составляет (-5,1 ккал/моль). Данная конформация является компактной структурой, так как имеет свернутую форму основной цепи, поэтому между аминокислотными остатками молекулы возникают сильные взаимодействия. Низкая энергия этой конформации обусловлена наличием всех возможных для пептидной молекулы взаимодействий. В энергетический интервал 0-6 ккал/моль попадают конформации восьми форм основной цепи. Пространственная структура двух конформаций RRRB и RBLB представлена на рис.1, 2.

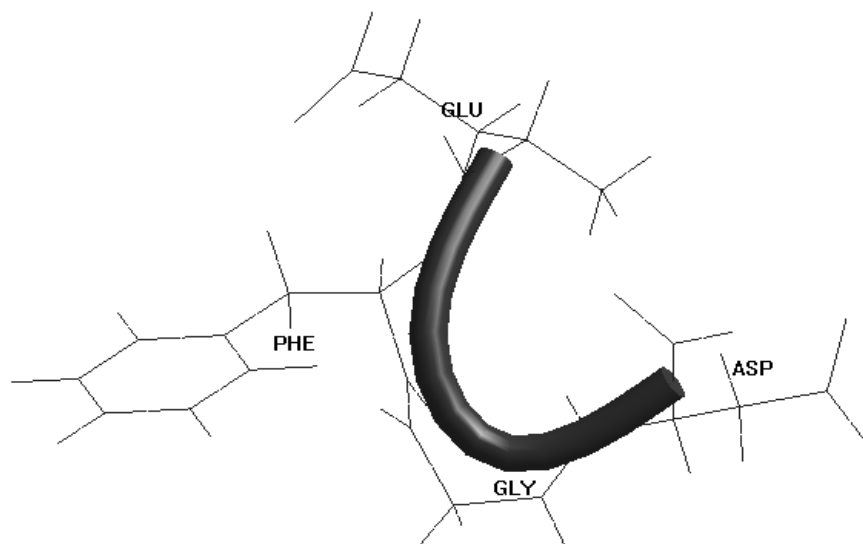


Рис. 1 Пространственная структура конформации RRRB тетрапептида Glu-Phe-Gly-Asp

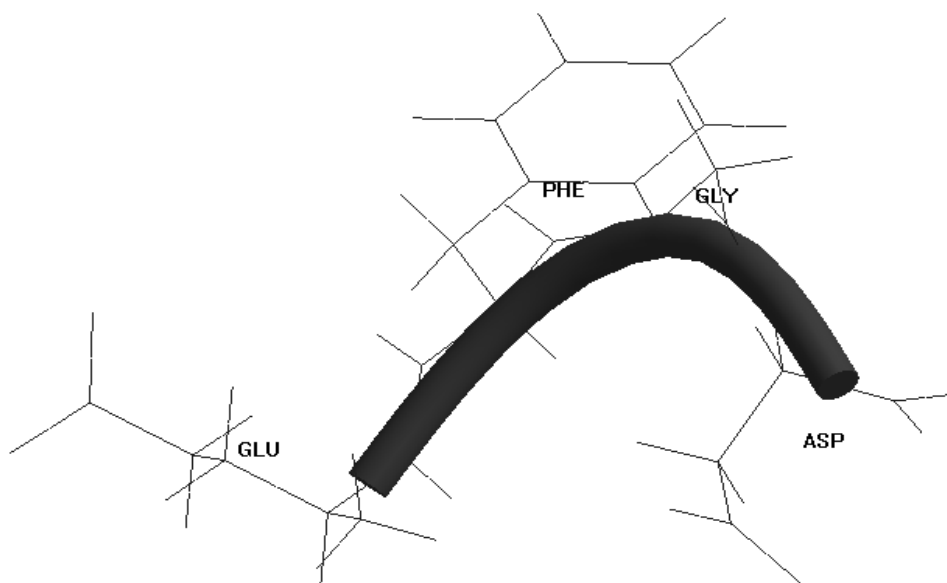


Рис. 2 Пространственная структура конформации RBLB тетрапептида Glu-Phe-Gly-Asp

Проведенные расчеты трехмерной структуры тетрапептидной молекулы Glu-Phe-Gly-Asp позволили определить геометрические и энергетические параметры, значения двугранных углов основной цепи и боковых цепей аминокислот, входящих в молекулу, а также энергетические вклады внутримолекулярных взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ivakoshi E., Hisada M., Minakata H. Peptides, 2000, Vol.21, pp. 623-630
2. Ishida I., In Y., Inoue M., Yasida-Kamatami, Minakata H., Nomoto K. Int.J.Pept.Protein. Res. 1992, Vol.39, pp.258-264
3. Minakata H., Ivakoshi E., Takuwa K. Pept.Sci., 2000, Vol. 1999, pp. 171-174
4. Skott R.A., Sheraga H.A. // Chem. Phys., 1966, v.45, p.2091.
5. F.A. Momany, R. McGuire, A.W. Burgess, H.A. Scheraga, J. Phys. Chem., 1975, Vol. 79, pp. 2361-2375
6. Максумов И.С., Исмаилова Л.И., Годжаев Н.М. Журнал структурной химии, 1983, Т.24, №4, С.147-148
7. IUPAC-IUB, Quantity, Units and Symbols in Physical Chemistry. V.39. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988

HEMORFIN OPIOID PEPTİDLƏRİNİN AKTİV MƏRKƏZİNİN DİNAMİK XASSƏLƏRİ

Gülnara Əhməd qızı Haqverdiyeva

Fizika Problemləri İnstitutu, Bakı Dövlət Universiteti, Z.Xəlilov 23, AZ-1148,

Bakı, Azərbaycan, E-mail: Hagverdiguynara@gmail.com

Hemorfinlərin aktiv mərkəzinin molekulyar dinamikası tədqiq olunmuşdur. Fraqmentin dinamik xassələrinə su mühitinin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olmuşdur ki, Trp aminturşusu qalığı Tyr qalığından fərqli olaraq vakuumda daha dinamikdir, su mühitinə keçdikdə isə enerjinin daha intensiv stabilləşməsi baş verir və atomların fluktuasiyasının amplitudu azalır. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, triptofanın yan zəncirindəki atomlar müəyyən sayda su molekulları ilə bağlanaraq, bu qalığın sərbəstliyini və eləcə də peptid molekulunun hərəkətini bütövlükdə məhdudlaşdırırlar.

Açar sözlər: *hemorfin opioid peptidləri, molekulyar dinamika, konformasiya*

Aparılmış quruluş-funksiya tədqiqatları [1-7] əsasında müəyyən olmuşdur ki, hemorfin opioid peptidlərinin fizioloji təsirləri onların bioloji aktiv fəza quruluşu, xüsusilə ilə bu peptidlərin aktiv mərkəzi olan Tyr-Pro-Trp-Thr ardıcılığının konformasiya xüsusiyyətləri ilə müəyyənləşir. Belə ki, bu ardıcılıqdan təşkil olan hemorfin-4 peptidinin dönüş olan konformasiyası polipeptid zəncirini uzatdıqda VV-hemorfin-4, spinorfin, LVV-hemorfin-7 opioid peptidlərinin optimal quruluşlarını təşkil edir. Bu tip konformasiyalarda Tyr və Trp qalıqları Pro-nə nəzərən sis-pozisiyada yerləşirlər, onların yan zəncirlərindəki halqaların müstəviləri bir birinə nəzərən 90° və ya 0° bucaq vəziyyət alaraq fəzada maksimal yaxınlaşırlar. Bu səbəbdən Tyr, Trp qalıqları bir-birilə və dıgər qalıqlar ilə effektiv qarşılıqlı təsirlərdə iştirak edirlər. Dönüş nəticəsində peptidlərin bu quruluşlarında ikinci valin qalığı fəzada müəyyən vəziyyət alır. Bu qalığın yan zənciri peptid molekulunun mərkəzi hissəsinin atomları ilə fəzada maksimal yaxınlaşaraq qarmaqvari quruluşun əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bioloji testlərin nəticələri ilə hesablamalardan alınmış nəticələrin analizi əsasında hemorfinlərin bioloji aktiv fəza quruluşları kompüterdə modelləşdirilmişdir. Müəyyən olmuşdur ki, peptidlərin Tyr-Pro-Trp-Thr tetrapeptid hissəsinin əsas zəncirinin atom koordinatlarının və atomlararası məsafələrin orta-kvadratik kənaraxıxmaları cüzidir. Bu ondan xəbər verir ki, qeyd olunmuş fraqment hemorfin molekullarının konservativ, konformasiya dəyişikliyinə məruz

qalmayan hissəsidir və bu peptidlərin spesifik təsirlərinə cavab verən aktiv mərkəz olaraq, onların bioloji aktiv quruluşlarının formalaşmasında əsas rol oynayır. Hemorfinlərin aktiv mərkəzinin xüsusi tədqiqini aparmışıq: birinci mərhələdə elektron quruluşu tədqiq olunmuş [8], sonrakı mərhələdə isə molekulyar dinamikası öyrənilmişdir [9]. Təqdim olunmuş məqalədə son işin nəticələri müzakirə olunur.

Tədqiqatda istifadə olunmuş molekulyar dinamika metodunun [10] əsasını makromolekulun atomlarının koordinat və impuls fəzasında klassik nyuton trayektoriyalarının hesablanması təşkil edir. Bu metod makromolekulun daxili hərəkətinin dəqiq mikroskopik görüntüsünü modelləşdirməyə imkan verir. Peptidin fəza quruluşunun komputerdə modelləşdirilməsi HyperChem 7.5 proqramlar paketinin köməyi ilə aparılmışdır (<http://www.hyper.com/>).

Tədqiqatda başlanğıc vəziyyət olaraq Tyr-Pro-Trp-Thr fraqmentin optimal konformasiyalarının həndəsi parametrlərinə uyğun olan nüvələrin dayanıqlı konfigurasiyaları götürülmüşdür. Peptidin istilik hərəkəti temperaturu 293 K - 313 K intervalında onun 309 K qiyməti ətrafında dəyişdirilərək simulyasiya edilmişdir. Bu əməliyyat zamanı molekulun ikiüzlü daxili fırlanma bucaqları start qiymətlərindən başlayaraq dəyişməyə məruz qalır. Temperaturu 5 K addımla dəyişdirərək, kinetik və tam enerjilərin orta qiymətləri müəyyən edilmişdir. Əməliyyat 7 ns zaman intervalında 0.001 ns addımla keçirilmişdir. Qeyd edək ki, qızdırılma və relaksasiya müddəti 1 ns, soyuma müddəti isə 5 ns olmuşdur. Su mühitinin immitasiyası üçün tədqiq olunan molekulyar sistem su molekulları ilə doldurulmuş $x=22.87284\text{Å}$, $y=22.87284\text{Å}$, $z=22.87284\text{Å}$ ölçülərində olan periodik qutuya yerləşdirilmişdir. Belə qutuda molekulların maksimal sayı 396-ya bərabərdir, molekulun və məhlulun arasında olan minimal məsafə isə $2,3\text{Å}$ götürülmüşdür. Bu cür qutunun hesablamalarda nəzərə alınması tədqiq olunan molekulun su mühitində hərəkətini nəzərə almağa imkan verir. Hər iki mühidə kinetik enerjinin (E_{kin}), potensial enerjinin (E_{pot}) və tam enerjinin (E_{tam}) simulyasiya müddətində zamandan asılılıq qrafikləri qurulmuşdur. Bu tip asılılıq qrafikləri əsasında aşağıdakı cədvəl tərtib olunmuşdur.

Cədvəl. Hemorfinlərin aktiv mərkəzinin stabil quruluşlarının vakuum və su mühitində kinetik, potensial və tam enerjilərinin simulyasiyadan əvvəlki (üst-sətir) və molekulyar hərəkət nəticəsində (alt sətir) aldıkları qiymətləri (kkal /mol-də)

Konformasiya	Mühit	E_{kin}	E_{pot}	E_{tam}
$E_{nisb.} = 0.0$ kkal/mol	vakuum	98.04041	-7806.971	-7734.569
		58.28576	-7874.814	-7792.197
	su	3913.955	-7731.999	-3914.719
		1689.396	-7883.977	-6160.209
$E_{nisb.} = 2.2$ kkal/mol	vakuum	98.17063	-7796.331	-7724.131
		56.86775	-7854.973	-7778.238
	su	4311.291	-7811.194	-3603.63
		1856.194	-7982.841	-6103.769
$E_{nisb.} = 2.8$ kkal/mol	vakuum	113.9924	-7767.783	-7695.472
		54.56677	-7859.811	-7782.381
	su	2666.543	-7685.051	-5101.197
		1279.539	-7877.116	-6570.982
$E_{nisb.} = 3.3$ kkal/mol	vakuum	94.11075	-7790.057	-7719.069
		55.87654	-7850.015	-7772.092
	su	3340.123	-7754.556	-4494.649
		1750.974	-7880.018	-6094.341

Alınan nəticələrdən görünür ki, su mühitinə keçdikdə atomların fluktuasiya tezliyi və hərəkət amplitudası kiçilir. Bu onunla izah olunur ki, molekulun mütəhərrikliliyi su mühitində məhdudlaşır: peptid molekulunun müəyyən atom qrupları su molekulları ilə bağlanaraq onun hərəkətini çətinləşdirirlər. Peptidin fəza quruluşunun mütəhərrikliliyinə funksional Tyr və Trp amin turşu qalıqlarının dinamikasının təsirini öyrənmək və onların su molekulları ilə bağlanmaq imkanlarını qiymətləndirmək üçün bu qalıqların və onlara fəzada yaxınlaşan atom qruplarının vakuumda və suda dinamikasını ayrıca tədqiq olunmuşdur. Hesablamalar göstərir ki, tirozinin yan zənciri həm vakuumda, həm də su mühitində dinamik xassələr nümayiş etdirir. Belə ki, temperaturun kiçik dəyişmələri simulyasiya müddətində sönməyən qüvvənin təsiri altında bu qalıqın yan zəncirinin atomlarının böyük amplitudalı fluktuasiyaları ilə nəticələnir. Tetrapeptidin zəncirində dönüş olan konformasiyada tirozinin yan zəncirinin sərbəstliyi vakuumda digər konformasiyalar ilə müqayisədə məhduddur. Bu onunla izah olunur ki, tirozinin atomları bu konformasiyada molekulun C-uclu hissəsinə fəzada yaxınlaşır. Bu quruluş tirozinin imidozol halqası triptofan amin turşu qalığının ikihalqalı yan zəncirinə nəzərən paralel vəziyyətdə olduğundan kompakt olmağı ilə xarakterizə olunur. Su molekulları ilə bağlanma nəticəsində isə peptid zəncirində olan dönüş bir qədər dəyişir və burada Tyr qalığı daha sərbəstləşir. Bu səbəbdən su mühitində tetrapeptid molekulunun stabil quruluşları arasında tirozinin sərbəstliyinə görə olan fərq gözə çarpan deyil. Qeyd edək ki, temperaturun dəyişməsi yan zəncirlərin atomlarının dinamikasında öz əksini tapır. Trp amin turşu qalığı Tyr qalığından fərqli olaraq vakuumda daha dinamikdir, su mühitinə keçdikdə isə enerjinin daha intensiv stabilləşməsi baş verir və atomların fluktuasiyasının amplitudu azalır. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, triptofanın yan zəncirlərindəki atomlar müəyyən sayda su molekulları ilə bağlanaraq, bu qalıqın sərbəstliyini və eləcə də peptid molekulunun hərəkətini bütövlükdə məhdudlaşdırır. Belə guman etmək olar ki, müəyyən fermentləri inqibirləşdirmək üçün bu qalıqın yan zənciri su molekullarından azad olaraq molekullararası kontaktlarda substrat rolunda iştirak edir.

Beləliklə, molekulyar mexanika, kvant-kimyəvi hesablamaların və molekulyar dinamikanın tədqiqinin nəticələri əsasında tədqiq olunmuş quruluşların differensiasiyasının baş vermə mexanizminin eyni olduğu təsdiqlənir. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, bu tetrapeptidin məhz Pro-Trp seqmentində dönüş olduğu konformasiyası böyük molekulyar çəkisi olan hemorfinlərin tərkibində reallaşarkən onların fizioloji təsirlərinin yerinə yetirilməsini təmin edir.

ƏDƏBİYYAT

- [1]. Nyberg F. , Sanderson K., Glamsta E.-L., The hemorphins: a new class of opioid peptides derived from the blood protein hemoglobin, Biopolymers, 1997, Issue 2, № 43, p.147-156
- [2]. Qocayev N.M., Haqverdiyeva G.Ə., Nəbiyev Ə.M. Hemorfinlərin bioloji aktiv hissəsinin konformasiya tədqiqatı, Journal of Qafqaz University, 2006, N 17, p. 107-111
- [3]. Nəbiyev Ə.M., Haqverdiyeva G.Ə., Qocayev N.M. VV-hemorfin-4 peptidinin fəza quruluşu, Journal of Qafqaz University, 2006, N 17, p. 63 -69
- [4]. Nəbiyev Ə.M., Haqverdiyeva G.Ə., Qocayev N.M., Spinorfinin fəza quruluşunun tədqiqi, Journal of Qafqaz University, 2007, N 19, p. 87-94
- [5]. Nəbiyev Ə.M., Haqverdiyeva G.Ə., Qocayev N.M. LVV-hemorfin-7 peptidinin fəza quruluşunun tədqiqi, Journal of Qafqaz University, 2008, N 23, p. 72-78

[6]. Nəbiyev Ə.M., Haqverdiyeva G.Ə. LVV-hemorfin-7 peptidinin konformasiya dinamikası, Bakı niversitetinin xəbərləri, fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, 2010, № 10, s. 27-35

[7]. Nəbiyev Ə.M., Haqverdiyeva G.Ə., Qocayev N.M. LVV-hemorfin-7 peptidinin quruluş-funksiya xassələri, AMEA-nın Fizika jurnalı, cild XVI, № 2, seriya: Az, 2010, s. 70-72

[8]. Набиев А.М., Г.А.Ахвердиева. Исследование электронной структуры пептида геморфин-4, Journal of Qafqaz University, 2010, N 30, p. 25-32

[9]. Nəbiyev Ə.M. Hemorfinlərin aktiv mərkəzinin molekulyar dinamikası, Journal of Qafqaz University, 2011, N 32, p. 26-32

[10]. Шайтан К.В., Сарайкин С.С. Метод молекулярной динамики. <http://www.moldyn.ru>

ДЕЙСТВИЕ ГАММА ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ СО СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

С.Х. Халилов

Сумгаитский Государственный Университет

Работа посвящена изучению влияния гамма излучения на электрофизические свойства

карбоцепных полимеров со системой сопряженных связей. Изучение температурной зависимости проводимости для образцов, облученной гамма квантами дозой $7 \cdot 10^8$ рад с различной температурой термической обработки показало, что термическая обработка сильно влияет на величину и на температурную зависимость электропроводности. Установлено, что определение значения электропроводности при комнатной температуре, энергии активации ΔE и термоэдс α получается при тем меньших ТТО, чем выше доза, поглощенная образцом.

Карбоцепные полимеры с системой сопряженных связей отличаются от других низкомолекулярных органических полупроводников в них более длинных цепей сопряжения, что существенным образом сказывается на их электрических свойствах. Ряд основных проблем кинетики, фотохимии, катализа, биологии и. т. тесно связан с процессами, в которых участвуют молекулы с сопряженными двойными связями. Существенный интерес, который представляют эти соединения, определяется, тем, что большинство из них обладает особыми электрофизическими свойствами и составляет обширную группу вещества. В настоящее время карбоцепные органические полупроводники используются для создания транзисторов, фотоэлементов, лазерных материалов и других электронных устройств. Органические полупроводники отличаются от металлов и диэлектриков легкостью управления электронными свойствами, в частности концентрацией носителей, а следовательно и электропроводностью [1].

Как низкомолекулярные, так и полимерные соединения с сопряженными связями, отличаясь повышенным электронным средством и низкими потенциалами ионизации, способны при подборе компонентов с соответственными характеристиками образовывать комплексы с переносом заряда. Так как в этих соединениях концентрация неспаренных электронов совпадает с концентрацией молекул, они являются удачными модельными системами при исследовании роли неспаренных электронов в процессах проводимости [2]. В настоящее время получены полимеры, имеющие проводимость от

10^{-13} до $10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, с положительными и отрицательными температурными коэффициентами сопротивления, термопластичными и терморезистивными с носителями как p – , так и n -типа. Подвижность носителей в этих веществах лежит в пределах $10^{-8} - 10^2 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{сек}$, а дифференциальная термоэдс колеблется в интервале $1000 - 3 \frac{\text{мкВ}}{\text{град}}$. Получены не только диамагнитные, но и ферромагнитные полимеры, обладающие высокой термостойкостью [2].

В качестве наиболее простого по структуре и химическому составу полимера был выбран поливинилацетат.

Полимер в виде гранул или пленки облучался в вакууме до поглощения доз порядка $10^6 - 10^8$ рад. Обнаружено, что при поглощении доз $\approx 10^8$ рад происходит полное сшивание полимера, позволяющее проводить дальнейшую термическую обработку. При облучении гамма квантами особое внимание было обращено на равномерность поглощения дозы облучения.

Приготовление поликристаллических образцов было выполнено на вакуумной пресс-форме. Образцы в виде тонких таблеток толщиной 0,5 – 5 мм и сечения $6 \times 6 \text{ мм}^2$ готовились прессованием вещества. Прессование проводилось гидравлическим прессом при давлении прессования $5 \cdot 10^7$ Па. Было показано, что при указанном давлении плотность полученной таблетки, измеренная как m/v (где m -масса таблетки, v -ее объем) практически совпадает с рентгеновской плотностью вещества. Так, например, плотность спрессованной таблетки $1,6 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$, а рентгеновская плотность $1,75 \text{ г/см}^3$. На спрессованную таблетку наносились серебряные электроды термическим испарением серебра в вакууме.

Для приготовления таблеток исходное вещество бралось либо в виде мелкодисперсного порошка с приблизительно одинаковыми частицами, который получался растиранием, либо мелкие кристаллики.

Чтобы убедиться в том, что в процессе обезгаживания и прессования при температурах $50-150^\circ \text{ С}$ не происходит некоторого разложения вещества, были измерены спектры поглощения в растворе ацетонитриле. Эти спектры хорошо совпали.

Термоэлектрические свойства изучались на необлученных образцах и образцах облученных до поглощения трех различных доз $2 \cdot 10^7$; $2 \cdot 10^8$; $7 \cdot 10^8$ рад. Измерение электропроводности и термоэдс образцов был проведен в температурном интервале $200 \div 500 \text{ К}$.

Изучение температурной зависимости проводимости для образцов, облученной гамма квантами дозой $7 \cdot 10^8$ рад с различной температурой термической обработки показало, что термическая обработка сильно влияет на величину и на температурную зависимость электропроводности. Например, электропроводность образцов обработанных при 800° С в два раза превышает значение электропроводности образцов обработанных при 500° С .

Измерение проводимости образцов в температурном интервале $200-700 \text{ К}$ показало хорошее подчинение зависимости

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E / KT)$$

В зависимости от дозы облучения и температурой термической обработки, можно получать материалы, термо-эдс которых меняется от 2 мкВ/К до значений

превышающих $500 \text{ mK}/K$, электропроводность при комнатной температуре от $10^{-19} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ до $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и энергии активации ΔE от 3 эВ до $\sim 0,5 \text{ эВ}$.

Предварительная радиационная обработка оказывает существенное влияние на электрофизические свойства получаемых материалов [3]. Установлено, что определение значения электропроводности при комнатной температуре, энергии активации ΔE и термоэдс α получается при тем меньших ТТО, чем выше доза, поглощенная образцом. Так образцы, облученные до поглощения $2,5 \cdot 10^8 \text{ Rad}$, имеют большие значения τ_{20° и меньшие ΔE , чем образцы, облученные до $1,2 \cdot 10^8$ или $7 \cdot 10^8 \text{ Rad}$, при одинаковой ТТО.

Все полученные результаты указывают на электронный характер проводимости.

Полученные результаты показывают, что можно получать материалы с различными электрофизическими характеристиками, варьируя дозу облучения и температуру термической обработки [4,5].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, М., Мир, 695 с, 1990.
- [2] В. Каргин, Органические полупроводники, М., Наука, 545 с, 1988.
- [3] А.П. Тютнев, В.С. Саенко, В.А. Колесников, Высокомолекулярные соединения, **49**, 303 (2007).
- [4] Д.Г. Муратов, К.А. Багдасарова, Л.М. Земцов, Исследование электрических свойств ИК пирализованного полиакрилонтрила, Перспективные технологии и обродование для материаловедения микро и наноэлектроники, М., МГНУ, с. 331, 2006.
- [5.] М.Н.Байрамов. Действие гамма излучения на электрофизические свойства композиционных материалов. / THE V INTERNATIONAL CONFERENCE “Perspektives of peaceful USE of nuclear energy”, Book of absracts Novemb’ 21-23, 2012, Baku, Azerbaijan

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С АТОМОМ НАТРИЯ

С.Д. Демухамедова, З.И. Гаджиев, И.Н. Алиева, Н.М. Годжаев

Институт физических проблем Бакинского Государственного Университета

*В работе методами теоретического моделирования, основанными на квантово-химических **ab initio** исследованиях, изучена структура комплексов органического полимера-полиэтиленгликоля (PEG) с атомом Na. На основе расчета энергетических и геометрических параметров, формирующих координационную полость комплекса, проанализированы основные структурные перестройки в комплексах, состоящих из различного числа мономерных звеньев полиэтиленгликоля.*

Успехи, достигнутые в технологии получения и визуализации наноразмерных материалов, открыли широкие возможности для разработки и практического применения созданных на их основе новых уникальных материалов в различных областях науки и техники. Свойства нанокompозитных материалов сильно зависят от

размера, формы и поверхностных свойств наночастиц. Варьируя эти параметры можно установить взаимосвязь между их самоорганизацией в определенном окружении и получать наноматериалы с определенными свойствами. Благодаря таким исследованиям возникли неограниченные перспективы практического применения нанокompозитных материалов с определенными варьируемыми функциональными свойствами в медицине и фармакологии.

В данной работе с помощью методов теоретического моделирования изучена пространственная структура комплексов атома Na как наночастицы с органическим полимером полиэтиленгликоля (PEG) HO-(CH₂-CH₂-O)_n-H с различным числом повторяющихся звеньев (четыре звена в PEG4 и пять в PEG5). Способность полиэтиленгликоля образовывать комплексы с ионами щелочных металлов имеет большое практическое применение [1,2].

Первоначально нами были построены модели олигомеров полиэтиленгликоля, состоящие из 4 и 5 звеньев, а затем их комплексы с атомом натрия. Полученные структуры оптимизировались методом молекулярной динамики при помощи программы ChemOffice. В результате расчета установлены наиболее стабильные конформации для изучаемых модельных молекул и их натриевых комплексов, которые были взяты в качестве исходных структур для последующей оптимизации методом Хартри-Фока по программе Gaussian-09 с использованием базиса 6-31G (p,d). Полученные в результате расчета структуры исследуемых моделей, их геометрические и энергетические параметры приведены на рис.1 (а-д) и в табл.1 и 2

Как видно из табл.1, после захвата PEG4 атома Na, расстояние между концевыми атомами кислорода O₁-O₁₃ увеличивается на 0,23Å, а несмежные внутренние кислороды O₄ и O₁₀ сближаются на 0,1Å. Диагонально расположенные атомы кислорода O₄-O₁₃ и O₁-O₁₀ отдаляются приблизительно на 0,1Å. Атом Na так располагается в кармане PEG4, что расстояние между атомом натрия и внутренними атомами кислорода меньше, чем с концевыми атомами кислорода на 1,5Å. Ближе всего атом Na расположен к атому кислорода O₇, лежащему в глубине полости. При этом

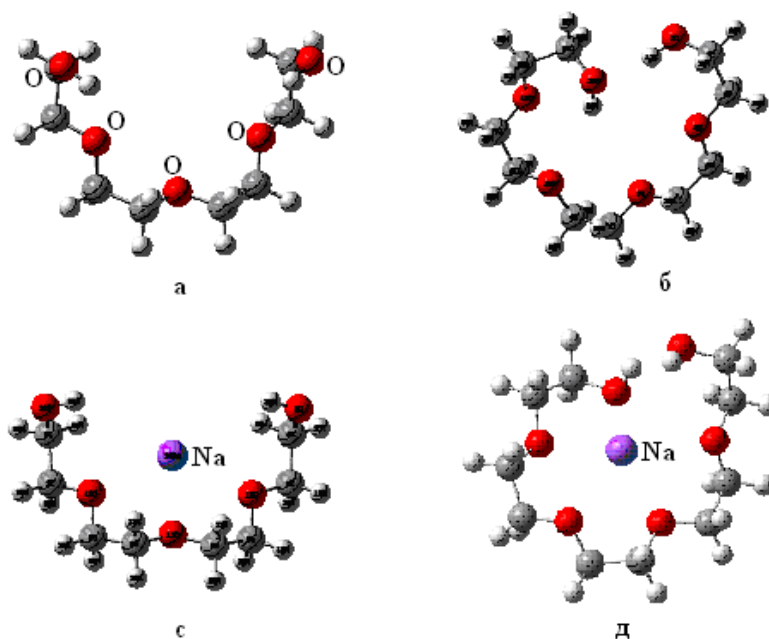
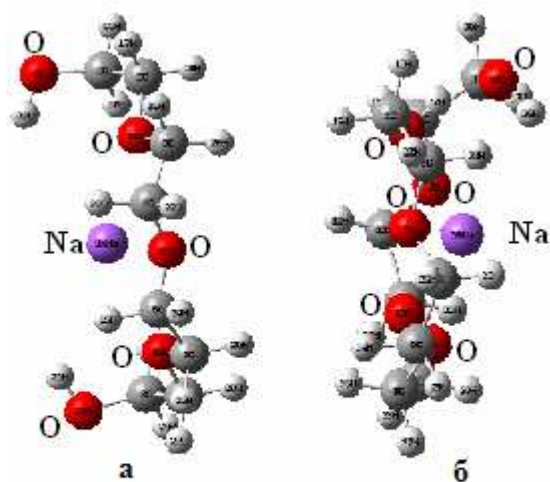


Рис. 1. Пространственные структуры моделей полиэтиленгликоля: (а) чистый PEG4, (б) чистый PEG5, (с) PEG4+Na, (д) PEG5+Na

Таблица 1. Межатомные расстояния (Å) между атомами кислорода и натрия в исследуемых комплексах

PEG-4		PEG-4+Na		PEG-5		PEG-5+Na	
O ₁ -O ₇	5.38	O ₁ -O ₇	5.36	O ₁ -O ₇	5.06	O ₁ -O ₇	4.38
O ₁ -O ₁₀	6.59	O ₁ -O ₁₀	6.67	O ₁ -O ₁₀	5.65	O ₁ -O ₁₀	4.18
O ₁ -O ₁₃	7.31	O ₁ -O ₁₃	7.54	O ₁ -O ₁₃	5.70	O ₁ -O ₁₃	3.35
O ₄ -O ₁₃	6.59	O ₄ -O ₁₃	6.69	O ₁ -O ₁₆	2.99	O ₁ -O ₁₆	2.80
O ₇ -O ₁₃	5.38	O ₇ -O ₁₃	5.38	O ₁₆ -O ₁₀	5.01	O ₁₆ -O ₁₀	5.09
O ₄ -O ₁₀	4.86	O ₄ -O ₁₀	4.80	O ₁₆ -O ₇	5.97	O ₁₆ -O ₇	5.96
		Na -O ₁	4.01	O ₁₆ -O ₄	4.73	O ₁₆ -O ₄	5.06
		Na -O ₄	2.66	O ₄ -O ₁₃	5.91	O ₄ -O ₁₃	5.11
		Na -O ₇	2.43	O ₇ -O ₁₃	5.32	O ₇ -O ₁₃	4.89
		Na -O ₁₀	2.66	O ₄ -O ₁₀	5.16	O ₄ -O ₁₀	4.25
		Na -O ₁₃	4.04			Na -O ₁	2.49
						Na -O ₄	2.71
						Na -O ₇	2.56
						Na -O ₁₀	2.45
						Na -O ₁₃	2.81
						Na -O ₁₆	3.41

внутренние соседние кислороды сближаются приблизительно на 0,1Å, а расстояния между крайними парами кислородов O₁-O₄ и O₁₀-O₁₃ увеличиваются на 0,13Å. Таким образом, при введении атома Na структура PEG4 захватывает атом в свой «карман» и атом натрия размещается симметрично относительно кислородов O₄ и O₁₀ ближе к основанию полости. Если полученную модель развернуть, то можно увидеть (рис. 2, а), что атом Na незначительно выходит из плоскости PEG4, но все кислороды повернуты к Na, как бы обхватывая его.


Рис.2 Расчетные модели комплексов полиэтиленгликоля с атомом натрия (а) PEG4+Na, (б) PEG5+Na

В комплексе PEG5 после включения атома Na концевые атомы кислорода O₁ и O₁₆ сближаются на 0.2Å, как бы замыкая атом Na в кольцо. Структура полости PEG5 меняется так, что атом кислорода O₁ приближается к атомам O₇, O₁₀ и O₁₃ соответственно на 0,68Å, 1,47Å и 2.35Å, а другой концевой атом кислорода O₁₆ немного отдалится от атомов O₁₀ и O₄ на 0.08Å и 0.33Å. Внутри самой полости противоположно расположенные несоседние атомы кислорода O₄-O₁₃, O₇-O₁₃ и O₄-O₁₀ приближаются друг к другу соответственно на 0.8Å, 0.43Å и

0.91Å. Расстояния между соседними атомами кислорода O₁ и O₄ увеличивается на 0.05Å, а между O₁₆ и O₁₃ сильно уменьшается на 0.7Å. Атом Na размещается в полости ближе к кислороду O₁₀, расположенному на дне полости и при этом к нему очень близко поворачивается концевой атом кислорода O₁. Концевой атом кислорода другой стороны полости O₁₆ наоборот отдаляется от атома Na и расположен на 0.92 Å дальше от Na, чем атом O₁. В этом комплексе атом Na также незначительно выходит из плоскости структуры PEG5 и окружен атомами кислорода (рис.2, б).

Таблица 2. Энергетические параметры и дипольные моменты исследуемых комплексов

	PEG-4	PEG-4+Na	PEG-5	PEG-5+Na
SCF Done: E(RHF) (ат.ед.)	-687.708	-849.560	-840.636	-1002.493
Total Dipole moment (Debye)	4.778	10.085	4.298	8.004

Как видно из табл. 2 при захвате наночастицы Na энергии обоих комплексов уменьшаются одинаково на 162 ат.ед., а дипольные моменты возрастают, структура PEG5+Na оказывается более компактной. Таким образом, роль PEG в обоих комплексах можно рассматривать как ловушку для атома Na, причем этот процесс энергетически выгоден.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen J., Spear S.K., Huddleston J.G., Rogers R.D. Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media // *Green Chem.* 2005, vol.7, № 2, p.64-82.
2. Chen J., Spear S.K., Huddleston J.G., Holbrey J.D., Swatloski R.P., Rogers R.D. Application of poly(ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems as reaction and reactive extraction media // *Ind. End.Chem.Res.* 2004, vol. 43,N 17, p.5358-5364.

POLIQLİSİN MOLEKULUNUN MOLEKULYAR DİNAMİKA ÜSULLA MODELLEŞDİRİLMƏSİ.

G.Z. Nəcəfova¹, B.M.Qasımov¹, N.M.Qocayev^{1,2}

¹Qafqaz Universiteti, Bakı, Azərbaycan

²Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan

gulyaz_qafqaz@yahoo.com

Məqalədə 3, 5 və 10 monopeiddən ibarət olan poliqlisin molekulunun molekulyar dinamika üsulu ilə kompüterdə modelləşdirilməsi barədə məlumat verilir. Molekulun üzərindəki yüklərin paylanması və əhatə mühitindən asılı olaraq molekulun konformasiyaları və ikinci quruluşun formalaşması tədqiq edilir.

Yüksəkmolekullu birməşmələr biofizikasına olan maraq ilk növbədə makromolekulların bioloji sistemlərin əsasını təşkil etməsindən irəli gəlir. Bioloji sistemlərdə polipeptidlərin funksional imkanları onların strukturu ilə bilavasitə əlaqəlidir. Lakin bu makromolekulların ilkin strukturu, yəni onları təşkil edən amin turşularının ardıcılığı, heç də ikinci, üçüncü və dördüncü strukturları və, eləcə də, funksiyaları barədə xəbər vermir.

İnsan orqanizmində ən çox yayılan proteinlərdən biri olan kollagenin quruluşunda təqribən hər üç amin turşudan birini qlisin təşkil edir. Bu səbəbdən poliqlisinin ikinci

quruluşunun formalaşma mexanizmi xüsusi maraq kəsb edir. Qlisin monopeptidin molekulyar dinamika [1] üsulu ilə modelləşdirilməsi barədə məlumat tərəfimizdən verilmişdir [2].

Hazırkı işdə məqsəd 3, 5 və 10 amin turşusundan ibarət olan poliqlisin molekulunun ikinci quruluşunun əmələ gəlmə mexanizmini tədqiq etməkdən və ikinci quruluşun əhatə mühitindən, zəncirdaxili yüklərdən və zəncirdəki monomerlərin sayından asılılığını öyrənməkdən ibarətdir.

Aparılan hesablamaların nümunəsi kimi, cədvəl 1-də dekaqlisin zəncirinin üzərində iki müxtəlif yük paylanması göstərilib.

Bu iki yük paylanması variantı üçün su ilə əhatədə dekaqlisin molekulunun dinamikası 100 pikosaniyə müddətində modelləşdirilib.

Cədvəl 1.

Qalıq	Quruluş	Phi	Psi	Qalıq	Quruluş	Phi	Psi
GLY 1	C	360.00	-173.56	GLY 1	C	360.00	-36.19
GLY 2	T	-82.52	122.20	GLY 2	C	-134.21	-55.26
GLY 3	T	48.69	38.54	GLY 3	C	125.69	-140.50
GLY 4	T	102.60	-85.25	GLY 4	C	-138.07	148.35
GLY 5	T	-103.89	-87.06	GLY 5	C	-70.82	118.12
GLY 6	T	-133.92	82.74	GLY 6	C	-22.67	-79.46
GLY 7	T	108.42	149.34	GLY 7	C	-110.77	54.05
GLY 8	C	115.78	-147.79	GLY 8	C	-119.25	360.00
GLY 9	C	-131.68	148.00	GLY 9	C	360.00	89.01
GLY 10	C	-93.64	360.00	GLY 10	C	-108.74	360.00

Hesablanan dinamik trayektoriyaların təhlili nəticəsində alınan tipik quruluşlar müvafiq olaraq, Cədvəl 2-də verilib. Hər iki halda molekulun toplam yükü sıfır olmaqla, ikinci quruluş, göründüyü kimi, fərqlənir.

Cədvəl 2.

NH3 ⁺ ; COO ⁻				NH2; COOH			
Qalıq	Atom	Yük	Toplam yük	Qalıq	Atom	Yük	Toplam yük
GLY1	N	0.129	0.129	GLY1	N	-0.83	-0.830
GLY1	H	0.248	0.377	GLY1	H	0.415	-0.415
GLY1	H	0.248	0.625	GLY1	H	0.415	0.000
GLY1	H	0.248	0.873	GLY1	C	0.000	0.000
GLY1	C	0.127	1.000	GLY1	C	0.380	0.380
GLY1	C	0.380	1.380	GLY1	O	-0.380	0.000
GLY1	O	-0.380	1.000	GLY2-9	N	-0.280	-0.280
GLY2-9	N	-0.280	0.720	GLY2-9	H	0.280	0.000
GLY2-9	H	0.280	1.000	GLY2-9	C	0.000	0.000
GLY2-9	C	0.000	1.000	GLY2-9	C	0.380	0.380
GLY2-9	C	0.380	1.380	GLY2-9	O	-0.380	0.000
GLY2-9	O	-0.380	1.000	GLY10	N	-0.280	-0.280
GLY10	N	-0.280	0.720	GLY10	H	0.280	0.000
GLY10	H	0.280	1.000	GLY10	C	0.000	0.000
GLY10	C	0.000	1.000	GLY10	C	0.530	0.530
GLY10	C	0.270	1.270	GLY10	O	-0.380	0.150
GLY10	O	-0.635	0.635	GLY10	O	-0.548	-0.398
GLY10	O	-0.635	0.000	GLY10	H	0.398	0.000

Beləliklə, 3, 5 və 10 monopepiddən ibarət olan poliqlisin molekulunun molekulyar dinamika üsulu ilə kompüterdə modelləşdirilməsi barədə məlumat verildi. Molekulun üzərindəki yüklərin paylanmasından və əhatə mühitindən asılı olaraq molekulun konformasiyaları və ikinci quruluşun formalaşması tədqiq edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Allen M.P., Tildesley D.J. "Computer simulation of liquids", Oxford, Clarendon Press, 1991.
2. G.Z.Nəcəfova, Magistrantların və gənc tədqiqatçıların "Fizika və astronomiya problemləri" Respublika elmi konfransı, Bakı, 19.05.2012, səh,84.
3. Spoel D., Lindahl E., Hess B., Groenhof G., Mark A.E., Berendsen H.J.C., J.Comp.Chem., 2005, v. 26, n. 16, pp. 1701-1718.

К ВЛИЯНИЮ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН-АЛУНД

Д.Ф.Рустамова., И.А. Велиев., А.М. Магеррамов., И.И.,Исмаилов Э.И.Зульфигаров
arif50@yandex.ru

Son illər sabit və dəyişən maqnit sahəsinin (zəif və güclü) polimer kompozitlərinə təsiri öyrənilir. Maqnit sahəsinin maqnit momenti olmayan materiala təsiri nəticəsində alınan maqnit effektləri maqnit sahəsinin intensivliyindən, materialın kimyavi quruluşundan və makromolekulların orientasiyasından asılıdır.

Bu işdə maqnit sahəsinin polipropilen- α -Al₂O₃ kompozitlərinin dielektrik və elektret xassələrinə təsiri öyrənilmişdir.

Göstərilmişdir ki, maqnit sahəsinin təsiri dielektrikliklərinin azalması və yüksək temperatur oblastına tərəf sürüşməsi ilə nəticələnir.

В последние годы были обнаружены влияние постоянного и переменного (слабых и сильных) магнитных полей на структуры и свойства полимеров, высоконаполненных различными неорганическими наполнителями, а также на смесей полимеров [1-4]. Было показано [1], что импульсная магнитная обработка с амплитудным значением индукции $B=0,2$ Тл пленок полиэтиленоксида $[-CH_2CH_2O-]$ приводит к повышению плотности центров нуклеации, уменьшению размеров надмолекулярных структур (НМС). Эти структурные изменения связывались процессом сшивания полимерных цепей за счет спин-зависимых радикальных реакций концевых звеньев в импульсном магнитном поле (МП). По данным работы [3] при воздействии короткого (10^{-4} с) импульсного МП с индукцией до 30Тл понижается микротвердость полтэтилметакрилата. В случае полипропилена (ПП) с молекулярной массой 300000 воздействие МП величиной 3кЭ приводит к уменьшению модуля упругости, возрастанию величины остаточного напряжения. Причинами влияний магнитного поля на материалы, где отсутствуют магнитные моменты, на первый взгляд остается непонятными. Анализ литературных данных показывает, что магнитные эффекты зависят от напряженности, временного действия, химического строения и степени ориентации макромолекул, а также от надмолекулярной структуры. Нам представляется, что для выяснения механизма действия МП (импульсного или

постоянного) на структуры и свойства полимеров необходимо исследовать их свойства в поляризованном, т.е. в электретном состоянии. Если предположить, что в электретном состоянии имеют место также спин-зависимые процессы между радикалами, то можно ожидать ошутимого влияния магнитного поля на структуру и электроактивные свойства полимеров. Сравнительное изучение влияний магнитных полей на смеси полимеров и высоко наполненных полимеров, а также на полимерные нанокомпозиты с учетом топологических структур и совместимости компонентов представляются актуальными задачами материаловедения.

В данной работе изучено влияние МП на структуру, диэлектрические и электретные свойства композиций на основе полипропилена (ПП) и порошкообразного алунда типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Композиции получены смешением компонентов в смесителе «Брабендер», затем производили прессование при 80°C в течение 20-25 мин. без давления. За тем давление прессования повышается до 100атм. и выдерживают под давлением 10 мин. при температуре 220°C выдерживают 5 мин.

Воздействие постоянного МП осуществлено по методике [9]. Пленки толщиной 100мкм помещали между полюсами МП напряженностью $H=3\cdot 10^5\text{A/м}$ и при температуре 100°C выдерживали 30 мин. Охлаждение пленок до 30°C осуществлялись в МП. После воздействия МП из образцов были изготовлены короноэлектреты при воздействии коронного разряда ($U_k=8\text{kV}$, $t=5\text{мин.}$) в системе игла-плоскость.

Поверхностную плотность электретных зарядов определяли по формуле $\sigma_s=\epsilon\epsilon_0U_s/d$, где d - толщина, ϵ -диэлектрическая проницаемость композита.

На рис.1 приведены температурные зависимости диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (кривые 1и 2) и ϵ (кривые 1', 2') композиций ПП/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до (кривые 1, 1') и после воздействия МП $H=3\cdot 10^5\text{ A/м}$ (кривые 2 и 2'). Видно, что после магнитной обработки значения $\text{tg}\delta$ несколько понижается, во всех температурных областях наблюдается сглаживания ее значений. Вместе с тем, магнитное воздействие приводит к некоторому возрастанию значений ϵ .

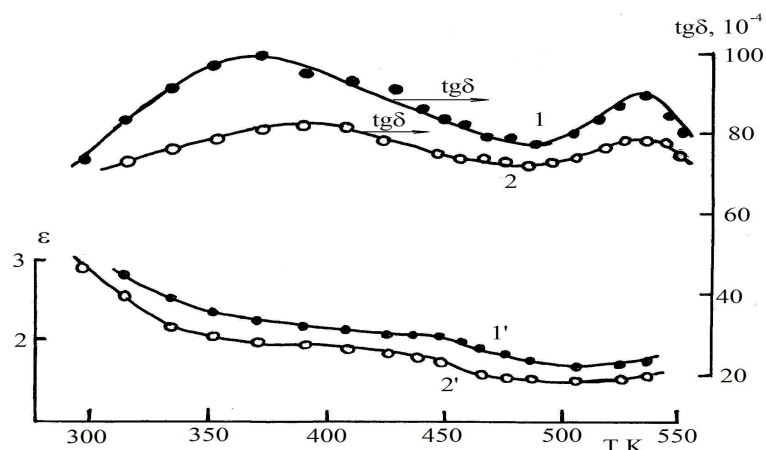


Рис.1 Температурные зависимости диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (кривые 1и 2) и ϵ (кривые 1', 2') композиций ПП/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до (кривые 1, 1') и после воздействия МП $H=3\cdot 10^5\text{ A/м}$ (кривые 2 и 2').

На рис.2 показаны частотные зависимости этих же композиций. Видно, что при $(2\div 3)\cdot 10^5\text{ Гц}$ наблюдается максимальные значения диэлектрических потерь.

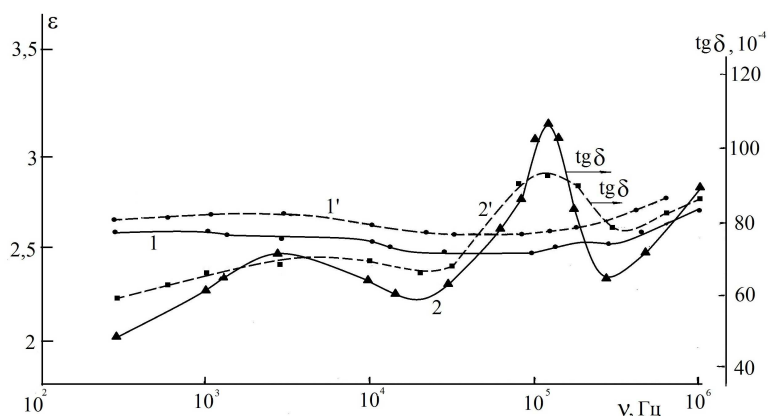


Рис.2 Частотные зависимости $\varepsilon(\nu)$ и $\text{tg}\delta(\nu)$ композиций ПП/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (состава 80:20объ.%), $H=0$ (кр.1,2); $H=3\cdot 10^5$ А/м (кр.1',2')

При кристаллизации композитных образцов в МП диэлектрические потери области указанных частот понижается (кривая 2'). Уменьшение $\text{tg}\delta$ при этом быть связано ориентирующим влиянием МП. Электрические заряды, движущие в МП в силу уменьшения их подвижности за счет силы Лоренца приводит к уменьшению $\text{tg}\delta$. Согласно данным [8,9] процесс кристаллизации в МП имеет релаксационный характер и тем самым с повышением значений H максимум на зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ и $\text{tg}\delta(\nu)$ сдвигается в область высоких температур. Наши предварительные эксперименты показали, что МП так в направлении электрического ($\vec{H} \parallel \vec{E}$), как при условиях $\vec{H} \perp \vec{E}$ максимум диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) смещается в область относительно высоких температур. Следует отметить, что при наличии наполнителей в составе композита, в данном случае $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвижность матрицы (полипропилена) уменьшается также из-за уменьшения размеров вторичных надмолекулярных образований (НМО) (сферолитов). С учетом этого фактора, можно подтвердить, что МП усиливает пластифицирующий эффект в ПП.

На рис.3 показаны изменения величины электретных зарядов σ от времени хранения t_{xp} композиций ПП/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ закристаллизованных в обычных режимах без воздействий МП (кривая 1) и при воздействии МП $H=3,2\cdot 10^5$ А/м (кривая 2).

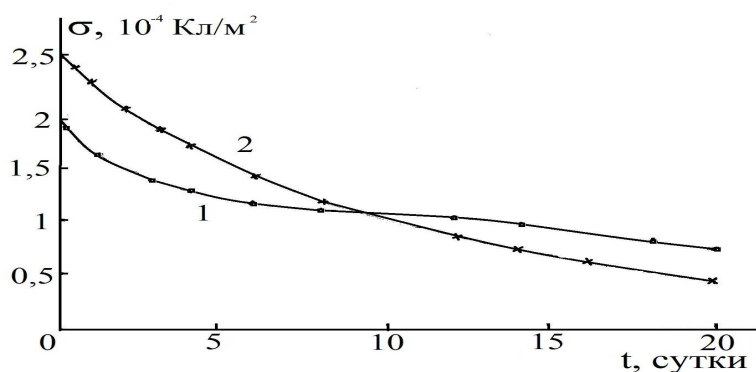


Рис.3 Зависимости эффективной плотности электретных зарядов σ от времени хранения t_{xp} для образцов ПП/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (состава 80:20объ.%) закристаллизованных до (1) и при магнитном поле напряженности $H=3\cdot 10^5$ А/м (2)

Из этих данных следует, что после магнитной обработки данной композиции начальное значение σ составляет $2,5 \cdot 10^{-4}$ Кл/м², что значительно больше, чем у не обработанных (кривая 2). После хранения электрета при $T=330\text{K}$ в течении $t_{xp}>10$ суток скорость спада электретных зарядов превышает соответствующих величин у необработанных образцов ПП/ α -Al₂O₃ (кривая 2), т.е. наблюдается эффект «ножницы». Такая же ситуация наблюдалась и в работе [10], в которой показано, что короноэлектреты на основе ПП/SiO₂ с наибольшими значениями σ , на начальных участках зависимости $\sigma_3(t_{xp})$ наблюдался высокая скорость спада электретных зарядов.

Следует отметить, что электрические эффекты, связанные с воздействием МП на электретные свойства полимеров также носит разный или же противоречить друг-друга. Например, электрет, изготовленный из пленок полиметакрилата, в магнитных полях $4,6 \cdot 10^5$ А/м дает максимальный ток термодеполяризации при 150°C , соответствующий релаксацию объемного заряда [10], а магнитоэлектрет из поливинилхлорида при $H=5-12 \cdot 10^3$ А/м увеличивает магнитную восприимчивость ≈ 20 раз. Растяжение пленок полиэтилентерефталата при магнитном воздействии до 8 кЭ модуль упругости снижается ≈ 2 раза. Из этих сравнительных данных следует, что результаты магнитной обработки полимеров и их композиций зависят от последовательности воздействий магнитных и электрических полей, а также от условий термообработки и режима кристаллизаций из расплава или из раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левин М.Н., Постников В.В., Матвеев Н.Н. Влияние импульсной магнитной обработки на кристаллизацию и плавление полиэтиленоксида. // Журнал физической химии, 2003, т.7, №4, с. 757-761.
2. Меленев П.В., Райхер Ю.Л., Русаков В.В. Пластичность мягких магнитных эластомеров. // Высокомолекул.соед.сер.А, 2010, т.52, №4, с.628-633.
3. Жорин В.А., Мухина Л.Л., Разумовская И.В. Влияние магнитной обработки на микротвердость полиэтилена и полипропилена. // Высокомолек.соед. , Сер.Б, 1998, т.40, №4, с.1213-1215.
4. Аббасов Т.Ф., Оруджев А.О., Халафов Ф.Р., и др. Влияние магнитного поля на изменение электрофизических свойств полиэтилена высокого давления и композиций на его основе. // Высокомолек.соед. , Сер.Б, 2000, т.42, №6, с.1060
5. Məhərrəmov A.M., Rüstəmov D.F. Maqnit sahəsinin polistiroulun strukturuna və elektrik möhkəmliyinə təsiri. // Azerb.Journal of Physics, 2012, v.18, №2, s.32-35.
6. Петровская А.В., Хатилов С.А. Трибологические свойства наномодифицированных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена. // Материаловедение, 2011, №4, с.49-52.
7. Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Агакишиева П.Б., Гаджиева Ф.В. Влияние микроструктуры на магнитные свойства полимерных нанокомпозитов на основе ПЭ+Fe₂O₄. // Пластические массы, 2010, №10, с.14-16.
8. Гаранин Д.А., Лутовинов В.С., Лучников А.И. и др. Влияние магнитного поля на релаксационных пик диэлектрических потерь в полимерах . // ФТТ, 1990, т.32, №4, с.1172-1176.
9. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Глиевая Г.Е., Освянкина В.А. Влияние постоянного магнитного поля на структуру и свойства композитов на основе несовместимых полимеров. // Высокомолек.соед. , Сер.А, т.47, №12, с.2130-2139.
10. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984, с.55-56.