

чении из спектра действующего света наиболее высокоэнергетической составляющей. В силу того, что распад молекул красителя при 77 К происходит в отсутствие кинетической неэквивалентности, следует принять, что эффективность протекания процессов (1') и (3') не зависит от происходящего в системе изменения состояния молекул красителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рэнби Б., Рабек Я. // Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. С. 365.
2. Анисимов В. М., Карпухин О. Н., Маттучи А. М. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 4. С. 828.
3. Погослов Т. В., Зайцева Н. И., Парижский Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 349.
4. Мардалейшвили И. Р., Кутыркин В. А., Карпухин О. Н., Анисимов В. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1513.
5. Румянцева Ю. И., Анисимов В. М., Жбанков Р. Г., Карпухин О. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 110.
6. Румянцева Ю. И., Анисимов В. М., Жбанков Р. Г., Карпухин О. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 935.
7. Воробьев А. Х., Гурман В. С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 138.
8. Снегов М. И., Черкасов А. С. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 59. № 1. С. 29.
9. Гурджиян Л. М., Лебедева Н. С., Калия О. Л., Лебедев О. А., Лукьяненец Е. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. № 4. С. 665.
10. Рыльков В. В., Крымский Ш. З. // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. С. 237.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
06.04.89

УДК 541.64:542.954:539.199

© 1990 г. С. А. Аникин

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ КАК ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОЯВЛЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ САМОРЕПЛИЦИРУЮЩИХСЯ МОЛЕКУЛ

На основе ранее опубликованных экспериментальных данных предложена модель самосборки первичных полинуклеотидных цепей. Показано, что поликонденсация – эффективный механизм такой самосборки.

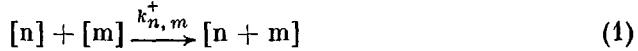
В работе [1] проанализирована способность полинуклеотидной цепи к спонтанной саморепликации в зависимости от ее длины и хирального состава мономерной среды. На основе экспериментальных данных работы [2] показано, что только в хирально чистой среде возможен устойчивый процесс саморепликации полимеров длиной до $\sim 10^2$ мономерных звеньев. Однако вопрос о механизме появления первичных полимеров такой длины в работе [1] был оставлен открытым. Анализ именно этого вопроса является целью настоящей работы.

Как уже отмечалось, саморепликация полинуклеотидов сколько-нибудь значимой длины возможна лишь в том случае, если они сами и мономерная среда хирально чисты [1]. Это означает, что исходная мономерная среда должна пройти этап «очищения», механизм которого подробно разработан в работах [3] и состоит в спонтанном нарушении зеркальной симметрии в неравновесной кооперативной химической системе. В результате мономерная среда переходит в устойчивое хирально чистое состояние. Его устойчивость означает, что малые отклонения от такого состояния компенсируются системой. Ниже будем рассматривать именно такую ситуацию.

Что касается выбора механизма формирования из мономерной среды первичных полимеров, имеющиеся экспериментальные данные не дают

однозначного ответа на этот вопрос. Однако характерные времена процессов, которые можно извлечь из данных работы [2], присущи процессам поликонденсации, а не полимеризации. В связи с этим примем в качестве гипотезы, что формирование полимеров происходит вследствие поликонденсации, и проанализируем вытекающие из этой гипотезы следствия.

Итак, пусть C_n — счетная концентрация полимера $[n]$ длиной n (т. е. состоящего из n мономерных звеньев). Будем считать, что в полимерной системе протекают следующие процессы:



т. е. собственно поликонденсация (1) и «гибель» полимеров, описываемая процессами (2) и (3) в форме вывода полимеров из системы. Здесь $[m]$ и $[n+m]$ — полимеры длиной соответственно в m и $n+m$ звеньев. Кроме того, согласно сделанному выше предположению о неравновесной кооперативной системе, поставляющей мономеры для процессов (1), будем считать, что концентрация мономеров остается постоянной на всем протяжении процесса поликонденсации. Принцип Флори позволяет положить константы скоростей всех процессов (1) равными друг другу: $k_{n,m}^+ = 2k^+$. Для простоты (так же, как и в работе [1]) примем, что и константы скоростей «гибели» не зависят от длины: $k_{n,m}^- = k_2$, $k_n^- = k_1$. В этих предположениях динамика концентраций C_n описывается уравнениями

$$C_n = k^+ \sum_{p=1}^{n-1} C_{n-p} C_p - 2k^+ C_n \sum_{p=1}^{\infty} C_p - k_2 C_n \sum_{p=1}^{\infty} C_p - k_1 C_n, \quad n > 1 \quad (4)$$

$$C_1 = I - 2k^+ C_1 \sum_{p=1}^{\infty} C_p - k_2 C_1 \sum_{p=1}^{\infty} C_p - k_1 C_1 \quad (5)$$

Здесь I — поток мономеров в систему, определяемый из равенства правой части уравнения (5) нулю (постоянство концентрации мономеров).

Переходя к безразмерным переменным $\rho_n = C_n / C_1$, $\tau = k^+ C_1 t$ и вводя обозначения $J = I / k^+ C_1$, $\alpha = k_1 / C_1 k^+$, $\beta = k_2 / k^+$, $N = \sum_{k=1}^{\infty} \rho_k$ имеем

$$\frac{d\rho_n}{d\tau} = \sum_{k=1}^{n-1} \rho_{n-k} \rho_k - \rho_n N (2 + \beta) - \alpha \rho_n, \quad J = \alpha + (2 + \beta) N \quad (6)$$

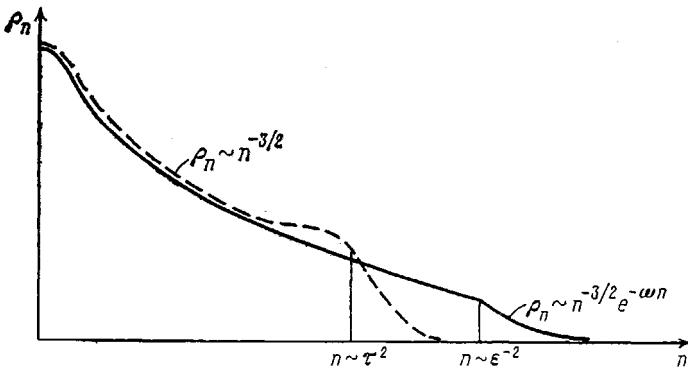
Из системы (6) легко получить уравнения для производящей функции

$$F(z, \tau) = \sum_n z^n \rho_n$$

$$\frac{dF(z, \tau)}{d\tau} = F^2(z, \tau) - F(z, \tau) [\alpha + (2 + \beta) N] + z (\alpha + (2 + \beta) N) \quad (7)$$

$$\frac{dN(\tau)}{d\tau} = -N^2(\tau) (1 + \beta) + N(\tau) (2 + \beta - \alpha) + \alpha, \quad (N(\tau) = F(1, \tau)) \quad (8)$$

Не представляет труда найти стационарное распределение концентра-



Распределение концентраций ρ_n

ций ρ_n . Приравнивая правую часть уравнения (8) нулю, находим

$$N^{ct} = [2(1+\beta)]^{-1}[2+\beta-\alpha+((\alpha+\beta)^2+4(1+\beta))^{1/2}] \quad (9)$$

Аналогично из уравнений (7) с учетом формулы (9) имеем

$$F^{ct}(z) = 2\lambda^{-1}(1 - \sqrt{1-\lambda}z), \quad (10)$$

где $\lambda = 4[\alpha + (2+\beta)N^{ct}]^{-1}$.

Из формулы (10) находим

$$\rho_n^{ct} \equiv \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial z} \right)^n F^{ct}(z) \Big|_{z=0} = 2 \frac{(2n-3)!!}{2^n n!} \lambda^{n-1} \underset{n \gg 1}{\approx} \frac{2}{\sqrt{\pi}} n^{-3/2} \lambda^{n-1} \quad (11)$$

В работе [1] полагалось $\beta=0$, $\alpha \sim 10^{-10}$. Не будем использовать эти величины, однако положим $\alpha \sim \varepsilon$, $\beta \sim \varepsilon$, $\varepsilon \ll 1$. Тогда $N^{ct} = 2 - \beta - \alpha/2 + O(\varepsilon^2)$ и

$$\lambda = 1 - \omega, \quad (12)$$

где $\omega = \frac{(\alpha+3\beta)^2}{32} + O(\varepsilon^3)$. Если записать $\lambda^{n-1} \equiv e^{(n-1)\ln(1-\omega)} \approx e^{-(n-1)\omega}$, то

легко видеть, что $\lambda^{n-1} \approx 1$ при $(n-1)\omega < 1$, и λ^{n-1} экспоненциально убывает ($\lambda^{n-1} \approx e^{-(n-1)\omega}$) при $(n-1)\omega > 1$, т. е. $n\varepsilon^2 > 1$. Таким образом, из формул (11) и (12) можно заключить, что стационарное распределение ρ_n^{ct} имеет следующий вид: при $1 \ll n \ll \varepsilon^{-2}$ определяющим в формуле (11) является член $n^{-3/2}$, а начиная с $n \sim \varepsilon^{-2}$ появляется экспоненциальное подавление: $\rho_n^{ct} \sim n^{-3/2} e^{-n\omega}$. Схематически это поведение изображено жирной линией на рисунке.

Перейдем к оценке временного характера поведения системы. Из уравнения (8) следует, что приведенное к C_1 количество молекул в системе N изменяется с характерным временем

$$\tau_0 \sim (4+4\beta+(\alpha+\beta)^2)^{-1/2} \sim 1/2(1-\beta) + O(\varepsilon^2)$$

При $\tau \gg 1/2$ можно считать $N(\tau) = N^{ct}$, откуда следует, что при этих временах поток мономеров в систему стабилизируется

$$J(\tau) = J^{ct} = \alpha + (2+\beta)N^{ct} = 4 + O(\varepsilon^2),$$

и мы попадаем в условия задачи о поликонденсации в системе с постоянным потоком, решенной в работе [4]. Согласно результатам этой работы, ρ_n с $1 \ll n \ll \varepsilon^{-2}$ достигает своего стационарного значения (11) при временах $\tau_n \sim \sqrt{n}/2 \gg 1/2$ (при $n \gg 1$). Таким образом, динамику распределения полимеров по длинам можно разбить на два этапа: переходный этап длительностью τ_0 , в течение которого устанавливается стационарный поток мономеров в систему; затем постепенное достижение стационарных значений концентраций ρ_n с растущим со временем n (на рисунке штриховой

линией схематически показано распределение в некоторый промежуточный момент $\tau \gg 1$.

Используя полученные результаты и приведенные в работе [1] оценки параметров $k^+ \sim 10^{-5}$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $C_1 \sim 10^{-2}$ моль/л, легко оценить, что полимеры длиной $n \sim 300$ собираются в максимальном количестве $C_{300}^{st} \sim \sim 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л за время $t \sim 10^8$ с, если $ne^2 \sim 300(k_1/C_1k^+) \ll 1$, т. е. $k_1 \leq \leq 10^{-9}$. Для сравнения отметим, что при том же значении k_1 при поликонденсации полимеров в рацемической среде, когда $k^+ \sim 10^{-7}$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ параметр $\lambda \approx 0,7$, т. е. экспоненциальное спадение концентраций начинается на самых малых длинах.

Оценим, как влияет на распределение полимеров по длинам процесс их саморепликации за счет мономеров, т. е. процесс

$$[n] \xrightarrow{k_n p} 2[n]$$

Значения констант скоростей k_n^p при $C_1 \sim 10^{-2}$ моль/л были оценены в работе [1], где была получена формула $k_n^p = Ae^{-\sigma n}$ с $A \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ с $^{-1}$, $\sigma \approx 0,2$. Учет этих процессов приводит к модификации уравнений (6) (для простоты положим $\alpha = \beta = 0$)

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_n}{d\tau} &= \sum_{k=1}^{n-1} \rho_{n-k}\rho_k - 2\rho_n N + \gamma\rho_n e^{-\sigma n}, \quad n \geq 1, \\ J &= 2N + \gamma \sum_{n=2}^{\infty} ne^{-\sigma n} \rho_n \quad (\gamma = A/k^+ C_1) \end{aligned} \quad (13)$$

Сравним в уравнениях (13) два последних члена. Поскольку $N \geq 1$, член, описывающий саморепликацию, существует лишь для тех n , для которых $\gamma e^{-\sigma n} \geq 2$, при $n > \bar{n} \sim \frac{1}{\sigma} \ln \frac{A}{k^+ C_1} \sim 10^{-1}$ этими членами можно пренебречь.

Таким образом, в этом случае эволюцию системы можно представить следующим образом. На первом этапе происходит установление стационарного распределения олигомеров длиной $n \leq \bar{n}$. Затем, путем поликонденсации наращивается количество полимеров с длинами $n > \bar{n}$. При этом саморепликация олигомеров приводит к дополнительному по сравнению со случаем $\gamma = 0$ притоку вещества в систему, и можно интерпретировать нашу систему, как систему со стационарным внешним источником, но уже не только мономерным, но и олигомерным. Для такого источника стационарное распределение имеет вид [5]

$$\rho_n = \sqrt{P/\pi n^{-3/2}}, \quad n \gg \bar{n},$$

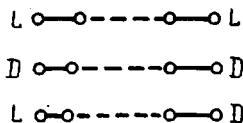
где $P = \sum_n I_n$, а I_n — безразмерный поток в систему олигомеров длиной n . Этот поток можно оценить следующим образом:

$$P \geq 2N^{st} + \gamma \sum_{n=2}^{\bar{n}} 2^n e^{-\sigma n} \frac{(2n-3)!!}{2^n n!} \sim 10^2,$$

что приводит к увеличению стационарных значений для концентраций полимеров длиной $n \geq \bar{n}$ в ~ 10 раз с таким же десятикратным уменьшением характерных времен достижения стационарных значений.

Нами рассмотрена модель роста полимеров в хирально чистой мономерной среде, механизм очищения которой не рассматривается. Однако нетрудно объединить оба процесса в одной модели. Для этого заметим,

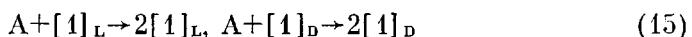
что при построении схем химических реакций, приводящих к нарушению симметрии, в них необходимо [3] включать процессы взаимодействия энантиомеров противоположной хиральности. Пусть молекулы, на которых строятся полимерные цепи, могут существовать в двух энантиомерных формах: левой L и правой D. В построенных из этих мономеров полимерах [n] будем различать их активные концы в зависимости от того, какой из энантиомеров на них находится



Рассмотрим модель системы, в которой происходит поликонденсация



и автокаталитическое рождение мономеров из субстрата A



При этом естественно считать, что константа скорости процесса (14) зависит от того, соединяются одноименные либо разноименные концы полимеров [n] и [m]. Это отличие не противоречит принципу Флори, поскольку, в отличие от уравнения (1), где взаимодействовали хирально идентичные мономеры, в то время как в уравнении (14) оконечные мономеры могут быть двух типов L и D. Оказывается, что при более эффективном объединении разноименных концов, системы уравнений (14) – (15) стремятся к состоянию с нарушенной симметрией, в которой присутствуют мономеры лишь одной из энантиомерных форм.

Эволюцию такой системы можно представить следующим образом. На первом этапе идет накопление полимерного материала с параллельным хиральным очищением мономерной средой. По мере такого хирального очищения в возникающих полимерах начинается преобладание мономеров одного знака. Этот процесс протекает до тех пор, пока не произойдет полного очищения всей системы и не установится стандартное распределение (11) хирально чистых полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аветисов В. А., Анкин С. А., Гольданский В. И., Кузьмин В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 1. С. 184.
2. Joyce G. F., Visser G. M., van Boeckel C. A., van Boom J. H., Orgel L. E., Westrenen J. // Nature. 1984. V. 310. P. 602.
3. Морозов Л. Л., Гольданский В. И. // Вестник АН СССР. 1984. № 6. С. 54. Morozov L. L., Kuz'min V. V., Goldanskii V. I. // Sov. Sci. Rev. Physicochem. Biol. Ed. by Sculachov V. P. V. 5. N. Y.; L., 1984. P. 357.
4. Лушников А. А., Пискунов В. Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 6. С. 1403.
5. Волощук В. М. Кинетическая теория коагуляции. Л., 1984.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
07.04.89