

Математическое моделирование
Mathematical modeling

УДК 577.337; 538.931

<https://doi.org/10.32362/2500-316X-2025-13-2-111-120>

EDN ATOWXW



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Латеральный протонный транспорт, индуцированный распространением акустических солитонов в липидных мембранах

В.Н. Каданцев[®],
А.Н. Гольцов

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

[®] Автор для переписки, e-mail: appl.synergy@yandex.ru

Резюме

Цели. Исследование протонного транспорта в мембранных структурах является важной технологической задачей в области водородной энергетики, а также представляет собой фундаментальную проблему биоэнергетики. Целью этих исследований является выяснение физических механизмов быстрого протонного транспорта в мезо-пористых структурах полимерных электролитных мембран, являющихся электрохимическими компонентами водородных топливных элементов. В области биоэнергетики эти исследования направлены на выяснения молекулярных механизмов эффективного протонного транспорта в трансмембранных белках-каналах и в поверхностных протонпроводящих структурах биологических мембран в системах биоэнергетики клетки. С целью исследования молекулярных механизмов направленного транспорта протонов в работе рассматривается модель движения протонов в квазиодномерных латеральных доменных структурах в многокомпонентных липидных мембранах.

Методы. В основе развиваемого подхода лежит модель коллективных возбуждений типа акустических солитонов, которые представляют собой перемещающиеся вдоль мембраны области локального сжатия полярных групп и структурных дефектов в подсистеме углеводородных цепей липидных молекул.

Результаты. Показано, что учет в модели взаимодействия избыточного протона на поверхности мембраны с солитоном сжатия мембраны приводит к захвату протона акустическим солитоном с его последующим транспортом. Разработанная модель применяется к описанию механизма эффективного протонного транспорта вдоль внутренней митохондриальной мембраны и его роли в сопряжении функционирования молекулярных комплексов в системе биоэнергетики клетки.

Выводы. Развита солитонная модель протонного транспорта показала, что коллективные возбуждения в липидных мембранах могут определять факторы, влияющие на эффективность протонного транспорта вдоль межфазных границ. Дальнейшее развитие теоретических подходов, учитывающих динамические свойства полимерных и биологических протонпроводящих мембран, может внести вклад в исследование роли поверхностного транспорта протонов в биоэнергетику клетки, а также в исследование транспортных характеристик разрабатываемых протонно-обменных полимерных мембран водородной энергетики.

Ключевые слова: протонный транспорт, протонпроводящие структуры, липидные мембраны, доменные структуры, коллективная динамика, солитоны

• Поступила: 15.07.2023 • Доработана: 24.09.2024 • Принята к опубликованию: 23.01.2025

Для цитирования: Каданцев В.Н., Гольцов А.Н. Латеральный протонный транспорт, индуцированный распространением акустических солитонов в липидных мембранах. *Russian Technological Journal*. 2025;13(2):111–120. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2025-13-2-111-120>, <https://elibrary.ru/ATOWXW>

Прозрачность финансовой деятельности: Авторы не имеют финансовой заинтересованности в представленных материалах или методах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

RESEARCH ARTICLE

Lateral proton transport induced by acoustic solitons propagating in lipid membranes

Vasiliy N. Kadantsev[@],
Alexey N. Goltsov

MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

[@] Corresponding author, e-mail: appl.synergy@yandex.ru

Abstract

Objectives. The study of proton transport in membrane structures represents a significant technological task in the development of hydrogen energy as well as a fundamental problem in bioenergetics. Investigation in this field aims at finding out the physical mechanisms of fast proton transport in the meso-porous structures in polymer electrolyte membranes, which serve as electrochemical components of hydrogen fuel cells. The objectives of the research in the field of bioenergetics are to elucidate the molecular mechanisms of effective proton transport in transmembrane channel proteins, as well as along the surface proton-conducting structures in biological membranes. To investigate the molecular mechanisms of the direct proton transport along the water-membrane interface, we developed a model of proton movement along quasi-one-dimensional lateral domain structures in multicomponent lipid membranes.

Methods. The developed approach is based on a model of collective excitations spreading along the membranes in the form of acoustic solitons, which represent the regions of local compression of polar groups and structural defects in hydrocarbon chains of lipid molecules.

Results. The results of modeling showed that the interaction between an excess proton on the membrane surface and a soliton of membrane compression leads to the proton being trapped by an acoustic soliton, followed by its transport by moving soliton. The developed model was applied to describe effective proton transport along the inner mitochondrial membrane and its role in the local coupling function of molecular complexes in cell bioenergetics.

Conclusions. The developed soliton model of proton transport demonstrated that collective excitations within lipid membranes can determine one of the factors affecting the efficiency of proton transport along interphase boundaries. Further development of the theoretical approaches, taking into account dynamic properties of polymer and biological proton-conducting membranes, can contribute to the study of a role of surface proton transport in cell bioenergetics, as well as to the investigation of transport characteristics of the proton-exchange polymer membranes developed for the hydrogen energy industry.

Keywords: proton transport, proton-conducting structures, lipid membranes, domain structures, collective dynamics, solitons

• Submitted: 15.07.2023 • Revised: 24.09.2024 • Accepted: 23.01.2025

For citation: Kadantsev V.N., Goltsov A.N. Lateral proton transport induced by acoustic solitons propagating in lipid membranes. *Russian Technological Journal*. 2025;13(2):111–120. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2025-13-2-111-120>, <https://elibrary.ru/ATOWXW>

Financial disclosure: The authors have no financial or proprietary interest in any material or method mentioned.

The authors declare no conflicts of interest.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные и теоретические исследования протонной проводимости материалов и систем в настоящее время ведутся в двух различных научно-технологических областях: в водородной энергетике и в области биоэнергетики живых систем. Разработка протонпроводящих материалов сегодня востребована в производстве компонентов электрохимических устройств, в первую очередь, мембран топливных элементов для создания водородных электроустановок территориальной водородной инфраструктуры, батарей, энергоагрегатов электромобилей и т.д. [1]. Исследования в этой области направлены на создание эффективных полимерных (например, перфторированных сульфополимеров) и твердотельных протонных электролитов. Сегодня протонные батареи становятся конкурентоспособными в качестве альтернативы литий-ионной технологии. Замена ионов лития на протоны в качестве носителей заряда в водородных топливных элементах существенно повышает проводимость электролита за счет высокой подвижности протонов в электролитной мембране.

В большинстве протонообменных полимерных мембран водородных топливных элементов быстрый протонный транспорт осуществляется за счет гидратных слоев воды в структуре мембран, а точнее, он происходит вдоль наноразмерных структур, образованных молекулами воды в мезо-пористых структурах полимерных материалов. При этом удельная протонная проводимость протонообменных мембран может достигать значений $10^{-3} - 10^{-1}$ См/см [2], в то время как протонная проводимость объемной воды находится в области 10^{-6} См/см, т.е. на 5 порядков ниже проводимостей полимерных мембран. В настоящее время отсутствует детальное понимание молекулярных механизмов высокой протонной проводимости приповерхностной воды в пористых полимерных материалах, свойства которой аномально отличаются от свойств объемной воды.

Исследование физико-химических механизмов быстрого протонного транспорта в мембранных структурах представляет собой не только важную технологическую задачу водородной энергетике, но является также фундаментальной проблемой

в области биоэнергетики. Целью этих исследований является выяснение молекулярных механизмов протонного транспорта в системе окислительного фосфорилирования в митохондриях клеток, в трансмембранных каналах и поверхностных протонпроводящих структурах биомембран.

Некоторые типы искусственных полимерных протонообменных мембран и биологических липидных мембран имеют много общего по своей структуре и молекулярному составу: полимерные мембраны и биомембраны состоят из амфифильных молекул с гидрофобными цепями и кислотными группами. В обеих системах протонпроводящий гидратный слой молекул воды образует структуру водородных связей на границе раздела фаз, по которой, как предполагается, происходит быстрая двумерная диффузия протонов. В настоящее время физические механизмы эффективного протонного транспорта в гидрофобных каналах белковых молекул и приповерхностном слое митохондриальных мембран являются предметом интенсивных исследований в биоэнергетике клетки. Хотя хемиосмотическая теория Митчелла дает общее представление о функционировании биоэнергетической системы митохондрий, она нуждается в дальнейшем развитии на основе новых экспериментальных данных по функционированию как отдельных компонентов системы окислительного фосфорилирования, так и по пространственной организации всей системы синтеза молекул аденозинтрифосфата (АТФ) в митохондриальной мембране [3–5]. В частности, новые экспериментальные данные по структуре внутренних митохондриальных мембран показали, что они играют не только структурно-организационную функцию, но выполняют также важную сопрягающую и интегрирующую роль в функционировании всей системы электрон-транспортных процессов и синтеза АТФ [6, 7]. В частности, новые экспериментальные данные по исследованию быстрого протонного транспорта вдоль митохондриальных и искусственных мембран [8, 9] подтверждают гипотезу о локальном сопряжении дыхания и фосфорилирования за счет примембранного транспорта частично дегидратированных протонов [10–12].

В настоящее время рассматриваются несколько возможных молекулярных механизмов быстрого

латерального транспорта протонов на границе раздела фаз по связанной воде на большие расстояния. Во-первых, это механизм Гротгуса переноса протонов по цепочке водородных связей (структурная диффузия) [13], во-вторых, альтернативный механизм за счет диффузии протонов в составе иона гидроксония H_3O^+ (везикулярная диффузия) [14] и, в-третьих, процесс совместной диффузии липидной молекулы с сильно связанным протоном. Предполагается также, что эффективный протонный транспорт вдоль раздела фаз «мембрана-связанная вода» реализуется за счет сочетания структурной и везикулярной диффузии [15]. Отметим, что в настоящее время нет экспериментов, напрямую указывающих в пользу того или другого механизма протонного транспорта. Все предложенные механизмы основываются на экспериментальных данных, подтверждающих удержание протона на границе раздела «мембрана-вода», что обеспечивает эффективную двумерную диффузию протонов с ограничением их выхода в объемную фазу [7, 16, 17]. Удержание протонов на поверхности мембраны было исследовано в экспериментах на двухслойных мембранах [18, 19] и липосомах [20], а также было обнаружено, что часть энергии, запасенной в форме частично дегидратированного протона, включена в синтез АТФ [21]. Причины сродства протонов к границам раздела и поверхностный протонный транспорт изучались также теоретически [22–24]. Результаты этих исследований показали, что механизм удержания протона на поверхности мембран определяется электростатическим взаимодействием и энтропийным барьером. Было также установлено, что полярные группы (ПГ) липидных молекул существенно влияют на скорость протонного поверхностного транспорта [25]. Предполагается, что состав ПГ оказывает влияние на формирование одномерных протонпроводящих структур водородных связей молекул воды, связанных с мембраной [9].

В работе [5] были рассмотрены протонпроводящие латеральные структуры, которые представляют собой квазиодномерные доменные структуры (ДС) в кристах внутренних митохондриальных мембран, обогащенных молекулами кардиолипина. Основываясь на механизме Гротгуса, авторы разработали модель транспорта протонов вдоль цепочек водородных связей молекул воды, взаимодействующих с ПГ кардиолипина в протонпроводящих структурах мембран. Было показано, что взаимодействие протонной подсистемы и подсистемы ПГ липидов приводит к формированию двухкомпонентного солитона, движение которого соответствует согласованному движению протона и солитона сжатия липидной мембраны [5].

Близкий теоретический подход к моделированию солитонного транспорта протонов был также

разработан для полимерных мембран [26]. В предложенной модели транспорт протона в составе иона гидроксония H_3O^+ осуществляется за счет коллективных возбуждений солитонного типа в упорядоченных цепочках водородных связей, формирующихся молекулами воды на мембране с сульфидными поверхностными группами. В модели установлена связь между подвижностью солитона и параметрами пространственной структуры поверхностных сульфидных групп.

В данной работе рассматривается модель альтернативного протонного транспорта, который реализуется за счет захвата протона акустическим солитоном, движущимся вдоль протонпроводящих структур в липидных мембранах. Этот механизм ближе к везикулярному механизму, где в качестве носителя (везикулы) протона выступает не ион гидроксония, а акустический солитон. В работе использована модель формирования и распространения акустического солитона в квазилинейных ДС, которая была предложена нами в предыдущей работе [27]. Нелинейные возбуждения солитонного типа представляют собой перемещающиеся вдоль молекулярных структур мембраны области локального сжатия ПГ липидов и структурных дефектов в подсистеме углеводородных цепей (УЦ).

Экспериментальное наблюдение возбуждений солитонного типа в липидных моно- и бислоях проведено в ряде экспериментов с использованием различных методов возбуждения и регистрации. В экспериментах с оптической генерацией уединенных волн в липидных монослоях наблюдалось возбуждение акустических солитоноподобных импульсов и их бездиссипативное движение [28]. Возбуждение упругого импульса солитонного типа также обнаружено в липосомах в температурной области фазового перехода липидов. Показано, что акустические волны, сопровождающие распространение нервного импульса в аксоне, обладают одним из характерных свойств солитонов: два сталкивающихся нервных импульса проходят друг через друга без изменения формы [29].

В данной работе рассматривается модель захвата протона акустическим солитоном с последующим его транспортом. Возможность такого захвата и обусловленный им механизм транспорта заряда с помощью акустических солитонов по одномерным нелинейным молекулярным структурам обсуждались в работах [30, 31]. Предполагается, что аналогичным образом в результате захвата протона солитоном может осуществляться латеральный транспорт протонов в липидных мембранах, а квазиодномерные ДС в многокомпонентных мембранах могут представлять собой протонпроводящие каналы на поверхности мембран.

1. МОДЕЛЬ ЛАТЕРАЛЬНОГО ТРАНСПОРТА ПРОТОНА, ЗАХВАЧЕННОГО СОЛИТОНОМ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ДС ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

Рассмотрим модель одномерной цепочки липидных молекул, образующих квазиодномерную ДС в смешанных липидных бислоях. Выделим в модели две подсистемы: поверхность мембраны, образованную ПГ липидных молекул и внутреннюю гидрофобную область мембраны, сформированную УЦ липидов [32]. В работе [27] авторами разработана модель коллективных возбуждений солитонного типа, которые представляют собой перемещающиеся со скоростью V области локальных смещений ПГ липидов $\rho(x, t)$ из равновесных положений и структурных дефектов типа кинков в подсистеме УЦ липидов, описываемых отклонением УЦ от нормали к поверхности мембраны $u(x, t)$:

$$\rho(x, t) = -\rho_0 \operatorname{sech}^2 \frac{x - Vt}{\Delta}, \quad (1)$$

$$u(x, t) = u_0 \tanh \frac{x - Vt}{\Delta}, \quad (2)$$

где положение равновесия ПГ липидов ρ_0 определяется соотношением:

$$\rho_0 = \frac{\chi u_0^2}{M \Omega_0^2}.$$

Здесь M – масса ПГ липидной молекулы, χ – константа взаимодействия ПГ и УЦ липидов, которое учитывает изменение конформации УЦ при смещении ПГ из положения равновесия; Ω_0 – характеристическая частота цепочки ПГ липидов; Δ – ширина кинка; $u_0 = \pm(|G/B|)^{1/2}$ – состояние равновесия УЦ в двухямном потенциале Гинзбурга – Ландау

$$U_T(u) = -\frac{1}{2} |G(T)| u^2 + \frac{1}{4} B u^4,$$

где $G(T) = E_0(T/T_c - 1)$ и B – параметры потенциала; E_0 – высота потенциального барьера; T_c – температура главного фазового перехода мембраны, при которой происходит плавление липидов [27, 32].

Решение в виде солитона для смещения ПГ $\rho(x, t) < 0$ (1) описывает деформацию сжатия в подсистеме ПГ липидов, связанную с дефектом в системе УЦ липидов. Для протонов в примембранном слое, попавших в такую структуру молекул липидов и взаимодействующих с ними, наличие солитона проявляется в виде дополнительной энергии взаимодействия. Решение $u(x, t)$ (2) в виде кинка

в области координаты $x = Vt$ описывает отклонения УЦ липидных молекул в противоположных направлениях, что характерно для структурных дефектов типа дислокаций в жидких кристаллах.

В предложенной модели движение протона, захваченного солитоном сжатия в цепочке ПГ липидов, описывается волновой функцией $\psi(x, t)$, которая удовлетворяет нестационарному уравнению Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - U(x, t) \psi(x, t) = 0, \quad (3)$$

где $U(x, t) = \sigma \rho(x, t)$ – потенциальная яма, создаваемая отрицательно заряженными ПГ молекулами липидов в области солитона; σ – параметр электростатического взаимодействия протона с ПГ липидных молекул в области солитона; m – масса протона и $\hbar$ – постоянная Планка.

Решение нестационарного уравнения (3) ищется в виде:

$$\psi(x, t) = \varphi(\xi) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}, \quad (4)$$

где введена пространственная координата $\xi = x - Vt$, связанная с движением солитона со скоростью V . Подставляя соотношение (4) в (3), получим для действительной части амплитуды $\varphi(\xi)$ стационарное уравнение Шредингера для протона в потенциальной яме $U(\xi)$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} + [E - U(\xi)] \varphi = 0, \quad (5)$$

где $U(\xi) = -\sigma \rho_0 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\xi}{\Delta} \right)$.

Уравнение (5) переходит в уравнение для обобщенных функций Лагранжа:

$$\frac{d}{dz} \left[1 - z^2 \frac{d\varphi}{dz} \right] + \left[s(s+1) - \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} \right] \varphi = 0, \quad (6)$$

где выполнена замена переменной $z = \tanh(\Delta^{-1} \xi)$ и введены обозначения:

$$\varepsilon = \frac{\Delta \sqrt{-2mE}}{\hbar}; \quad s = \frac{1}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + 8m\sigma\rho_0\Delta^2\hbar^{-2}} \right). \quad (7)$$

При этом уравнение (6) имеет решение в виде:

$$\begin{aligned} \varphi_n(\xi) = & A_n \operatorname{sech}^\varepsilon \left(\frac{\xi}{\Delta} \right) \times \\ & \times F \left(\varepsilon - s, \varepsilon + s + 1, \varepsilon + 1, \frac{1}{2} \left(1 - \tanh(\Delta^{-1} \xi) \right) \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где A_n – коэффициент нормализации волновой функции, F – гипергеометрическая функция, представляющая собой полином степени n при условии $\varepsilon - s = -n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) [33].

Из этого условия получаем выражение для уровней энергии протона в потенциальной яме $U(\xi)$:

$$E_n = -\frac{\hbar}{8m\Delta^2} \left(-(1+2n) + \sqrt{1+8m\sigma\rho_0\Delta^2\hbar^{-2}} \right)^2.$$

Таким образом, в потенциальной яме $U(\xi)$ имеется конечное число стационарных уровней энергии для протона, захваченного солитоном в цепочке ПГ молекул липидов. Для основного уровня с $n = 0$ волновая функция (8) имеет вид:

$$\varphi_0(\xi) = A_0 \operatorname{sech}^\varepsilon \left(\frac{\xi}{\Delta} \right). \quad (9)$$

На рисунке показана волновая функция $\varphi_0(\xi)$ протона (9), рассчитанная для $\varepsilon = 1$ с коэффициентом нормировки $A_0 = 0.42$. Расчеты выполнены для параметров солитона на основе следующих экспериментальных данных. Характерная частота $\Omega_0 = 10^{11}$ Гц оценена согласно экспериментальным данным для частоты осцилляций ПГ липидной мембраны [32]. Скорость захваченного протона определяется скоростью V распространения солитона деформации (уравнения (1) и (2)), которая по оценкам авторов лежит в области 50–100 м/с [5]. Значение ширины кинка $\Delta \approx 8$ нм оценено на основе экспериментальных данных по размерам области дефектов в подсистеме УЦ, образующихся в мембранных структурах вблизи температуры главного фазового перехода [34]. При этом область солитона охватывает приблизительно 10 липидных молекул, расположенных вдоль одномерной ДС. Решение в виде кинка для смещения УЦ $u(x, t)$ описывает дефект типа дислокации. Отрицательные и положительные значения $u(x, t)$ соответствуют отклонениям УЦ липидных молекул в противоположных направлениях. Решение в виде солитона для смещения ПГ $\rho(x, t)$ описывает деформацию сжатия в подсистеме ПГ, вызванную дефектом в подсистеме УЦ.

2. ОБСУЖДЕНИЕ

В работе развита модель движения протонов в квазиодномерных латеральных ДС, которые, как предполагается, могут играть роль протонпроводящих структур в многокомпонентных клеточных мембранах [27, 35]. В основе предложенного подхода лежит модель коллективных возбуждений в липидных мембранах типа акустических солитонов, которые представляют собой перемещающиеся вдоль

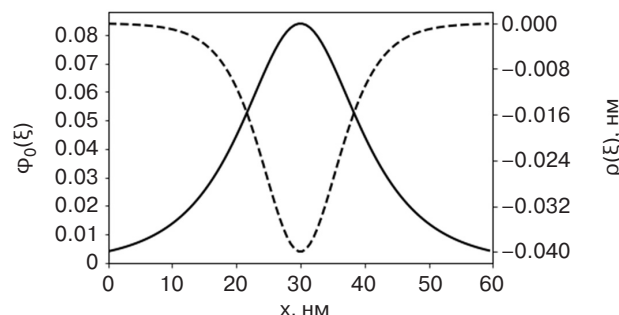


Рисунок. Волновая функция основного состояний протона $\varphi_0(\xi)$ (сплошная линия) в потенциальной яме $U(\xi)$, создаваемой солитоном сжатия $\rho(\xi)$ (штриховая линия) ПГ липидных молекул в квазиодномерной липидной ДС

мембраны области локального сжатия ПГ и структурных дефектов УЦ липидных молекул.

Предполагается, что учет в модели электростатического взаимодействия мембраносвязанного протона с солитоном сжатия приводит к захвату протона движущимся акустическим солитоном с последующим его транспортом. В отличие от модели протонного солитонного транспорта, развитой нами на основе механизма структурной диффузии протонов (механизма Гроттуса) [5], в настоящей работе рассмотрена альтернативная модель транспорта протона. Мы полагаем, что в предложенной модели преодолены две проблемы, с которыми сталкивается модель структурной диффузии протона. Во-первых, в отличие от механизма Гроттуса, протон, захваченный солитоном, не испытывает многочисленных перескоки по цепочке водородных связей на короткие расстояния 2.5 Å, что существенно увеличивает скорость его движения. Во-вторых, в нашем подходе реализуется транспорт протона, который сильно связан с областью локального сжатия ПГ, перемещающейся по поверхности мембраны в виде солитона. Экспериментально установленный эффект удержания протона на поверхности мембраны предполагает сильное локальное взаимодействие протона с ПГ липидов, что противоречит данным о его делокализации и его движении по поверхности мембраны.

Разработанная модель может быть применена к описанию транспорта протонов в системе сопряжения окислительного фосфорилирования по поверхности внутренней мембраны митохондрий, которая, как было установлено экспериментально, обладает уникальной пространственной организацией. Методом криоэлектронной томографии обнаружена упорядоченная кластерная олигомерная структура, образованная параллельными рядами дыхательных комплексов и димеров АТФ-синтазы, расположенных на складках крист внутренних митохондриальных мембран [7]. Формирование митохондриальных

крист, их морфология и динамика определяются структурными перестройками липидных мембран, обладающих высокой чувствительностью к физиологическому состоянию митохондрий [36]. Небольшое расстояние (~ 50 Å) между рядами протонных насосов и молекулами АТФ-синтазы обеспечивает условия для прямого и быстрого переноса протонов к АТФ-синтазам вдоль мембраны крист. В настоящее время проявляется большой интерес к исследованию молекулярных механизмов транспорта протонов в митохондриальных мембранах и определению факторов, влияющих на эффективность направленного протонного транспорта [16, 17, 37]. На основе развитого авторами подхода предлагается включить в проводимые исследования не только влияние структуры поверхности мембраны на протонный транспорт, но также учесть динамические свойства биомембран, в частности, формирование коллективных возбуждений в липидных бислоях. В результате учета упругих возбуждений мембраны в предложенной модели транспорт протона сопровождается переносом энергии деформации мембраны, запасенной акустическим солитоном. В этом подходе связь латерального движения протонов с неравновесной динамикой митохондриальных крист проявляется в сопряжении транспортных и динамических процессов на поверхности биомембран [38]. Как предполагается, переносимая вместе с зарядом энергия локальных упругих колебаний мембраны может вносить дополнительный вклад в работу и синхронизацию мембранных белков, рецепторов и ионных каналов [39, 40], в частности, в синхронизацию функционирования олигомерных белковых комплексов системы окислительного фосфорилирования митохондрий. Экспериментальное обнаружение транспорта протонов, сопровождающегося распространением упругих возбуждений на поверхности мембран, может быть экспериментальным подтверждением вклада коллективных возбуждений в реализацию эффективного протонного транспорта во внутренних митохондриальных мембранах и в механизм сопряжения в системе окислительного фосфорилирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты теоретических и экспериментальных исследований в области биоэнергетики митохондриальных мембран и технологии протонно-обменных полимерных мембран водородных топливных

элементов позволили выяснить многие общие особенности поверхностного протонного транспорта в биологических и искусственных мембранах. В исследовании обеих систем рассматриваются два основных механизма эффективного транспорта протонов – это структурная диффузия (механизм Гротгуса) и везикулярный транспорт. В обеих системах подтверждена роль примембранного слоя структурированной воды, в котором локализован транспорт протонов. В полимерных мембранах это показано при обнаружении быстрого протонного транспорта при незначительной влажности мембран. В митохондриальных мембранах этот эффект подтвержден в экспериментах, показывающих, что протоны в системе окислительного фосфорилирования локализованы в поверхностном слое внутренней митохондриальной мембраны. Как в искусственных, так и биологических мембранах установлено существенное влияние состава и структуры мембран (поверхностных кислотных групп) на протонную проводимость. Развита в данной работе солитонная модель протонного транспорта показала, что коллективные возбуждения липидных мембран наряду с их структурными характеристиками могут определять факторы, влияющие на эффективность протонного транспорта. Дальнейшее развитие теоретических подходов, которые учитывают как структурные характеристики, так и динамические свойства полимерных и биологических протонпроводящих мембран, может внести вклад в исследование роли поверхностного транспорта протонов в биоэнергетику клетки, а также в исследование транспортных характеристик разрабатываемых протонно-обменных полимерных мембран водородной энергетики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № ФГФЗ-2023-0004).

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant No. FGFZ-2023-0004).

Вклад авторов. Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution. All authors equally contributed to the research work.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Добровольский Ю.А., Чикин А.И., Сангинов Е.А., Чуб А.В. Протонно-обменные мембраны на основе гетерополи- соединений для низкотемпературных топливных элементов. *Альтернативная энергетика и экология*. 2015;4(165): 22–45. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2015.04.02>
[Dobrovolsky Y.A., Chikin A.I., Sanginov E.A., Chub A.V. Proton-exchange membranes based on heteropoly compounds for low temperature fuel cells. *Alt'ernativnaya energetika i ekologiya = Alternative Energy and Ecology*. 2015;4(165):22–45 (in Russ.). <https://doi.org/10.15518/isjaee.2015.04.02>]
2. Лебедева О.В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов. *Известия вузов. При- кладная химия и биотехнология*. 2016;1(16):7–19.
[Lebedeva O.V. Proton conducting membranes for hydrogen-air fuel elements. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2016;1(16):7–19 (in Russ.).]
3. Еремеев С.А., Ягузинский Л.С. О локальном сопряжении систем электронного транспорта и синтеза АТФ в мито- хондриях. Теория и эксперимент. *Биохимия*. 2015;80(5):682–688.
[Eremeev S.A., Yaguzhinsky L.S. On local coupling of the electron transport and ATP-synthesis system in mitochondria. Theory and experiment. *Biochemistry (Moscow)*. 2015;80(5):576–581. <https://doi.org/10.1134/S0006297915050089>]
[Original Russian Text: Eremeev S.A., Yaguzhinsky L.S. On local coupling of the electron transport and ATP synthesis system in mitochondria. Theory and experiment. *Biokhimiya*. 2015;80(5):682–688 (in Russ.).]
4. Kell D.B. A protet-based model that can account for energy coupling in oxidative and photosynthetic phosphorylation. *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* 2024;1865(4):149504. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2024.149504>
5. Nesterov S.V., Yaguzhinsky L.S., Vasilov R.G., Kadantsev V.N., Goltsov A.N. Contribution of the Collective Excitations to the Coupled Proton and Energy Transport along Mitochondrial Cristae Membrane in Oxidative Phosphorylation System. *Entropy (Basel)*. 2022;24(12):1813. <https://doi.org/10.3390/e24121813>
6. Davies K.M., Strauss M., Daum B., Kief J.H., Osiewacz H.D., Rycovska A., et al. Macromolecular organization of ATP synthase and complex I in whole mitochondria. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2011;108(34):14121–14126. <https://doi.org/10.1073/pnas.1103621108>
7. Nesterov S., Chesnokov Y., Kamyshinsky R., Panteleeva A., Lyamzaev K., Vasilov R., et al. Ordered Clusters of the Complete Oxidative Phosphorylation System in Cardiac Mitochondria. *Int. J. Mol. Sci.* 2021;22(3):1462. <https://doi.org/10.3390/ijms22031462>
8. Mulikidjanian A.Y., Heberle J., Cherepanov D.A. Protons @ interfaces: Implications for biological energy conversion. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*. 2006;1757(8):913–930. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2006.02.015>
9. Weichselbaum E., Österbauer M., Knyazev D.G., Batishchev O.V., Akimov S.A., Nguyen T.H., et al. Origin of proton affinity to membrane/water interfaces. *Sci. Rep.* 2017;7(1):4553. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04675-9>
10. Yaguzhinsky L.S., Boguslavsky L.I., Volkov A.G., Rakhmaninova A.B. Synthesis of ATP coupled with action of membrane protonic pumps at the octane-water interface. *Nature*. 1976;259(5543):494–496. <https://doi.org/10.1038/259494a0>
11. Kell D.B. On the functional proton current pathway of electron transport phosphorylation. An electrodic view. *Biochim. Biophys. Acta*. 1979;549(1):55–99. [https://doi.org/10.1016/0304-4173\(79\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0304-4173(79)90018-1)
12. Morelli A.M., Ravera S., Calzia D., Panfoli I. An update of the chemiosmotic theory as suggested by possible proton currents inside the coupling membrane. *Open Biol.* 2019;9(4):180221. <https://doi.org/10.1098/rsob.180221>
13. Wraight C.A. Chance and design—Proton transfer in water, channels and bioenergetic proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*. 2006;1757(8):886–912. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2006.06.017>
14. Kreuer K.D. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chem. Mater.* 1996;8(3):610–641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>
15. Ludueña G.A., Kühne T.D., Sebastiani D. Mixed Grotthuss and Vehicle Transport Mechanism in Proton Conducting Polymers from *Ab initio* Molecular Dynamics Simulations. *Chem. Mater.* 2011;23(6):1424–1429. <https://doi.org/10.1021/cm102674u>
16. Weichselbaum E., Galimzyanov T., Batishchev O.V., Akimov S.A., Pohl P. Proton Migration on Top of Charged Membranes. *Biomolecules*. 2023;13(2):352. <https://doi.org/10.3390/biom13020352>
17. Knyazev D.G., Silverstein T.P., Brescia S., Maznichenko A., Pohl P. A New Theory about Interfacial Proton Diffusion Revisited: The Commonly Accepted Laws of Electrostatics and Diffusion Prevail. *Biomolecules*. 2023;13(11):1641. <https://doi.org/10.3390/biom13111641>
18. Antonenko Y.N., Kovbasnjuk O.N., Yaguzhinsky L.S. Evidence in favor of the existence of a kinetic barrier for proton transfer from a surface of bilayer phospholipid membrane to bulk water. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 1993;1150(1):45–50. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(93\)90119-k](https://doi.org/10.1016/0005-2736(93)90119-k)
19. Tashkin V.Yu., Vishnyakova V.E., Shcherbakov A.A., Finogenova O.A., Ermakov Yu.A., Sokolov V.S. Changes of the Capacitance and Boundary Potential of a Bilayer Lipid Membrane Associated with a Fast Release of Protons on Its Surface. *Biochem. Moscow Suppl. Ser. A*. 2019;13(2):155–160. <https://doi.org/10.1134/S1990747819020077>
20. Sjöholm J., Bergstrand J., Nilsson T., Šachl R., Ballmoos C., Widengren J., et al. The lateral distance between a proton pump and ATP synthase determines the ATP-synthesis rate. *Sci. Rep.* 2017;7(1):1–12. <http://doi.org/10.1038/s41598-017-02836-4>
21. Yaguzhinsky L.S., Boguslavsky L.I., Volkov A.G., Rakhmaninova A.B. Synthesis of ATP coupled with action of membrane protonic pumps at the octane–water interface. *Nature*. 1976;259(5543):494–496. <https://doi.org/10.1038/259494a0>

22. Lee J.W. Mitochondrial energetics with transmembrane electrostatically localized protons: do we have a thermotrophic feature? *Sci Rep.* 2021;11(1):14575. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93853-x>
23. Medvedev E., Stuchebrukhov A. Mechanism of long-range proton translocation along biological membranes. *FEBS Lett.* 2012;587(4):345–349. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2012.12.010>
24. Cherepanov D.A., Junge W., Mulikidjanian A.Y. Proton transfer dynamics at the membrane/water interface: dependence on the fixed and mobile pH buffers, on the size and form of membrane particles, and on the interfacial potential barrier. *Biophys J.* 2004;86(2):665–80. [https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(04\)74146-6](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(04)74146-6)
25. Amdursky N., Lin Y., Aho N., Groenhof G. Exploring fast proton transfer events associated with lateral proton diffusion on the surface of membranes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2019;116(7):2443–2451. <https://doi.org/10.1073/pnas.1812351116>
26. Golovnev A., Eikerling M. Theory of collective proton motion at interfaces with densely packed protogenic surface groups. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012;25(4):045010. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/4/045010>
27. Каданцев В.Н., Гольцов А.Н. Коллективная динамика доменных структур в жидкокристаллических липидных бислоях. *Russian Technological Journal.* 2022;10(4):44–54. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2022-10-4-44-54>
[Kadantsev V.N., Goltsov A.N. Collective dynamics of domain structures in liquid crystalline lipid bilayers. *Russian Technological Journal.* 2022;10(4):44–54 <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2022-10-4-44-54>]
28. Shrivastava S., Schneider M.F. Evidence for two-dimensional solitary sound waves in a lipid controlled interface and its implications for biological signalling. *J. Royal Soc. Interface.* 2014;11(97):20140098. <https://doi.org/10.1098/rsif.2014.0098>
29. Gonzalez-Perez A., Budvyte R., Mosgaard L.D., Nissen S., Heimburg T. Penetration of Action Potentials During Collision in the Median and Lateral Giant Axons of Invertebrates. *Phys. Rev. X.* 2014;4(3):031047. <http://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.031047>
30. Lupichev L.N., Savin A.V., Kadantsev V.N. *Synergetics of Molecular Systems.* Series: Springer Series in Synergetics. Cham: Springer; 2015. 332 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-08195-3>
31. Каданцев В.Н., Гольцов А.Н., Кондаков М.А. Динамика электросолитона в термализованной молекулярной цепи. *Российский технологический журнал.* 2020;8(1):43–57. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-1-43-57>
[Kadantsev V.N., Goltsov A.N., Kondakov M.A. Electrosoliton dynamics in a thermalized molecular chain. *Rossiiskii tekhnologicheskii zhurnal.* 2020;8(1):43–57 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-1-43-57>]
32. Bolterauer H., Tuszyński J.A., Sataří M.V. Fröhlich and Davydov regimes in the dynamics of dipolar oscillations of biological membranes. *Phys. Rev. A.* 1991;44(2):1366–1381. <https://doi.org/10.1103/physreva.44.1366>
33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика: в 10 т. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория).* М.: Физматлит; 2024. 800 с. ISBN 5-9221-0057-2, 978-5-9221-0530-9
[Landau L.D., Lifshits E.M. *Teoreticheskaya fizika (Theoretical Physics): in 10 v. V. 3. Kvantovaya mekhanika (nerelyativistskaya teoriya) (Quantum Mechanics (Non-Relativistic Theory)).* Moscow: Fizmatlit; 2024. 800 p. (in Russ.). ISBN 5-9221-0057-2, 978-5-9221-0530-9]
34. Wack D.C., Webb W.W. Synchrotron X-ray study of the modulated lamellar phase in the lecithin-water system. *Phys. Rev. A.* 1989;40(5):2712–2730. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.40.2712>
35. Goltsov A.N. Formation of quasilinear structure in lipid membranes. *Biofizika.* 1997;42(1):174–181.
36. Joubert F., Puff N. Mitochondrial Cristae Architecture and Functions: Lessons from Minimal Model Systems. *Membranes (Basel).* 2021;11(7):465. <https://doi.org/10.3390/membranes11070465>
37. Toth A., Meyrat A., Stoldt S., Santiago R., Wenzel D., Jakobs S., et al. Kinetic coupling of the respiratory chain with ATP synthase, but not proton gradients, drives ATP production in cristae membranes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2020;117(5):2412–2421. <https://doi.org/10.1073/pnas.1917968117>
38. Patil N., Bonneau S., Joubert F., Bitbol A.F., Berthoumieux H. Mitochondrial cristae modeled as an out-of-equilibrium membrane driven by a proton field. *Phys. Rev. E.* 2020;102(2):022401. <https://doi.org/10.1103/physreve.102.022401>
39. Johnson A.S., Winlow W. The Soliton and the Action Potential – Primary Elements Underlying Sentience. *Front. Physiol.* 2018;9:779. <https://doi.org/10.3389/fphys.2018.00779>
40. Li S., Yan Z., Huang F., Zhang X., Yue T. How a lipid bilayer membrane responds to an oscillating nanoparticle: Promoted membrane undulation and directional wave propagation. *Colloids Surf. B. Biointerfaces.* 2020;187:110651. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110651>

Об авторах

Каданцев Василий Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, кафедра биокибернетических систем и технологий, Институт искусственного интеллекта, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: appl.synergy@yandex.ru. Scopus Author ID 6602993607, <https://orcid.org/0000-0001-9205-6527>

Гольцов Алексей Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, кафедра биокибернетических систем и технологий, Институт искусственного интеллекта, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: golcov@mirea.ru. Scopus Author ID 56234051200, SPIN-код РИНЦ 8852-2616, <https://orcid.org/0000-0001-6725-189X>

About the authors

Vasiliy N. Kadantsev, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Biocybernetic Systems and Technologies, Institute of Artificial Intelligence, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454 Russia). E-mail: appl.synergy@yandex.ru. Scopus Author ID 6602993607, <https://orcid.org/0000-0001-9205-6527>

Alexey N. Goltsov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Biocybernetic Systems and Technologies, Institute of Artificial Intelligence, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454 Russia). E-mail: golcov@mirea.ru. Scopus Author ID 56234051200, RSCI SPIN-code 1288-9918, <https://orcid.org/0000-0001-6725-189X>