

ΕΥΡΕΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΜΕΣΩ ΙΣΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΕΓΧΥΣΗΣ

Σ.ΜΗΝΑΔΑΚΗ^{1,*}, Α. ΑΡΜΑΟΥ^{1,2}, R.M. ΡΙΟΥΧ²

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

²Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, US

(*up1060067@upnet.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ισοθερμική θερμιδομετρία (Isothermal Titration Calorimetry, ITC) αποτελεί μια σημαντική τεχνική ανάλυσης για τον προσδιορισμό θερμοδυναμικών παραμέτρων που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση δυο μορίων, ενός που δρα ως δεσμός και ενός ως δέκτης. Η παραδοσιακή προσέγγιση είναι η μέθοδος της σταδιακής έγχυσης (Incremental Injection Approach, IIA-ITC) κατά την οποία η ουσία που δρα ως δεσμός εισέρχεται σταδιακά μέσω κρουστικών παλμών στο κελί του θερμιδόμετρου που περιέχει το δέκτη. Κατά την διάρκεια της αντίδρασης καταγράφεται η ποσότητα της εκλυόμενης ή προσλαμβανόμενης θερμότητας και δημιουργείται το θερμογράφημα. Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων, (ενθαλπία, εντροπία, στοιχειομετρία) και της σταθεράς ισορροπίας, K , γίνεται με την ολοκλήρωση της καμπύλης του θερμογραφήματος σε κάθε παλμό^[1]. Ωστόσο, ο περιορισμένος αριθμός πειραματικών σημείων που εξάγονται με την μέθοδο IIA-ITC δυσκολεύει τον υπολογισμό των παραμέτρων για συστήματα όπου η τιμή του K είναι υψηλή. Για τέτοια συστήματα έχει προταθεί η μέθοδος συνεχούς έγχυσης (Continuous Injection Approach, CIA-ITC), η οποία παρέχει αυξημένο αριθμό πειραματικών δεδομένων και μικρότερους χρόνους διεξαγωγής του πειράματος. Η ισοθερμική θερμιδομετρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για τον υπολογισμό κινητικών παραμέτρων (kinITC) μέσω μοντέλων κινητικής^[3]. Σε πειράματα IIA-ITC ο υπολογισμός των κινητικών παραμέτρων επιτυγχάνεται προσαρμόζοντας τις προβλέψεις του μοντέλου στο σχήμα κάθε κορυφής του θερμογραφήματος, η οποία προκύπτει από την παλμική έγχυση του δεσμού στο κελί της θερμιδομετρίας. Στην περίπτωση του CIA-ITC δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί η kinITC καθώς η συνεχής έγχυση του δεσμού δεν οδηγεί στο σχηματισμό κορυφών στο θερμογράφημα. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, προτείνουμε μία νέα μέθοδο για τον υπολογισμό κινητικών δεδομένων για την CIA-ITC. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των παραμέτρων σε τρία διαφορετικά συστήματα πρόσδεσης: το απλό σύστημα πρόσδεσης ενός δεσμού με ένα δέκτη, το ανταγωνιστικό σύστημα πρόσδεσης δυο διαφορετικών δεσμών σε έναν δέκτη και στο σύστημα πρόσδεσης ενός δεσμού σε δύο διαφορετικούς δέκτες. Ο υπολογισμός των επιθυμητών θερμοδυναμικών και κινητικών παραμέτρων γίνεται με την επιλογή τιμών των παραμέτρων των αντίστοιχων μοντέλων κινητικής που ελαχιστοποιούν την απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των αρχικά αλγεβρικών και μετά δυναμικών περιγραφών του συστήματος που μελετάμε. Η αξιοπιστία της μεθόδου βεβαιώνεται από την μικρή διαφορά των υπολογισμένων παραμέτρων και των βιβλιογραφικών τιμών.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ΙΣΟΘΕΡΜΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΥΝΕΧΗΣ ΕΓΧΥΣΗΣ, ΚΙΝΗΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ,

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Prozeller, D., Morsbach, S., & Landfester, K. (2019). Isothermal titration calorimetry as a complementary method for investigating nanoparticle–protein interactions. *Nanoscale*, 11(41), 19265–19273.
- [2] Chang, J. W., Armaou, A., & Rioux, R. M. (2021). Continuous Injection Isothermal Titration Calorimetry for in Situ Evaluation of Thermodynamic Binding Properties of Ligand-Receptor Binding Models. *Journal of Physical Chemistry B*, 125(29), 8075–8087.
- [3] Prozeller, D., Morsbach, S., & Landfester, K. (2019). Isothermal titration calorimetry as a complementary method for investigating nanoparticle–protein interactions. *Nanoscale*, 11(41), 19265–19273.