

ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДОВ СПИРАЛЬ — КЛУБОК В БИОПОЛИМЕРАХ

I. ПЕРЕХОДЫ СПИРАЛЬ—КЛУБОК В ПОЛИПЕТИДНЫХ ЦЕПЯХ ПОД НАГРУЗКОЙ

T. M. Бирштейн

Переходы спираль — клубок в полипептидах и нуклеиновых кислотах подвергаются в последнее время детальному экспериментальному и теоретическому исследованию. Наиболее полный теоретический анализ дан в серии работ Зимма и Брэгга [1] (см. также работу Нагаи [2]), Зимма и Райса [3] и Зимма [4], в которых использован матричный метод модели Изинга (см., например, [5, 6]). В этих работах рассмотрены, однако, лишь переходы в свободных цепях, на которые не действует внешняя сила. Между тем исследование влияния нагрузки на переход в полипептидных цепях представляет значительный интерес, поскольку, как показано Флори [7, 8], внутримолекулярные конформационные переходы определяют эластические свойства фибрillярных протеинов (коллаген, эластин, миозин). Резкое сокращение волокон коллагена при нагревании его до некоторой температуры (зависящей от окружающей среды) объясняется переходом спираль — клубок в индивидуальных молекулах, эквивалентным аналогичному переходу в случае сильно разбавленных растворов [7, 9]. Флори дал термодинамический анализ влияния силы на переход спираль — клубок в незаряженных полипептидах [8, 10]. Для заряженных полипептидов качественный анализ был проведен в работе Бирштейн, Воробьева и Птицына [11]. В настоящей работе построена статистическая теория перехода спираль — клубок в одномерных цепях, моделирующих полипептидные цепи и находящиеся в поле внешней силы.

1. Модель

Рассмотрим полимерную цепь, каждое звено которой, моделирующее мономерную единицу полипептидной цепи, может соединяться водородной связью с третьим предшествующим звеном. В отсутствие внешней силы звенья цепи могут находиться в одном из следующих состояний ($\mu_i = 0, 1$) (ср. [2]): 1) состояние спирали ($\mu_i = 1$), если звено находится в такой конформации относительно предыдущего звена, которая соответствует α -спирали; 2) состояние клубка ($\mu_i = 0$) — звено не находится в конформации, отвечающей α -спирали.

Положим, следуя Нагаи и используя обозначения Зимма и Брэгга [1], что вклад заданного состояния цепи в статистическую сумму Z определяется произведением следующих множителей: 1) множитель 1 для каждого звена в состоянии клубка; 2) множитель s для каждого звена в состоянии спирали, следующего за двумя звеньями в состоянии спирали; 3) множитель \sqrt{s} для каждого звена в состоянии спирали, если хотя бы одно из двух предыдущих звеньев не находится в состоянии спирали.

$$Z = \sum_{\{\mu_i\}} \prod_{i=1}^n s^{\mu_{i-2}\mu_{i-1}\mu_i} \sigma^{1/\mu_i(1-\mu_{i-2}\mu_{i-1})} \quad (1)$$

Суммирование производится по всевозможным наборам $\{\mu_i\}$ ($\mu_i = 0, 1$) за исключением содержащих физически бессмысленные последовательности $\mu_i 010$ и 0110 ; n — степень полимеризации ($n \gg 1$).

Величина s содержит выигрыш свободной энергии за счет образования водородной связи, а также уменьшение свободной энергии за счет уменьшения энтропии звена в состоянии спирали сравнительно со звеном в состоянии клубка. Дополнительное уменьшение энтропии при образовании первой связи после несвязанных звеньев за счет уменьшения свободы вращения двух промежуточных звеньев учитывается множителем $\sigma \ll 1$. Статистическая сумма цепи может быть представлена в виде:

$$Z = \text{Spur } G^n = \lambda^n \quad (2)$$

где

$$G = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{\sigma} & & & & \\ & 1/\sqrt{\sigma} & & & \\ & & \ddots & & s \\ & & & 1/\sqrt{\sigma} & \\ & & & & 1/\sqrt{\sigma} \\ & & & & & 1/s \end{pmatrix} \quad (3)$$

Состояния пронумерованы в последовательности $\mu_{i-2}\mu_{i-1}\mu_i$: 000; 001; 011; 100; 101; 110; 111; λ — наибольшее собственное число матрицы G , являющееся старшим корнем уравнения

$$\lambda^2(\lambda - 1)(\lambda - s) = \sigma s \quad (4)$$

и равное

$$\lambda \simeq \begin{cases} 1 + \frac{\sigma s}{1-s}, & s < 1 \\ s + \frac{\sigma}{s(s-1)}, & s > 1 \end{cases} \quad (5)$$

В точке $s = 1$ осуществляется переход от преимущественно клубкообразной цепи ($s < 1$) к преимущественно спиральной цепи ($s > 1$). Параметр σ определяет лишь остроту перехода, не оказывая влияния на среднюю точку перехода. При $\sigma = 0$ переход спираль — клубок в точке $s = 1$ осуществляется скачком. Поместим рассматриваемую нами цепь в поле внешней силы и будем рассматривать ее как одномерную цепь. Раастяжение одномерных цепей внешней силой было рассмотрено в работе Волькенштейна и Птицына [12]. В поле силы \vec{f} каждое звено одномерной цепи может быть ориентировано по или против силы, внося при этом дополнительный вклад в слагаемое статистической суммы $e^{fl_i \Psi_i/kT}$, где l_i — длина звена, $\Psi_i = \pm 1$ — косинус угла между i -ым звеном и силой.

Положим, что длина звена в состоянии спирали l_c меньше длины звена в состоянии клубка l_k . Пусть для определенности

$$l_c = \frac{\sqrt{2}}{2} l_k. \quad (6)$$

Это отражает то обстоятельство, что несвязанные мономерные единицы полипептидной цепи могут ориентироваться параллельно (или антипараллельно) силе, тогда как связанные в спираль единицы ориентируются под углом к силе, а по силе ориентируются оси спиралей. Ориентация звена цепи, находящегося в состоянии спирали, целиком определяется ориентацией предыдущего звена цепи. Мы будем считать, что любое спиральное звено цепи повторяет ориентацию предшествующего звена. Для звеньев в состоянии клубка параллельной ориентации соседних звеньев припишем нулевую энергию, а антипараллельной — энергию Δe .

Статистическая сумма рассматриваемой цепи в поле внешней силы

определяется при этом уравнением

$$Z = \sum_{\{\mu_i\}} \sum_{\{\Psi_i\}} \prod_{i=1}^n s^{\mu_{i-2} \mu_{i-1} \mu_i} \sigma^{\frac{1}{2} \mu_i (1 - \mu_{i-2} \mu_{i-1})} \times \quad (7)$$

$$\times e^{(f \mu_i / kT) \Psi_i} \left[\frac{1 + \Psi_{i-1} \Psi_i}{2} - \frac{w}{1+w} (1 - \mu_i) \Psi_{i-1} \Psi_i \right] = \text{Spur } Q^n = \Lambda^n,$$

где $w = e^{-\Delta\varepsilon/kT}$, Λ — старший корень гиперматрицы 7-го порядка Q

$$Q = G \cdot S, \quad (8)$$

G — определено уравнением (3), а S — диагональная гиперматрица 7-го порядка, элементами которой являются матрицы 2-го порядка

$$S = \begin{pmatrix} S_k & . & . & . & . & . & . \\ . & S_c & . & . & . & . & . \\ . & . & S_c & . & . & . & . \\ . & . & . & S_k & . & . & . \\ . & . & . & . & S_c & . & . \\ . & . & . & . & . & S_k & . \\ . & . & . & . & . & . & S_c \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$S_k = \frac{1}{1+w} \begin{pmatrix} e^d & we^{-d} \\ we^d & e^{-d} \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$S_c = \begin{pmatrix} e^{d(\sqrt{2}/2)} & . \\ . & e^{-d(\sqrt{2}/2)} \end{pmatrix} \quad (11)$$

Здесь $d = fl_k/kT$. Множитель $1/(1+w)$ введен в матрицу S_k для того, чтобы сохранить прежний смысл параметров s и σ , т. е. чтобы они учитывали все влияние внутренних степеней свободы.

2. Влияние внешней силы на точку перехода

Рассмотрим сначала влияние внешней силы на смещение точки перехода спираль — клубок. Поскольку, как отмечалось выше, точка перехода не зависит от σ , рассмотрим случай $\sigma = 0$, отвечающий предельно резкому переходу. Легко видеть, что максимальным корнем Λ матрицы Q будет в этом случае больший из корней λ_k и $s\lambda_c$, где λ_k и λ_c — старшие корни матриц S_k и S_c , соответственно

$$\lambda_k = \frac{\operatorname{ch} d + \sqrt{\operatorname{sh}^2 d + w^2}}{1+w} \quad (12)$$

$$\lambda_c = e^{d(\sqrt{2}/2)}. \quad (13)$$

Переход спираль — клубок осуществляется при

$$s_n = \frac{e^{-d(\sqrt{2}/2)}}{1+w} [\operatorname{ch} d + \sqrt{\operatorname{sh}^2 d + w^2}].$$

При $s < s_n$ $\Lambda = \lambda_k$ и цепь клубкообразна, при $s > s_n$ $\Lambda = s\lambda_c$ и цепь имеет структуру спирали. Зависимость s_n от d представлена на рис. 1. Видно, что малые силы стабилизируют спираль, уменьшая значение s_n . Это обусловлено тем обстоятельством, что жесткая спираль легко

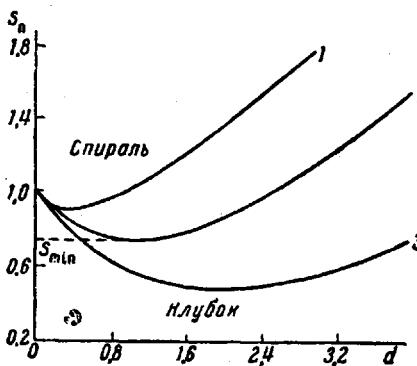


Рис. 1. Зависимость точки перехода спираль — клубок от приложенной внешней силы:

1 — $w = 0,3$; 2 — $w = 1$; 3 — $w = 3$

ориентируется силой и ее длина значительно превышает проекцию длины клубка на направление силы, если последняя не велика. Минимум кривой $s_{\text{п}} = s_{\text{п}}(d)$ отвечает значению d , удовлетворяющему уравнению:

$$\frac{\operatorname{sh} d}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 d + w^2}} = \frac{\sqrt{2}}{2}. \quad (15)$$

Средние проекции клубка [12] и спирали на направление силы равны соответственно

$$\begin{aligned}\bar{x}_{\text{к}} &= nl_{\text{k}} \frac{\partial \ln \lambda_{\text{k}}}{\partial d} = nl_{\text{k}} \frac{\operatorname{sh} d}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 d + w^2}} \\ \bar{x}_{\text{с}} &= nl_{\text{k}} \frac{\partial \ln \lambda_{\text{с}}}{\partial d} = nl_{\text{k}} \frac{\sqrt{2}}{2}\end{aligned} \quad (16)$$

Как видно из уравнений (15)–(16), минимум кривой $s_{\text{п}} = s_{\text{п}}(d)$ отвечает случаю, когда длина вытянутого клубка становится равной длине спирали. В области больших сил средняя длина клубка больше длины спирали и сила стабилизирует вытянутый клубок, увеличивая $s_{\text{п}}$ (ср. [10, 11]). Кривые деформации рассматриваемой цепи представлены на рис. 2. При $s > 1$ спираль сохраняется вплоть до очень больших сил, которые, по-видимому, приводят к разрыву цепей, а не к их перестройке в сильно вытянутые клубки. При $s < s_{\text{min}}$ при любых силах имеет место постепенное растяжение клубкообразной цепи при

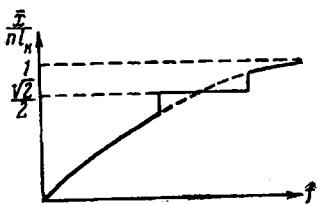


Рис. 2. Кривая деформации цепи при $s_{\text{min}} < s < 1$

$s_{\text{min}} < s < 1$, по мере увеличения силы осуществляются последовательные переходы слабо вытянутый клубок — спираль и спираль — сильно вытянутый клубок (ср. [10]).

В заключение отметим, что если воспользоваться результатами [13] по температурной зависимости s в полиг-бензилглютамате (в смеси дихлоруксусная кислота — дихлорэтилен) $d \ln s / dT = \Delta H / RT^2$, $\Delta H = -890$ кал/моль, температура перехода $11,8^\circ$, то изменению s на 10 и 20% соответствует изменение точки перехода на ~ 15 и $\sim 30^\circ$.

3. Влияние внешней силы на остроту перехода

Рассмотрим теперь влияние внешней силы на остроту перехода, для чего найдем значение Λ при $\sigma \neq 0$. Более удобным оказывается составление векового уравнения не для матрицы Q , а для матрицы $U^{-1} Q U$, где U — диагональная гиперматрица

$$\{U\}_{\alpha, \beta} = \begin{cases} \delta_{\alpha \beta} U_{\kappa} & \alpha = 1, 4, 6 \\ \delta_{\alpha \beta} I & \alpha = 2, 3, 5, 7 \end{cases} \quad (17)$$

I — единичная матрица второго порядка, U_{κ} — матрица, приводящая к диагональному виду матрицу S_{κ} .

Примем для простоты $w = 1$. Тогда

$$U_{\kappa}^{-1} S_{\kappa} U_{\kappa} = \begin{pmatrix} \operatorname{ch} d & & \\ & \ddots & \\ & & \ddots \end{pmatrix} \quad (18)$$

Из уравнений (3), (8) — (11), (17), (18) находим, что

$$\Lambda' = \Lambda / \operatorname{ch} d \quad (19)$$

является старшим корнем уравнения

$$\Lambda'^2 (\Lambda' - s') (\Lambda' - 1) = \frac{\sigma s'}{2 \operatorname{ch}^3 d} e^{d(1+\sqrt{2})} \left[1 + \frac{\Lambda' - s'}{\Lambda' - s' e^{-d\sqrt{2}}} e^{-d(2+3\sqrt{2})} \right], \quad (20)$$

где

$$s' = s \frac{e^{d\sqrt{2}/2}}{\cosh d}. \quad (21)$$

Уравнение (20) при $d=0$ переходит в уравнение (4), а при $d \neq 0$ отличается от уравнения (4) лишь заменой Λ и s на Λ' и s' (19), (21) и заменой σ на

$$\sigma' = \frac{\sigma}{2\cosh^3 d} e^{d(1+\sqrt{2})} \quad (22)$$

(мы пренебрегли вторым членом в правой части уравнения (20), что возможно при $d \neq 0$; при $d=0$ оба слагаемых в правой части уравнения (20) равны друг другу).

Из уравнения (22) следует, что в интервале значений d от 0,1 до 3,0 σ' отличается от σ не более чем на 50%, так что острота перехода спираль — клубок практически не зависит от приложенной силы.

4. Влияние нагрузки на переходы в заряженных цепях

В работе Зимма и Брегга [1] показано, что исследование основных закономерностей перехода спираль — клубок может быть проведено с помощью матрицы не 7-го (см. уравнение (3)), а 2-го порядка. Дополнительное предположение, позволяющее упростить задачу, состоит в том, что авторы [1] пренебрегают невозможностью появления менее чем трех соседних звеньев, не связанных водородными связями с предыдущими. Статистическая сумма цепи имеет в этом случае вид

$$Z = \sum_{\{\mu_i\}} \prod_{i=1}^n s^{\mu_i} \sigma^{\mu_i} (1 - \mu_i - 1) \quad (23)$$

Тогда уравнения (3), (4) могут быть заменены на

$$G = \begin{pmatrix} 1 & \sigma s \\ 1 & s \end{pmatrix} \quad (24)$$

$$(\lambda - 1)(\lambda - s) = \sigma s \quad (25)$$

При исследовании перехода спираль — клубок под нагрузкой можно также использовать эту схему расчета, заменяя везде матрицу 7-го порядка (3) на матрицу 2-го порядка (24). При этом следует также вместо (10) и (17) рассматривать матрицу 2-го порядка

$$S = \begin{pmatrix} S_k & \cdot \\ \cdot & S_c \end{pmatrix} \quad (26)$$

$$U = \begin{pmatrix} U_k & \cdot \\ \cdot & I \end{pmatrix} \quad (27)$$

В случае $\sigma = 0$ рассматриваемое приближение полностью совпадает с точным рассмотрением, позволяя, таким образом, исследовать положение точки перехода. Однако получаемое уравнение для собственных значений матрицы Q при $\sigma \neq 0$ не переходит в уравнение (25) при $d=0$, а отличается от него множителем 2 (при $w=1$) в правой части уравнения. Это обусловлено нестрогостью указанного приближения, поэтому для исследования влияния силы на ширину области перехода мы воспользовались выше точным рассмотрением.

Используем теперь рассматриваемое здесь приближение для исследования вопроса о влиянии нагрузки на точку перехода спираль — клубок в полипептидах, все мономерные единицы которых содержат одинаковые ионизируемые группы. Состояние каждого звена одномерной цепи характеризуется теперь: 1) наличием или отсутствием водородной связи

с соответствующим предыдущим звеном; 2) ориентацией по или против силы; 3) наличием или отсутствием заряда ($\epsilon_i=0,1$). Рассматриваемая нами цепь является в этом случае системой с переменным числом частиц, характеризуемой большой статистической суммой.

$$Z = \sum_{\{\mu_i\}} \sum_{\{\psi_i\}} \sum_{\{\epsilon_i\}} \prod_{i=1}^n s^{\mu_i} \sigma^{\mu_i(1-\mu_{i-1})} e^{(\mu_i/kT) \psi_i} \times \\ \times \left[\frac{1 + \psi_{i-1}\psi_i}{2} - \frac{w}{1+w} (1 - \mu_i) \psi_{i-1}\psi_i \right] a_{\epsilon_i} e^{-\epsilon_{i-1}\epsilon_i (E_{\mu_i}^{(e)} (\psi_{i-1}, \psi_i)/kT)} \quad (28)$$

где a_{ϵ_i} — активность ионизуемой группы в состоянии ионизации ϵ_i (a_0 или $a_1 \equiv a_-(a_+)$), связанная с pH раствора и константой диссоциации $\lg(a_1/a_0) = \text{pH} - pK_a$; $E_{\mu_i}^{(e)} (\psi_{i-1}, \psi_i)$ — энергия электростатического взаимодействия $i-1$ -го и i -го звеньев. Мы ограничиваемся учетом взаимодействия лишь соседних звеньев и полагаем, что электростатическое взаимодействие имеет место, лишь когда оба звена заряжены. Статистическая сумма (28) может быть представлена уравнениями (8), (24) и (26), в которых вместо матриц 2-го порядка S_k и S_c должны стоять матрицы 4-го порядка

$$S'_k = \begin{pmatrix} a_0 S_k & a_1 S_k \\ a_0 S_k & a_1 (S_k)_1 \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$S'_c = \begin{pmatrix} a_0 S_c & a_1 S_c \\ a_0 S_c & a_1 (S_c)_1 \end{pmatrix} \quad (30)$$

где S_k и S_c определены уравнениями (10) и (11).

$$(S_k)_1 = \frac{u}{1+w} \begin{pmatrix} e^d & w \cdot \Delta u \cdot e^{-d} \\ w \cdot \Delta u \cdot e^d & e^{-d} \end{pmatrix} \quad (31)$$

$$(S_c)_1 = \begin{pmatrix} v e^{d(V/2)} & \cdot \\ \cdot & v e^{-d(V/2)} \end{pmatrix} \quad (32)$$

$u = e^{-E_k^{(e)}/kT}$, $\Delta u = e^{-\Delta E_k^{(e)}/kT}$, $v = e^{-E_c^{(e)}/kT}$, $E_k^{(e)} \equiv E_{\mu_i=0}^{(e)} (\psi_{i-1} = \psi_i)$ — энергия электростатического взаимодействия двух соседних параллельных звеньев в состоянии клубка, $E_c^{(e)} \equiv E_{\mu_i=1}^{(e)} (\psi_{i-1} = \psi_i)$ — то же для звеньев в состоянии спирали, $\Delta E_k^{(e)} \equiv E_{\mu_i=0}^{(e)} (\psi_{i-1} = -\psi_i) - E_{\mu_i=0}^{(e)} (\psi_{i-1} = \psi_i)$ — разность энергий электростатического взаимодействия двух соседних антипараллельных и параллельных звеньев в состоянии клубка.

Рассмотрим простейший случай, когда энергия электростатического взаимодействия звеньев в состоянии клубка не зависит от их взаимной ориентации. Тогда $\Delta E_k^{(e)} = 0$, $\Delta u = 1$ и из векового уравнения следует, что Λ является старшим из корней λ_k и λ_c , где

$$\lambda'_k = \frac{a_0 \lambda_k}{2} [1 + au + \sqrt{(1 - au)^2 + 4a}] \quad (33)$$

$$\lambda'_c = \frac{a_0 \lambda_c}{2} [1 + av + \sqrt{(1 - av)^2 + 4a}] \quad (34)$$

λ_k и λ_c определяются уравнениями (12), (13), $a = a_1/a_0$. Как и следовало ожидать, в этом случае влияние состояния ионизации и влияние внешней силы на точку перехода оказываются независимыми и переходное значение s равно произведению значений, отвечающих дейст-

вию силы на незаряженную цепь и действию заряда на цепь, не подвергающуюся действию силы

$$s_n' = \frac{e^{-d(\sqrt{2}/2)}}{1+w} [\cosh d + \sqrt{\sinh^2 d + w^2}] \frac{1+au + \sqrt{(1-av)^2 + 4a}}{1+av + \sqrt{(1-av)^2 + 4a}} = s_n s_n^{(e)}. \quad (35)$$

Влияние заряда на переход спираль — клубок в случае полиглутаминовой кислоты было изучено теоретически Зиммом и Райсом [3] и экспериментально Вада [14] и Голдштейном и Качальским [15]. Они показали, что электростатическое взаимодействие стабилизует клубкообразную конформацию цепи, так что переход спираль — клубок может быть обусловлен увеличением pH и соответственно зарядкой цепи. Таким образом $s_n^{(e)} > 1$. В частности, в работе [3] показано, что для полиглутаминовой кислоты в 0,13 M водном растворе NaCl при степени ионизации $a \approx 0,5$ $s_n^{(e)} = 1,1$. Влияние силы и заряда такой цепи на значение s_n' показано на рис. 3.

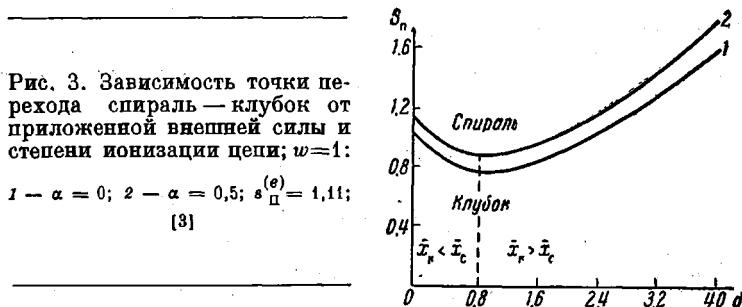


Рис. 3. Зависимость точки перехода спираль — клубок от приложенной внешней силы и степени ионизации цепи; $w=1$:

1 — $a = 0$; 2 — $a = 0,5$; $s_n^{(e)} = 1,1$;
[3]

Для рассматриваемого случая зависимость $\alpha = d \ln \lambda / d \ln a$ от силы сводится лишь к зависимости точки перехода спираль — клубок от силы при фиксированном значении s . На рис. 4 приведена зависимость переходного значения α_n от силы при s , лежащем между s_{\min} для $a=0$ и s_{\min} для $a=1$. При $f < f_0$ размеры вытянутого клубка меньше размеров спирали, и при ионизации, приводящей к переходу спираль — клубок, должно наблюдаться сокращение цепи, при $f > f_0$ ионизация должна приводить к удлинению цепи (см. рис. 5).

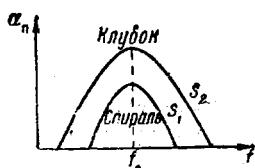


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени ионизации, вызывающей переход спираль — клубок от силы при $s_{\min} (\alpha = 0) < s < s_{\min} (\alpha = 1)$; $s_1 < s_2$

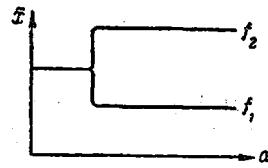


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость длины цепи от степени ионизации $f_1 < f_0$; $f_2 > f_0$

Мы рассматривали здесь случай, когда электростатическое взаимодействие внутри клубка не зависит от конформаций мономерных единиц. Учет такой зависимости должен привести, по-видимому, к смещению минимумов кривых $s_n = s_n(f)$ с ростом степени ионизации. Если электростатическое взаимодействие в вытянутых конформациях (параллельное расположение соседних звеньев) меньше, чем в свернутых (антипараллельное расположение звеньев), т. е. $\Delta E_k^{(e)} > 0$, то минимумы кривых должны смещаться по мере увеличения a в сторону меньших f и, наоборот, при $\Delta E_k^{(e)} < 0$ минимумы кривых должны смещаться в сторону больших f .

Выводы

1. Предложена одномерная модель, позволяющая исследовать основные закономерности перехода спираль — клубок в полипептидных цепях под нагрузкой.
2. Показано, что приложенная внешняя сила, если она не очень велика, стабилизирует спиральную конформацию цепи, а очень большая внешняя сила стабилизирует конформацию сильно вытянутого клубка. Смещение температуры перехода может составлять 20—30°. Острота перехода практически не зависит от внешней силы.
3. Рассмотрено влияние нагрузки на переход спираль — клубок в заряженных цепях и показано, что не очень большая внешняя сила приводит к увеличению степени диссоциации, вызывающей переход при фиксированной температуре. При большой внешней силе степень диссоциации, вызывающая переход, может быть меньше, чем при отсутствии силы. В зависимости от величины приложенной силы при переходе спираль — вытянутый клубок может наблюдаться увеличение или уменьшение размеров цепи в направлении силы.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. B. H. Zimm, J. K. Bрагг, J. Chem. Phys., 31, 526, 1959.
2. K. Nagai, J. Phys. Soc. Japan, 15, 407, 1960.
3. B. H. Zimm, S. A. Rice, Molecular Phys., 3, 391, 1960.
4. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 33, 1349, 1960.
5. H. A. Kramers, G. Wannier, Phys. Rev., 60, 252, 1941.
6. G. Newell, E. W. Montroll, Revs. Mod. Phys., 25, 353, 1953.
7. R. R. Garrett, P. J. Flory, Nature, London, 177, 176, 1956.
8. P. J. Flory, Science, 124, 33, 1956.
9. P. J. Flory, J. Cellular and Compar. Physiol., 49, Suppl. I, 175, 1957.
10. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1956.
11. Т. М. Бирштейн, В. И. Воробьев, О. Б. Птицын, Биофизика, 6, 524, 1961.
12. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 25, 649, 1955.
13. B. H. Zimm, P. Doty, K. Iso, Proc. Nat. Acad. Sci. US, 45, 1601, 1959.
14. A. Wada, Molecular Phys., 3, 409, 1960.
15. L. Goldstein, E. Katchalsky, Bull. Res. Council, Israel, A9, 138, 1960.

HELIX — COIL TRANSITIONS IN BIOPOLYMERS.

I. HELIX — COIL TRANSITIONS IN POLYPEPTIDE CHAINS UNDER LOAD

T. M. Birstein

Summary

A previously developed statistical theory of helix — coil transition in polypeptide chains is extended to the case of molecule subjected to external force. The one-dimensional model is considered. It is shown that a moderate force (i. e. when the length of the stretched coil is less than that of the helix) stabilizes the helical conformation of the chain. A large force stabilizes the conformation of a highly stretched coil. The force can displace the transition point by 20—30°. The sharpness of the transition is independent of the force. The effect of loading on the helix — coil transition in charged chains is also considered. It is shown that the degree of dissociation responsible for the conformational transition depends upon the force applied. A moderate external force increases the critical degree of dissociation, while further increase in the force can cause its decrease. In the helix — stretched coil transition an increase or decrease in chain dimensions can take place, depending upon the value of the applied force.