

УДК 541.64:539.107

РАЗМЕРЫ ПОЛУЖЕСТКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ
С КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ МЕХАНИЗМОМ ГИБКОСТИ

Т. М. Бирштейн

Рассмотрена применимость персистентной модели для описания зависимости размеров гибких (персистентная длина $a \sim 10 \text{ \AA}$) и жестких ($a \geq 100 \text{ \AA}$) цепей от их молекулярного веса. Показано, что для жестких цепей модель дает строгое описание. Выведены выражения, связывающие персистентную длину жесткой цепи с интервалами локальных колебаний звеньев и с невозмущенной спиральной структурой цепи. Рассмотрена гибкость цепей полибутилизоцианата, α -спирали полипептидов и двойной спирали ДНК. Показано, что для наблюдаемой гибкости достаточны колебания углов внутреннего вращения в интервале $5-10^\circ$.

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что основным механизмом, обусловливающим статистическую свернутость гибких макромолекул с персистентной длиной $\sim 10-20 \text{ \AA}$, является поворотная изомерия. Методы конформационной статистики позволяют связать конформационные характеристики таких цепей, в частности их размеры, с локальными параметрами внутреннего вращения: структурой поворотных изомеров, их статистическим весом и т. п., которые, в свою очередь, непосредственно определяются химическим строением макромолекул [1-3].

Существует, однако, целый ряд полужестких макромолекул с персистентной длиной порядка сотен ангстрем, для которых главный или, по крайней мере, существенный вклад в гибкость вносят малые колебания углов внутреннего вращения и валентных углов, нарушающие регулярную структуру цепи. В данной работе мы проанализируем влияние таких колебаний на размеры полужестких цепей, отвлекаясь от механизма, стабилизирующего жесткую структуру (система водородных связей, стерические ограничения и т. п.), и полагая, что в отсутствие колебаний цепь имела бы регулярную спиральную структуру (плоская цепь может рассматриваться как частный случай спирали).

Модель персистентной цепи. При описания размеров макромолекул в широком интервале молекулярных весов часто используется модель персистентной цепи [4, 5], согласно которой

$$\langle h^2 \rangle = 2La \left[1 - \frac{a}{L} (1 - e^{-L/a}) \right], \quad (1)$$

где $\langle h^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния между концами цепи, L — ее контурная длина, a — персистентная длина, определяемая жесткостью цепи.

В случае гибких макромолекул с персистентной длиной, содержащей небольшое число звеньев, выражение (1) оказывается не строгим. Действительно, рассмотрим в качестве примера реальной цепи цепь из одинаковых звеньев с независимым вращением отдельных звеньев при симметричном потенциале, тормозящем внутреннее вращение. Для такой цепи

имеем (см. формулу (4.86) из [1]) с точностью до членов порядка $1/N$

$$\langle h^2 \rangle \simeq Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha (1 + \eta)}{1 - \cos \alpha (1 - \eta)} \left[1 - \frac{2}{N} \frac{\cos \alpha (1 + \eta^2) + 2\eta}{(1 - \eta^2)(1 - \cos^2 \alpha)} \right], \quad (2)$$

где N – число звеньев, l – их длина, $\pi - \alpha$ – валентный угол, $\eta = \langle \cos \phi \rangle$ – средний косинус угла внутреннего вращения.

Для строгого выбора параметров L и a эквивалентной перsistентной цепи нужно приравнять члены одного порядка по L в выражениях (1) и (2). Это дает

$$\frac{a^2}{l^2} = \frac{(1 - \eta)^2 \cos \alpha + 2\eta (1 + \cos \alpha)}{(1 - \eta)^2 (1 - \cos \alpha)^2} \quad (3)$$

$$\frac{L^2}{N^2 l^2} = \frac{1}{4} \frac{(1 + \cos \alpha)^2 (1 + \eta)^2}{(1 - \eta)^2 \cos \alpha + 2\eta (1 + \cos \alpha)} \quad (4)$$

При этом не только a , но и L оказываются функциями от гибкости цепи, что затрудняет трактовку результатов. Более того величины a^2/l^2 и $1/L^2$ могут при некотором значении $\eta < 0$ обращаться в ноль, а также принимать отрицательные значения, что делает их физически бессмысленными. Из выражений (1) и (3) формально следует, что для таких цепей вместо обычной зависимости характеристического отношения $(\langle h^2 \rangle / N)$ от N (рис. 1, кривая 1), можно ожидать аномальной зависимости типа, изображенной на рис. 1, кривая 2.

Обычно контурная длина гибкой макромолекулы выбирается как $L = Nl$ или с учетом фиксации валентных углов $L = Nl \cos \alpha/2$. В первом случае из уравнения (2) получаем

$$\frac{a}{l} = \frac{1}{2} \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (5)$$

и выражение (2) может быть представлено в виде [7]

$$\langle h^2 \rangle = 2La \left\{ 1 - \frac{a}{L} \left[1 - \frac{l^2}{4a^2} + \frac{2l\eta}{a(1 - \eta^2)} \right] \right\} \quad (6)$$

Видно, что, хотя в этом случае L и a имеют физический смысл, выражение (6) не совпадает с соотношением (1), поскольку в нем величина в квадратных скобках не равна единице. При $\eta > 0$ она превышает единицу, что ухудшает сходимость $\langle h^2 \rangle$ к $2La$ при росте L , а при $\eta < 0$ коэффициент при a/L уменьшается (насыщение наступает быстрее *) и может стать отрицательным, что приводит к кривой 2 рис. 1. Инверсия знака осуществляется при $\eta_{\text{инв}} = -\sqrt{a^2 + l^2 - l}/a$, т. е. чем менее гибкая цепь, тем больше абсолютная величина отрицательного $\eta_{\text{инв}}$. Практически уже для обычных гибких цепей $a \sim (5-10)l$, $\eta_{\text{инв}} \sim -1$ и кривая зависимости размеров от степени полимеризации всегда должна иметь вид рис. 1 (кривая 1). Проведенные Флори [3] расчеты $\langle h^2 \rangle$ для ряда макромолекул при использовании реалистических потенциалов внутреннего вращения показали, что в большинстве случаев насыщение кривой $\langle h^2 \rangle / N$ таких молекул при росте N осуществляется несколько медленнее, чем для перsistентных цепей с соответствующими параметрами (т. е. как по формуле (6) при

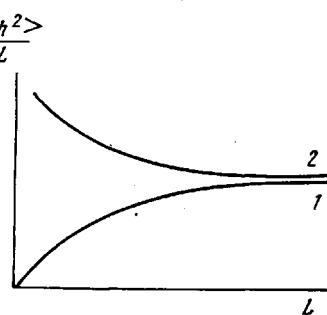


Рис. 1. Зависимость $\langle h^2 \rangle / L$ от L для перsistентной цепи (1) и для цепи с $\eta \rightarrow -1$ (2)

* Кирсте [7] предложил рассматривать скорость насыщения как критерий кривизны, т. е. характера ближнего порядка цепи. Его анализ базируется на формуле (6), в которой совершается предельный переход при $\eta \rightarrow -1$. Однако справедливость такого подхода, не учитывающего асимметрии цепи, для цепей со спиральным ближним порядком не очевидна.

$\eta > 0$). Аномальная зависимость, изображенная на кривой 2 рис. 1, никогда не наблюдалась экспериментально, однако Флори с сотр. [3] получили такую зависимость при детальном расчете размеров альтернирующих D-, L-сополицептидов. Для этих полимеров расчет предсказывает также необычно высокую гибкость ($a \sim l$), что и обуславливает, по-видимому, возможность аномальной зависимости размеров цепи от N .

При увеличении жесткости цепи, т. е. при росте a/l выражение (6) стремится к соотношению (1) (с точностью до опущенного в уравнении (6) члена), так что для жестких цепей персистентная модель должна давать практически точное описание.

Этот результат может быть получен и в более общей форме. Действительно, рассмотрим полимерную цепь с большой персистентной длиной $a \gg l$. Будем для определенности считать, что нарушение регулярной структуры определяется лишь малыми колебаниями звеньев около положения равновесия. Проводимое рассмотрение справедливо также при любом механизме гибкости в жестких цепях, в частности при наличии резких изломов регулярной структуры, встречающихся достаточно редко.

Для описания пространственной структуры цепи связем со звеньями цепи локальные системы координат [1–3]. Для строго регулярных цепей матрицы перехода S_0 между системами координат соседних мономерных единиц представляют собой ортогональные и нормированные матрицы вращения с определителем, равным единице. В случае малых колебаний (при независимости всех колебаний) среднее расположение соседних мономерных единиц будет описываться матрицей

$$\langle S \rangle \approx S_0 + \sum S^{(i)} \delta_i, \quad (7)$$

где $S^{(i)}$ — некоторые матрицы, δ_i — малый параметр, характеризующий интервал и форму i -го колебания. Суммирование производится по всем колебаниям углов внутреннего вращения и валентных углов, меняющим взаимное расположение звеньев соседних мономерных единиц. В качестве параметров δ_i можно ввести величины

$$\delta_i = 1 - \frac{\langle \cos \varphi_i \rangle}{\cos \varphi_{i0}}, \quad (8)$$

где φ_{i0} — равновесное значение угла φ_i . Если колебания осуществляются в прямоугольной яме полуширины $\tilde{\Delta}\varphi$, то $\delta_i = 1 - \sin \tilde{\Delta}\varphi / \Delta\varphi \approx \tilde{\Delta}\varphi^2 / 6$, если осуществляются гармонические колебания, то $\delta_i = \pi^2 / 4 (C_i / kT)^{1/2}$, где C_i — упругая постоянная, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Средний квадрат размеров полимерной цепи из n мономеров может быть представлен в виде (формула (5.7) из [2])

$$\langle h^2 \rangle = nb^2 \tilde{e} \left\{ (I + \langle S \rangle)(I - \langle S \rangle)^{-1} - \frac{1}{n} (\langle S \rangle + \langle S \rangle^{n+1})(I - \langle S \rangle)^{-2} \right\} e, \quad (9)$$

где $\tilde{b}e$ — вектор длины мономерной единицы, e — единичный вектор-столбец, e — вектор-строка, I — единичная матрица.

В области малых n ($L/a \ll 1$) молекула представляет собой участок жесткой спирали, структура которой определяется матрицей S_0 . Заменяя в выражении (3) $\langle S \rangle$ на матрицу вращения S_0 и учитывая все слагаемые уравнения (3), получаем для области $L/a \ll 1$ (см. формулу (5.15) из [2])

$$\langle h^2 \rangle = n^2 d^2 + (b^2 - d^2) \frac{1 - \cos n\theta}{1 - \cos \theta}, \quad (10)$$

где d — шаг вдоль оси спирали, приходящийся на мономерную единицу длины b , а θ — угол закручивания, приходящийся на мономерную единицу. Если локальные системы координат выбираются так, что одна из их

осей (например ось z) направлена по вектору длины мономерной единицы $\mathbf{b}=b\mathbf{e}_3$, то из общего выражения (5.14) в [2] получаем (см. также соотношение (6.49) в [2])

$$d^2 = \frac{b^2(1 - \text{Sp } S_0 + 2S_{033})}{3 - \text{Sp } S_0} \quad (11)$$

и

$$\cos \vartheta = \frac{\text{Sp } S_0 - 1}{2}, \quad (12)$$

где $\text{Sp } S_0$ — след матрицы S_0 .

Первый член в правой части выражения (10), пропорциональный n^2 , представляет собой квадрат проекции вектора длины цепи на ось спирали, второй осциллирующий член учитывает перпендикулярную составляющую вектора длины и определяется радиусом спирали. Для гибких цепей с $a \sim 10 \text{ \AA}$ выражение (10) справедливо лишь при n порядка нескольких единиц, когда существенны оба члена в уравнении (10). Для полужестких цепей с $a \sim 100-1000 \text{ \AA}$ формула (10) остается справедливой при $n \sim 10-100$, когда осциллирующий член в выражении (4) несуществен и $\langle h^2 \rangle \approx n^2 d^2$. Сопоставляя это с результатом $\langle h^2 \rangle = L^2$ для персистентной цепи (уравнение (4)) в пределе малых L/a , получаем, что контурная длина цепи должна определяться шагом вдоль оси спирали

$$L = nd \quad (13)$$

Используя это значение и приравнивая выражение (9) для $\langle h^2 \rangle$ цепи и выражение (1) для персистентной цепи при $n \rightarrow \infty$ ($L \rightarrow \infty$), получаем, что персистентная длина цепи должна определяться выражением

$$a = \frac{1}{2} \frac{b^2}{d} \tilde{e} \{ (I + \langle S \rangle) (I - \langle S \rangle)^{-1} \} e \quad (14)$$

Из сопоставления членов порядка n^0 в уравнениях (1) и (9) имеем

$$a^2 = \frac{1}{2} b^2 \tilde{e} \{ \langle S \rangle (I - \langle S \rangle)^{-2} \} e \quad (15)$$

Покажём, что при условии (7) оба определения эквивалентны и, следовательно, размеры полужесткой цепи могут описываться на основе модели персистентной цепи. Учитывая определение матрицы в степени (-1) и ограничиваясь лишь старшими членами разложения по малому параметру δ , имеем

$$(I - \langle S \rangle)^{-1}_{ik} \approx \frac{\Delta_{ik}(I - S_0)}{D(I - \langle S \rangle)}, \quad (16)$$

где $\Delta_{ik}(I - S_0)$ — алгебраическое дополнение элемента ik матрицы $I - S_0$, а $D(I - \langle S \rangle)$ — определитель матрицы $(I - \langle S \rangle)$. В выражении (16) учитывается, что $D(I - S_0) = 0$ (S_0 — матрица вращения) и $D(I - \langle S \rangle)$ — пропорционально δ , а $\Delta_{ik}(I - S_0) \neq 0$. Подставляя выражение (16) в уравнение (14), полагаем, как и ранее, что $\mathbf{b} = b\mathbf{e}_3$. Тогда, ограничиваясь для a членами порядка δ^{-1} и учитывая при расчете $\Delta_{33}(I - S_0)$, что S_0 — матрица вращения*, имеем

$$a \approx \frac{b^2}{d} \frac{1 - \text{Sp } S_0 + 2S_{033}}{D(I - \langle S \rangle)} = d \frac{3 - \text{Sp } S_0}{D(I - \langle S \rangle)} = \frac{2d(1 - \cos \vartheta)}{D(I - \langle S \rangle)}, \quad (17)$$

где два последних равенства получены с использованием выражений (11) и (12).

* При расчете учитывается ортонормированность S_0 , а также равенство $S_{0ik} = \Delta_{ik}(S_0)$. Это дает $\Delta_{ik}(I - S_0) = S_{0ik} + S_{0ki}$ ($i \neq k$), $\Delta_{ii}(I - S_0) = 1 - \text{Sp } S_0 + 2S_{0ii}$.

При тех же условиях из соотношения (15) имеем

$$a^2 \simeq \frac{b}{2} \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta_{3i}(I - S_0) \Delta_{i3}(I - S_0)}{D^2(I - \langle S \rangle)}, \quad (18)$$

откуда, пользуясь ортонормированностью S_0 , получаем

$$a^2 = b^2 \frac{(1 - \text{Sp } S_0 + 2S_{033})(3 - \text{Sp } S_0)}{D^2(I - \langle S \rangle)}, \quad (19)$$

что при учете выражения (11) дает для a выражение, совпадающее с соотношением (17).

Таким образом, для полужестких цепей, в которых осуществляются лишь малые колебания у положения равновесия (когда в разложении любой функции в ряд по малому параметру, характеризующему колебания, достаточно ограничиться лишь старшим членом), зависимость размеров от степени полимеризации описывается формулой для персистентной модели, в которой параметры модели связаны со структурой цепи. Отметим, что, хотя выражение (7) записано для случая независимых колебаний, при выводе существенна лишь малость разности $\langle S \rangle - S_0$, так что полученный результат остается справедливым и при наличии корреляции между малыми колебаниями. Более того, можно показать, что для полужестких цепей с $a \gg l$ персистентная модель дает правильное описание размеров цепи при любом механизме гибкости, включая поворотную изомерию. Этот вывод позволяет упростить анализ гибкости конкретных цепей, рассматривая лишь параметры персистентной модели, а не производя расчета кривой зависимости $\langle h^2 \rangle$ от длины цепи, как это делалось, например, в работах [8, 9].

Персистентная длина полужестких макромолекул. Для расчета величины a по формуле (17) в рассматриваемом приближении необходимо найти первый член разложения $D(I - \langle S \rangle)$ по малым параметрам уравнения (8), характеризующим интервалы локальных колебаний. В линейном приближении, предполагая, что отдельные колебания независимы, получаем, пользуясь выражением (7)

$$D(I - \langle S \rangle) \simeq \sum_{ik} \sum_l \delta_{il} S_{ik}^{(l)} \Delta_{ik}(I - S_0) \quad (20)$$

Таким образом, в этом приближении каждое колебание дает независимый вклад в a , т. е. выполняется условие (ср. [10])

$$\frac{1}{a} = \sum_l \frac{1}{a_l}, \quad (21)$$

где a_l — персистентная длина, которая была бы при существовании только l -го колебания.

Выражения (20) и (21) позволяют независимо рассчитывать вклады отдельных колебаний. При этом существенно, что можно для расчета каждого a_l вводить наиболее удобным образом выбранные локальные системы координат, так чтобы матрица $S^{(l)}$ в формуле (7) имела простейший вид. Для независимого исследования роли колебаний углов внутреннего вращения и валентных углов удобно, чтобы тригонометрические функции этих параметров входили в различные матрицы. Это можно сделать, вводя локальные системы координат, как изображено на рис. 2. Оси z_p этих систем направлены по p -м связям главной цепи, оси x_p лежат в пло-

скости связей номера p и $p-1$. Матрица перехода $A(\varphi, \alpha)$ между соседними системами координат может быть представлена в виде [2, 7]

$$A(\varphi, \alpha) = A_\varphi \cdot A_\alpha, \quad (22)$$

где

$$A_\varphi = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (23)$$

$$A_\alpha = \begin{pmatrix} -\cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & -1 & 0 \\ \sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad (24)$$

α — дополнение к валентному углу; φ — угол внутреннего вращения.

Взаимное расположение двух эквивалентных связей соседних мономерных единиц определяется матрицей S , являющейся произведением m последовательных матриц $A(\varphi_i, \alpha_i)$ для соседних связей (m — число связей в мономерной единице), т. е.

$$S = A_{\varphi_1} A_{\alpha_1} A_{\varphi_2} A_{\alpha_2} \dots A_{\varphi_m} A_{\alpha_m} \quad (25)$$

Среднее значение $\langle S \rangle$ при наличии малых колебаний около фиксированного положения $\{\varphi_i^0, \alpha_i^0\}$, отвечающего регулярной структуре, представляется произведением матриц

$$\langle A_{\varphi_i} \rangle = A_{\varphi_i^0} + (I - I_{33}) A_{\varphi_i^0} \delta \varphi_i \quad (26)$$

$$\langle A_{\alpha_i} \rangle = A_{\alpha_i^0} + A_{\alpha_i^0} (I - I_{22}) \delta \alpha_i, \quad (27)$$

где $A_{\varphi_i^0}$ и $A_{\alpha_i^0}$ — матрицы из уравнений (23) и (24) при значениях параметров φ_i^0, α_i^0 , отвечающих регулярной структуре, I_{33} и I_{22} — матрицы с единственным отличным от нуля элементом (указанным в индексе),

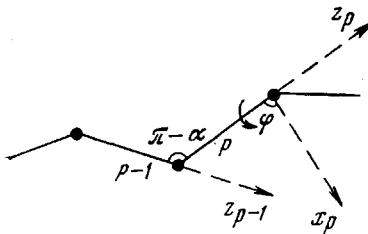


Рис. 2. Введение систем координат

а $\delta \varphi_i$ и $\delta \alpha_i$ — параметры в формуле (8), определяющие локальные колебания. Формулы (26), (27) получены из уравнений (23), (24) с помощью соотношения (8) и при учете того, что $\langle \cos \psi \rangle / \cos \psi_0 = \langle \sin \psi \rangle / \sin \psi_0$, где ψ — любое из φ_i или α_i .

Рассмотрим сначала вклад в гибкость за счет колебаний первого звена при фиксированных значениях остальных параметров. Из формул (25) и (26) получаем

$$\langle S \rangle = S_0 + (I - I_{33}) S_0 \delta \varphi_1, \quad (28)$$

что дает при подстановке в уравнение (20)

$$\begin{aligned} D(I - \langle S \rangle) &= \delta \varphi_1 \sum_{i, k} \{(I - I_{33}) S_0\}_{ik} \Delta_{ik} (I - S_0) = \\ &= \delta \varphi_1 [\Delta_{22}(I - S_0) + \Delta_{33}(I - S_0)] = 2(1 - S_{0,33}) \delta \varphi_1 \end{aligned} \quad (29)$$

При выводе учитывается, что $D(I - S_0) = 0$. Элемент 33 матрицы S_0 равен косинусу угла между первыми звеньями двух соседних мономерных

единиц в регулярной структуре, в которой эквивалентные элементы соседних мономеров занимают одинаковые положения вокруг оси спирали, будучи повернутыми относительно оси на угол ϑ . Если рассматриваемые звенья образуют угол Ψ_1 с осью спирали, то легко показать, что

$$S_{\text{ос}} = \cos^2 \Psi_1 + \sin^2 \Psi_1 \cos \vartheta \quad (30)$$

и, следовательно,

$$D(I - \langle S \rangle) \approx 2 \sin^2 \Psi_1 (1 - \cos \vartheta) \delta \varphi_1 = 2 \left(1 - \frac{d_1^2}{l_1^2}\right) (1 - \cos \vartheta) \delta \varphi_1, \quad (31)$$

где d_1 — проекция первого звена длины l_1 на ось спирали.

Для учета колебаний других звеньев нужно изменить нумерацию звеньев в мономерной единице, сместив начало отсчета мономерной единицы. Последовательно рассматривая каждое из звеньев в качестве первого звена мономерной единицы, мы получим для вклада колебаний каждого звена выражение, эквивалентное формуле (31), так что совокупность независимых колебаний всех звеньев дает

$$D(I - \langle S \rangle) = 2(1 - \cos \vartheta) \sum_{i=1}^m \sin^2 \Psi_i \delta \varphi_i \quad (32)$$

Перейдем к анализу роли колебаний валентных углов. Как видно из уравнений (25), (27), изложенный выше подход, позволяющий учесть вклад колебаний, которые меняют взаимное расположение двух жестких мономерных единиц, оказывается полностью применимым, если рассматривать колебания угла α_m . В результате получаем

$$D(I - \langle S \rangle) = 2(1 - S_{22}) = 2 \cos^2 \Omega (1 - \cos \vartheta), \quad (33)$$

где S_{22} — косинус угла между осями у двух аналогичных систем координат в соседних мономерных единицах, а Ω — угол между осью спирали и плоскостью, в которой лежат две связи, образующие рассматриваемый валентный угол. Повторение этой процедуры дает аналогичные выражения для колебаний всех валентных углов.

Окончательно получаем перsistентную длину

$$a = \frac{d}{\sum_{i=1}^m (\sin^2 \Psi_i \delta \varphi_i + \cos^2 \Omega_i \delta \alpha_i)} \quad (34)$$

Обсуждение результатов

Как видно из выражения (34), перsistентная длина цепи с колебаниями звеньев около регулярной структуры пропорциональна периоду этой регулярной структуры. Коэффициент пропорциональности, т. е. число мономеров в перsistентном участке, убывает с увеличением интервала колебаний. При этом для колебаний углов внутреннего вращения степень убывания тем больше, чем больше наклон звена, около которого осуществляется колебание, к оси. Колебания около звеньев, параллельных оси, не дают вклада в скручивание спирали. Таким образом, в случае вытянутых спиралей (в пределе для плоской *транс*-цепи), когда величина d велика, величина a будет сравнительно большой даже при заметной локальной гибкости (большие $\delta \varphi_i$) как за счет величины d , так и за счет малых значений $\sin \Psi$. Напротив, сильно свернутые спирали даже при малых $\delta \varphi_i$ должны иметь небольшую перsistентную длину a .

В отличие от колебаний углов φ_i , колебания валентных углов оказываются более эффективными в случае, когда соседние связи лежат в плоскости, параллельной оси спирали, т. е. когда спираль имеет вытянутую структуру. Наиболее сильно проявление колебаний α_i в плоских вытяну-

тых цепях. По-видимому, обычно интервалы колебаний валентных углов меньше, чем углов внутреннего вращения. Поэтому для неплоских структур можно ожидать, что главную роль в гибкости цепи играют колебания углов внутреннего вращения (первый ряд слагаемых в знаменателе выражения (34)).

Теперь получим выражение персистентной длины не через параметры спиральной структуры, а через молекулярные параметры (углы внутреннего вращения, валентные углы).

Рассмотрим простейший случай цепи с регулярной структурой — $(\varphi_0)_n$, в которой повторяющаяся единица содержит одно звено. Из формул (19), (22)–(25), (29), (33) и (34) получаем для такой цепи

$$\frac{d^2}{l^2} = \frac{(1 + \cos \varphi_0)(1 + \cos \alpha_0)}{2(1 - \cos \alpha_0) + (1 + \cos \alpha_0)(1 + \cos \varphi_0)} \quad (35)$$

$$a = \frac{d}{2} \frac{2(1 - \cos \alpha_0) + (1 + \cos \alpha_0)(1 + \cos \varphi_0)}{(1 - \cos \alpha_0) \delta\varphi + (1 + \cos \varphi_0) \delta\alpha}, \quad (36)$$

где φ_0 и α_0 — значения угла внутреннего вращения и дополнения к валентному углу в регулярной цепи, а l — длина звена. Для оценок рассмотрим изменение a_φ при $\delta\alpha=0$ (см. уравнение (21)) и a_α при $\delta\varphi=0$ в зависимости от степени закрученности спирали. Положив $\cos \alpha_0 = 1/3$, получаем, что при изменении φ_0 от 0 (плоская транс-цепь) до 120° a_φ/l убывает от $2,50 \delta\varphi^{-1}$ до $0,86 \delta\varphi^{-1}$, а a_α/l возрастает от $0,82 \delta\alpha^{-1}$ до $1,14 \delta\alpha^{-1}$. Напомним, что при колебаниях в прямоугольной яме $\delta\varphi = (\tilde{\Delta}\varphi)^2/6$, где $\tilde{\Delta}\varphi$ — полуширина ямы. Соответственно колебания φ в пределах $\pm 10^\circ$ дают значения $a_\varphi/l = 500$ для плоской структуры и 170 для спирали с $\varphi = 120^\circ$ (при этом $d/l = 0,81$ и $0,57$ соответственно). Силовые постоянные валентных углов лежат в пределах $C = 30-80 \text{ ккал/моль}\cdot\text{рад}^2$ [11], для меньшего из этих значений (эквивалентного предположению о свободных колебаниях в прямоугольной яме полушириной 5°) получаем $a_\alpha/l = 550$ и 760 для плоской и рассматриваемой спиральной структур. Видно, что в первом случае $a_\alpha \approx a_\varphi$ и $a \approx a_\varphi/2$, во втором $a \approx a_\alpha$.

Увеличение равновесного значения валентного угла практически не сказывается на зависимости a_α от $\delta\alpha$, заметно увеличивая a_φ . Так, для рассматриваемых конформаций, при $\cos \alpha_0 = 1/2$ $a_\varphi/l = 3,50 \delta\varphi^{-1}$ и $1,15 \delta\varphi^{-1}$, т. е. $a_\varphi/l = 700$ и 230 соответственно для $\Delta\tilde{\varphi} = 10^\circ$.

Для более распространенного случая двухатомных цепей с регулярной структурой — $(-\varphi_1 - \varphi_2)_n$ — получаем формулы (см. в [2], формулу (34))

$$\cos \frac{\vartheta}{2} = \cos \varphi \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \cos^2 \Delta\varphi \sin^2 \frac{\alpha}{2} \quad (37)$$

$$\frac{d}{2l} \sin \frac{\vartheta}{2} = \sin \varphi \cos^2 \frac{\alpha}{2} \quad (38)$$

$$a = \frac{d \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{\sin^2 \alpha (1 - \cos \varphi \cdot \cos \Delta\varphi) \delta\varphi + 2 \left[\sin^2 \varphi \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \sin^2 \Delta\varphi \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right] \cdot \delta\alpha}, \quad (39)$$

где $\varphi = (\varphi_1 - \varphi_2)/2$, $\Delta\varphi = (\varphi_1 - \varphi_2)/2$. Принято, что $\delta\varphi_1 = \delta\varphi_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$ и $\delta\alpha_1 = \delta\alpha_2$.

Рассмотрим в качестве примера подобной макромолекулы цепь поли-бутилизоцианата, для которой, по данным ряда авторов, персистентная длина $a \approx 500 \text{ \AA}$ [12, 13]. Согласно рентгеновским данным кристаллическая структура макромолекул отвечает спирали с $d = 1,94 \text{ \AA}$ и $\vartheta = 135^\circ$ [14]. Из формул (37), (38) получаем $\varphi = 54^\circ$, $\Delta\varphi = 109^\circ$ ($\varphi_1 = -55^\circ$, $\varphi_2 = 163^\circ$). Если предположить, что такая структура обусловлена внутримолекуляр-

ными взаимодействиями и что гибкость цепи в растворе обусловлена независимыми колебаниями валентных углов и углов внутреннего вращения около регулярной спиральной конформации, то из уравнения (39) получаем $a_\phi=2,2\delta\phi^{-1}$, $a_\alpha=1,2\delta\alpha^{-1}$. Значения упругих постоянных валентных углов для тригонального углерода и азота $50-70 \text{ ккал/моль}\cdot\text{рад}^2$ [9], что дает $a_\alpha \geq 2000 \text{ \AA}$, так что колебания валентных углов практически не дают вклада в гибкость и $a \approx a_\phi = 4,5 \cdot 10^4 (\tilde{\Delta}\phi)^{-2} \text{ \AA}$, где $\tilde{\Delta}\phi^\circ$ — полуширина интервала колебаний. Экспериментальное значение a отвечает $\tilde{\Delta}\phi \approx 10^\circ$. Этот вывод подтверждается расчетом конформационной энергии изолированной цепи полибутилизоцианата.

Для цепей, повторяющаяся единица которых содержит три и больше связи главной цепи, формулы, содержащие углы ϕ , оказываются более громоздкими, и мы не будем их рассматривать, ограничиваясь анализом на основе выражения (34).

Для α -спирали полипептидов $d=1,5 \text{ \AA}$. Полагая, что пептидная группа фиксирована в плоской конформации, колебания углов внутреннего вращения около связей $N-C_\alpha$ и $C_\alpha-C'$ одинаковы и независимы и пренебрегая колебаниями валентных углов получаем (при учете того, что связи наклонены к оси под углом около 60°) $a \approx a_\phi \approx 1,0\delta\phi^{-1} \text{ \AA} = 2,0 \cdot 10^4 (\tilde{\Delta}\phi^\circ)^{-2} \text{ \AA}$. Экспериментальное значение $a \approx 500 \text{ \AA}$ отвечает независимым колебаниям углов внутреннего вращения в прямоугольной яме полушириной 6° . Как показывают расчеты конформационной энергии в α -спирале, интервал колебаний оказывается большим, но при этом отдельные колебания осуществляются не независимо друг от друга [15].

Рассмотрим в заключение гибкость двойной спирали ДНК в растворе. Согласно экспериментальным данным [16], эта гибкость целиком обусловлена крутильными колебаниями звеньев. Если в грубом приближении считать, что в двойной спирали все звенья главной цепи наклонены к оси под одинаковым углом, $\cos \Psi_i \approx d/\Sigma l_i$ (l_i — длина связей в мономерной единице) и возможны одинаковые независимые колебания соседних звеньев (кроме звеньев рибозных циклов), то получаем из выражения (34) $a_\phi = 0,8\delta\phi^{-1} \text{ \AA} = 1,6 \cdot 10^4 (\tilde{\Delta}\phi^\circ)^{-2} \text{ \AA}$ и экспериментальному значению перистентной длины $a \approx 500 \text{ \AA}$ отвечают независимые колебания углов внутреннего вращения в интервале $\pm 5-6^\circ$.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

- М. В. Волькенштейн, Конформационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
- Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
- П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
- G. Pogod, Monatsch. Chem., 80, 251, 1949.
- O. Kratky, G. Pogod, Recueil trav. chim., 68, 1106, 1949.
- H. Benoit, J. chim. phys. et phys-chim. biol., 44, 18, 1947.
- R. G. Kirste, Kolloid-Z., 244, 290, 1971.
- W. Burchard, Brit. Polymer J., 3, 209, 1971.
- W. Burchard, Brit. Polymer J., 3, 214, 1971.
- Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, J. Polymer Sci., C16, 4617, 1969.
- В. Г. Дащевский, Сб. Теоретические аспекты конформаций макромолекул, ВИНТИ, 1970, стр. 93.
- L. J. Fetters, H. Yu, Macromolecules, 4, 385, 1971.
- В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.
- U. Samueli, W. Graub, K. Rosenheck, J. Polymer Sci., 7, A-2, 515, 1969.
- А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, В. И. Александри, Молек. биол., 6, 491, 1972.
- Э. Н. Трифонов, Н. Н. Шафрановская, М. Д. Франк-Каменецкий, Ю. С. Лазуркин, Молек. биол., 2, 887, 1968.