

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 1

1975

УДК 541.64:537

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ КЛУБКООБРАЗНОЙ ПОЛИПЕТИДНОЙ
ЦЕПИ

Т. М. Бирштейн

Путем расчета конформационных характеристик клубкообразных полипептидных цепей показано, что вектор дипольного момента таких цепей имеет составляющую, направленную параллельно вектору длины. Это приводит к проявлению диэлектрической релаксации макромолекул как целого вне зависимости от их кинетической гибкости, а также к влиянию объемных эффектов на дипольный момент макромолекул в растворе.

Изучение диэлектрических свойств термодинамически гибких клубкообразных молекул полипептидов в растворителях, препятствующих образованию внутрицепных водородных связей, показывает [1, 2], что в таких молекулах имеется низкочастотная область диэлектрических потерь, положение которой зависит от молекулярного веса, т. е. эффект связан с движением молекулы как целого. Теоретический анализ диэлектрических свойств макромолекул показывает [3], что движение молекул как целого может проявляться не только в очевидном случае кинетически жестких цепей с замороженной конформационной структурой, но и в случае кинетически гибких цепей при условии, что их дипольный момент μ содержит составляющую, направленную вдоль вектора длины цепи h , т. е. при условии $\langle(\mu, h)\rangle \neq 0$, где косые скобки означают усреднение по всем конформациям цепи.

Мы рассчитали величину $\langle(\mu, h)\rangle$ для клубкообразных полипептидов типа поли-*L*-аланина (с боковой группой $-\text{CH}_2-\text{R}$), а также для полиглицина и рацемических полипептидов типа полиаланина (при случайному чередовании остатков *L* и *D*) в θ -растворителе, пользуясь стандартной схемой расчета средних конформационных характеристик цепи [4–6]. Для полипептидных цепей конформации соседних мономерных единиц не зависят друг от друга, и карты потенциальной энергии аминокислотных остатков полностью определяют средние конформационные характеристики цепи.

Для высоких степеней полимеризации ($n \rightarrow \infty$) имеем

$$\frac{\langle(\mu, h)\rangle}{nl'm} = \frac{m_x}{m}(-1+2B_{11}) + \frac{m_y}{m}(B_{12}+B_{21}), \quad (1)$$

где B_{ik} — элементы матрицы $\mathbf{B} = (\mathbf{I} - \mathbf{T})^{-1}$, \mathbf{I} — единичная матрица, \mathbf{T} — усредненная матрица перехода между системами координат, связанных с соседними мономерными единицами; оси x этих систем направлены вдоль виртуальных связей (длиной l'), оси y лежат в плоскости пептидной связи; $\mathbf{m} = m\mathbf{e}_m$ — вектор дипольного момента пептидной группы с компонентами $m_x = -0,17 m$ и $m_y = 0,98 m$ (угол между \mathbf{m} и осью x составляет 100° [7]).

Относительной мерой корреляции между векторами μ и h может служить величина коэффициента корреляции

$$K = \frac{\langle (\mu, h) \rangle}{(\langle \mu^2 \rangle \cdot \langle h^2 \rangle)^{1/2}} = \langle \cos(\hat{\mu}, h) \rangle, \quad (2)$$

где [5, 6]

$$\frac{\langle h^2 \rangle}{nl'^2} = (-1 + 2B_{11}) \quad (3)$$

$$\frac{\langle \mu^2 \rangle}{nm^2} = \frac{m_x^2}{m^2} (-1 + 2B_{11}) + 2 \frac{m_x m_y}{m^2} (B_{12} + B_{21}) + \frac{m_y^2}{m^2} (-1 + 2B_{22}) \quad (4)$$

Если разложить вектор μ в полипептидной цепи на составляющие μ_{\parallel} и μ_{\perp} , направленные параллельно и перпендикулярно вектору h , так что

$$\langle \mu^2 \rangle = \langle \mu_{\parallel}^2 \rangle + \langle \mu_{\perp}^2 \rangle, \quad (5)$$

то получим

$$\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle = K^2 \langle \mu^2 \rangle; \langle \mu_{\perp}^2 \rangle = (1 - K^2) \langle \mu^2 \rangle \quad (6)$$

Используя численные значения элементов матриц Т, полученные Брантом, Миллером и Флори [7] (см. также [6], гл. 7*) путем усреднения по рассчитанным ими картам конформационной энергии остатков L- и D-аланина и глицина, мы нашли значения конформационных характеристик цепей, приведенные в таблице. Там же для сравнения представлены значения для гипотетической полипептидной цепи со свободным вращением.

Значения $\langle h^2 \rangle / nl'^2$ для всех полипептидов и $\langle \mu^2 \rangle / nm^2$ для первых двух и свободносочлененной цепи совпадают с рассчитанными ранее [6–8]**.

Как видно из таблицы, для всех рассмотренных клубообразных полипептидов коэффициент корреляции K имеет заметную величину, т. е. параллельная вектору h составляющая дипольного момента сравнима по величине с суммарным дипольным моментом. Это свидетельствует о возможности появления низкочастотной области диэлектрических потерь вне зависимости от кинетической гибкости цепей.

Для анализа происхождения параллельной составляющей представим $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$ в виде

$$\frac{\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle}{nm^2} = \frac{m_{\parallel x}^2}{m^2} \frac{\langle h^2 \rangle}{nl'^2}, \quad (7)$$

где $m_{\parallel x}$ — вклад индивидуальных мономерных единиц в $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$, направленный вдоль виртуальных связей. Из очевидного условия $K_{\parallel}=1$ и $K_{\perp}=0$, где K_{\parallel} и K_{\perp} определяются по формуле (2) для составляющих μ_{\parallel} и μ_{\perp} , получаем

$$m_{\parallel x} = m_x + m_y \frac{B_{12} + B_{21}}{-1 + 2B_{11}} \quad (8)$$

Рассчитанные значения $m_{\parallel x}$ приведены в таблице. Видно, что оба слагаемых в правой части формулы (8) дают вклады в $m_{\parallel x}$, причем для полиглутамина эти вклады частично компенсируют друг друга, а для двух других цепей оба вклада имеют один знак. Интересно отметить, что большое значение $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle / \langle \mu^2 \rangle$ для полиглутамина связано не с большей величиной $m_{\parallel x}$, а с сильной корреляцией в направлениях виртуальных связей, приводящей к большему значению $\langle h^2 \rangle$ (второй сомножитель в правой части формулы (7)).

Наличие параллельной составляющей вектора μ должно приводить также к зависимости величины $\langle \mu^2 \rangle$ макромолекул в растворе от качеств-

* В формуле (7.13) из [6] допущена опечатка, должно быть $T_{22} = -0,37$ (а не $-0,037$).

** Полученное в [9] большее значение $\langle \mu^2 \rangle / nm^2$ полиглутамина связано с ошибкой в расчете (опущен знак m_x).

Конформационные характеристики полипептидных цепей

Полимер	$\langle h^2 \rangle / nl'^2$	$\langle \mu^2 \rangle / nm^2$	$\langle (\mu, h) \rangle / nl'm$	K	$\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle / \langle \mu^2 \rangle$	$m \cdot \alpha / m$
Поли- <i>L</i> -аланин	9,4	0,35	-1,1	-0,61	0,37	-0,12
Полиглицин	2,2	0,58	-0,56	-0,49	0,24	-0,25
Поли- <i>D,L</i> -аланин	3,0	0,25	-0,32	-0,37	0,14	-0,11
Свободное вращение	1,9	1,20	-0,62	-0,41	0,17	-0,32

ва растворителя. Как было показано [10, 11], величина коэффициента корреляции K определяет соотношение между обычным коэффициентом набухания α_h для размеров и аналогичным коэффициентом набухания α_{μ} для дипольных моментов

$$\alpha_{\mu}^2 = 1 + K^2 (\alpha_h^2 - 1) \quad (9)$$

Как видно из таблицы, влияние качества растворителя на $\langle \mu^2 \rangle$, хотя и меньше, чем влияние на размеры, но не пренебрежимо мало.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Marchal, C. Dufor, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Toronto, 1968.
2. Л. Л. Бурштейн, В. И. Фролов, Высокомолек. соед., A17, № 2, 1975.
3. W. H. Stockmayer, Pure Appl. Chem., 15, 539, 1967.
4. М. В. Волькенштейн, Конформационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
6. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
7. D. A. Brant, W. G. Miller, P. J. Flory, J. Molec. Biol., 23, 47, 1967.
8. P. R. Schimmel, J. G.-M. Leung, Macromolecules, 3, 704, 1970.
9. A. Wada, T. Tanaka, H. Kihara, Biopolymers, 11, 587, 1972.
10. K. Nagai, J. Ishikawa, Polymer J., 2, 416, 1971.
11. M. Doi, Polymer J., 3, 252, 1972.