УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ КОНКУРЕНТНОГО И НЕ КОНКУРЕНТНОГО РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПЕРЕХОД СПИРАЛЬ-КЛУБОК В БИОПОЛИМЕРАХ

А.В. БАДАСЯН, А.В. ГРИГОРЯН, Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ,
А.В. ЦАРУКЯН, В.Ф. МОРОЗОВ

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 3 февраля 2004 г.)

Построена теория перехода спираль-клубок в биополимерах, учитывающая влияние растворителей с различным механизмом взаимодействия. Показано, что конкурентный растворитель уменьшает стабильность системы, а не конкурентный может как увеличивать ее, так и уменьшать.

Явление перехода спираль-клубок в биополимерах известно с середины прошлого века и активно исследовалось (см.[1-4]). Задача остается интересной и по сей день [5-11], в том числе и из-за наличия многих факторов, влияющих на переход. Одним из таковых является растворитель, например – вода [1-4,6]. В данной работе осуществлен учет низкомолекулярных, обратимо связывающихся растворителей, как конкурирующих за образование водородной связи, так и не конкурирующих.

В работах [9,10] нами была развита теория перехода спираль-клубок в гомополипептидах на основе одномерной Поттс-подобной модели с Δ -частичными взаимодействиями. Эта модель была названа обобщенной моделью полипептидной цепи (ОМПЦ). Гамильтониан ОМПЦ имеет вид

$$-\beta H = J \sum_{i=1}^N \prod_{k=\Delta-1}^0 \delta(\gamma_{i-k}, 1) = J \sum_{i=1}^N \delta_i^{(\Delta)}. \quad (1)$$

Здесь $\beta = T^{-1}$ есть обратная температура в энергетических единицах, $J = U/T$, где U – энергия образования водородной связи, $\gamma_j = \overline{1, Q}$ – переменная, описывающая состояния j -ой повторяющейся единицы, Q – число возможных конформаций каждой повторяющейся единицы, $\delta(x_j, 1)$ – символ Кронекера. Непосредственно из гамильтониана видно, что энергия выделяется, только если Δ подряд ближайших соседних повторяющихся единиц находятся в спиральном (номер 1) состоянии.

Построим гамильтониан модели конкурентного растворителя на основе базовой ОМПЦ, учитывая следующее: 1) Если соответствующие повторяющиеся единицы не связаны водородными связями, то они свободны для

образования водородных связей полимер – растворитель. 2) Водородная связь полимер–растворитель образуется или нет в зависимости от ориентации молекулы растворителя относительно повторяющейся единицы полимера. Каждой ориентации молекулы растворителя приписывается спиновая переменная μ_j , принимающая целочисленные значения от 1 до q . Номером 1 отметим состояние связанности; при этом выделяется энергия E . 3) В каждой повторяющейся единице есть m мест посадки для молекулы растворителя.

Гамильтониан такой модели имеет вид

$$-\beta H = -\beta H_0 + \beta E \sum_{i=1}^N (1 - \delta_i^{(\Delta)}) \sum_{j=1}^m \delta(\mu_j, 1), \quad (2)$$

где $-\beta H_0$ есть гамильтониан (1). При использовании аналога майеровского разложения статистическая сумма модели с конкурентным растворителем сводится к статистической сумме ОМПЦ переопределением температурного параметра $V = \exp(U/T) - 1$ на

$$\tilde{V} = \frac{q^m \exp\left[\frac{U}{T}\right]}{\left(\exp\left[\frac{E}{T}\right] + q - 1\right)^m} - 1. \quad (3)$$

Таким образом, можно описать влияние конкурентного растворителя переопределением параметра V на $\tilde{V}$ в гамильтониане (1) вакуумной модели. Напомним, что температура перехода спираль–клубок в базовой модели находится из условия $V(T)+1=Q$ [9], а в модели с переопределенным V , соответственно, из условия $\tilde{V}(T)+1=Q$. Анализ зависимости $\tilde{V}(T)+1=Q$ для разных случаев показывает, что в случае $mE < U$ поведение кривой то же, что и в вакуумном случае (монотонное убывание), но со сдвигом влево, что означает уменьшение температуры плавления, т.е. конкурентный растворитель уменьшает стабильность системы. При $Uq > mE > U$ функция $\tilde{V}(T)$ теряет монотонность и появляется максимум. В этом случае имеются две температуры перехода, соответствующие переходу из клубкообразного состояния в спиральное (выстраивание) и переходу спираль–клубок (плавление). Процессы выстраивания и плавления были исследованы и описаны авторами [1,2,11-13].

Определим теперь модель с неконкурентным растворителем, исходя из следующих предпосылок: 1) Присоединение молекулы растворителя происходит независимо от того, нарушено ли водородное связывание или нет. 2) Связи полимер–растворитель образуются или нет в зависимости от ориентации молекулы растворителя относительно повторяющейся единицы. Каждой ориентации молекулы растворителя приписывается спиновая переменная α , принимающая целочисленные значения от 1 до q . Номером 1 отметим состояние связанности, при котором выделяется энергия, однако, так как присоединение молекулы неконкурентного растворителя изменяет

выделяемую энергию, то в зависимости от конформации повторяющейся единицы выделяется различная энергия E_k .

Гамильтониан такой модели имеет вид:

$$-\beta H = J \sum_{i=1}^N \delta_i^{(\Delta)} + \sum_{k=1}^Q I_k \sum_{i=1}^N \delta(\gamma_i, k) \delta(\alpha_i, l). \quad (4)$$

Здесь $\delta(x, y)$ есть символ Кронекера; $I_k = E_k / T$; остальные обозначения как в базовой модели. Используя метод случайных поверхностей, статистическую сумму модели с неконкурентным растворителем можно свести к статистической сумме базовой модели переопределением параметра Q на

$$\tilde{Q} = \frac{Q + \sum_{k=1}^Q \frac{W_k}{q}}{1 + \frac{W_1}{q}}, \quad (5)$$

где $W_k = \exp(E_k / T) - 1$. Выяснилось, что температура перехода, определяемая из уравнения $V + 1 = \tilde{Q}$, меньше, чем в ОМПЦ, если энергия взаимодействия с лигандом в клубкообразной конформации больше, чем в спиральной, т.к. имеет место дестабилизация спиральной конформации неконкурентным растворителем. В случае же, когда энергия взаимодействия с лигандом в клубкообразной конформации меньше, чем в спиральной, имеет место стабилизация спиральной конформации.

Таким образом, в данной статье на основе базовой ОМПЦ описано влияние как конкурентного, так и не конкурентного растворителей на переход спираль-клубок в биополимерах переопределением параметров модели. Показано, что наличие конкурентного растворителя уменьшает стабильность системы, а неконкурентного – может как уменьшать, так и увеличивать ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.C.Poland, H.A.Scheraga. Academic Press, New York, 1970.
2. A.Yu.Grosberg, A.R.Khokhlov. AIP Press, New York, 1994.
3. А.А.Веденов, А.М.Дыхне, М.Д.Франк-Каменецкий. УФН, **105**, 479 (1971).
4. R.M.Wartell and A.S.Benight. Phys. Rep., **126**, 67 (1985).
5. M.Takano, K.Nagayama, A.Suyama. J. Chem. Phys., **116**, 2219 (2002).
6. K.E.S.Tang and V.A.Bloomfield. Biophys. J., **82**, 2876 (2002).
7. V.Munoz, L.Serrano. Biopolymers, **41**, 495 (1997).
8. T.Dauxois, M.Peyrard, A.R.Bishop. Phys. Rev. E, **47**, 684 (1993).
9. N.S.Ananikyan, Sh.A.Hayryan, E.Sh.Mamasakhlisov, V.F.Morozov. Biopolymers, **30**, 357 (1990).
10. Sh.A. Hayryan, E.Sh. Mamasakhlisov, V.F. Morozov. Biopolymers, **35**, 75 (1995).
11. V.F.Morozov, E.Sh.Mamasakhlisov, Sh.Hayryan, and Chin-KunHu. Physica A, **281**, 51 (2000).
12. M. Bixon, S. Lifson. Biopolymers, **5**, 509 (1967).
13. S.R.Goldstein. Phys. Lett. A, **104**, 143 (1984).