

УДК 577.3

БИОФИЗИКА

А. А. Шагинян, Л. А. Ханамирян, О. М. Айвазин

О влиянии конформации макромолекулы и типа дифильного вещества на структуру смешанных агрегатов, моделирующих гидрофобные комплексы липид—белок

(Представлено академиком АН Армянской ССР В. О. Казаряном 2/IV 1976)

В направлении решения вопроса о роли конформации молекулы белка в структурах мембраны несомненно ценную информацию могут дать исследования, проводимые на модельных смешанных агрегатах, состоящих из гидрофобных комплексов молекул мицеллообразующего дифильного вещества и водорастворимого полимера (неполиэлектролит) разной конформации. Для решения задачи о влиянии конформации молекулы белка на структуру мембраны, а также с целью выявления возможностей регулирования структуры смешанных агрегатов через изменение конформации макромолекулы и типа дифиля, в настоящей работе нами исследовано влияние рода полимера и дифиля на структуру смешанных агрегатов в водной фазе.

Это было достигнуто путем использования как N-поливинилпирролидона (ПВП), молекула которого имеет в воде конформацию регулярной спирали (¹), так и поливинилового спирта (ПВС), молекулы которого имеют хаотичную, глобулярную структуру (²). В качестве дифильного вещества использованы алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$, марки Е-30 и додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$ —ДДС. В качестве N-поливинилпирролидона был использован полимер, выпускаемый промышленностью (молекулярный вес 40000). В качестве поливинилового спирта (ПВС)—заводской продукт, в качестве алкилсульфоната натрия (Е-30) и додецилсульфата натрия (ДДС)—заводской продукт, допускающий ~3% NaCl в качестве примеси. Исследования проводили пикнометрическим и вискозиметрическим методами. Плотность растворов определяли пикнометром, объема 25 мл при 22°C. Характеристические вязкости растворов определяли вискозиметром Убеллоде ($\varnothing$ капилляра 0,5 мм) при 22°C. На рис. 1 изображены кривые изменения η_{sp}/c водных растворов от суммарной концентрации полимер+дифиль (с), полученные для пар ПВП+Е-30, ПВП+ДДС, ПВС+

Е-30, ПВС+ДДС, при разных соотношениях полимер: дифиль. Как видно из рисунка, изменения $\eta_{уд}/c$ с C описывается прямыми линиями, что свидетельствует об отсутствии полиэлектролитного эффекта, характерного для молекулярного комплекса дифиль-полимер в воде и вероятно подавленного в данном случае электролитом (NaCl), присутствующим в качестве примеси в дифиле. Экстраполяцией прямых

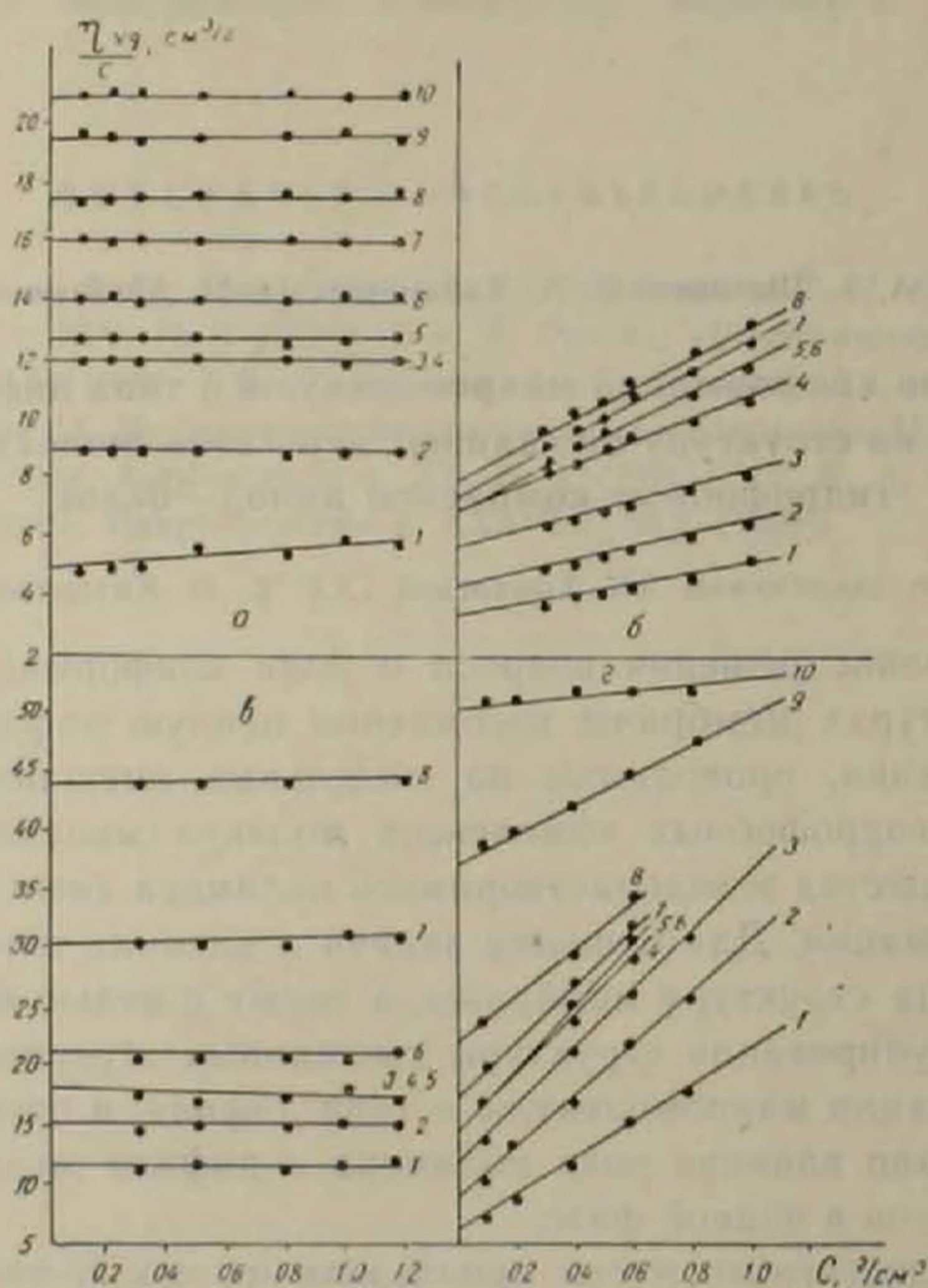


Рис. 1. Кривые изменения $\eta_{уд}/c$ раствора с суммарной концентрацией полимер+дифиль(c), при разных соотношениях [полимер] : [дифиль] в % %:

а) [ПВП] : [Е-30]—1—0 : 100; 2—18 : 82; 3—15 : 85; 4—20 : 80; 5—23 : 77; 6—29 : 71; 7—37 : 63; 8—45 : 55; 9—68 : 32; 10—100 : 0;

б) [ПВП] : [ДДС]—1—0 : 100; 2—5 : 95; 3—10 : 90; 4—20 : 80; 5—30 : 70; 6—40 : 60; 7—27 : 73; 8—25 : 75; 9—50 : 50;

в) [ПВС] : [Е-30]—1—8 : 92; 2—13 : 87; 3—15 : 85; 5—20 : 80; 6—23 : 77; 7—33 : 67; 8—50 : 50;

г) [ПВС] : [ДДС]—1—10 : 90; 2—17 : 83; 3—20 : 80; 4—23 : 77; 7—28 : 72; 8—38 : 62; 9—40 : 60

$\eta_{уд}/c$ —с к нулевой концентрации, получены величины характеристической вязкости системы $[\eta]$. На рис. 2 показаны закономерности изменения $[\eta]$ раствора от соотношения полимер: дифиль. Как видно из рисунка, кривая зависимости $[\eta]$ от состава смеси состоит из трех, четко отличающихся друг от друга участков.

а) В интервале концентраций полимера в смеси дифиль+полимер, 0—15% (вес.) в случае Е-30+полимер и 0,23—25 % (вес.) в случае ДДС+полимер $[\eta]$ растет линейно с концентрацией полимера (в случае ДДС+ПВС наблюдается некоторое отклонение от прямолинейности).

б) в интервале концентраций полимера 15—20% (вес.) в случае Е-30+полимер и 22—27% в случае ДДС+полимер $[\eta]$ остается почти постоянной. В случае ДДС+ПВП наблюдается некоторое падение $[\eta]$.

в) При более высоких концентрациях полимера наблюдается нелинейный рост $[\eta]$.

Величину характеристической вязкости системы, очевидно, можно представить следующим образом:

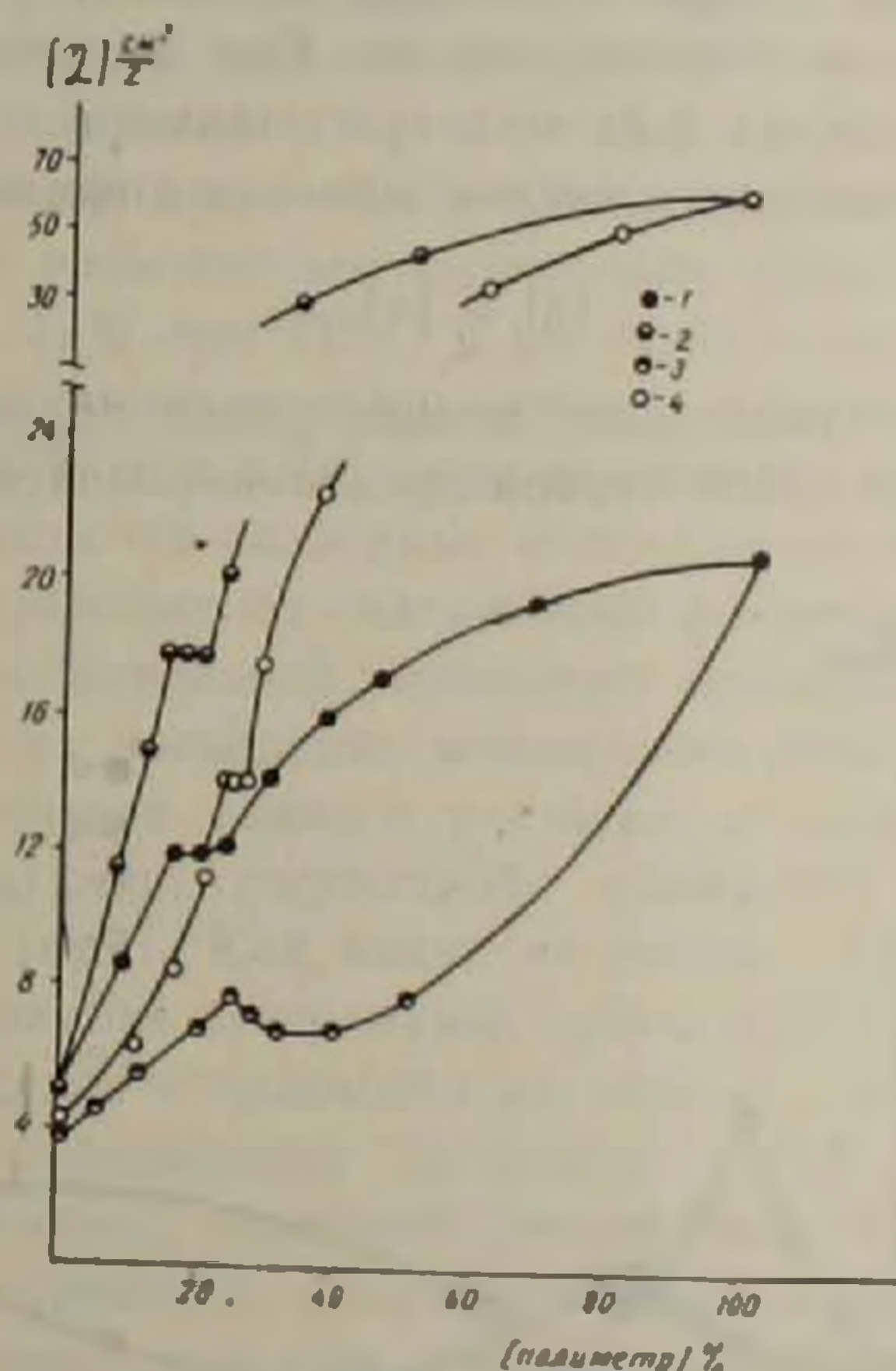


Рис. 2. Кривые изменения характеристической вязкости $[\eta]$ раствора с концентрацией полимера в смеси полимер+дифиль, для систем:

1—ПВП+Е-30; 2—ПВС+Е-30; 3—ПВП+ДДС; 4—ПВС+ДДС; $t = 22^\circ\text{C}$

$$[\eta] = \alpha_1[\eta]_1 + \alpha_2[\eta]_2 + \sum_i \alpha_{ai}[\eta]_{ai} \quad (1)$$

где $[\eta]_1$; $[\eta]_2$ и $[\eta]_{ai}$ — соответственные характеристические вязкости мицелл, полимера и смешанных агрегатов в разной степени насыщенных молекулами дифиля. α_1 ; α_2 и α_{ai} — концентрации свободных мицелл, полимера и смешанных агрегатов, содержащих i молекул дифиля. Очевидно, что $\alpha_1 + \alpha_2 + \sum_i \alpha_{ai} = 1$.

Можно полагать, что при концентрациях дифиля, превышающих концентрации, необходимые для перехода всех молекул полимера в смешанные агрегаты с максимальным числом молекул дифиля ($\alpha_{a1} = \alpha_{a2} = \dots = \alpha_{ai} = 0$; $\alpha_{amax} = 1 - \alpha_1$), $[\eta]$ имеет вид:

$$[\eta] = \alpha_1 [\eta]_1 + (1 - \alpha_1) [\eta]_{amax}, \quad (2)$$

где $[\eta]_{amax}$ — характеристическая вязкость смешанных агрегатов, содержащих максимальное число молекул дифиля. После некоторых преобразований уравнение (2) примет вид:

$$[\eta] = (1 - \alpha_1) [\eta]_{amax} - [\eta]_1 + [\eta]_1. \quad (3)$$

Как видно из рис. 3, уменьшение концентрации дифильного вещества (увеличение концентрации полимера) приводит к линейному росту $[\eta]$ до исчезновения свободного дифиля. При концентрации дифиля, необходимой для перехода всех молекул полимера и дифиля в смешанные агрегаты с максимальным числом молекул дифиля, получим:

$$[\eta] = [\eta]_{amax}. \quad (4)$$

Если дальнейшее увеличение концентрации полимера (в узком интервале) повлечет за собой перераспределение молекул дифиля по агрега-

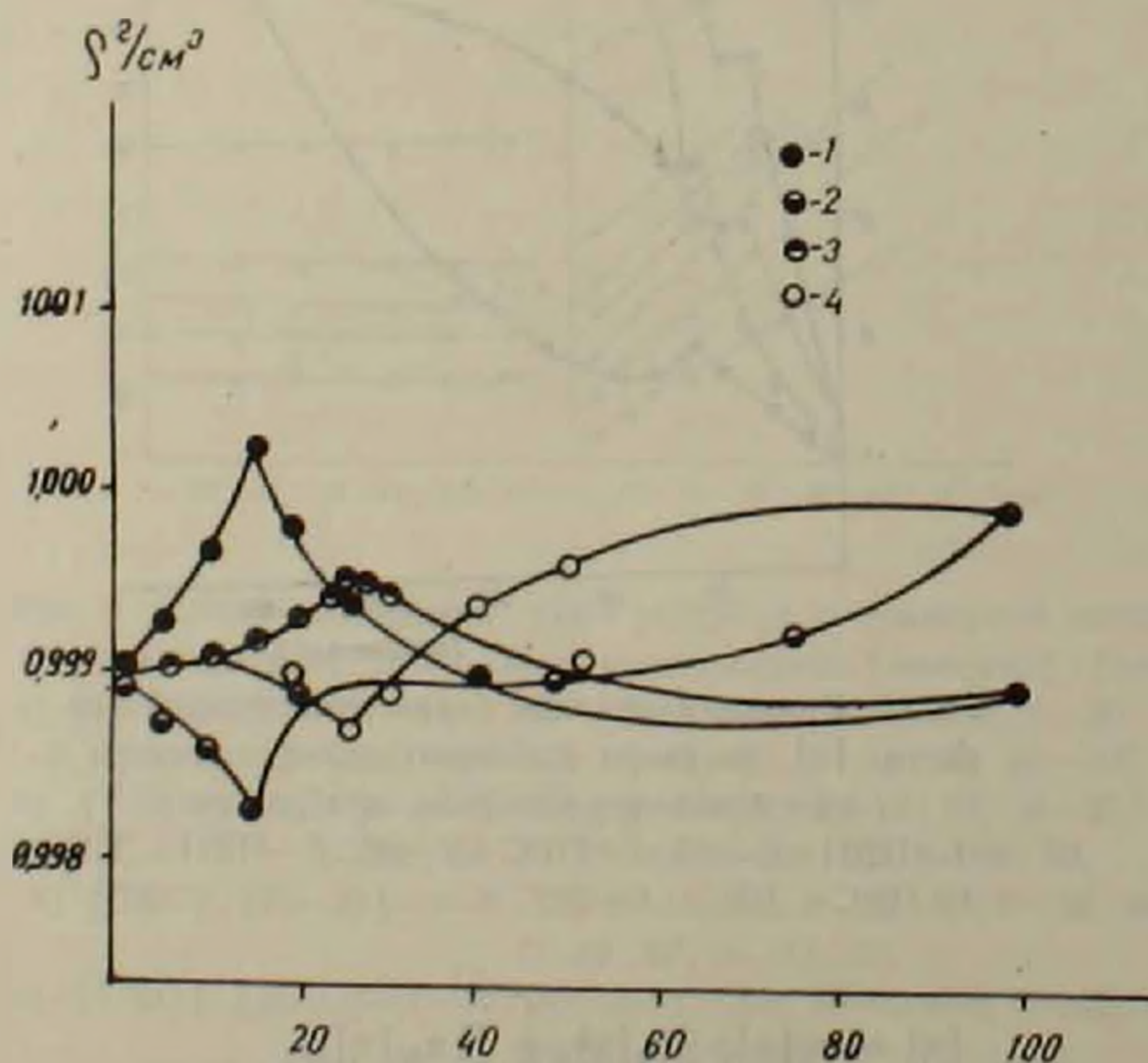


Рис. 3. Кривые изменения плотности растворов с концентрацией полимера в смеси полимер + дифиль, для систем: 1—ПВП + Е—30; 2—ПВС + Е—30; 3—ПВП + ДДС; 4—ПВС + ДДС, [полимер] + [дифиль] = 1%, $t = 22^\circ\text{C}$

там, приводящее к образованию смешанных агрегатов, в разной степени насыщенных молекулами дифиля, то:

$$[\eta] = \sum_i a_{ai} [\eta]_{ai}. \quad (5)$$

где $\sum_i a_{ai} = 1$. При этом, характеристическая вязкость системы в узком интервале концентраций изменится незначительно, вследствие малого изменения конформации агрегатов.

При концентрациях полимера, приводящих к появлению в растворе свободных молекул полимера, уравнение (1) примет вид:

$$[\eta] = a_2 [\eta]_2 + \sum_i a_{ai} [\eta]_{ai}. \quad (6)$$

В этом случае за счет появления в растворе свободных молекул полимера и перераспределения дифиля по агрегатам, будет наблюдаться изменение характеристической вязкости с концентрацией полимера.

Таким образом, на основании вышесказанного и при учете данных рис. 1, 2 и 3 можно полагать, что при изменении соотношений полимер: (дифиль+полимер) в интервале: а) от 0 до 15% при Е-30, от 0 до 23—25% при ДДС в растворе имеются свободные мицеллы и смешанные агрегаты максимально насыщенные молекулами дифиля; б) от 15 до 20% при Е-30, от 22—27% при ДДС в растворе имеются только смешанные агрегаты, максимально насыщенные молекулами дифиля; в) от 20% при Е-30 и 27% при ДДС и при более высоких концентрациях полимера, в растворе имеются свободные молекулы полимера и смешанные агрегаты, полидисперсные по содержанию дифиля. Для выяснения характера структурных изменений, возможно имеющих место в смешанных агрегатах при их насыщении молекулами дифиля, нами исследовано изменение плотности водного раствора от соотношения полимер: (дифиль+полимер) при постоянной суммарной концентрации полимер+дифиль=1% (вес.). Как видно из рисунка (рис. 3), на всех кривых ρ -[полимер] имеются экстремумы, совпадающие по месту расположения на оси абсцисс с изломами на кривых $[\eta]$ -полимер. Для смешанных агрегатов, содержащих молекулы ПВП экстремальные точки на кривых ρ -[полимер] являются точками максимума, а в случае ПВС—минимума. На основании полученных данных можно полагать, что насыщение смешанных агрегатов молекулами дифиля сопровождается структурными изменениями агрегатов. При этом, насыщение смешанных агрегатов, полученных на основе полимера, имеющего регулярную конформацию (ПВП), сопровождается компактизацией, а на основе полимера, имеющего хаотическую конформацию—декомпактизацией агрегата.

Сопоставление кривых, приведенных на рис. 3 даст возможность оценить также вклад рода самого дифиля в структуре смешанного агрегата. Как видно из рисунка, при переходе из пентадецилсульфоната натрия к додецилсульфату натрия имеет место уменьшение экстремумов на кривых ρ -[полимер] и их сдвиг в сторону больших концентраций полимера.

Учитывая тот факт, что исследованные нами смешанные агрегаты, образуются, в основном, за счет гидрофобных взаимодействий между

углеводородными хвостами молекул дифиля и молекулами полимера³), то уменьшение резкости и величины структурной перестройки в насыщенных, смешанных агрегатах при переходе из Е-30 к ДДС с уверенностью можно приписать уменьшению углеводородного хвоста молекулы дифиля.

Таким образом, структура смешанных агрегатов, состоящих из гидрофобных комплексов молекул полимера и дифильного вещества обусловлена, в основном, конформацией макромолекулы в воде. При этом, полимер, имеющий регулярную конформацию макромолекулы приводит к образованию более компактных, а полимер, имеющий хаотичную конформацию—менее компактных по сравнению с мицеллами дифильного вещества структур (смешанных агрегатов). Уменьшение длины углеводородного радикала молекулы дифиля приводит к сглаживанию отличия в компактности структур мицелл и смешанных агрегатов.

Институт экспериментальной биологии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Ա. ՇԱՀԻՅԱՆ, Է. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՅԱՆ Զ. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ

Մոլեկուլի կոնֆորմացիայի և դիֆիլ նյութի տեսակի ազդեցությունը լիպիդ-սպիրտակուց հիդրոֆոր կոմպլեքսների մոդելավարող խառը ագրեգատների կառուցվածքի վրա

Ցույց է տրված, որ ջրում, դիֆիլ նյութի ($C_{15}H_{31}SO_3Na$, $C_{12}H_{25}SO_3Na$) և սպիրտակուցի մոդել հանդիսացող պոլիմերի մոլեկուլների հիդրոֆոր կոմպլեքսներից բաղկացած խառը ագրեգատների կառուցվածքը դիսավորապես որոշվում է ջրում մակրոմոլեկուլի կոնֆորմացիայով: Պոլիվինիլպիրրոլիդների մոլեկուլը ջրում ունի կարգավորված պարույրի ձև, բերում է խառը ագրեգատի կոմպակտացման, իսկ պոլիվինիլային սպիրտը, որի մոլեկուլը ջրում ունի քառսային կառուցվածքով կծիկի ձև, բերում է ագրեգատի դեկոմպակտացման:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ L. M. Klotz, V. H. Stryker, J. Amer. Chem. Soc. 82, 19 (1960). ² M. M. Zwick, J. App. Polymer Sci., 9, 2393 (1965). ³ S. Salto, T. Taniguchi, K. Kitamu, Colloid Interface Sci., 37, 154 (1971).