

Чугаев, установивший важные закономерности (см., например, [103]). Позднее это направление развивал Кун [104] (см. также [79]).

К современной аппаратуре для измерения вращения и КД — к спектрополяриметрам и дихрографам — предъявляются высокие требования. Необходима большая чувствительность прибора (измерение вращения с точностью до  $10^{-4}$  град) и возможность работы в широком интервале длин волн. Так, для белков необходимо вести измерения в области 1800—2300 Å. Эти требования выполнены в лучших приборах, описание которых содержится в [100].

### § 5.6. ТЕОРИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИОПОЛИМЕРОВ

Применительно к полимерам рационально выражать оптическую активность и КД в величинах, отнесенных на один мономер, и вместо молекулярного вращения  $[M]$  пользоваться средним вращением мономера, определяемым как

$$[m] = \frac{M_0}{100} [\alpha], \quad (5,108)$$

где  $M_0$  — средний молекулярный вес мономера. Грубый учет влияния растворителя состоит во введении поправки Лорентца, и тогда вместо  $[m]$  применяется приведенное среднее вращение мономера

$$[m'] = \frac{3}{n^2 + 2} [m] = \frac{3}{n^2 + 2} \frac{M_0}{100} [\alpha], \quad (5,109)$$

где  $n$  — показатель преломления среды. Для воды при 20 °C  $3/(n^2 + 2)$  меняется от 0,7945 при 6000 Å до 0,7306 при 1850 Å.

Двойная хиральность  $\alpha$ -спиралей белков и полипептидов, создаваемая асимметрией L-аминокислотных остатков и асимметрией самой спирали, определяет ДОВ и КД таких молекул. При конформационных изменениях белков происходят резкие изменения ДОВ и КД — эти характеристики обладают высокой конформационной чувствительностью.

Вдали от области собственного поглощения для любой молекулярной системы можно выразить приведенное вращение мономера в виде суммы одночленных формул Друде (ср. (5,68))

$$[m'] = \sum_i \frac{a_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}. \quad (5,110)$$

Разложим это выражение в ряд по степеням  $1/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ , где  $\lambda_0$  подлежит определению [105]:

$$[m'] = \sum_i \left\{ \frac{a_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{a_i \lambda_i^2 (\lambda_i^2 - \lambda_0^2)}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} + \frac{a_i \lambda_i^2 (\lambda_i^2 - \lambda_0^2)^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^3} + \dots \right\}. \quad (5,111)$$

Ряд быстро сходится, если  $\lambda_i \ll \lambda$ . Перепишем последнее соотношение в виде

$$[m'] = \frac{a_0 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{b_0 \lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} + \frac{c_0 \lambda_0^6}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^3} + \dots, \quad (5,112)$$

где

$$a_0 \lambda_0^2 = \sum_i a_i \lambda_i^2, \quad b_0 \lambda_0^4 = \sum_i a_i \lambda_i^2 (\lambda_i^2 - \lambda_0^2), \quad c_0 \lambda_0^6 = \sum_i a_i \lambda_i^2 (\lambda_i^2 - \lambda_0^2)^2.$$

Если  $b_0 = c_0 = \dots = 0$ , то уравнение (5,110) сводится к одночленной формуле Друде

$$[m'] = \frac{a_0 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \equiv \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \quad (5,113)$$

Если  $b_0 \neq 0$ , но  $c_0 = \dots = 0$ , то

$$[m'] = \frac{a_0 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{b_0 \lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}. \quad (5,114)$$

ДОВ для полиаминокислот в состоянии клубка хорошо описывается формулой (5,113) с  $\lambda_0 = 2680 \text{ \AA}$ . Для  $\alpha$ -спирали Моффит вывел теоретическую формулу, совпадающую с (5,114) [106] и хорошо согласующуюся с опытом. Перепишем ее в виде

$$[m'](\lambda^2/\lambda_0^2 - 1) = a_0 + b_0/(\lambda^2/\lambda_0^2 - 1). \quad (5,115)$$

Функция  $[m'](\lambda^2/\lambda_0^2 - 1)$  должна линейно зависеть от  $(\lambda^2/\lambda_0^2 - 1)^{-1}$ , если выбран правильный параметр  $\lambda_0$ . Совпадение с опытом получается при  $\lambda_0 = 2120 \text{ \AA}$  и  $b_0 = -630$ ,  $a_0 = 630-650$ . Уравнение (5,114) можно считать эмпирическим. Моффит исходил из теории экситонного спектра регулярного полипептида (см. стр. 286). Как указывалось выше, Моффит получил расщепление амидных полос  $\alpha$ -спирали на компоненты с поляризацией, параллельной и перпендикулярной оси. Для одной такой пары получаем двучленное уравнение Друде

$$[m'] = \frac{a_1 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}, \quad (5,116)$$

которое совпадает по форме с (5,114), если параметры  $a_1$  и  $a_2$  имеют противоположные знаки и

$$\lambda_0^2 = \frac{\lambda_1^2 |a_1 \lambda_1^2|^{1/2} + \lambda_2^2 |a_2 \lambda_2^2|^{1/2}}{|a_1 \lambda_1^2|^{1/2} + |a_2 \lambda_2^2|^{1/2}}.$$

Таким образом, вообще говоря,  $\lambda_0 \neq 1/2(\lambda_1 + \lambda_2)$ . Однако если  $|a_1\lambda_1^2| \approx |a_2\lambda_2^2|$ , то  $\lambda_0 \approx 1/2(\lambda_1 + \lambda_2)$ , а если  $|a_1| = |a_2|$ , то  $\lambda_0^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 - \lambda_1\lambda_2$ . В обоих этих случаях можно положить  $\lambda_{1,2} = \lambda_0(1 \mp \Delta/2)$  [107] и  $\lambda_0 \approx 1/2(\lambda_1 + \lambda_2)$ , если  $\Delta \ll 1$ .

Рассмотрим теоретический расчет более подробно. Если в регулярном гомополимере ( $N$ -мере) нет взаимодействия между мономерами, то волновая функция, описывающая его основное электронное состояние, имеет вид

$$\psi_0 = \prod_{i=1}^N \varphi_{i0}, \quad (5,117)$$

где  $\varphi_{i0}$  — волновая функция  $i$ -го мономера в основном состоянии. При возбуждении  $i$ -го мономера, т. е. при его переходе на уровень  $a$ , получаем

$$\psi_{ia} = \frac{\psi_0}{\varphi_{i0}} \varphi_{ia}. \quad (5,118)$$

Волновые функции  $\psi_{ia}$  совместно вырождены. Функции возбужденного состояния полимера представляются линейной комбинацией  $\psi_{ia}$

$$\psi_{ak} = \sum_{i=1}^N c_{iak} \psi_{ia} \quad (k = 1, 2, \dots, N). \quad (5,119)$$

Возбужденный уровень  $a$  в результате резонансного взаимодействия расщепляется на  $N$  уровней. Образуется зона. Энергия уровней зоны  $\mathcal{E}_{ak}$  и коэффициенты  $c_{iak}$  находят из системы  $N$  уравнений

$$\sum_{i=a}^N c_{iak} V_{i0a, j0a} - \mathcal{E}_{ak} c_{iak} = 0 \quad (j, k = 1, 2, \dots, N), \quad (5,120)$$

где матричный элемент

$$V_{i0a, j0a} = (\varphi_{ia}^* \varphi_{i0} | V_{ij} | \varphi_{ja} \varphi_{j0}^*) \quad (5,121)$$

характеризует обмен возбуждением между  $i$ -м и  $j$ -м мономерами.  $V_{ij}$  — потенциальная энергия диполь-дипольного взаимодействия возбужденных мономеров. Энергии уровней зоны равны

$$\mathcal{E}_{ak} = \mathcal{E}_a + \mathcal{E}'_{ak} + G, \quad (5,122)$$

где  $\mathcal{E}_a$  — энергия перехода  $0 \rightarrow a$  в мономере,  $\mathcal{E}'_{ak}$  — энергия  $k$ -го подуровня зоны, а величина

$$G = \sum_{i \neq j} \{(|\varphi_{ia}|^2 |V_{ij}| |\varphi_{j0}|^2) - (|\varphi_{i0}|^2 |V_{ij}| |\varphi_{j0}|^2)\} \quad (5,123)$$

выражает разность энергий взаимодействия возбужденного и не-  
возбужденного  $i$ -го мономера с остальными.

Дипольная сила перехода равна

$$D_{ak} = \frac{1}{N} \left| \left( \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \right| \Psi_{ak} \right) \right|^2 \quad (5,124)$$

и вращательная сила

$$R_{ak} = \frac{1}{N} \operatorname{Im} \left\{ \left( \Psi_{ak} \left| \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i \right| \Psi_0 \right) \left( \Psi_0 \left| \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \right| \Psi_{ak} \right) \right\}. \quad (5,125)$$

Описанная экситонная теория эквивалентна поляризацион-  
ному приближению (см. стр. 299), распространенному на вырожденные состояния.

Наличие дальнего порядка в линейной цепи позволяет упрости-  
ть систему уравнений (5,120) путем учета трансляционной  
симметрии и наложения циклических граничных условий. Именно  
так и поступал Моффит. Однако потом было показано, что  
при расчете вращательной (но не дипольной) силы нельзя поль-  
зоваться циклическими граничными условиями [108]. Строгое  
решение имеет вид

$$[M_a] = \frac{b_a \omega_a^2 \omega^2}{(\omega_a^2 - \omega^2)^2} = \frac{b_a \lambda_a^2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_a^2)^2}, \quad (5,126)$$

где

$$b_a = b_a^{(1)} + b_a^{(2)},$$

$$b_a^{(1)} = - \frac{192N_1}{\hbar^2 c^2} |\mathbf{p}_{0a}|^2 \rho e_{at} e_{av} \sum_{j \neq i} \sum_i V_{i0a, j0a} \sin^2 \left( \frac{\pi(j-i)}{Q} \right),$$

$$b_a^{(2)} = \frac{48N_1}{\hbar^2 c^2} |\mathbf{p}_{0a}|^2 z (e_{at}^2 + e_{ar}^2) \sum_{j \neq i} \sum_i V_{i0a, j0a} (j-i) \sin \left( \frac{2\pi(j-i)}{Q} \right),$$

$\rho$  — диаметр  $\alpha$ -спирали,  $z$  — ее шаг,  $e_{av}$ ,  $e_{at}$ ,  $e_{ar}$  — косинусы  
углов, образованных дипольным моментом перехода  $\mathbf{p}_{0a}$  соот-  
ветственно с осью спирали, с касательной к спирали и с ее ра-  
диусом,  $Q$  — число мономеров на виток.

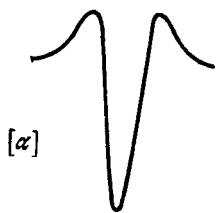
Формуле (5,126) отвечают симметричная кривая АДОВ и  
асимметричная КД (рис. 5.17).

Применение циклических граничных условий приводило к по-  
тере члена  $b_a^{(2)}$ .

Развивая эти идеи, Тиноко и его соавторы провели более точ-  
ные расчеты вращательных сил и КД для  $\alpha$ -спиралей [109—111].

Рассмотрено не только резонансное взаимодействие одинаковых электронных уровней в разных мономерах, но и неэкситонное взаимодействие разных уровней. Как уже сказано, экситонное взаимодействие учитывается волновыми функциями нулевого приближения теории возмущений; для оценки неэкситонного вклада необходимо применить волновые функции первого приближения [108].

Расчет вращательных сил  $R_{ak}$  зависит от того, является ли рассматриваемый переход  $0 \rightarrow a$  «сильным» оптическим переходом с большим  $p_{0a}$  или «слабым» переходом с малым  $p_{0a}$ , но с большим  $m_{0a}$ . Для «сильных» переходов можно выделить экситонный вклад  $R_{ak}^e$ , обусловленный взаимодействием уровней  $a$  в разных мономерах:



$$R_{ak}^e = \frac{\omega_a}{2c} \sum_{i \neq l} \sum_l c_{iak} c_{jak} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) [m_{l0a} m_{j0a}]; \quad (5,127)$$

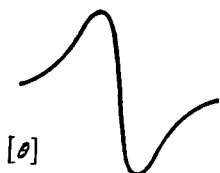


Рис. 5.17. Графики АДОВ и КД, вычисленные для  $\alpha$ -спирали.

здесь  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  — расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м звеньями,  $k = 1, 2, \dots, N$  — номер уровня, возникшего в результате экситонного расщепления. Частоты переходов  $\omega_a$  и коэффициенты  $c_{iak}$  находят из собственных значений и собственных векторов матрицы  $N$ -го порядка, элементы которой определяются энергией взаимодействия уровней, отвечающих сильным переходам у разных мономеров. Сумма экситонных вращательных сил по всем значениям  $k$  от 1 до  $N$  равна нулю — эти вклады «консервативны».

Неэкситонное взаимодействие уровня  $a$  с другими уровнями  $b$ , на которые разрешены переходы  $0 \rightarrow b$ , дает вклады типа

$$R_{ak}^b = -\frac{1}{c\hbar} \sum_l \sum_i \sum_{l \neq j} c_{lak} c_{jak} \frac{\omega_a \omega_b V_{j0a, l0b} (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_i) [m_{l0b} m_{i0a}]}{\omega_b^2 - \omega_a^2}. \quad (5,128)$$

Переходы, соответствующие полосам в далекой ультрафиолетовой области спектра, могут существенно влиять на вращательную силу перехода  $0 \rightarrow a$ . Оценку соответствующих вкладов  $R_{ak}^y$  можно провести с помощью поляризационной теории. Неэкситонные вклады условию консервативности не удовлетворяют [112, 113]. На рис. 5.18 показаны типичные кривые АДОВ и КД для экситонного и неэкситонного взаимодействия, для консервативного и неконсервативного вкладов [113].

Вклады во вращение «слабых» переходов можно вычислить, отвлекаясь от расщепления, т. е. суммируя по  $k$ ; тогда получаем

$$R_{ba}^{(1)} = -\frac{1}{\hbar} \sum_{j \neq l} \sum_i \frac{\text{Im}(V_{iab, j00} m_{ia0} p_{j0b})}{\omega_b - \omega_a}, \quad (5,129)$$

$$R_{ba}^{(2)} = -2 \sum_{j \neq l} \sum_i \frac{\omega_b \text{Im}(V_{i0a, j0b} m_{ia0} p_{j0b})}{\omega_b^2 - \omega_a^2}; \quad (5,130)$$

$R_{ba}^{(1)}$  — основной член в одноэлектронной теории оптической активности (см. стр. 301).

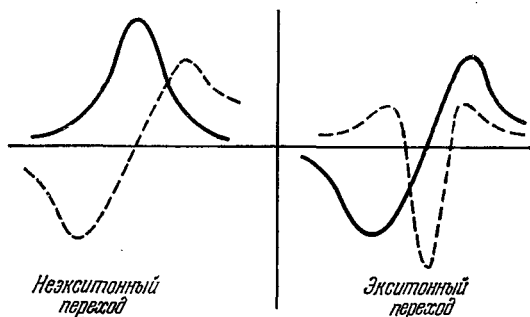


Рис. 5.18. Кривые АДОВ (сплошные линии) и КД (пунктир) для экситонного и неэкситонного вкладов во вращение.

Экситонная теория применялась для расчетов АДОВ и КД  $\alpha$ -спирали [111] и  $\beta$ -формы [114] полипептидов для поли-L-пролина [115] (см. также [116, 117]).

В работе [118] были проведены детальные расчеты вкладов в КД и АДОВ для  $\alpha$ -спирали, вносимых  $\pi\pi^*$ -переходами в пептидных группах. Учитывались как экситонные, так и неэкситонные взаимодействия. В табл. 5.5 приведены полученные результаты. В этой таблице  $\Delta\lambda$  — разность между длиной волны экситонных составляющих, отвечающих  $\pi\pi^*$ -переходу, и длиной волны  $\lambda_{\pi\pi}^a$  в данной группе в отсутствие взаимодействия. Суммы  $R$  равны нулю. Хорошее согласие с опытным значением КД для  $\pi\pi^*$ -перехода (1900 Å) получается при полуширине полосы  $\Gamma$  (см. стр. 296), равной 3500  $\text{см}^{-1}$  ( $\approx 130$  Å). Эти результаты согласуются с найденными в работе [114], хотя в ней учитывалось только взаимодействие 10 ближайших соседей, а в [118] — все взаимодействия в цепи. В последнем столбце таблицы приведены неэкситонные вклады, обусловленные взаимодействием  $\pi\pi^*$ -перехода с другими переходами в пептидной группе и с анизотропно поляризуемыми группами в  $\alpha$ -спирали. Мы видим, что неэкситонные вклады в этом случае сравнительно малы.

Таблица 5.5

Вычисленные для  $\alpha$ -спирали значения вращательных сил  $R$  ( $10^{-40}$  эрг·см<sup>3</sup>), обусловленных экситонным взаимодействием для  $\pi\pi^*$ -переходов, и неэкситонными взаимодействиями

Число звеньев в цепи	Расщепление $\Delta\lambda$ , Å	Экситонный вклад	Неэкситонный вклад
20	-52	-221	3,8
	-5	321	-8,6
	+72	-100	-17,1
40	-45	-393	
	-16	496	
	+77	-103	

На рис. 5.19 показаны вычисленная и экспериментальная кривые КД для  $\alpha$ -спирали в области 1900—2300 Å. В области 1900—2100 Å согласие между ними вполне удовлетворительно. Два наблюдаемых максимума КД (положительный с  $\lambda$  1900 Å и отрицательный с  $\lambda$  2080 Å) обусловлены расщеплением экситонного вклада во вращение, определяемое  $\pi\pi^*$ -переходом. Наблюдаемый отрицательный максимум КД при 2200 Å обусловлен «слабым»  $\pi\pi^*$ -переходом. Расчет дает для него  $R_{\pi\pi^*} = -3 \cdot 10^{-40}$  СГС [111, 114], а опыт  $R_{\pi\pi^*} = -15 \cdot 10^{-40}$  СГС. Расхождение связано с неточностью волновых функций, использованных в [111, 114].

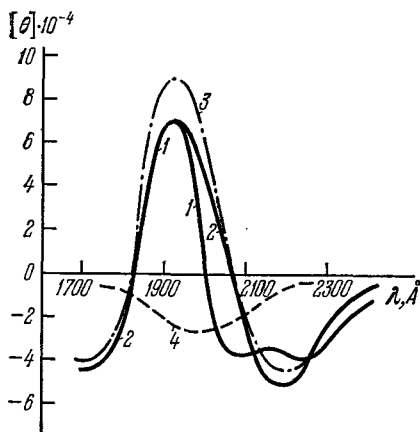


Рис. 5.19. Вычисленный (1) и экспериментальный (2) графики КД для  $\alpha$ -спирали.

Кривая 1 есть сумма экситонного (3) и неэкситонного (4) вкладов.

Вдали от области поглощения ДОВ для  $\alpha$ -спирали достаточно точно выражается формулой Моффита с  $b_0 = -630$ . Для статистического клубка  $b_0$  мало и ДОВ описывается простой формулой Друде.

Другая регулярная форма полипептидной цепи —  $\beta$ -форма в принципе описывается также формулой Моффита, но с малым значением  $b_0$ . Главное отличие  $\beta$ -формы от клубка состоит в увеличенном правом вращении плоскости поляризации [119—127].

Теоретический расчет ДОВ параллельной и антипараллельной  $\beta$ -форм проведен в [128], расчет КД — в [118]. Расчет дает для  $b_0$  значение  $-30$ , хорошо согласующееся с опытом. Подробный анализ КД в случае  $\pi\pi^*$ -перехода дает результаты, приведенные в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Вращательные силы (в  $10^{-40}$  эрг·см<sup>3</sup>)

	$\Delta\lambda$ , Å	Экситонный вклад	Неэкситонный вклад	Сумма
Параллельная $\beta$ -форма	-20	+4,4	+17,0	+21,4
	+95	-4,4	+1,9	-2,5
	Сумма	0	+18,9	+18,9
Антипараллельная $\beta$ -форма	-135	-1,6	+9,6	+8,0
	+15	+1,6	+14,0	+15,6
	Сумма	0	+23,6	+23,6

У  $\beta$ -формы доминирует неэкситонный вклад. В экспериментальных кривых КД антипараллельной  $\beta$ -формы поли-L-лизина и фиброина шелка [125] наблюдаются положительные максимумы КД в области  $\pi\pi^*$ -перехода 1900—2000 Å с  $R$ , равным  $15-25 \cdot 10^{-40}$  СГС и более слабые отрицательные максимумы с  $R = -6 \cdot 10^{-40}$  СГС в области 2150—2200 Å. Последние определяются  $\pi\pi^*$ -переходом [129].

Общая теория оптической активности клубкообразных макромолекул, основанная на статистическом усреднении по конформациям тензора, определяющего оптическую активность, развита в работе [130]. Теория КД для клубкообразных полипептидов показывает возможность применения экситонной теории к таким системам, причем можно ограничиться рассмотрением сравнительно малого ансамбля коротких неупорядоченных цепей. Существенны как экситонный, так и неэкситонные вклады [131].

Для понимания оптической активности нуклеиновых кислот необходимо рассмотреть явления *индуцированной оптической активности* (ИОА). Симметричные, т. е. лишенные хиральности, молекулы красителей, будучи присоединены к  $\alpha$ -спиральным полипептидам, обнаруживают АДОВ и КД в областях собственного поглощения. Этот эффект исчезает при денатурации комплекса  $\alpha$ -спирали с красителем [132, 133]. Рассматривалось несколько способов присоединения красителя (симметричного хромофора) к  $\alpha$ -спирали: 1) взаимодействие неагрегированного красителя с пептидным остатком вблизи асимметричного центра, 2) образование суперспирали на  $\alpha$ -спирали путем присоединения



молекул красителя, 3) агрегация молекул красителя с образованием спирального полимера, индуцируемого в одной точке  $\alpha$ -спиралью [132, 133]. Опыты, поставленные при весьма малых концентрациях красителя акридинового оранжевого (по сравнению с концентрацией белка), однозначно подтвердили первую модель [134]. О том же свидетельствует ИОА протетических групп и коферментов. АДОВ и КД в области поглощения пиридоксальфосфата — кофермента аспаратаминотрансферазы послужили ценным источником информации о структуре активного центра этого фермента (см. стр. 378) [135]. На рис. 5.20 показаны кривые АДОВ дезоксигемоглобина (1), оксигемоглобина (2) и карбоксигемоглобина в областях поглощения протетической

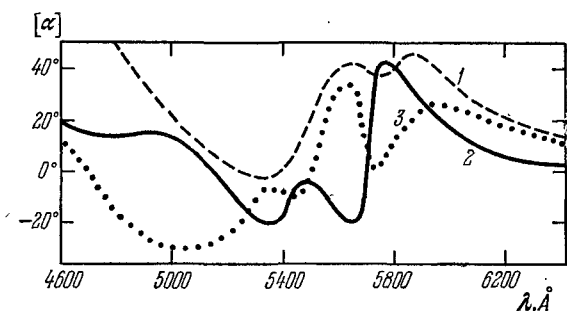


Рис. 5.20. Графики АДОВ дезоксигемоглобина (1), оксигемоглобина (2) и карбоксигемоглобина (3).

группы гема [136]. Под влиянием структурной асимметрии биополимера возникает асимметрия электронной оболочки хромофора. К аналогичным результатам приводят исследования АДОВ для комплексов ДНК с акридиновыми красителями [137]. В этом случае удалось наблюдать в комплексах асимметричные димеры красителей, для которых АДОВ симметрична.

Квантовохимический расчет, в котором молекула красителя моделируется потенциальным ящиком, подвергаемым асимметричному возмущению, подтверждает сказанное [138].

В сущности, ИОА рассматривается в одноэлектронной модели (см. стр. 301). Недавно теория ИОА была углублена и усовершенствована [139]. Показано, что в строгой теории ИОА необходимы решение электронно-колебательной задачи в адиабатическом приближении, учет изменения равновесного расположения атомных ядер вследствие асимметричного возмущения. Вращательная сила выражается формулой типа

$$R_{v_1, \dots, v_s} = \left[ A + \sum_q B_q Q_q^{(0)} + \sum_q C_q y_q (1 - v_q / y_q^2) \right] W_{v_1, \dots, v_s}, \quad (5,131)$$

где  $Q_a^{(0)}$  — нулевая амплитуда  $a$ -го нормального колебания,  $\nu_a$  — колебательное квантовое число,  $y_a = \Delta Q_a / Q_a^{(0)}$  — относительное изменение амплитуды,  $W$  — величина, пропорциональная интенсивности поглощения. Суммирование проводится по всем нормальным колебаниям. В одноэлектронной модели рассматривалась двухатомная хромофорная группа (см. стр. 301), и новые поправочные члены обращались в нуль. Теория показывает, что спектр КД в случае ИОА может существенно отличаться от полосы поглощения, если  $\nu_a \neq 0$ . Это действительно наблюдается.

В связи со сказанным необходимо подчеркнуть, что учет колебательной структуры электронных полос поглощения в теории оптической активности представляет весьма важную, но еще не решенную задачу (ср. [85]).

Оптическая активность нуклеозидов, нуклеотидов, ДНК и РНК характеризуется прежде всего эффектами Коттона, т. е. АДОВ и КД в областях поглощения вблизи 2600 Å — в полосах поглощения азотистых оснований. Плоские азотистые основания неактивны, АДОВ и КД возникают вследствие присоединения оснований к асимметричным сахарам. Следовательно, эти эффекты определяются ИОА. Действительно, замена  $\beta$ -рибозы или  $\beta$ -дезоксирибозы на соответствующие  $\alpha$ -соединения меняет знак эффекта [140].

Графики АДОВ для четырех 5'-дезоксимононуклеотидов показаны на рис. 5.21 [141]. Эффект чувствителен к рН среды.

Джонсон и Тиноко развили упрощенную теорию КД для полинуклеотидов и, следовательно, для ДНК и РНК [142]. По-прежнему учитываются как экситонные (консервативные), так и неэкситонные (неконсервативные) вклады. Предполагается, что для каждого мономера КД можно описать соотношением  $\nu f(\nu - \nu_k)$ , где функция  $f$  задает форму полосы,  $\nu_k$  — частота в максимуме  $k$ -го мономера, и круговой дихроизм полимера

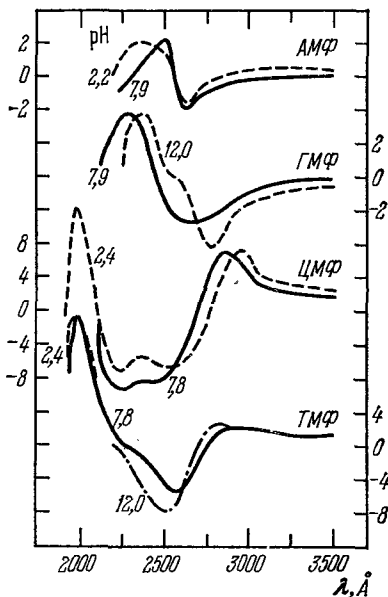


Рис. 5.21. Графики АДОВ для четырех L-дезоксимононуклеотидов.

Числа у кривых указывают значения рН.

определяется как

$$\epsilon_L - \epsilon_D = \nu \sum_{k=1}^N R_k f(\nu - \nu_k). \quad (5,132)$$

Величину  $(\epsilon_L - \epsilon_D)/\nu$  разлагают в ряд Тейлора вблизи средней частоты  $\bar{\nu}$  в исследуемой области спектра

$$\frac{\epsilon_L - \epsilon_D}{\nu} = \sum_{k=1}^N R_k f(\nu - \bar{\nu}) - \sum_{k=1}^N R_k \frac{\partial f(\nu - \bar{\nu})}{\partial \nu} (\nu_k - \bar{\nu}) + \dots \quad (5,133)$$

Такое представление позволяет избежать необходимости нахождения собственных значений. При вычислении вращательных

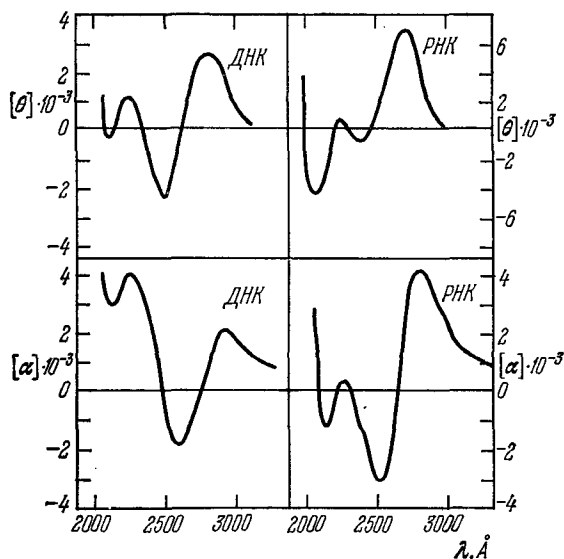


Рис. 5.22. Графики КД и АДОВ для ДНК и РНК.

сил применяется потенциал взаимодействия монополей

$$V_{i0a, j0b} = \sum_{s, t} \frac{\rho_s^{i0a} \rho_t^{j0b}}{r_{st}},$$

где  $\rho_s^{i0a}$  — заряд монополя  $s$ -й группы в  $i$ -м мономере при переходе  $0 \rightarrow a$ ,  $r_{st}$  — расстояние между этой группой и  $t$ -й группой  $j$ -го мономера.

Теория дает

$$\varepsilon_L - \varepsilon_D = \frac{\pi\nu}{c} f(\nu - \bar{\nu}) \sum'_{i,j} \sum_a \nu_{i0a} \left\{ \sum_{s,t} \frac{\rho_s^{i0a}}{r_{st}^3} r_{st} \right\} \alpha'_i \mathbf{p}_{i0a} \mathbf{R}_{ij} + \\ + \frac{\pi\nu}{2c} \frac{\partial f(\nu - \bar{\nu})}{\partial \nu} \sum'_{i,j} \sum_{a,b} \nu_{i0a} \left\{ \sum_{s,t} \frac{\rho_s^{i0a} \rho_t^{j0b}}{r_{st}^3} \right\} \mathbf{R}_{ij} [\mathbf{p}_{i0a} \mathbf{p}_{j0b}], \quad (5,134)$$

где  $\alpha'_i$  — поляризуемость  $i$ -й группы  $s$ -го полимера.

Таким образом, для расчета нужно знать лишь свойства мономеров и их взаимную ориентацию. Функция  $f(\nu - \bar{\nu})$  берется как среднее по полосам всех четырех оснований. Удовлетворительное согласие теории с опытом свидетельствует о том, что КД для полинуклеотидов определяется в основном  $\pi\pi^*$ -, а не  $\pi\pi^*$ -переходами. На рис. 5.22 показаны кривые КД и АДОВ для ДНК и РНК [143]. Относительная малость этих эффектов объясняется взаимной компенсацией вращательных сил, отвечающих ряду полос.

## § 5.7. СПЕКТРОПОЛЯРИМЕТРИЯ БИОПОЛИМЕРОВ

Итак, для различных конформаций полипептидов графики АДОВ и КД различны (рис. 5.23). В табл. 5.7 [144] приведены характерные значения минимумов и максимумов на кривых АДОВ.

Таблица 5.7

Характерные величины АДОВ для разных конформаций L-полипептидов

Конформация	Минимум, Å	Точка пересечения кривой АДОВ с осью абсцисс ( $[M]=0$ ), Å	Максимум, Å
$\alpha$ -спираль	2320—2330	2240	1980—1990
	1820—1840	1900	
$\beta$ -форма	2290—2300	2200	2050
	1900	1960	
Неупорядоченная	2380 (малый)	—	2280 (малый)
	2040—2050	1980	
Поли-L-пролин II	2100	2030	1890
			1940

Таким образом, измерение АДОВ дает сведения о конформации системы. Очевидно, что КД дает более четкую информацию, так как он определяется лишь вращательной силой, соответствующей данной полосе. Чистая  $\alpha$ -спираль характеризуется эллиптичностью  $[\theta] = 3300(\varepsilon_L - \varepsilon_D)$ , равными для 2060 Å — 36 000, для 2220 Å — 38 000 и для 1900 Å + 71 000 [145]. Эти