

ФИЗИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

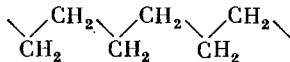
§ 3.1. Макромолекулы и высокоэластичность

Биологические макромолекулы — белки и нуклеиновые кислоты — очень сложны. Их свойства в живых системах определяются всеми особенностями строения, в частности, тем, что эти макромолекулы являются *информационными*, они представляют собой «тексты». Важно установить, что в поведении биополимеров связано с самим фактом их цепочечного строения, независимо от конкретных атомных групп, входящих в состав макромолекулы. Простые неинформационные цепи синтетических полимеров служат моделями для исследования этой проблемы.

Как уже сказано, физика макромолекул — одна из основ молекулярной биофизики.

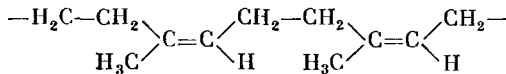
Полимеры синтезируются химическими методами или добываются из растений (каучук, целлюлоза) главным образом ради их ценных физических свойств. В технике полимеры применяются как пластмассы, изоляторы, волокна и высокоэластичные материалы — природный и синтетический каучуки.

Простейший синтетический полимер — полиэтилен



получаемый *полимеризацией* этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, идущей путем раскрытия двойных связей.

Сходным образом получается аналог природного каучука — синтетический *цис*-поллизопрен



в результате полимеризации изопрена $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—CH}=\text{CH}_2$. Ряд полимеров, в частности, нейлон и ему подобные, синтезируются путем *поликонденсации*, идущей с выделением какого-либо вещества. Как мы видели, полипептидная цепь получается путем поликонденсации аминокислот, идущей с выделением воды, полинуклеотидная — путем поликонденсации нуклеозидтрифосфатов с выделением пирофосфата.

Специфическим свойством полимеров, наиболее важным для биофизики, является *высокоэластичность* — способность блочного

каучукоподобного полимера испытывать большие упругие деформации, достигающие сотен процентов, при малом модуле упругости. Каучук, подобно другим упругим телам, подчиняется при малых деформациях закону Гука — напряжение пропорционально относительной деформации:

$$\sigma = \epsilon \frac{L - L_0}{L_0}. \quad (3.1)$$

Здесь σ — напряжение, L , L_0 — длины растянутого и нерастянутого образцов, ϵ — модуль упругости. Для стали $\epsilon \approx 200\,000$ МПа, для резин $\epsilon \approx 0,2-8$ МПа (в зависимости от степени вулканизации каучука). В этом смысле каучук похож на идеальный газ. Идеальный газ следует закону Клапейрона

$$pV = RT. \quad (3.2)$$

Сожмем газ, находящийся в цилиндре с поршнем, при постоянной температуре, увеличив давление на dp . Объем уменьшится на dV . Из (3.2) следует

$$dp = -p \frac{dV}{V} = p \frac{L_0 - L}{L_0}, \quad (3.3)$$

где L_0 — начальное, L — конечное положение поршня. Уравнение (3.3) аналогично (3.1), роль модуля упругости ϵ играет давление p . Атмосферному давлению отвечает $\epsilon = 100$ кПа — величина того же порядка, что и модуль упругости каучука. Идеальный газ нагревается при адиабатическом сжатии. Аналогичным образом резина нагревается при адиабатическом растяжении. Это означает, что в обоих случаях при деформации происходит уменьшение энтропии. Работа при растяжении каучука на длину dL силой f равна

$$f dL = dF = dE - T dS, \quad (3.4)$$

где F — свободная энергия, E — внутренняя энергия, S — энтропия. Каучук практически несжимаем. Упругая сила при изотермическом растяжении каучука равна

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T. \quad (3.5)$$

Опыт показывает, что для каучука сила f пропорциональна T , причем прямая $f(T)$ проходит вблизи начала координат. Иными словами,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_T \approx 0. \quad (3.6)$$

Подобно тому как внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (3.7)$$

внутренняя энергия каучука не зависит от длины. Упругая сила и в том, и в другом случае определяется изменением не внутренней энергии, а энтропии. Для каучука

$$f \approx -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T. \quad (3.8)$$

В этом и состоит принципиальное отличие высокоэластичности полимера от упругости твердого тела (скажем, стальной пружины), определяемой изменением внутренней энергии.

Почему же каучук похож на идеальный газ? Энтропийный характер упругости идеального газа означает, что при уменьшении объема газа возрастает число ударов молекул о стенки — упругая сила определяется тепловым движением молекул. Сжатие газа уменьшает его энтропию, так как газ переходит из более вероятного разреженного состояния в менее вероятное — сжатое. Поэтому модуль упругости идеального газа пропорционален абсолютной температуре:

$$p = \frac{R}{V} T.$$

Пропорциональность модуля упругости каучука абсолютной температуре, следующая из (3.8), также свидетельствует об энтропийной природе высокоэластичности, о том, что каучук состоит из большого числа независимых элементов, подверженных тепловому движению. Переход от более вероятного расположения этих элементов к менее вероятному происходит при растяжении каучука. Аналогия между свойствами каучука и идеального газа может состоять только в сказанном. Но что это за элементы? Что в каучуке играет роль молекул газа?

Отличие макромолекул от малых молекул определяется прежде всего большим числом однотипных звеньев, связанных в линейную цепь. Как правило, макромолекулы содержат единичные σ -связи C—C, C—N, C—O и др. Вокруг этих связей возможны повороты атомных групп. В результате поворотов вокруг единичных связей возникают различные конформации цепи. Макромолекула обладает конформационной лабильностью, той или иной степенью гибкости. Роль независимо движущихся элементов играют участки цепи, совершающие независимые повороты. Как мы увидим, конформационные свойства биологических молекул очень важны.

Знакомство с этими свойствами нужно начинать с изучения каучука. Следуя таким путем, мы, в конечном счете, придем к пониманию природы ферментативной активности.

Ландау говорил, что задача физики состоит в установлении новых связей между далекими друг от друга явлениями. Мы уже установили, что связывает каучук с идеальным газом. Далее мы увидим, что связывает фермент с каучуком.