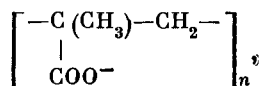


Напротив, метод двойного лучепреломления в электрическом поле (эффект Керра) мало перспективен в случае биополимеров. Биополимеры являются полиэлектролитами — макромолекулы несут на себе заряды и поэтому не только ориентируются, но и перемещаются в электрическом поле.

§ 3.7. Полиэлектролиты

Многие макромолекулы, в том числе белки и нуклеиновые кислоты, в водном растворе являются макроионами, несут множество заряженных групп. Такова, например, полиметакриловая кислота



являющаяся полианионом. Биополимеры представляют собой полиамфолиты, т. е. они содержат и анионные, и катионные группы. В белках фигурируют кислотные (Глу, Асп, Тир) и основные (Арг, Гис, Лиз) остатки (см. с. 25), в нуклеиновых кислотах наличествуют кислотные фосфатные группы и основные группы $\text{N}\equiv$, $\text{HN}=\text{}$, $\text{H}_2\text{N}-$ азотистых оснований.

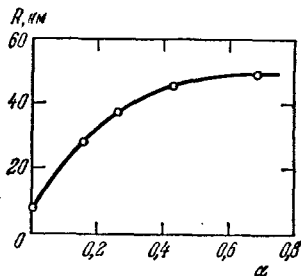
Существуют как твердые макроионы (глобулярные белки и др.), так и гибкие полиэлектролитные цепи. Очевидно, что свойства таких макромолекул существенно зависят от взаимодействия содержащихся в них зарядов. Величины этих зарядов определяются степенями диссоциации ионогенных групп и окружающей их ионной атмосферой.

Конформация гибкой полиэлектролитной цепи определяется условием минимума для суммы конформационной и электрической свободной энергий. Естественно, что наличие одноименных зарядов в цепи означает их взаимное отталкивание, которое приводит к разворачиванию клубка, к увеличению его размеров. Электростатическая свободная энергия клубка вычисляется с учетом ионной атмосферы. Флори построил теорию размеров цепей полиэлектролитов, сходную с предложенной им же теорией объемных эффектов (с. 77). Предполагается, что клубок вместе с иммобилизованным им растворителем в целом электрически нейтрален. Расчет показывает, что электростатические взаимодействия не могут превратить клубок в вытянутую цепь — происходит лишь раздувание клубка. Это согласуется с экспериментальными данными — с зависимостью характеристической вязкости $[\eta]$ от м. м. В более строгой статистической теории заряженных макромолекул учитывается, что из-за экранирования противоположными заряженными группами макромолекулы, расположенные далеко друг от друга по цепи, взаимодействуют лишь при случайном их сближении в результате флуктуаций. Из этой теории следует, что конформационные свойства заряженных макромолекул занимают

промежуточное положение между свойствами ненабухших статистических клубков и жестких стержней. Для полиэлектролитов $\bar{R}^2 \sim M^{4/3}$ и $[\eta] \sim M$ (ср. с. 79). Эти результаты согласуются с опытом (в частности, для денатурированной ДНК). Квадрат коэффициента линейного набухания пропорционален $I^{-2/3}$ (I — ионная сила, с. 29).

Наибольшая степень разворачивания макромолекулы полиэлектролита достигается при низкой ионной силе. На рис. 3.12

Рис. 3.12. Зависимость радиуса инерции молекул метакриловой кислоты от степени диссоциации карбоксильных групп



показано влияние заряда на радиус инерции макромолекулы полиметакриловой кислоты. Эти данные получены методом светорассеяния для растворов, не содержащих солей. Степень диссоциации поликислоты регулируется добавлением основания. При этом, конечно, ионная сила не остается постоянной.

Набухание клубка увеличивается с разбавлением раствора, так как уменьшение концентрации полиэлектролита при постоянной степени диссоциации означает уменьшение ионной силы. Для получения информации о структуре и свойствах макромолекул полиэлектролитов в растворах пользуются изоионным разбавлением: раствор полиэлектролита разбавляется раствором соли с ионной силой, равной ионной силе наиболее концентрированного раствора полиэлектролита, с тем, чтобы сохранить постоянной общую концентрацию противоионов. В этих условиях $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ линейно зависит от c .

Противоионы могут связываться заряженными группами полиэлектролита специфически — такое связывание зависит от химической природы и макроиона, и малого иона. Следует отличать это специфическое связывание, сводящееся к образованию солевых связей в фиксированных точках макромолекулы, от неспецифического связывания — образования ионной атмосферы. В солевой связи противоион находится на значительно меньшем расстоянии от заряженной группы полииона, чем расстояние между этой группой и подвижными противоионами. Специфическое связывание противоионов определяет ионообменные свойства полиэлектролитов, имеющие важные практические применения. Сшитые поперечными связями нерастворимые полиэлектролиты, набухающие в воде или в других жидких средах, применяются в качестве ионообменных смол или *ионитов*. Иониты способны сорбировать определенные ионы из растворов, что находит применение при

очистке и разделении различных электролитов и при очистке неэлектролитов от ионных примесей.

В полиамфолитах и, следовательно, в биополимерах возможно образование солевых связей между катионными и анионными группами в одной цепи или в разных цепях. Исследования строения и свойств биополимеров обязательно должны учитывать их полиамфолитную природу, а, значит, pH и ионную силу среды. Структура нативных (т. е. биологически функциональных) молекул белков и нуклеиновых кислот в значительной мере определяется электростатическими, ионными, взаимодействиями. Не менее важны взаимодействия с малыми ионами окружающей среды. Взаимодействие белков с ионами K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} определяет важнейшие биологические явления, в частности, генерацию и распространение нервного импульса и мышечное сокращение. Функциональная структура нуклеиновых кислот и их участие в биосинтезе белка также связаны с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

Свойства полиэлектролитов позволяют моделировать механо-химические процессы, в частности, мышечное сокращение (см. гл. 12).

Полиэлектролитными свойствами белков определяется возможность их разделения и исследования методом *электрофореза*.