

Группа

ТЕРМОХИМИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Отчет за 2006-2009 гг.

Гринберг В.Я., в.н.с., д.х.н.

Бурова Т.В., с.н.с., к.ф.-м.н.

Гринберг Н.В., н.с.

Дубовик А.С., с.н.с., к.х.н. (ИБХФ РАН)

Направление:

**ЭНЕРГЕТИКА И МЕХАНИЗМ
КООПЕРАТИВНЫХ ПЕРЕХОДОВ
ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК**

ТИПЫ ПЕРЕХОДОВ

ОБЪЕКТЫ

ГЛОБУЛА \Leftrightarrow КЛУБОК

**β -ЛАКТОГЛОБУЛИН
ПЕНИЦИЛЛИНАЦИЛАЗА**

ДВОЙНАЯ СПИРАЛЬ \Leftrightarrow КЛУБОК

**СУКЦИНОГЛИКАН
 ι -, κ -, ν -КАРРАГИНАНЫ
 ι/κ -КАРРАГИНАНЫ
ЖЕЛЛАН
КОМПЛЕКСЫ КАРРАГИНАНОВ С
БЕЛКАМИ И ПАВ**

МИЦ ЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ

**β -КАЗЕИН
ПЭО-ППО-ПЭО СОПОЛИМЕРЫ**

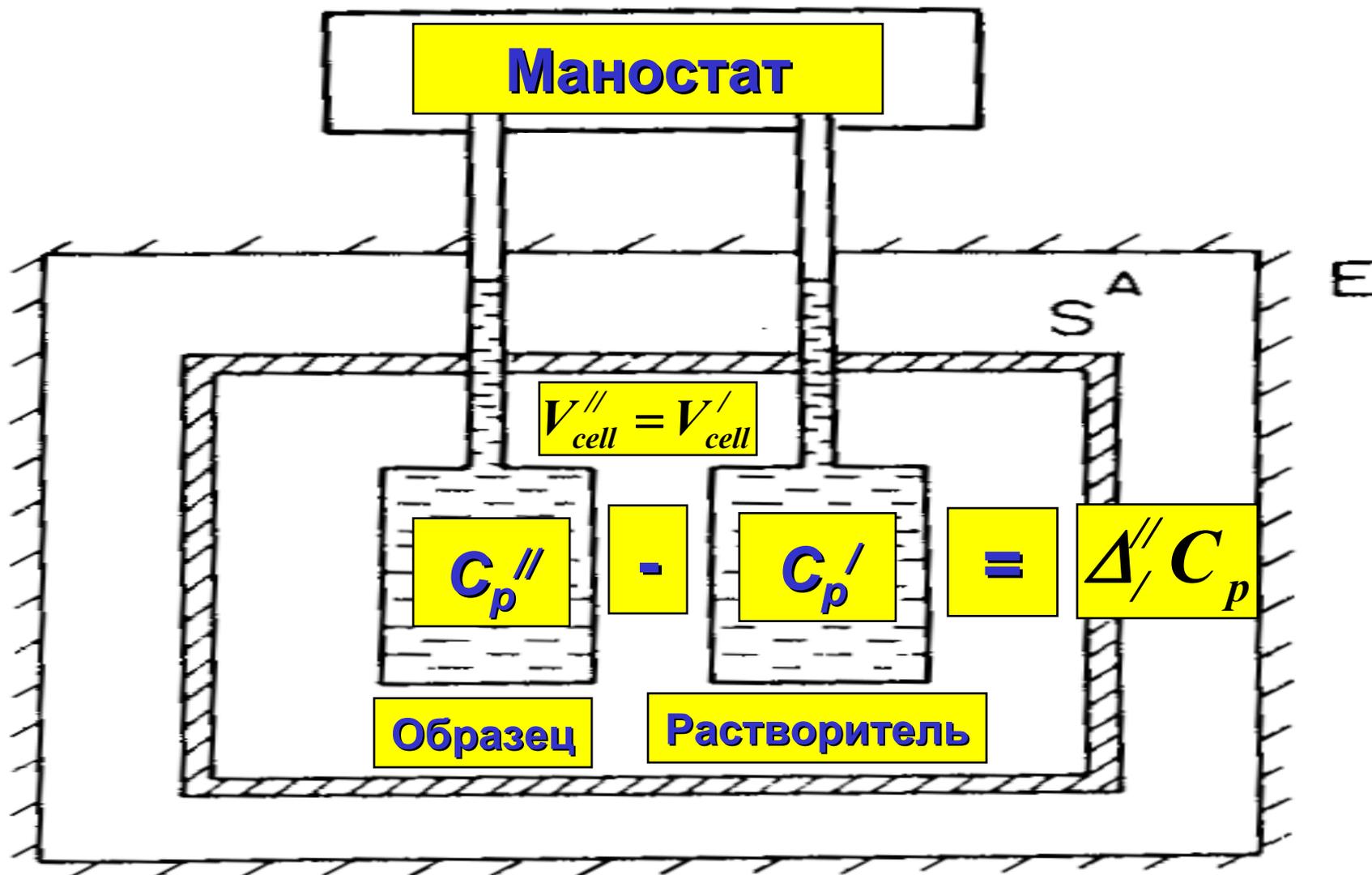
ЖИДКОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ

**ГОМО- И СОПОЛИМЕРЫ
НИПА И НВКЛ**

КОЛЛАПС ГЕЛЕЙ

**ГЕЛИ НА ОСНОВЕ НИПА И НВКЛ
(НЕЙТРАЛЬНЫЕ, ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ И
ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ)**

Основной метод – высокочувствительная дифференциальная сканирующая калориметрия



S^A, E – адиабатические экраны

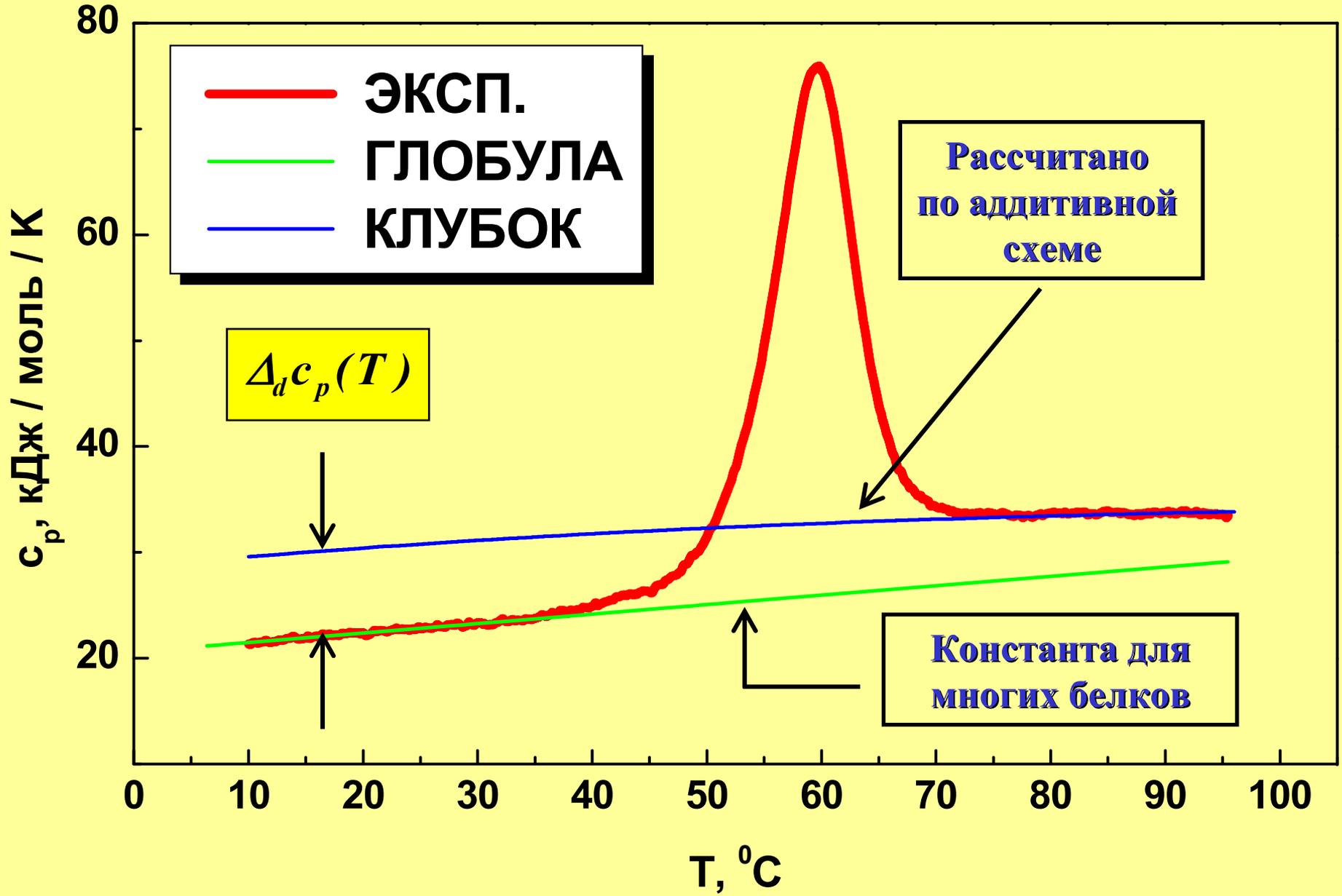
Парциальная теплоемкость полимера

$$c_{p,2} = \Delta C_p / w_2 V_0 + c_{p,1} \rho_1 v_2$$

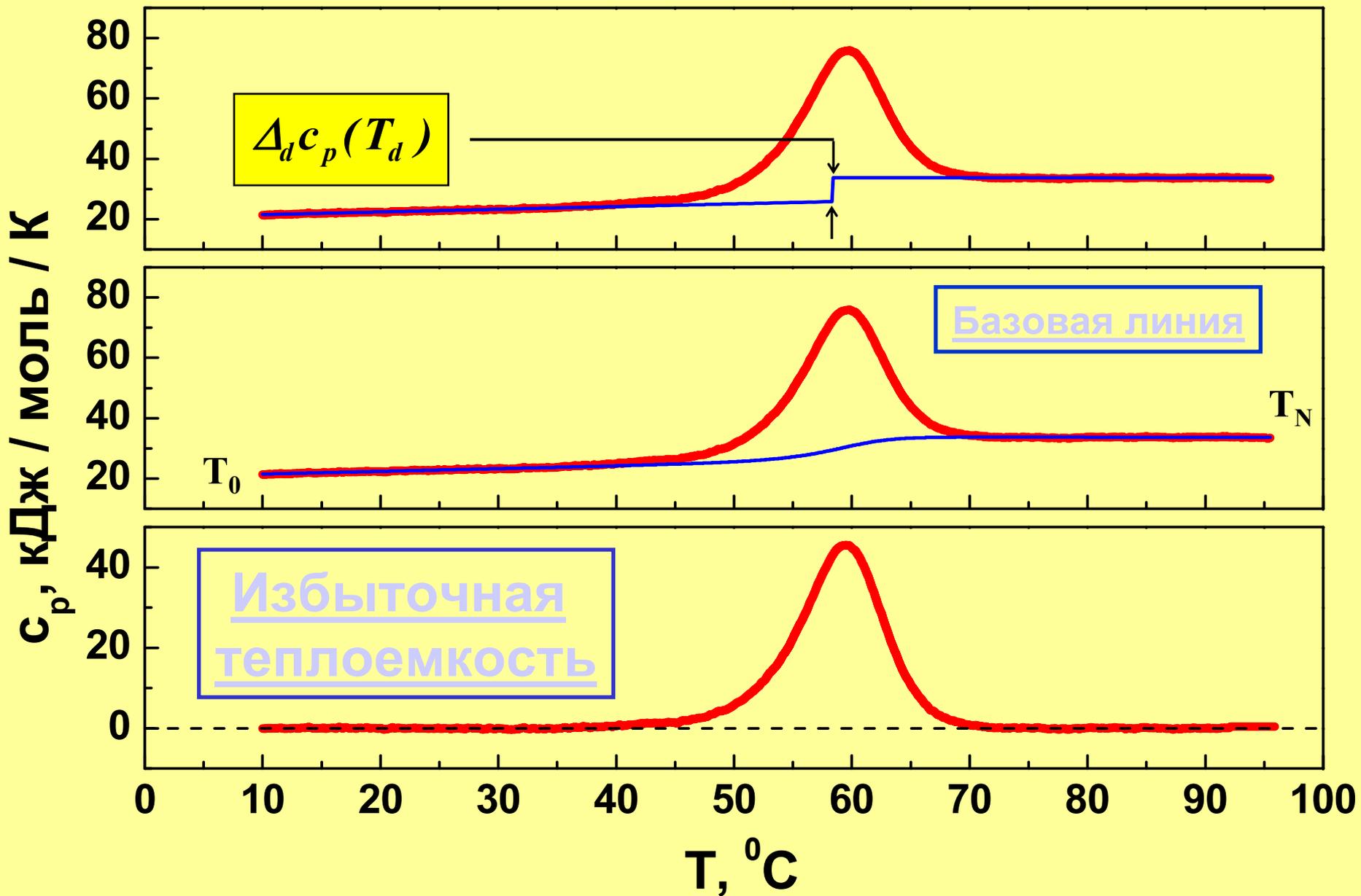
ΔC_p	Показания прибора
w_2	Концентрация полимера
V_0	Объем калориметрической камеры
$c_{p,1}$	Теплоемкость растворителя
ρ_1	Плотность растворителя
v_2	Уд. парциальный объем полимера

Парциальная теплоемкость белка

(Лизоцим, pH 2.5, 40 mM глицин)



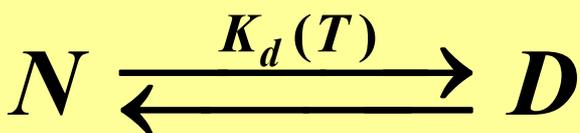
Базовые линии и параметры перехода



ГЛОБУЛА \Leftrightarrow КЛУБОК

(равновесный режим)

β -лактоглобулин, $M=18.6$ кДа



$$T_d, \Delta_d h = f(\text{pH})$$

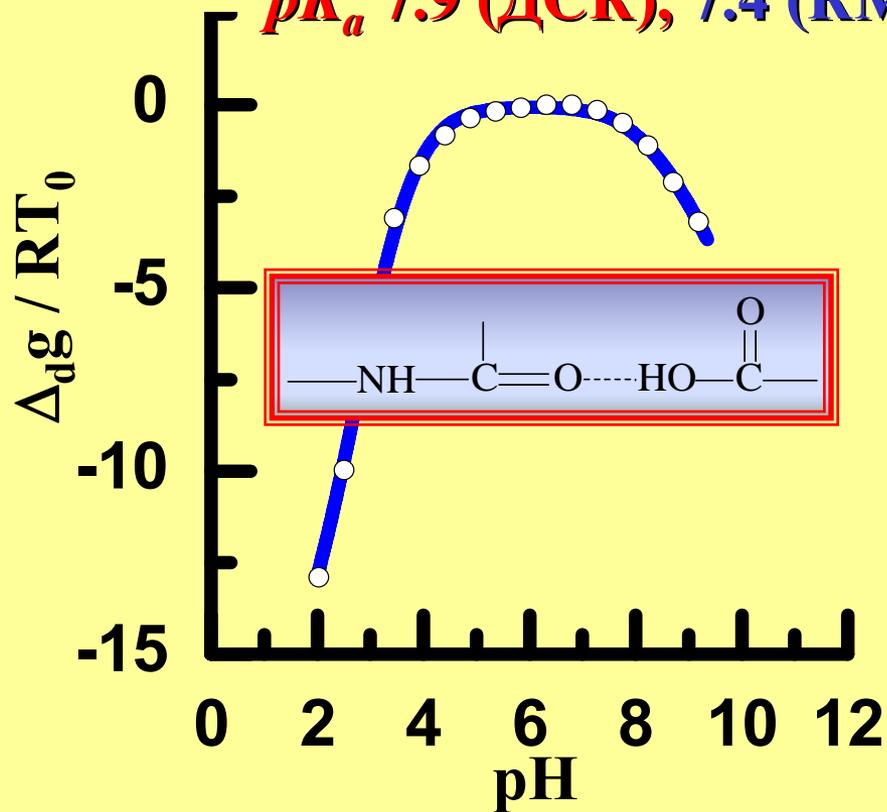
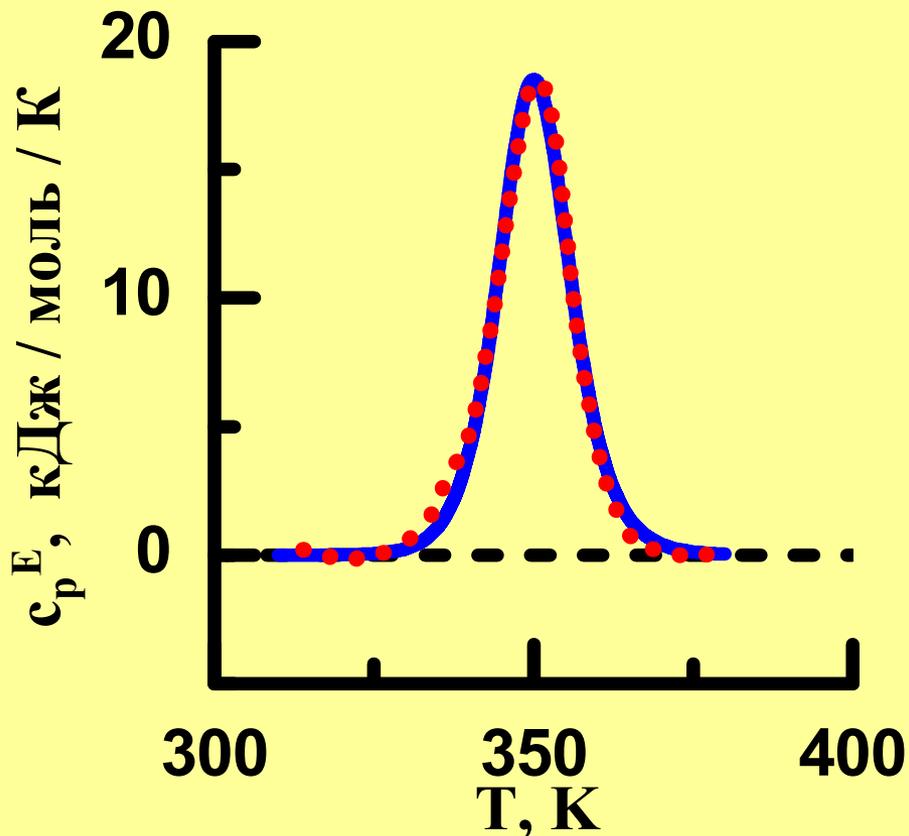
$$\Delta_d h(T_d) = \Delta_d c_p \times T_d + \text{const}$$

$$\Delta_d g(T_0) = f(\text{pH}, n_1, n_2 \dots n_N, pK_1, pK_2 \dots pK_n)$$

$$c_p^E = f(T, T_d, \Delta_d h, \Delta_d c_p)$$

Аномальная $-\text{COOH}$

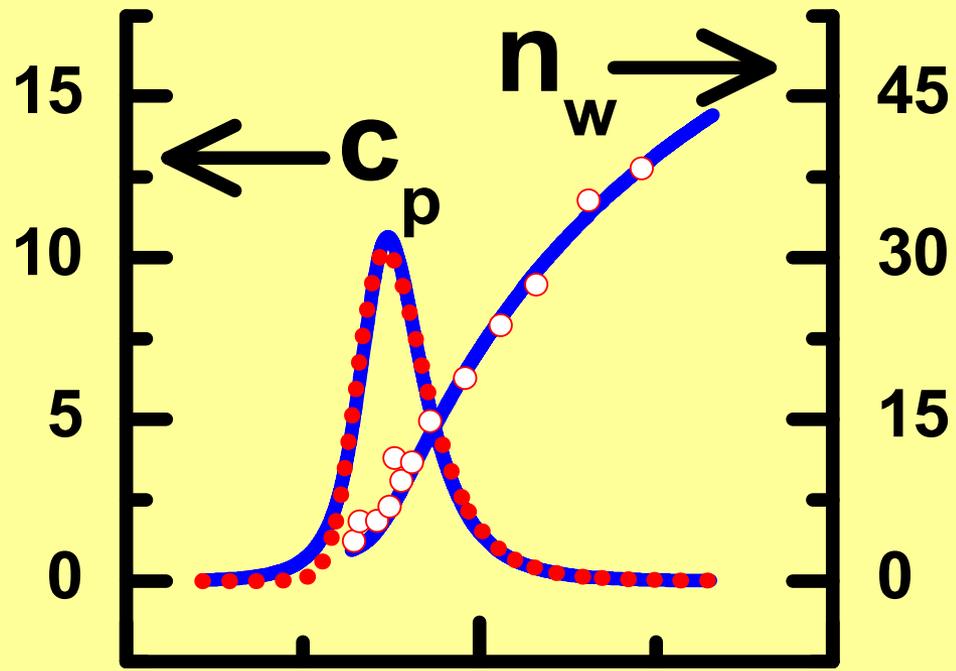
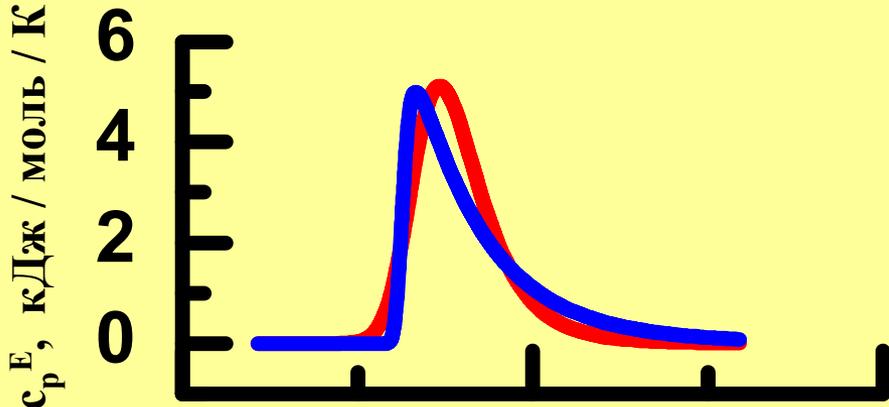
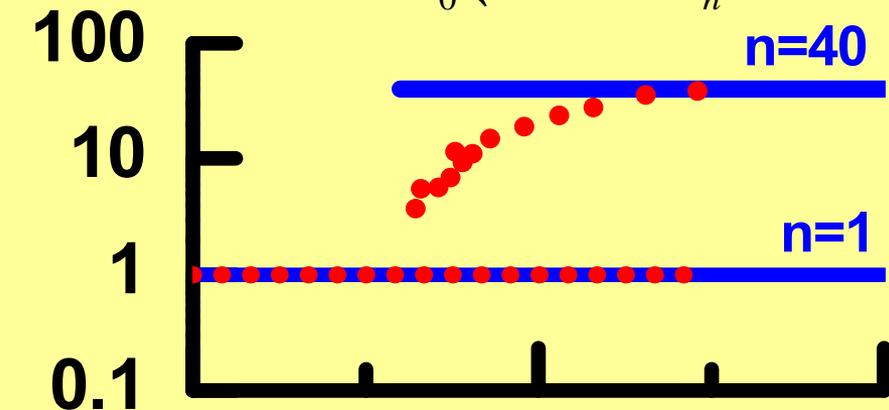
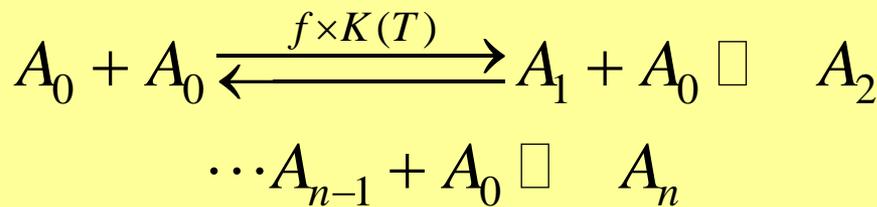
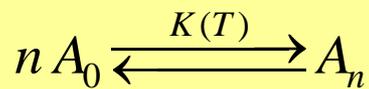
pK_a 7.9 (ДСК), 7.4 (КМ)



МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ

β -казеин, $M_0 = 24$ кДа, стат. клубок при $t \sim 0^\circ \text{C}$;

Мицеллы, $M = 40 \times M_0$ при $t \sim 60^\circ \text{C}$.



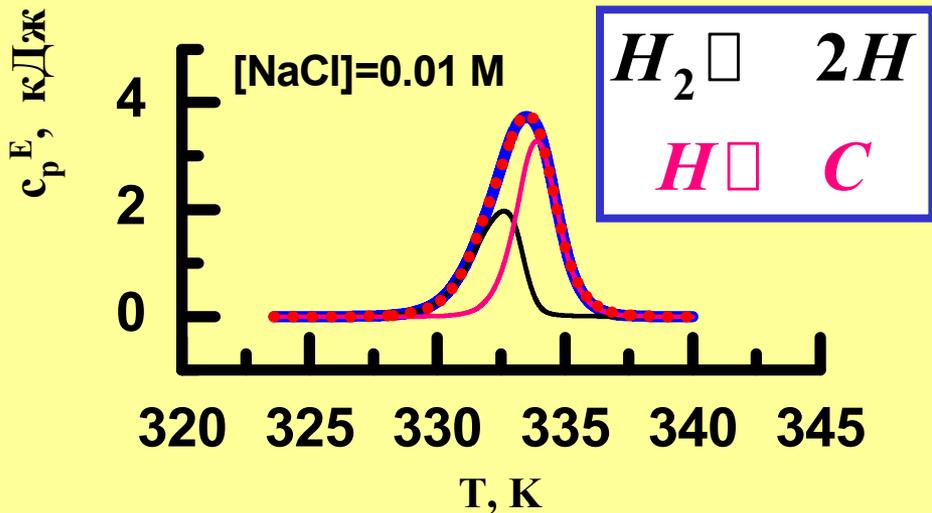
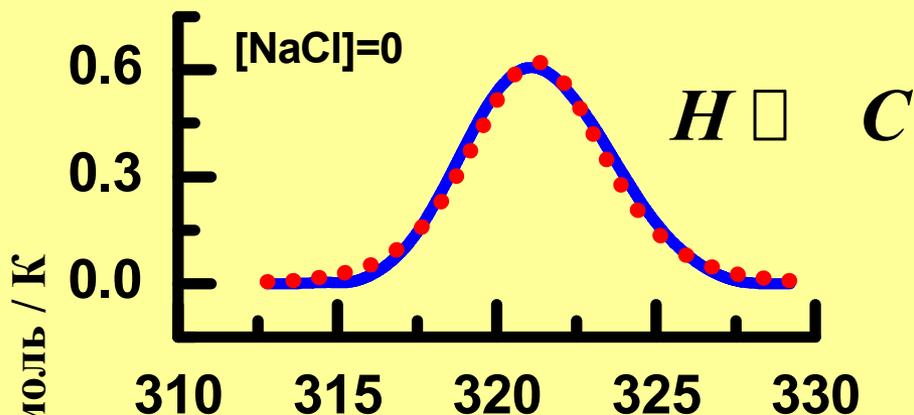
250 300 350 250 300 350

T, K T, K

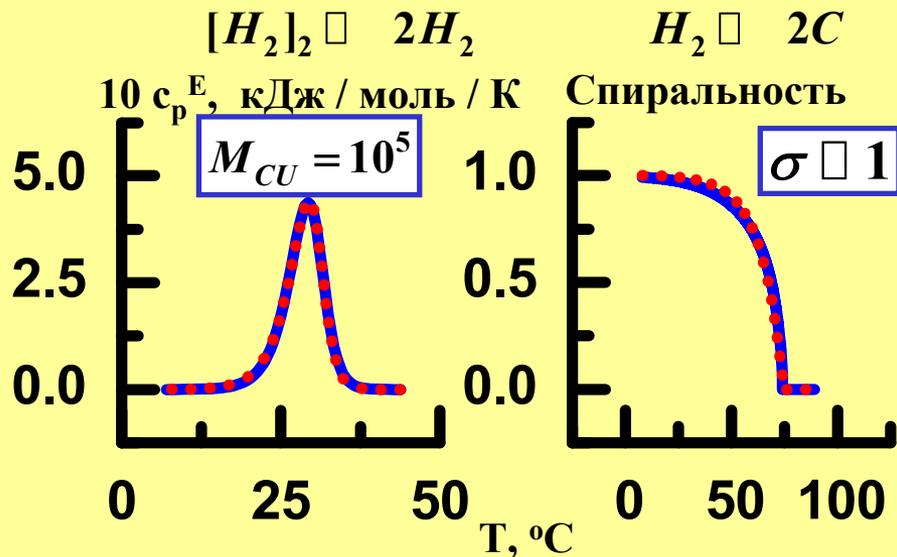
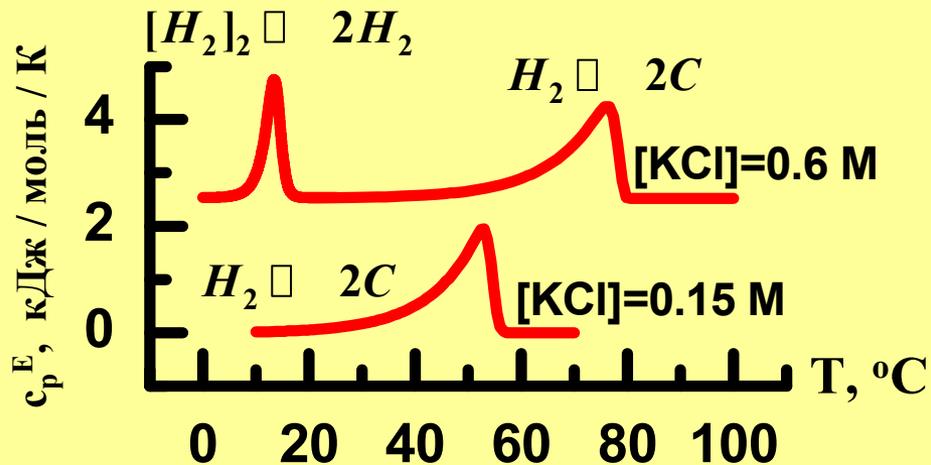
ПЕРЕХОДЫ СПИРАЛЬ-КЛУБОК

Регулярные анионные полисахариды бактериального и растительного происхождения

СУКЦИНОГЛИКАН

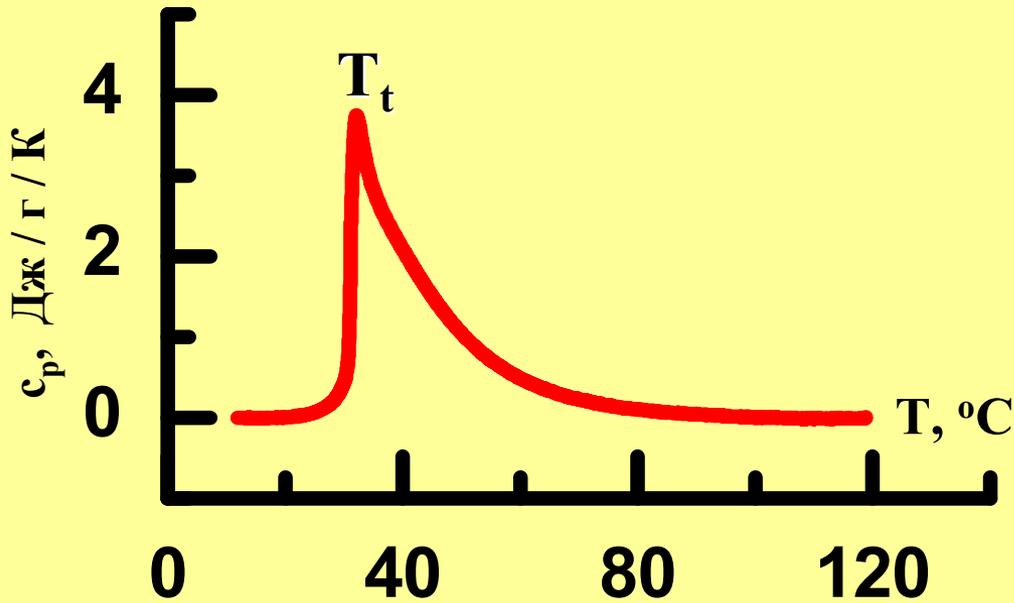
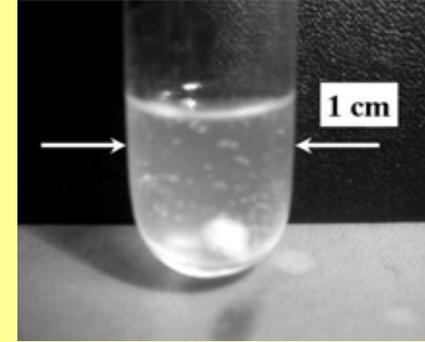


ЙОТА-КАРРАГИНАН



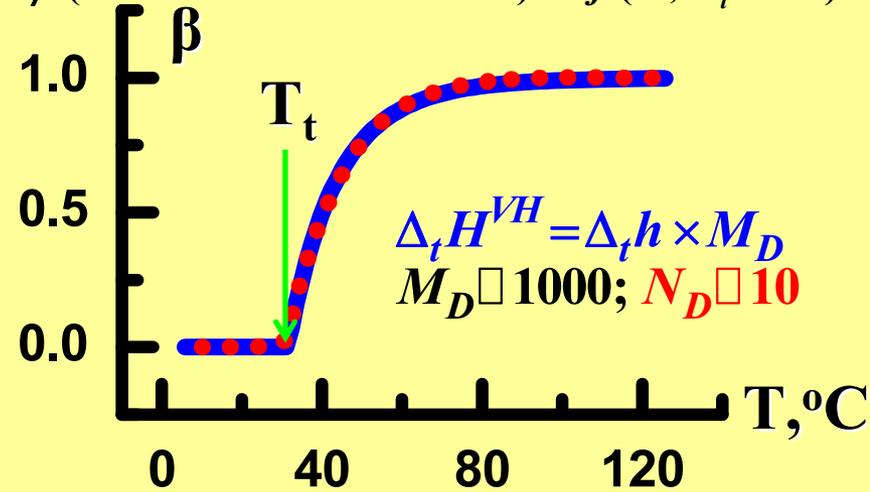
ЖИДКОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Поли-*N*-винилкапролактam



$\Delta_t h = \Delta_t'' h_2$
 $\Delta_t'' h_2 = \Delta_t'' h_2^\circ(T) + \Delta_t'' h_2^M(T, \phi_2)$
 Традиционный подход – расслоение без конформационных изменений:
 $\Delta_t'' h_2^\circ(T) = 0$; $\Delta_t h = \Delta_t'' h_2^M(T, \phi_2)$
 Новый подход – расслоение с конформационными изменениями:
 $\Delta_t'' h_2^\circ(T) \gg \Delta_t'' h_2^M(T, \phi_2)$; $\Delta_t h \approx \Delta_t'' h_2^\circ(T)$

Разбавл. $p - p \ll$ Конц. фаза ($\phi_2 - const.$)
 ур – ние Шредера – Ван Лаара
 β (степень осаднения) = $f(T, \Delta_t H^{VH})$

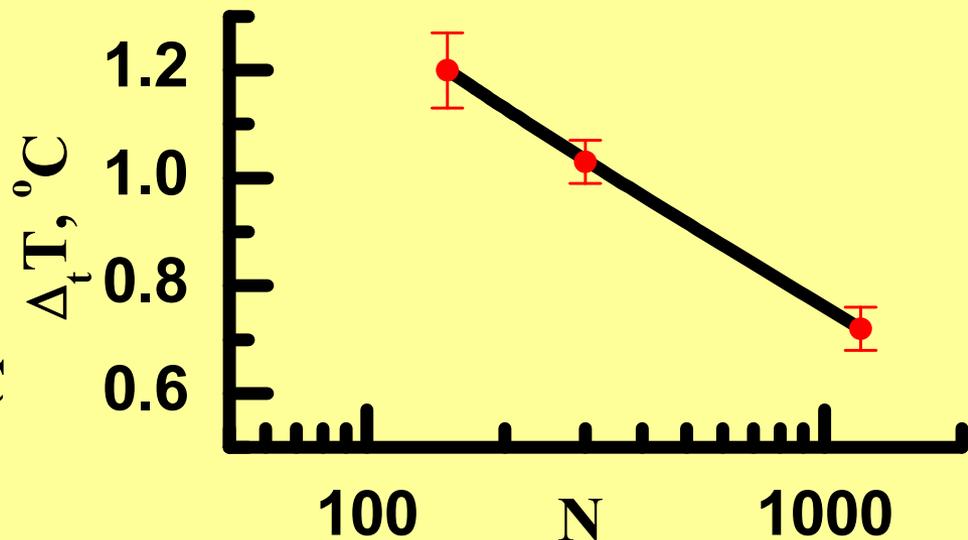
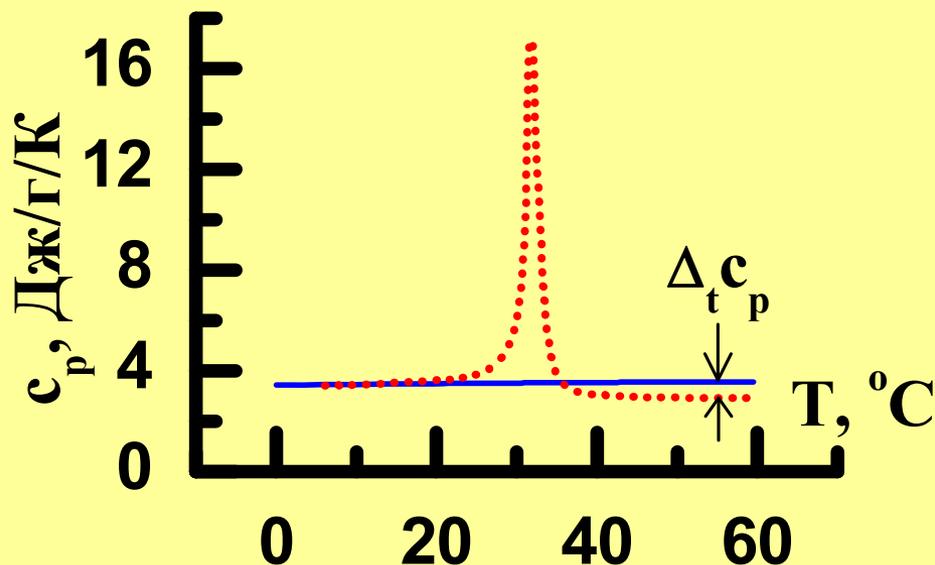


C , мг/мл	T_{cp} , °C	T_t , °C	$\Delta_t h$, Дж/г	$\Delta_t c_p$, Дж/г/К
2 - 8	32.5 +0.1	32.4 +0.1	60±3	-0.51 +0.03

КОЛЛАПС ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Поли-*N*-изопропилакриламид

СП субцепей, *N* – var.



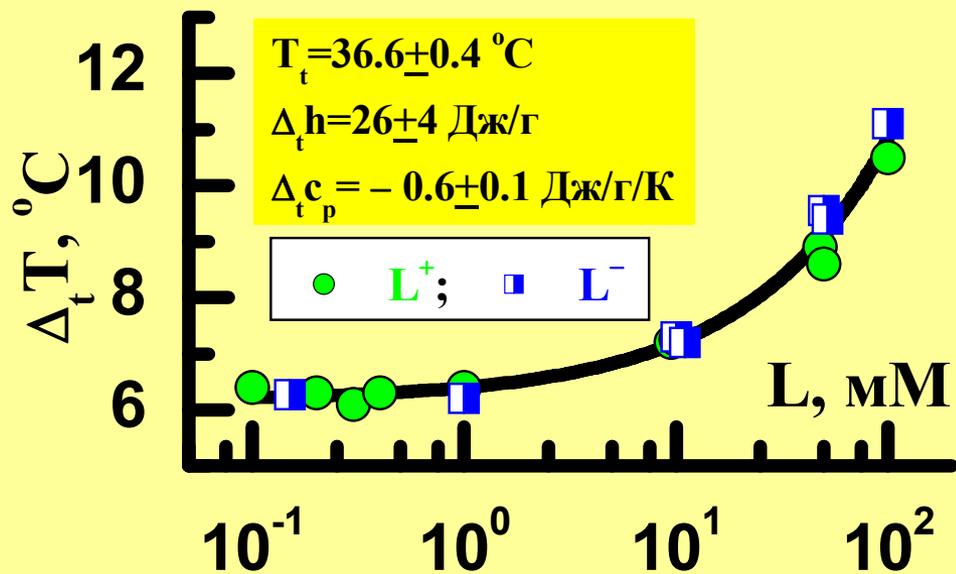
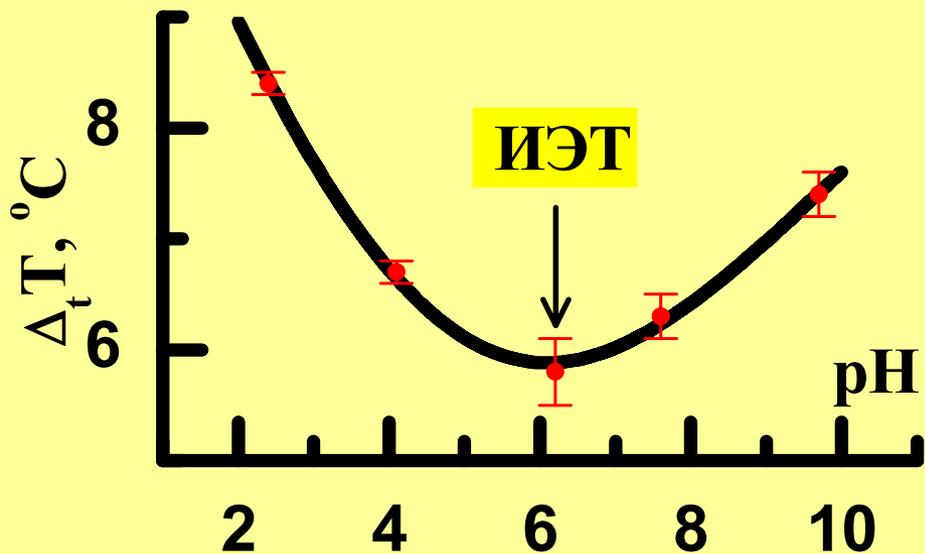
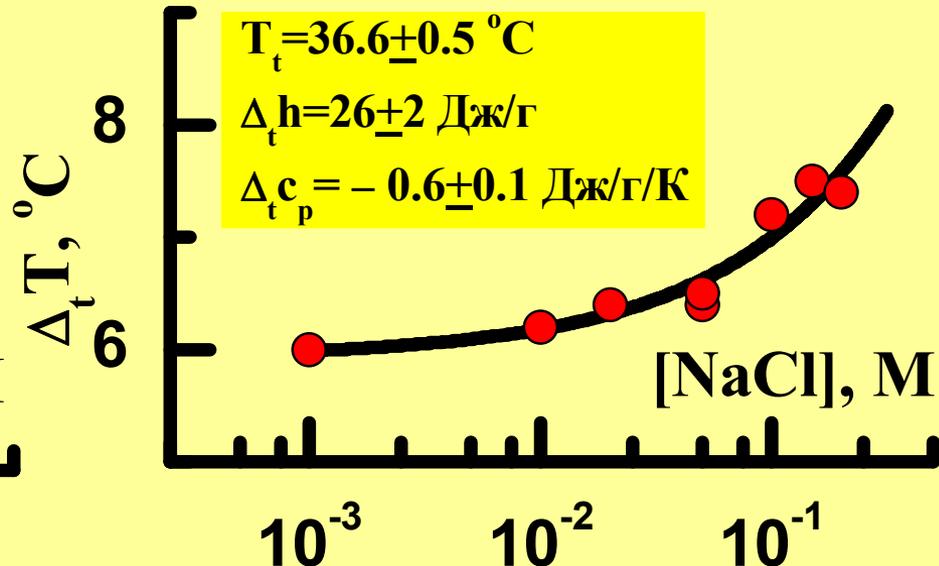
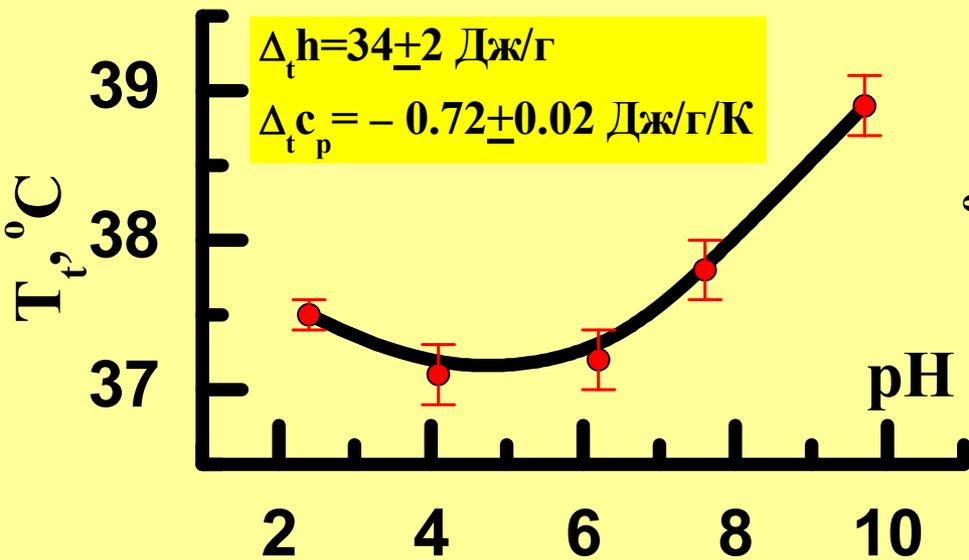
10^{-2} <i>N</i>	$T_t,$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta_t h,$ Дж/г	$10\Delta_t c_p,$ Дж/г/К
-----------------------	------------------------------	-----------------------	-----------------------------

1-10	31.4 ± 0.2	39 ± 2	-9.7 ± 0.3
------	----------------	------------	----------------

ФУНКЦИЯ	ВКЛАДЫ ДЕГИДРАТАЦИИ		ОСТАТОЧНЫЕ ВКЛАДЫ
	НЕПОЛЯРНЫХ ГРУПП	ПОЛЯРНЫХ ГРУПП	
ЭНТАЛЬПИЯ Дж/г	78	402	-441
ЭНТРОПИЯ Дж/г/К	0.39	0.25	-0.51
СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ Дж/г	-39	326	-287

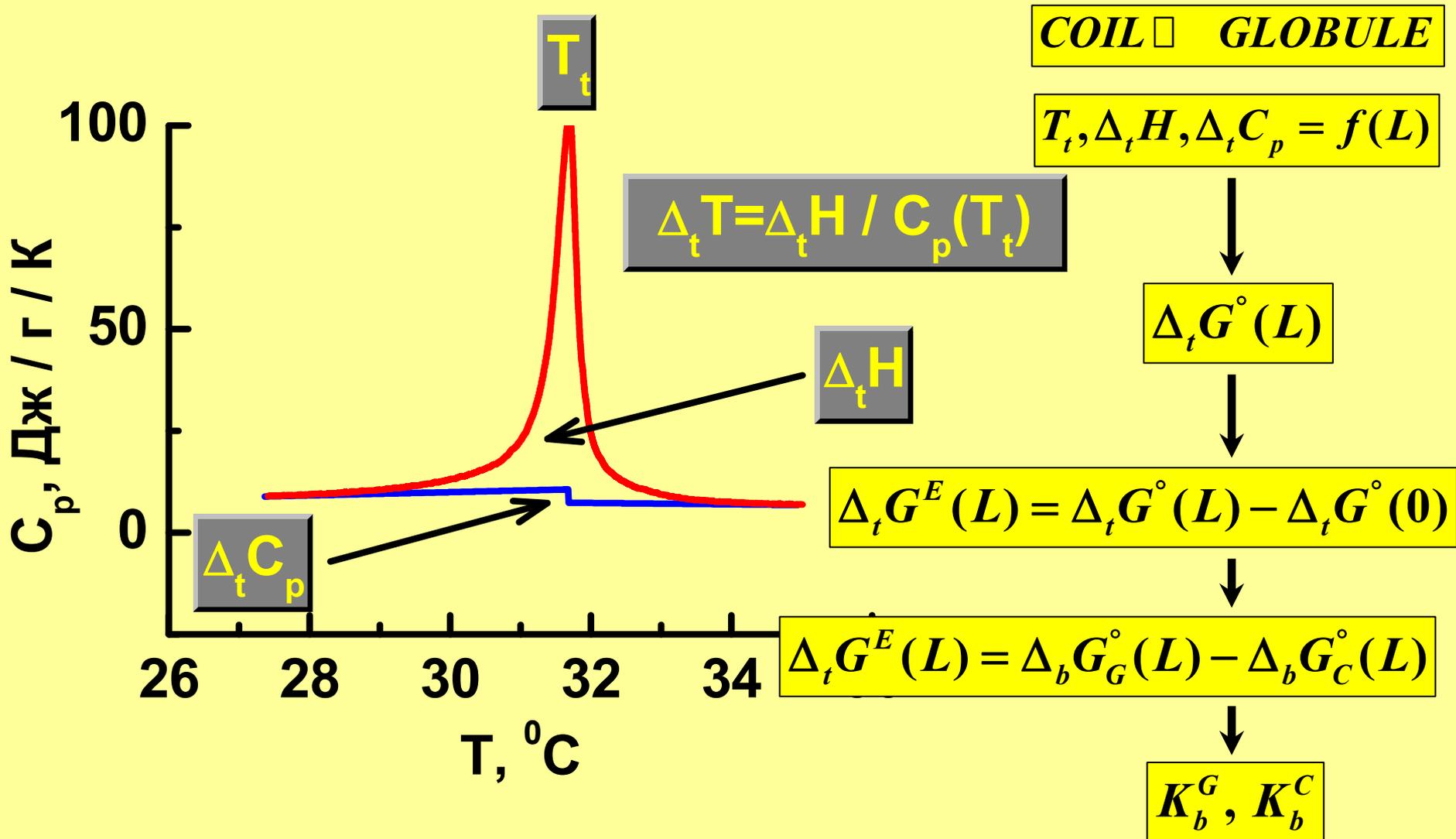
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ

Сополимеры НИПА – АПМА⁺¹ – АК⁻¹



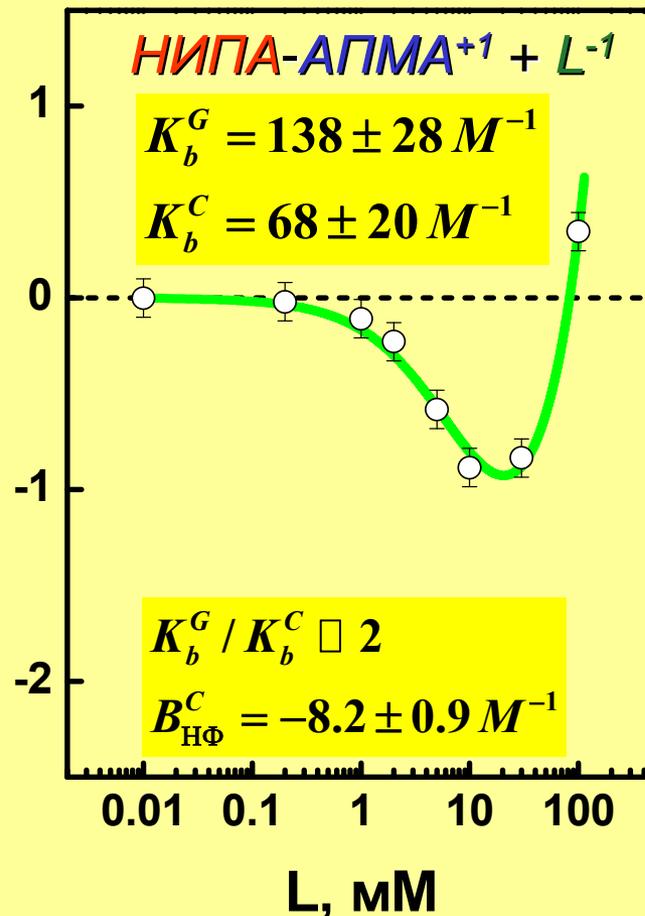
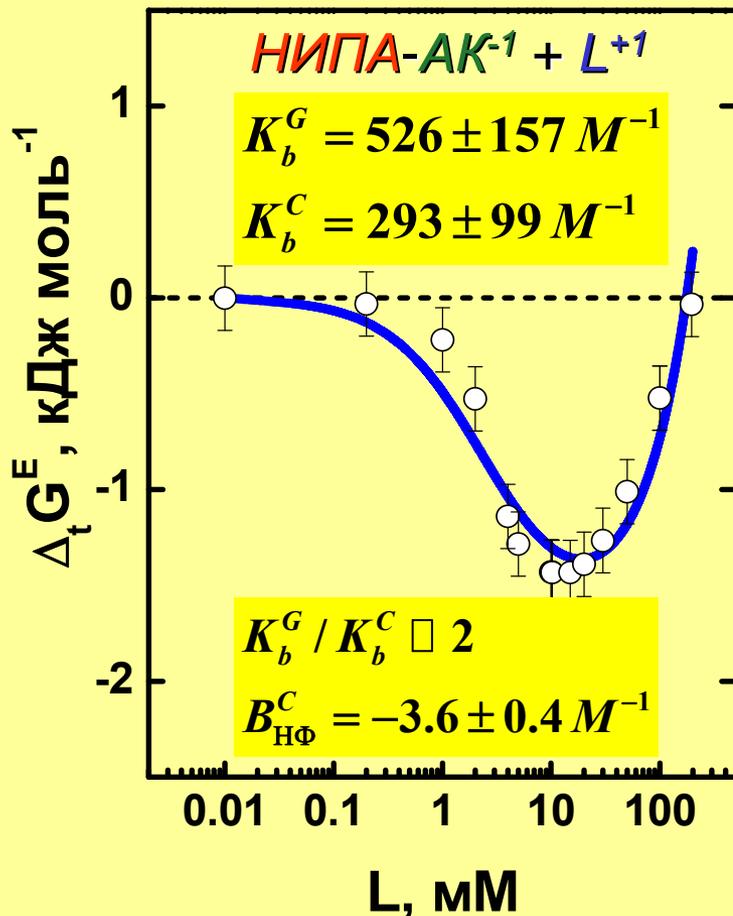
СВЯЗЫВАНИЕ ЛИГАНДОВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ

Переменный параметр: концентрация лиганда, L .



Избыточная стандартная свободная энергия коллапса анионного (**НИПА-АК⁻¹**)
и катионного (**НИПА-АПМА⁺¹**) гелей от концентрации лиганда:
L⁺¹ – пропранолол; **L⁻¹** – ибупрофен

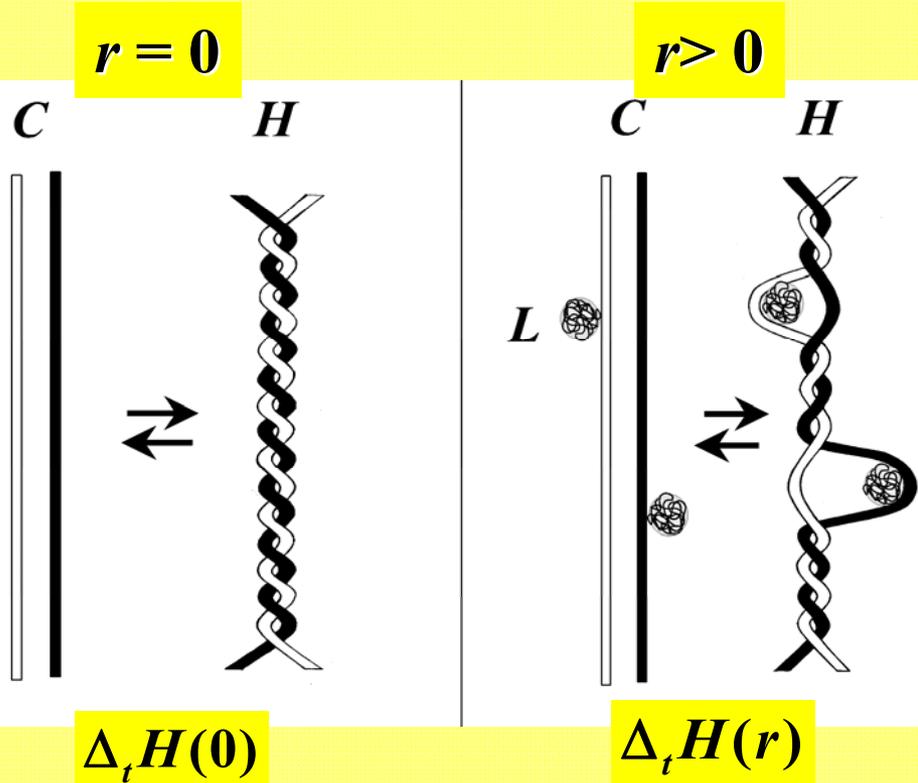
$$\Delta_t G^E(L) = \Delta_b G_G(L, K_b^G) - \Delta_b G_C(L, K_b^C, B_{\text{HF}}^C)$$



Интерполиэлектролитные комплексы

йота- и каппа-каррагинанов с β -казеином

C – клубок; H – спираль; L – белок; $r = [\text{белок}] / [\text{полисахарид}]$.

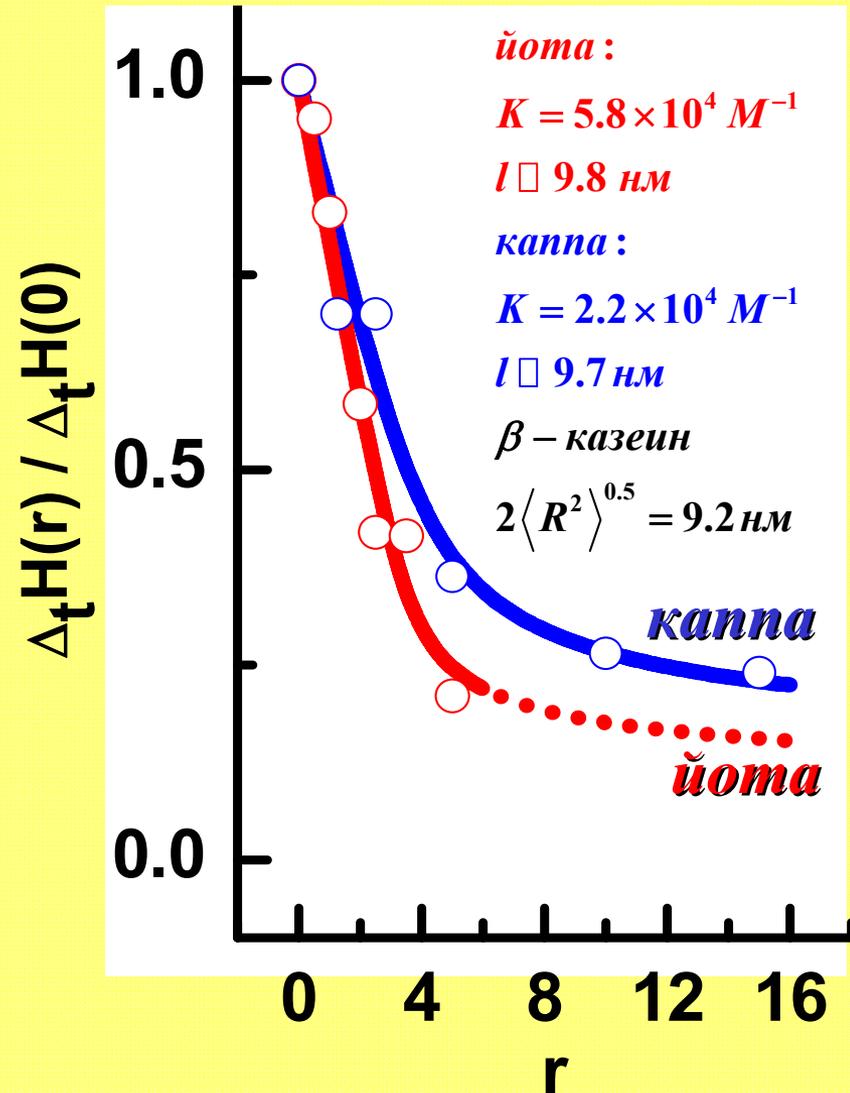


$$\Delta_t H(r) / \Delta_t H(0) = \text{доля свободных сайтов, } 1 - \phi;$$

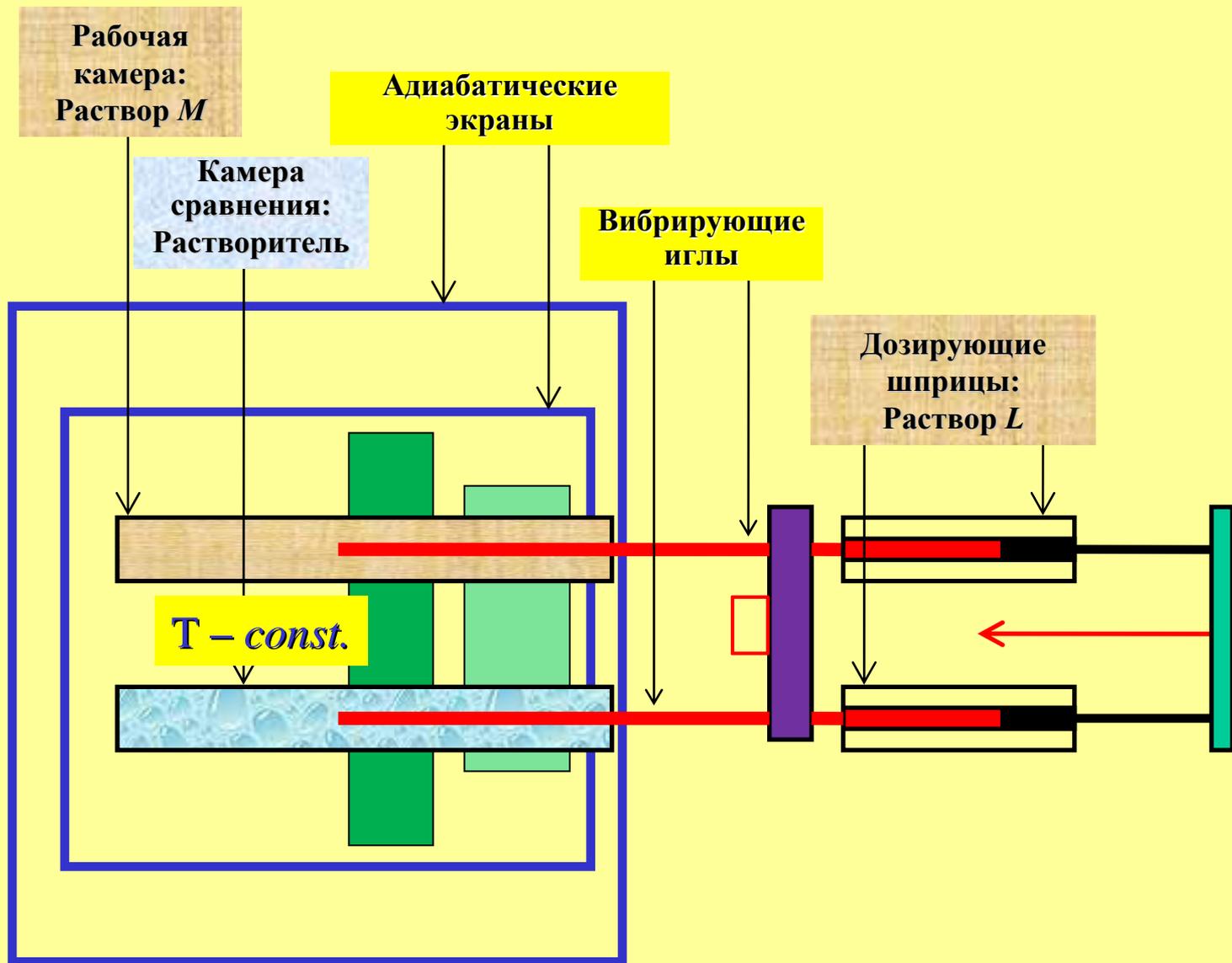
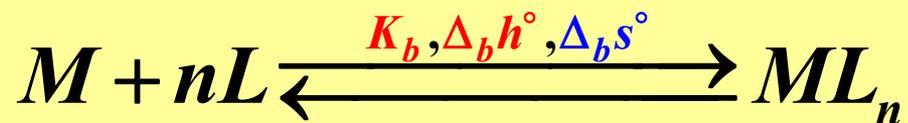
$$\phi = f(r, l, K)$$

l – размер белкового лиганда;

K – константа связывания.



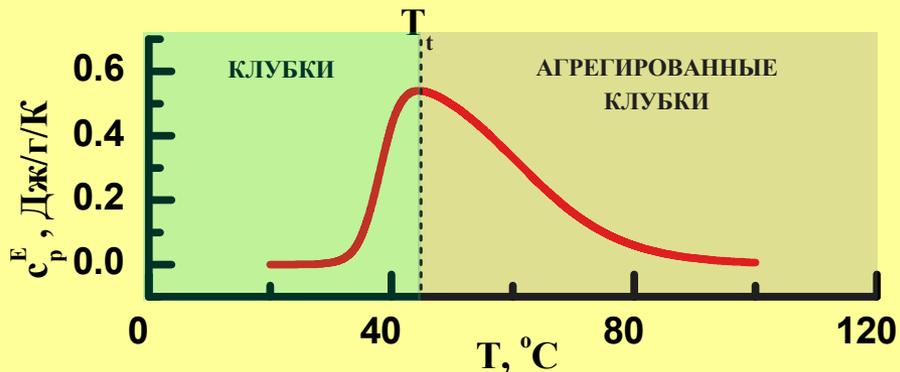
ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ТИТОВАЛЬНАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ



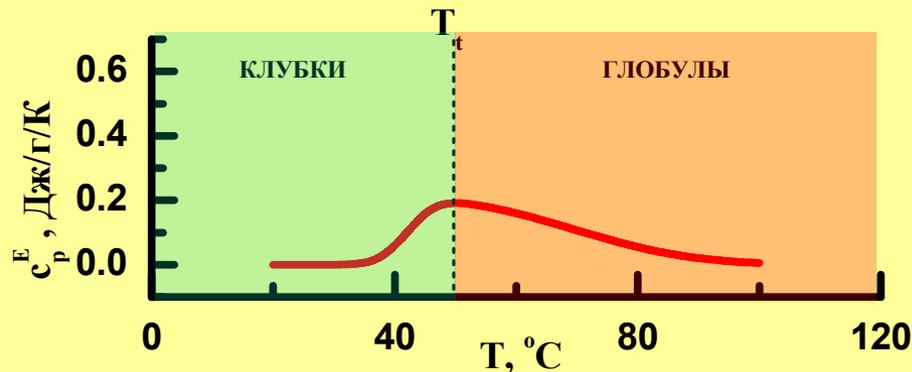
СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ Cu^{+2} СОПОЛИМЕРАМИ *N*-винилкапролактама с *N*-винилимидазолом (Im)



СЛУЧАЙНЫЙ



БЕЛКОВОПОДОБНЫЙ



ТИП СОПОЛИМЕРА	КОНФОРМАЦИЯ	$10^{-3}K_b$	$\Delta_b h^\circ$	$\Delta_b S^\circ$
СЛУЧАЙНЫЙ	КЛУБОК	3.7	- 6.0	0.05
	АГРЕГИРОВАННЫЕ КЛУБКИ	3.5	- 9.3	0.04
БЕЛКОВОПОДОБНЫЙ	КЛУБОК	4.8	- 8.6	0.04
	ГЛОБУЛА	3500	- 6.9	0.10

Переход клубок-глобула приводит к снижению энтропийной цены образования рецептора Im_4

Публикации

- [1] *Macromolecular Bioscience*, DOI: 10.1002/mabi.200800313. 2009.
- [2] *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 1666-+.
- [3] *Polymer Science Series A* **51** (2009) 390-395.
- [4] *Macromolecules* **41** (2008) 5981-5984.
- [5] *Biochimica et Biophysica Acta* **1784** (2008) 736-746.
- [6] *Journal of Applied Polymer Science* **108** (2008) 3046-3062.
- [7] *Biomacromolecules* **8** (2007) 368-375.
- [8] *Polymer Science Series A* **49** (2007) 634-641.
- [9] *Langmuir* **23** (2007) 7539-7544.
- [10] *Polymer Science Series A* **48** (2006) 294-301.
- [11] *Polymer Science Series A* **48** (2006) 435-443.

Вы смотрели результаты коллективного труда

