

**IL METODO "MATRICIALE"
DELLA FUNZIONE DI PARTIZIONE
Modello di Zimm e Bragg per polipeptidi ad alto PM**

**Corso di
Proprietà di Biopolimeri**
Prof. R. Urbani

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche
e-mail: rurbani@units.it
a.a. 2021-2022

Sono possibili due modelli:

1) Modello Zimm-Bragg **a basso PM:**

viene considerata la coesistenza di regioni in elica e regioni in gomitolo, ma è possibile avere una sola regione elicoidale per catena.

2) Modello Zimm-Bragg **ad alto PM:**

non ci sono limiti al numero di regioni elicoidali che possono coesistere sulla stessa catena.

Ripassando.....

Per m residui adiacenti impegnati in legame idrogeno (formati dalla transizione $c \rightarrow h$ di m residui) :

$$\sigma s^m = \exp\left(-\frac{\Delta G_{nucl} + m\Delta G'}{RT}\right)$$

$$\text{con } \Delta G' = \Delta G_{prop}$$

$$\Delta G_{nucl} \approx -T\Delta S_{nucl} \quad \text{Il contributo dominante è quello entropico, il contributo entalpico può essere trascurato.}$$

$$\sigma = \exp\left(-\frac{\Delta G_{nucl}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_{nucl}}{R}\right) \approx 10^{-2}$$

Da cui si ottiene per la transizione in cui m residui passano da coil ad elica:

$$\Delta G_{trans} = \Delta G_{nucl} + m \Delta G_{prop} = -RT(\ln \sigma + m \ln s)$$

Ripassando.....

$$q = 1 + \sum_{k=1,n} \Omega_k \sigma \cdot s^k$$

Ω_k è il numero di modi di mettere k unità elicoidali in sequenza in una catena di n residui, il suo valore è $(n-k+1)$ che si ottiene dallo sviluppo di

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

Ripassando.....

Utilizzando la funzione di partizione ci siamo calcolati l' ELICITÀ FRAZIONARIA

La probabilità $p(\mathbf{k})$ che una catena abbia $\mathbf{k}$ unità in conformazione elicoidale è:

$$p(k) = \frac{(n - k + 1)\sigma \cdot s^k}{q}$$

Il numeratore dell'espressione corrisponde semplicemente al termine della funzione di partizione associato a tutte quelle specie che hanno $\mathbf{k}$ unità $\mathbf{h}$ (ossia $\mathbf{k}$ legami idrogeno).

L'espressione per l'**elicità frazionaria** θ è:

$$\theta = \frac{\langle k \rangle}{n} = \frac{\sum_{k=1,n} kp(k)}{n} = \frac{\sum_{k=1,n} k(n - k + 1)\sigma \cdot s^k}{nq} = \frac{s}{nq} \frac{\partial \cdot q}{\partial \cdot s} = \boxed{\frac{1}{n} \frac{\partial \cdot \ln q}{\partial \cdot \ln s}}$$

Ripassando.....

$$\theta = \frac{\sigma \cdot s}{(s-1)^3} \left(\frac{ns^{n+2} - (n+2)s^{n+1} + (n+2)s - n}{n \left\{ 1 + \left[\frac{\sigma \cdot s}{(s-1)^2} \right] \left[s^{n+1} + n - (n+1)s \right] \right\}} \right)$$

Si nota che:

$\theta \rightarrow 0$ quando $s \rightarrow 0$

$\theta \rightarrow 1$ al crescere di s

$\theta = 0.5$ per $s=1$ (*semi-transizione*)

Valori piccoli di σ tenderanno favorire sequenze elicoidali più lunghe, mentre lo stato di tutto-gomitolo sarà favorito rispetto a sequenze elicoidali corte.

Questo succede perché più è piccolo il valore di σ maggiore deve essere la lunghezza delle sequenze elicoidali per superare gli aspetti sfavorevoli (entropici) dell'iniziazione.

Dal punto di vista matematico, quanto più è piccolo il valore di σ , tanto più grande sarà il valore di k richiesto nel prodotto σs^k per ottenere un valore significativo di $p(k)$.

In questo modo il parametro σ regola la cooperatività della transizione

Modello Zimm-Bragg per polipeptidi ad alto PM

L'equilibrio tra sequenze lunghe e corte è in realtà il bilancio tra la tendenza a minimizzare l'energia e quella simultanea a massimizzare l'entropia.

Per catene molto lunghe la tendenza, entalpicamente favorita, di formare lunghe sequenze ordinate è controbilanciata dalla perdita di entropia complessiva.

Come risultato nella catena vi saranno **piu centri di nucleazione** con sequenze di eliche relativamente lunghe separate da regioni in coil (per esempio β -turn in un filamento polipeptidico di una proteina globulare).

In questo caso bisogna introdurre la possibilità di avere più centri di nucleazione.

Consideriamo il calcolo della funzione di partizione nel caso generale in cui più sequenze elicoidali possano coesistere nella catena separate da zone disordinate (coil).

Una catena con n residui, ciascuno dei quali può essere in h o in c , *senza restrizioni*, può avere j centri di nucleazione (sequenze elicoidali) in m unità elicoidali.

Allora per j centri di nucleazione e m residui adiacenti impegnati in legame idrogeno, la funzione di partizione configurazionale q è:

$$q = 1 + \sum_{\substack{m=1,n \\ j=1,m}} \Omega_{j,m} \sigma^j s^m$$

$$q = 1 + \sum_{\substack{m=1,n \\ j=1,m}} \Omega_{j,m} \sigma^j s^m$$

$$\sigma^j s^m = \exp\left(-\frac{j\Delta G_{nucl} + m\Delta G'}{RT}\right)$$

$\Omega_{j,m}$ = è la **degenerazione**, ossia il numero dei modi di disporre ***m*** unità elicoidali in ***j*** sequenze elicoidali distinte in polipeptide di lunghezza ***n***, ciascuna di esse separata dalle altre da una o più unità in gomitolo

ESEMPIO:

$$j=2$$

$$m=6$$

$$n=10$$

dobbiamo porre **6 unità h in 2 sequenze** distinte, del tipo:

chhccchhhh chhccchhhh hhccchhhh

chhhccchhh chhhccchhh hhhccchhh

chhhhccchh chhhhccchh hhhhccchh

$\sigma^2 s^2$ Fattore di nucleazione assegnato alle 2 unità h all'inizio di ogni segmento elicoidale

$s^{m-2} = s^4$ Fattore assegnato alle restanti 4 unità h

$\sigma^2 s^6 = \exp \left[- \frac{(2\Delta G_{nuc} + 6\Delta G')}{kT} \right]$ Contributo di ciascuno degli stati $\Omega_{2,6}$

se p. es. $j = 3$ e $m = 50$, viene assegnato il fattore s^{m-3} alle 47 unità h che seguono un'altra unità h , mentre viene assegnato il fattore $\sigma^3 s^3$ alle tre unità h che si trovano all'inizio delle tre sequenze elicoidali.

Il contributo di uno di questi stati ($j=3, m=50$) è $\sigma^3 s^{50}$. Tuttavia ciascuna delle tre sequenze elicoidali può avere qualsiasi lunghezza tra 1 e 48, purché rimanga la condizione che il numero totale di unità h sia 50.

Il parametro $\Omega_{3,50}$ dà il numero di modi di sistemare 50 residui elicoidali in tre sequenze distinte.

Modello di Ising

Reticolo monodimensionale

Catena di Ising: la probabilità di avere un dato stato ad un certo punto della catena dipende dallo stato conformazionale dei residui primi vicini.

Tipici sistemi «*binari*» in cui si applica il modello di Ising sono:

- Spin magnetici (+1 o -1)
- Siti di binding (occupati o vuoti)
- Subunità di polimero (*helix* o *coil*)
- ecc.

LA MATRICE DEI PESI STATISTICI.

Alle quattro configurazioni possibili di un dato residuo, relativamente alla configurazione del suo predecessore, vengono assegnati dei pesi statistici che sono tabulati in una tabella chiamata matrice dei pesi statistici.

Questi quattro stati ed i rispettivi pesi statistici sono:

- | | | |
|--|---------------|--------------------------|
| • <i>c</i> che segue un altro <i>c</i> | (<i>cc</i>) | <i>p.s.</i> = 1 |
| • <i>c</i> che segue un <i>h</i> | (<i>hc</i>) | <i>p.s.</i> = 1 |
| • <i>h</i> che segue un <i>c</i> | (<i>ch</i>) | <i>p.s.</i> = σs |
| • <i>h</i> che segue un altro <i>h</i> | (<i>hh</i>) | <i>p.s.</i> = <i>s</i> |

La matrice dei pesi statistici M è:

$$M = \begin{matrix} & \begin{matrix} c & h \end{matrix} \\ \begin{matrix} c \\ h \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & \sigma s \\ 1 & s \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Questa matrice può essere interpretata nel modo seguente:

Un elemento della matrice viene indicato con $m_{i,j}$.

L'indice di colonna caratterizza anche lo stato (c o h) del residuo che ci interessa,

l'indice di riga caratterizza lo stato del suo predecessore.

In questo modo l'elemento $m_{1,2}$ è uguale a σs poiché è il peso statistico di un'unità elicoidale che segue un'unità in gomitolo.

CALCOLO DELLA FUNZIONE DI PARTIZIONE DALLA MATRICE DEI PESI STATISTICI.

La funzione di partizione per una catena di n unità può essere generata elevando M *all'n-esima potenza*.

Consideriamo per es. una catena di *due elementi*. Le quattro configurazioni possibili sono cc , ch , hc e hh ;

se assumiamo che il "*predecessore ipotetico*" della prima unità sia analogo ad una unità in gomitolo allora i quattro pesi statistici delle possibili conformazioni saranno:

$$(1 \cdot 1) \quad (1 \cdot \sigma s) \quad (\sigma s \cdot 1) \quad (\sigma s \cdot s)$$

e la funzione di partizione sarà:

$$q = 1 + 2\sigma s + \sigma s^2$$

Calcolo tramite il prodotto delle matrici:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & \sigma s \\ 1 & s \end{pmatrix}$$

$$q = (1 \quad 0) M M \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = (1 \quad \sigma \cdot s) M \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} =$$
$$(1 + \sigma \cdot s \quad \sigma \cdot s + \sigma \cdot s^2) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 + 2\sigma \cdot s + \sigma \cdot s^2$$

Il vettore riga $(1, 0)$ è costruito in modo tale da dare i due possibili pesi statistici del primo elemento della catena.

Poiché il primo elemento può essere solo "*c che segue c*" oppure "*h che segue c*" i pesi statistici possono essere soltanto **1** e **σs** .

Generalizzando per una catena di ***n*** unità:

$$q = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} M^n \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Il calcolo può essere semplificato diagonalizzando la matrice ***M*** tramite una trasformazione di similarità.

Poiché la potenza **n-esima** di una matrice diagonale è data semplicemente dalla **potenza n-esima degli elementi diagonali**, il problema si semplifica molto.

DIAGONALIZZAZIONE DELLA MATRICE DEI PESI STATISTICI

$$T^{-1}MT = L = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

$TT^1 = I$, matrice unitaria

λ_1 e λ_2 sono gli autovalori di M

“teorema spettrale”

Pre- e post-moltiplichiamo ogni fattore di matrice M del prodotto M^n per il termine TT^1 , in questo modo la funzione di partizione non è alterata poiché $TT^1 = I$

$$(TT^{-1}MTT^{-1})^n =$$

$$(TT^{-1}MTT^{-1}) \underbrace{(TT^{-1}MTT^{-1})}_{(T^{-1}MT)(T^{-1}T)} \underbrace{(TT^{-1}MTT^{-1})}_{(T^{-1}MT)(T^{-1}T)} \dots (TT^{-1}MTT^{-1}) =$$

$$[T(T^{-1}MT) \underbrace{(T^{-1}T)}_{I} (T^{-1}MT) \underbrace{(T^{-1}T)}_{I} \dots (T^{-1}MT) T^{-1}] =$$

essendo $TT^{-1} = I$

$$[T(T^{-1}MT)(T^{-1}MT) \dots (T^{-1}MT) T^{-1}] =$$

$$T [T^{-1}MT]^n T^{-1} = T L^n T^{-1}$$

con

$$L^n = \begin{pmatrix} \lambda_1^n & 0 \\ 0 & \lambda_2^n \end{pmatrix}$$

$$q = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} M^n \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$= (1, 0) [TT^{-1}MTT^{-1}]^n \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$= (1, 0) T L^n T^{-1} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$L^n = \begin{pmatrix} \lambda_1^n & 0 \\ 0 & \lambda_2^n \end{pmatrix}$$

CALCOLARE GLI AUTOVALORI DELLA MATRICE $\mathbf{M}$ E
COSTRUIRE LE MATRICI $\mathbf{T}$ E $\mathbf{T}^{-1}$

Gli autovalori di $\mathbf{M}$ sono ottenuti dal determinante dell'eq secolare $|\mathbf{M}-\lambda\mathbf{I}|$:

$$|\mathbf{M}-\lambda\mathbf{I}|=0$$

$$0 = \begin{vmatrix} 1-\lambda & \sigma \cdot s \\ 1 & s-\lambda \end{vmatrix} = (1-\lambda)(s-\lambda) - \sigma \cdot s = \lambda^2 - (1+s)\lambda + s(1-\sigma)$$

Le due radici dell'equazione sono:

$$\lambda_{1,2} = \frac{(1+s) \pm \sqrt{[(1-s)^2 + 4\sigma \cdot s]}}{2}$$

λ_1 è ottenuta dal segno positivo e λ_2 da quello negativo

La matrice di trasformazione $\mathbf{T}$ è:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 - \lambda_2 & 1 - \lambda_1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

la sua inversa è:

$$\mathbf{T}^{-1} = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \begin{pmatrix} 1 & \lambda_1 - 1 \\ -1 & 1 - \lambda_2 \end{pmatrix}$$

Sostituendo le matrici $\mathbf{T}$ e $\mathbf{T}^{-1}$ nell'equazione di $\mathbf{q}$:

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{M}^n \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{T} \mathbf{L}^n \mathbf{T}^{-1} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$q = \frac{[\lambda_1^{n+1}(1 - \lambda_2) - \lambda_2^{n+1}(1 - \lambda_1)]}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

Poiché $\lambda_1 > \lambda_2$, per n grandi si avrà $\lambda_1^{n+1} \gg \lambda_2^{n+1}$ allora:

$$q \approx \frac{\lambda_1^{n+1}(1 - \lambda_2)}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

$$\ln q = (n + 1)\ln \lambda_1 + \ln(1 - \lambda_2) - \ln(\lambda_1 - \lambda_2)$$

$$\ln q \approx n \ln \lambda_1$$

CALCOLO DEI PARAMETRI ELICOIDALI DALLA FUNZIONE DI PARTIZIONE

Sia il numero medio, $\langle k \rangle$, di unità elicoidali che il valore dell'elicità frazionale θ vengono calcolati facilmente differenziando l'espressione di $\ln q$:

$$\langle k \rangle = \frac{\partial(\ln q)}{\partial(\ln s)} = n \frac{\partial(\ln \lambda_1)}{\partial(\ln s)}$$

$$\lambda_1 = \frac{(1+s) + \sqrt{[(1-s)^2 + 4\sigma \cdot s]}}{2}$$

$$\theta = \frac{\langle k \rangle}{n} = \frac{s}{2\lambda_1} \left\{ 1 + \frac{[(s-1) + 2\sigma]}{\sqrt{[(1-s)^2 + 4\sigma \cdot s]}} \right\}$$

$$\theta = \frac{\langle k \rangle}{n} = \frac{s}{2\lambda_1} \left\{ 1 + \frac{[(s-1) + 2\sigma]}{\sqrt{[(1-s)^2 + 4\sigma \cdot s]}} \right\}$$

Poiché $\sigma \ll 1$ quando s è prossimo, ma inferiore, all'unità, tale che $(1-s)^2 > 4\sigma s$, allora il valore dell'espressione in parentesi graffa tende a zero e quindi $\theta \rightarrow 0$.

si noti che se s è vicino all'unità, allora $4\sigma s \cong 4\sigma$, e la condizione che $(1-s)^2 > 4\sigma$ significa che $(1-s) > 2\sigma^{1/2} \gg 2\sigma$ (per $\sigma \ll 1$).

Quindi, $|s - 1| \gg 2\sigma$; il quoziente all'interno della parentesi graffa è circa uguale a -1, e l'intera espressione all'interno della parentesi è circa uguale a zero.

Queste condizioni richiedono che $s < (1 - 2\sigma^{1/2})$.

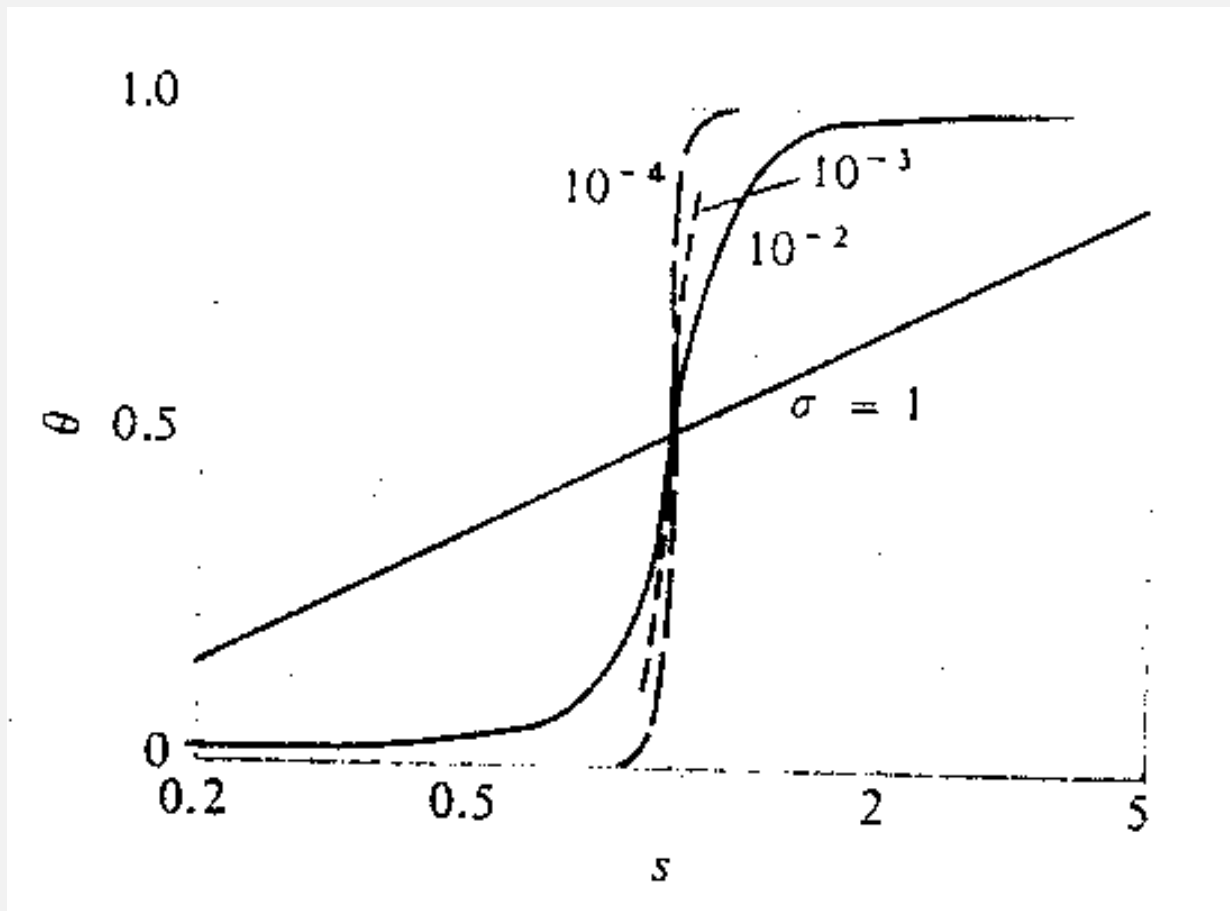
$$\theta = \frac{\langle k \rangle}{n} = \frac{s}{2\lambda_1} \left\{ 1 + \frac{[(s-1) + 2\sigma]}{\sqrt{[(1-s)^2 + 4\sigma \cdot s]}} \right\}$$

Quando **s** è prossimo all'unità, ma maggiore dell'unità,
e $(1-s)^2 > 4\sigma s$, allora $\lambda_1 \cong 1$ e pertanto $\theta \rightarrow 1$.

Si noti che, con **s** maggiore dell'unità il requisito che $(1-s)^2 > 4\sigma$ significa che $(s-1) > 2\sigma^{1/2} \gg 2\sigma$; quindi, con $(s-1) \gg 2\sigma$ il quoziente tra parentesi graffa diviene approssimativamente uguale ad 1 e l'intera espressione tra parentesi graffa è approssimativamente uguale a 2.

Le condizioni precedenti richiedono che **s** > $(1+2\sigma^{1/2})$.

Quindi la transizione avviene in un intervallo stretto che va da circa $s = 1 - 2\sigma^{1/2}$ a circa $s = 1 + 2\sigma^{1/2}$, la cui ampiezza è determinata da $\sigma^{1/2}$. La figura seguente, dove θ è riportato in funzione di $\ln s$, illustra chiaramente la dipendenza della ripidità della zona di transizione dal valore di σ .



quando $\sigma = 1$ l'equazione si semplifica

$$\frac{s}{2\lambda_1} \left\{ 1 + \frac{[(s-1) + 2\sigma]}{\sqrt{[(1-s)^2 + 4\sigma \cdot s]}} \right\} \longrightarrow \theta = \frac{s}{1+s}$$

Questa espressione corrisponde al caso **non cooperativo** nel quale ciascuna unità si comporta in modo indipendente.

Quando σ è **maggiore di uno**, la catena si comporta in maniera **anticooperativa**. In questo caso il grafico di θ in funzione di **$\ln s$** diviene progressivamente meno ripido al crescere di **s** .

Numero medio $\langle j \rangle$ di regioni elicoidali

$$q = \sum_{j,k} \Omega_{j,k} \sigma^j s^k$$

il valor medio di j può essere calcolato con una semplice derivata.
Cominciamo dalla definizione di $\langle j \rangle$

$$\langle j \rangle = \sum_{j,m} j P(j, m)$$

$$\langle j \rangle = \frac{\sum \sum j \Omega_{j,k} \sigma^j s^k}{q} = \frac{\sigma}{q} \frac{\partial \cdot q}{\partial \cdot \sigma} = \frac{\partial \ln q}{\partial \ln \sigma} = n \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \ln \sigma}$$

Sostituendo il valore di λ_1 nell'espressione precedente ed eseguendo la derivata si ottiene:

$$\langle j \rangle = \frac{n\sigma \cdot s}{\lambda_1 \sqrt{(1-s)^2 + 4\sigma \cdot s}}$$

Il valore di $\langle j \rangle$ ha il suo massimo a metà transizione ($s = 1$) dove:

$$\langle j \rangle_{\max} = \frac{n}{2} \sqrt{\sigma}$$

$$\langle j \rangle = \frac{n}{2} \sqrt{\sigma}$$

In un caso realistico si ha $\sigma=10^{-4}$, cosicché a metà transizione $\langle j \rangle = n/200$ ed, in media, una regione elicoidale separata si trova ogni 200 residui.

Poiché a metà transizione $\langle k \rangle = n/2$, il rapporto $\langle k \rangle / \langle j \rangle = \sigma^{-1/2}$ (a metà transizione), che corrisponde circa alla **lunghezza media della sequenza elicoidale**.

Per $\sigma = 10^{-4}$, la lunghezza media di una sequenza elicoidale è di circa 100 residui.

In questo modo, a metà transizione e assumendo $\sigma = 10^{-4}$, una molecola ha in media delle sequenze elicoidali di 100 residui intervallate da sequenze in coil aventi la stessa lunghezza.

Si noti che la lunghezza media ($\sigma^{-1/2}$) è indipendente da n , per n grandi (condizione sotto la quale sono state ricavate le ultime equazioni).

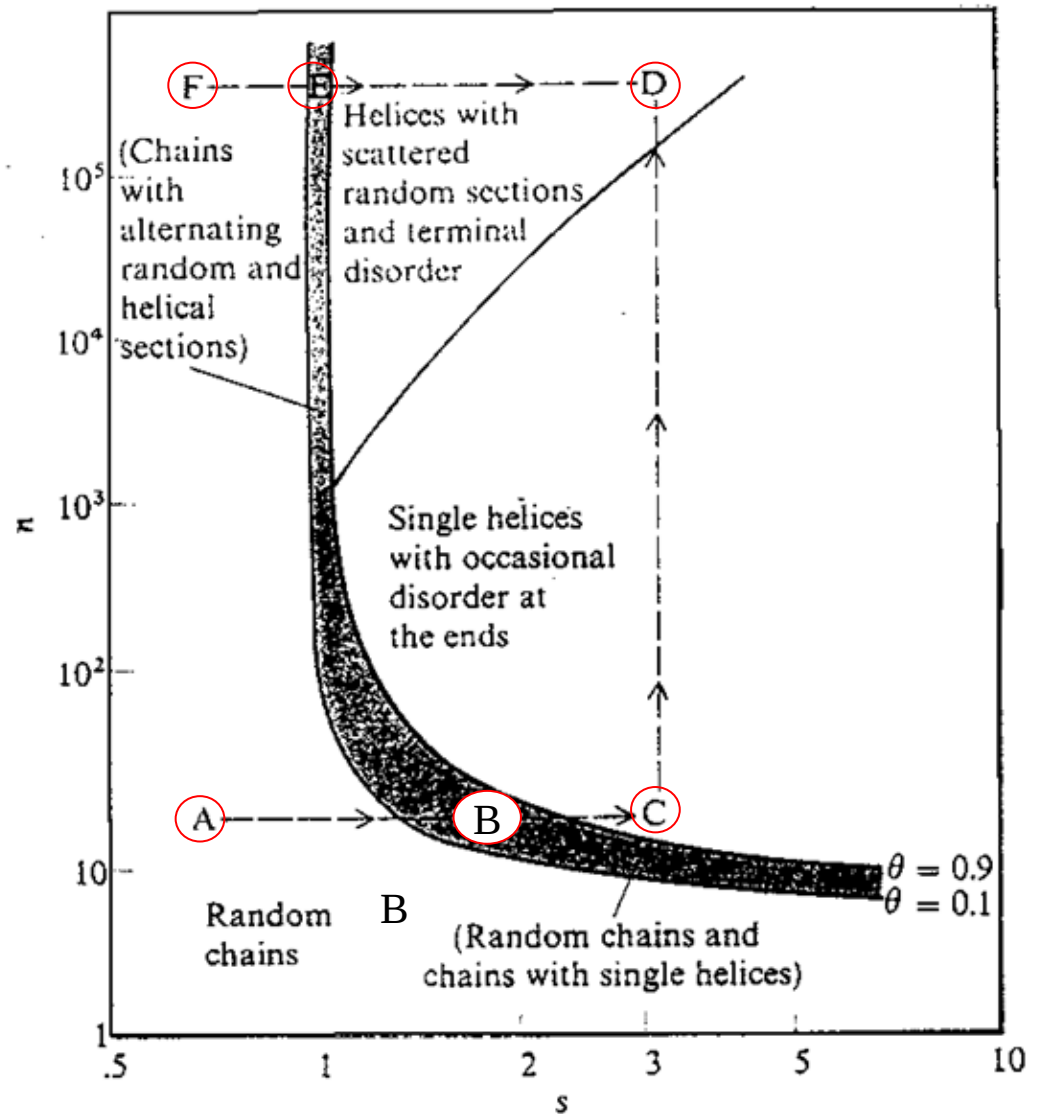
Questa indipendenza significa semplicemente che le regioni elicoidali **non crescono indefinitamente**, ma raggiungono un limite finito.

La giustificazione di questo limite consiste nel fatto che, in catene lunghe, il **vantaggio entalpico** di avere più di una sequenza elicoidale controbilancia la barriera dell'iniziazione dell'elica.

DIAGRAMMA DI FASE DELLA TRANSIZIONE

Una descrizione interessante della transizione in funzione di diverse lunghezze di catena e di diversi valori di s , è data dal **grafico $n-s$** riportato in figura seguente.

La transizione avviene per gran parte nell'area in grigio, dove i valori di θ vanno da 0.1 a 0.9.



Il trattamento che abbiamo seguito è approssimato in un punto.

In realtà una sequenza elicoidale può cominciare solo ordinando simultaneamente tre residui, in modo da poter formare il primo legame idrogeno.

Noi abbiamo trascurato questo fatto, tuttavia esso può essere preso in considerazione aumentando le dimensioni della matrice M .

Ciononostante, il modello approssimato che abbiamo utilizzato è abbastanza accurato per **n grandi**; inoltre l'accuratezza migliora nell'intorno di $\theta = 1/2$.

Quindi in molte situazioni pratiche non c'è la necessità di prendere in considerazione matrici di ordine superiore.

ESEMPIO:

a $T=T_m$:
$$\langle j \rangle = \frac{n}{2} \sqrt{\sigma}$$

Per un biopolimero a basso PM, $n=10^3$:

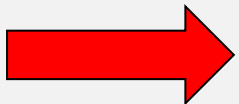
A) $\sigma=1 \times 10^{-4}$ $\langle j \rangle_{\max} \approx (n/2 \sigma^{1/2}) = 5$ $\langle k \rangle / \langle j \rangle = 1/\sigma^{1/2} = 100$

B) $\sigma=1 \times 10^{-2}$ $\langle j \rangle_{\max} \approx (n/2 \sigma^{1/2}) = 50$ $\langle k \rangle / \langle j \rangle = 1/\sigma^{1/2} = 10$

Ma per un biopolimero ad alto PM, $n=10^5$

A) $\sigma=1 \times 10^{-4}$ $\langle j \rangle_{\max} \approx (n/2 \sigma^{1/2}) = 500$ $\langle k \rangle / \langle j \rangle = 1/\sigma^{1/2} = 100$

B) $\sigma=1 \times 10^{-2}$ $\langle j \rangle_{\max} \approx (n/2 \sigma^{1/2}) = 5000$ $\langle k \rangle / \langle j \rangle = 1/\sigma^{1/2} = 10$



all'aumentare di σ , aumentano i centri di nucleazione

...riassumendo:

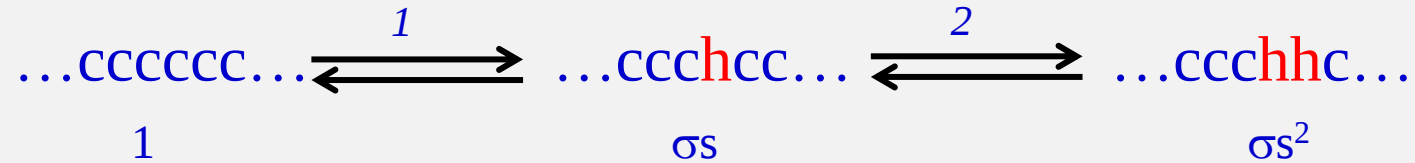
Dato l'equilibrio:



Nei biopolimeri ad alto PM le regioni elicoidali non crescono indefinitamente

Nei biopolimeri a basso PM le regioni elicoidali sono troppo corte per controbilanciare gli effetti avversi della nucleazione → singola zona elicoidale

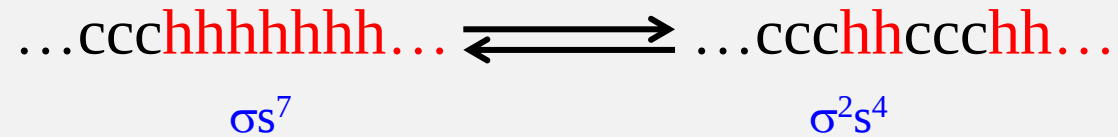
Qual è la probabilità che si formi l' α -elica in una catena disordinata?



equilibrio 1, la probabilità è: $\sigma s / 1 = \sigma s \ll 1$

equilibrio 2, la probabilità è: $\sigma s^2 / \sigma s = s \gg \sigma s$ dato che $\sigma \ll 1$

Qual è la probabilità che si denaturi una catena, che formi un coil dall' α -elica?



la probabilità è:

$$\sigma^2 s^4 / \sigma s^7 = \sigma s^3 \ll 1$$

➡ Coil agli estremi