



# Структура и функция биополимеров

УДК 517.962

## НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ БЕЗМОДЕЛЬНОГО ПОДХОДА К АНАЛИЗУ ДАННЫХ ПО ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В БЕЛКАХ

В. Д. Федотов, Л. С. Киваева

В последние годы резко возрос интерес исследователей к механизмам внутримолекулярной подвижности биополимеров (особенно белков), что связано с выявлением ключевой роли динамики во многих процессах их функционирования (см., например, обзоры [1—6]).

Получение детальной количественной информации о механизмах движения является сложной задачей, для решения которой привлекается ряд современных физических методов, включающий различные виды оптической, рентгеновской и радиоспектроскопии, а также методы численного эксперимента по моделированию молекулярной динамики [7].

Одним из наиболее перспективных является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Анализ релаксационных данных отдельных резонансных линий, соотнесенных с определенными атомными группами различных аминокислотных остатков, позволяет получить информацию о скоростях и амплитудах движения атомов в различных областях макромолекулы.

Узким местом при получении информации из данных ЯМР является переход от экспериментальных параметров магнитной релаксации к микродинамическим характеристикам системы. В приложении к таким сложным объектам, как белки, традиционный метод анализа (начинающийся с построения модели реального физического движения) признается неудовлетворительным из-за чрезмерной сложности при недостаточной точности и значительной неоднозначности.

Для анализа таких систем предложен альтернативный путь — так называемый формальный, или безмодельный, подход. Его модификации разрабатывались как специально для белков [8—10], так и для твердых синтетических полимеров [11]. Суть этого подхода заключается в следующем: 1) используя для описания движений функцию корреляции общего вида, выводят формальные выражения для параметров ядерной магнитной релаксации; 2) проводят анализ особенностей поведения сигналов ЯМР и их релаксационных параметров в зависимости от вида корреляционной функции; 3) из сравнения экспериментальных данных с предсказаниями теории определяют вид и параметры функции корреляции молекулярного движения; 4) сопоставляют полученные таким образом обобщенные микродинамические характеристики с параметрами корреляционных функций различных моделей.

В работе [9] проведен детальный анализ возможностей и ограничений данного метода. Основное отличие развиваемого нами формального подхода от предыдущих модификаций состоит в допущении того, что внутримолекулярное движение в белках, являясь анизотропным, характеризуется неэкспоненциальной функцией корреляции (распреде-

лением времен корреляции). Такое описание движения полностью соответствует теории описания локальных движений в твердых полимерах [11]. Первые результаты приложения этого подхода к анализу ядерной релаксации  $^{13}\text{C}$  в белках приведены в [12, 13].

Связь параметров магнитной релаксации с микродинамическими характеристиками. Магнитная релаксация протонированных углеродов обусловлена диполь-дипольными взаимодействиями ядер углерода с протонами, и ее характеристики определяются флуктуациями межъядерного вектора  $^{13}\text{C}-\text{H}$ .

Предположим, что переориентация этого вектора происходит в результате движений двух типов: общего для всех углеродов и индивидуального, внутримолекулярного.

Общим движением для всех углеродных групп белка является броуновское вращение макромолекулы. Для малых глобулярных белков оно описывается экспоненциальной функцией корреляции,  $\Phi_0(t)$ , и соответствующей спектральной плотностью  $I_0(\omega)$ :

$$\Phi_0(t) = \frac{1}{5} \exp(-t/\tau_R), \quad (1)$$

$$I_0(\omega) = \frac{2}{5} \frac{\tau_R}{1 + (\omega\tau_R)^2}. \quad (2)$$

Здесь  $\tau_R$  — время корреляции броуновского вращения макромолекулы.

В случае гибкоцепных макромолекул роль общего (изотропного) движения может играть сегментальное движение, описываемое экспоненциальной функцией корреляции. Использование для такой системы уравнения (1) может привести к существенным искажениям результатов для тех групп, релаксация которых в значительной степени определяется сегментальными движениями (углероды остова и ближайших к нему групп). Но при анализе данных для групп, достаточно удаленных от остова (вклад общего движения невелик), отклонением  $\Phi_0(t)$  от экспоненты можно пренебречь.

Если внутримолекулярное движение анизотропно, оно не приводит к полному усреднению дипольного взаимодействия, и его можно охарактеризовать функцией корреляции вида:

$$\Phi_1(t) = A [(1 - q^2) + q^2 \cdot \Phi_1'(t)]. \quad (3)$$

Здесь  $A$  — константа диполь-дипольного взаимодействия;  $q^2$  — параметр анизотропии, характеризующий пространственную ограниченность движения,  $0 \leq q^2 \leq 1$ , он тем меньше, чем ограниченнее движение;  $\Phi_1'(t)$  описывает процесс переориентации группы  $\text{CH}$ , в результате которого часть взаимодействий ( $\sim Aq^2$ ) усредняется до нуля.

В общем случае зависящая от времени часть функции корреляции внутримолекулярного движения,  $\Phi_1'(t)$ , может быть представлена суперпозицией экспонент:

$$\Phi_1'(t) = \int_0^{\infty} \rho(\tau/\tau_i) \cdot \exp(-t/\tau) d\tau. \quad (4)$$

Здесь  $\rho(\tau/\tau_i)$  — функция распределения времен корреляции;  $\tau_i$  — наименьшее время корреляции внутримолекулярного движения. При таком описании отклонение  $\Phi_1'(t)$  от экспоненты эквивалентно появлению в системе эффективного спектра времен корреляции.

Предположим, что распределение времен корреляции может быть описано симметричной (относительно  $\tau_i$ ) функцией Фойсса — Кирквуда [14]:

$$\rho(\tau/\tau_i) = \frac{\sin\left(\pi \frac{\delta}{2}\right)}{\pi\tau} \frac{\cosh(\delta \cdot \ln(\tau/\tau_i))}{\sin^2\left(\pi \frac{\delta}{2}\right) + \text{sh}^2(\delta \cdot \ln(\tau/\tau_i))}. \quad (5)$$

Здесь  $\delta$  — параметр ширины распределения,  $0 \leq \delta \leq 1$ . При  $\delta = 1$  распределение вырождается в дельта-функцию (единственное время корреляции). Этот случай рассмотрен в работах [8, 9].

Данному распределению соответствует спектральная плотность

$$I_l(\omega) = 2\delta \frac{\omega^{\delta-1} \tau_l^\delta}{1 + (\omega \tau_l)^{2\delta}} \quad (6)$$

Функция распределения Фуосса — Кирквуда выбрана нами вследствие того, что она неплохо описывает эксперименты по ядерной релак-

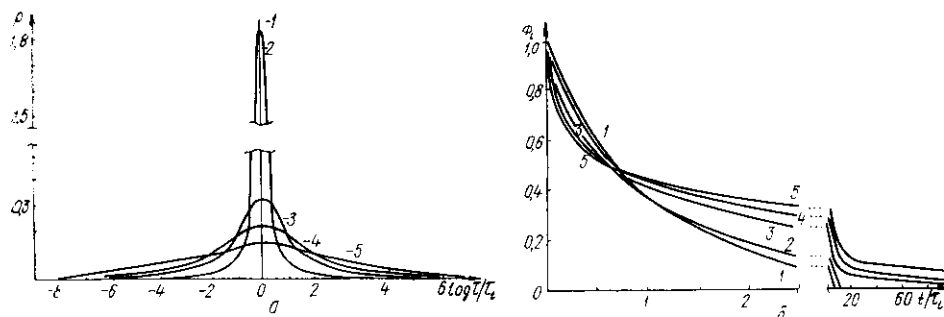


Рис. 1. Распределения времен корреляции (а) и соответствующие им корреляционные функции (б), рассчитанные по уравнениям (5, 4) при значениях параметра  $\delta = 1$  (1); 0,9 (2); 0,6 (3); 0,5 (4); 0,4 (5)

Fig. 1. The correlation time distributions (a) and the corresponding correlation functions (b) of the internal motion calculated by equations (5, 4) under the following values of an anisotropy parameter:  $\delta = 1$  (1); 0.9 (2); 0.6 (3); 0.5 (4); 0.4 (5)

сации в твердых полимерах [11] и, являясь симметричной, представляет функцию корреляции (4) минимальным числом параметров ( $\tau_i, \delta$ ).

Для наглядности на рис. 1 приведены типичные (для твердых полимеров) спектры времен корреляции и соответствующие им корреляционные функции, рассчитанные по уравнениям (4, 5).

Если общее и локальное движения, в которых участвуют углероды, независимы, то полное движение описывается функцией корреляции:

$$\Phi(t) = \Phi_0(t) \cdot \Phi_l(t) \quad (7)$$

В пределе сильно различающихся скоростей движения ( $\tau_R \gg \tau_l$ ) произведение функций корреляции преобразуется в их сумму (специальные расчеты показали, что аппроксимация произведения функций корреляции их суммой приводит к небольшой погрешности релаксационных параметров:  $< 10\%$  в наиболее неблагоприятном случае), и спектральная плотность полного движения имеет вид

$$I(\omega) = \frac{2}{5} A \left[ (1 - q^2) \frac{\tau_R}{1 + (\omega \tau_R)^2} + q^2 \delta \frac{\omega^{\delta-1} \tau_l^\delta}{1 + (\omega \tau_l)^{2\delta}} \right] \quad (8)$$

Времена спин-решеточной,  $T_1$ , и спин-спиновой,  $T_2$ , релаксаций протонированных углеродов и коэффициент ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО),  $\eta$ , определяются выражениями:

$$T_1^{-1} = A [I(\omega_H - \omega_C) + 3I(\omega_C) + 6I(\omega_H + \omega_C)]; \quad (9)$$

$$T_2^{-1} = \frac{A}{2} [4I(0) + I(\omega_H - \omega_C) + 3I(\omega_C) + 6I(\omega_H) + 6I(\omega_H + \omega_C)]; \quad (10)$$

$$\eta = \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \cdot \frac{6I(\omega_C + \omega_H) - I(\omega_H - \omega_C)}{I(\omega_H - \omega_C) + 3I(\omega_C) + 6I(\omega_H + \omega_C)} \quad (11)$$

Здесь  $A = (\hbar/2\pi)^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 / 4r_{CH}^6$ ;  $\gamma_{H,C}$ ,  $\omega_{H,C}$  — гидромагнитные отношения и резонансные частоты протонов и углеродов;  $r_{CH}$  — расстояние между взаимодействующими ядрами.

Подставляя уравнение (8) в (9—11), получаем систему трансцендентных уравнений, связывающих экспериментальные релаксационные параметры с микродинамическими характеристиками релаксаторов ( $q^2$ ,  $\tau_R$ ,  $\tau_i$ ,  $\delta$ ). Последние служат подгоночными параметрами при согласовании наборов экспериментальных данных. Для их точного определения необходимо иметь, как минимум, четыре независимые экспериментальные величины. Определив из эксперимента параметры  $q^2$ ,  $\tau_R$ ,  $\tau_i$ ,  $\delta$ , можно восстановить по ним форму корреляционной функции (7).

Причины, вызывающие неэкспоненциальность функции корреляции. В общем случае неэкспоненциальность функции корреляции локального движения (4) может быть обусловлена причинами различной природы: 1) участием релаксаторов в сложном вращательно-колебательном или поступательном движении (случай однородного распределения времен корреляции) и 2) различиями в микроокружении одного и того же релаксатора в разных макромолекулах (неоднородное распределение времен корреляции).

Если для твердых синтетических полимеров обе причины появления распределения времен корреляции одинаково вероятны: релаксаторы могут участвовать в сложных внутримолекулярных движениях, и существуют статические неоднородности микроокружений, то для белков возможность существования неоднородного распределения времен корреляции неочевидна. Одинаковые атомные группы в разных макромолекулах имеют, как следует из данных рентгеноструктурного анализа, одно и то же статическое микроокружение. Возникновение неоднородного распределения времен корреляции может быть обусловлено только динамической гетерогенностью микроокружений, не усредненной за время наблюдения.

В экспериментах по ядерной магнитной релаксации время наблюдения имеет порядок  $\omega_0^{-1}$  (где  $\omega_0$  — частота резонанса исследуемых ядер) и составляет величины порядка единиц наносекунд. Все внутримолекулярные движения, эффективные в релаксации магнитных ядер и происходящие с большими скоростями ( $\tau \ll \omega_0^{-1}$ ), будут за время наблюдения усредняться и дадут вклад в однородное распределение времен корреляции, тогда как более медленные флуктуации, не усредняющиеся за это время, приведут к кажущейся, «динамической», гетерогенности микроокружений и проявятся в наличии неоднородного распределения времен корреляции.

Установление природы неэкспоненциальности функции корреляции является важной задачей, решение которой может дать новую информацию о внутримолекулярной динамике на временах  $\approx 10^{-9}$  с и способствовать более однозначному выбору моделей локального движения.

В работах [15, 16] показано, что метод ЯМР предоставляет уникальную возможность определить природу распределения времен корреляции непосредственно в эксперименте. Это становится возможным благодаря тому, что отклики спин-системы для случаев однородного и неоднородного распределений заметно различаются.

Так, при однородном распределении времен корреляции спады продольной,  $A_1(t)$ , и поперечной,  $A_2(t)$ , намагниченностей описываются экспоненциальными зависимостями от времени:

$$A_{1,2}(t) \sim \exp\left(-t \int_0^{\infty} \rho(\tau/\tau_i) \cdot T_{1,2}^{-1}(\tau) d\tau\right), \quad (12)$$

а при неоднородном спады представляют из себя суммы экспонент:

$$A_{1,2}(t) \sim \int_0^{\infty} G(\tau/\tau_i) \cdot \exp\left(-t \int_0^{\infty} T_{1,2}^{-1}(\tau) d\tau\right). \quad (13)$$

Здесь  $\rho(\tau/\tau_i)$  и  $G(\tau/\tau_i)$  — функции однородного и неоднородного распределений времен корреляции; времена  $T_{1,2}(\tau)$  характеризуют релаксацию, обусловленную одной компонентой сложного движения. Урав-

нение (12) описывает поведение  $A_2(t)$  в случае достаточно быстрого движения, ( $\sqrt{A} \cdot \tau \ll 1$ ), выражение для случая  $\sqrt{A} \cdot \tau \approx 1$  приведено в [16].

Различия между поведением намагниченностей при однородном и неоднородном распределении времен корреляции демонстрируются на примере частного случая ( $\omega = 2\pi \cdot 120$  МГц,  $q^2 = 1$ ,  $\tau_i = 50$  пс,  $\delta = 0,6$ ) на рис. 2.

Времена релаксации продольной и поперечной намагниченностей при однородном распределении определяются выражениями (9, 10). При неэкспоненциальном поведении намагниченностей понятие времен

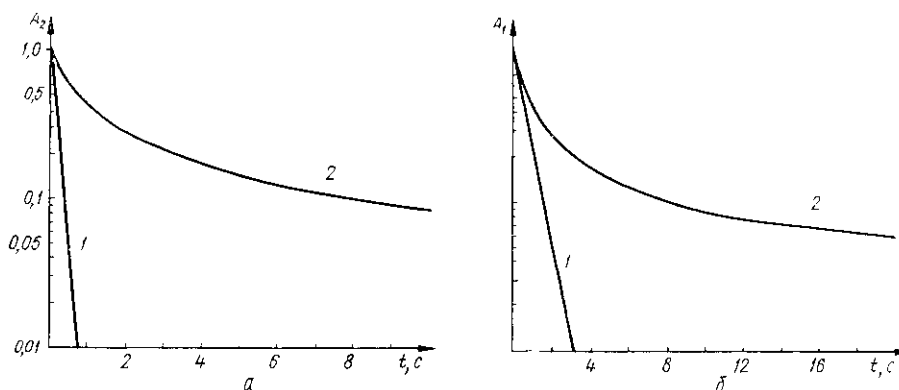


Рис. 2. Спады продольной (а) и поперечной (б) намагниченностей в случае однородного (1) и неоднородного (2) распределений времен корреляции.  $A_{1,2}(t)$  рассчитывали по уравнениям (12, 13) при  $\delta = 0,6$ ;  $\tau_i = 50$  пс

Fig. 2. The longitudinal (a) and transversal (b) magnetization decays in the case of homogeneous (1) and heterogeneous (2) distributions of the correlation times. Values  $A_{1,2}(t)$  were calculated by equations (12, 13) with  $\delta = 0.6$ ,  $\tau_i = 50$  ps

релаксации становится неопределенным. В качестве наиболее полной характеристики  $A(t)$  может служить средневесовое время релаксации, вычисляемое из наклона касательной к начальному участку кривой  $A(t)$ . Можно показать, что для найденных таким образом времен релаксации справедливы выражения (9—10).

Связь формальных и модельных микродинамических параметров. Физический смысл параметров  $q^2$ ,  $\tau_i$ ,  $\delta$  может быть установлен при сопоставлении корреляционной функции, полученной при анализе экспериментальных данных с функциями корреляции, следующими из конкретных моделей движения.

Модели внутримолекулярного движения, приводящие к функции корреляции вида (4), условно могут быть разделены на два класса в соответствии с двумя концепциями, лежащими в их основе.

Согласно первой концепции, все атомные группы совершают вращательно-колебательные движения, функции корреляции которых могут быть аппроксимированы выражениями:

$$\Phi(t) = (1 - q^2) + q^2 \exp(-t/\tau). \quad (14)$$

Для аксиально симметричного движения параметр анизотропии может быть получен из соотношения [17, 9]:

$$q^2 = 1 - \frac{1}{4} ((3 \cos^2 \Omega - 1))^2. \quad (15)$$

Здесь усреднение  $\langle \rangle$  проводится по всем возможным ориентациям межъядерного вектора. Результат зависит от модели движения.

При стохастических колебаниях вектора в пределах конуса с полууглом  $\Theta$  [9]:

$$q^2 = 1 - \frac{1}{4} \cos^2 \Theta (\cos^2 \Theta + 1)^2. \quad (16)$$

При вращении вектора под углом  $\Theta$  к фиксированной оси [17]:

$$q^2 = 1 - \frac{1}{4} (3 \cos^2 \Theta - 1). \quad (17)$$

При изотропном вращательно-колебательном движении  $q^2=1$  (рис. 3).

Если времена корреляции  $\tau$  идентичных атомных групп в разных макромолекулах различаются, то усредненная по ансамблю функция корреляции, являющаяся суперпозицией функций (14), отличается от экспоненты. Параметры  $\tau_i$  и  $\delta$  характеризуют неоднородное распределение времен корреляции.

Движение индивидуального релаксатора, являющееся результатом наложения ряда вращательно-колебательных движений, может описываться неэкспоненциальной функцией корреляции. Одним из примеров служит движение метильной группы, которое складывается из вращения группы (диффузионного или скачкообразного) вокруг оси симметрии и ко-

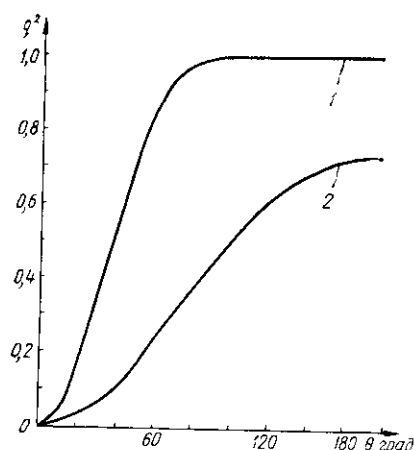


Рис. 3. Зависимость параметра анизотропии  $q^2$  от угла  $\theta$  для модели стохастических колебаний вектора СН в конусе с полууглом  $\theta$  (1) и для модели диффузионного вращения вектора под углом  $\theta$  к фиксированной оси (2)

Fig. 3. Anisotropy parameter  $q^2$ -angle  $\theta$  dependence for the model of diffusion in a cone with a semiangle  $\theta$  (1) and for the model of the rotation about a fixed axis ( $\theta$  is an angle between a rotator and an axis) (2)

лебания связей боковой цепи [18]. Это сложное движение можно описать моделью Уосснера [19] и охарактеризовать неэкспоненциальной функцией корреляции.

Если при сложном характере движения существуют также различия в микроокружениях идентичных групп, то результирующее (наблюдаемое в эксперименте) распределение времен корреляции будет содержать вклады как однородного, так и неоднородного распределений. Их соотношение можно оценить, проведя анализ величин  $\delta$  и поведения намагниченностей.

Второй класс моделей (модели диффузии дефектов) описывает ситуацию, при которой релаксация системы спинов осуществляется через отдельные, наиболее эффективно релаксирующие состояния спинов, называемые дефектами.

В механизмах ядерной релаксации  $^{13}\text{C}$  существенную роль могут играть так называемые дефекты первого рода, под которыми в физике полимеров подразумевают те атомы или атомные группы, у которых амплитуды тепловых колебаний значительно больше, чем у остальных. Возможны две различные ситуации: в первой — вероятность возникновения дефектов в любом месте цепи одинакова и не зависит от наличия рядом другого дефекта, во второй — вероятность появления дефекта в ближайшем окружении уже существующего существенно больше, чем в любом другом месте. В первом случае процесс возникновения дефектов можно рассматривать как скачкообразное перемещение дефекта на произвольное расстояние, а во втором — как его одномерную диффузию. Эти две ситуации, имеющие различную физическую природу, в пределе больших времен наблюдения за системой экспериментально неразличимы.

Модель диффузии дефектов приводит к функции корреляции [20]:

$$\Phi(t) = [(1 - q^2) + q^2 \exp(-t/\tau_d)] (1 - \text{erf}(t/\tau_v)^{0.5}). \quad (18)$$

Здесь  $\tau_a$  — время корреляции движения релаксатора в состоянии дефекта;  $\tau_v$  — скорость перемещения дефекта вдоль цепи, в случае равной вероятности возникновения дефекта в любой точке цепи  $\tau_v$  — среднее время жизни дефекта; параметр  $q^2$  определяется амплитудой движения спинов в состоянии дефектов и их концентрацией.

Большое число модификаций этой модели в применении к полимерным системам многократно обсуждалось в литературе (см., например, [21]).

Три наиболее важных предельных случая:

1)  $\tau_a \ll \tau_v$ , вклатом диффузионного члена можно пренебречь, правая часть уравнения (18) превращается в экспоненту, и (18) описывает вращательно-колебательные движения дефектов (случай долгоживущих дефектов);

2)  $\tau_a \gg \tau_v$ , вклад диффузионного члена доминирует, функция корреляции соответствует симметричному распределению времен корреляции Коула — Коула [22] или Фуосса — Кирквуда [14] с параметром распределения  $\delta=0,5$ ;

3)  $\tau_a \approx \tau_v$ , функция корреляции (18) может быть описана асимметричным распределением времен корреляции Коула — Дэвидсона [23] с параметром ширины  $\delta=0,5$ .

Таким образом, основным признаком модели диффузии дефектов является наличие однородного распределения времен корреляции с параметром ширины  $\delta \approx 0,5$  и временами корреляции, более длинными, чем времена вращательно-колебательных движений отдельных атомов.

Если а priori нельзя отдать предпочтение тому или иному механизму движения, анализ данных логично начинать с апробации более простой модели вращательно-колебательных движений. При получении каких-либо противоречий следует перейти к более сложной модели диффузии дефектов. Для выяснения вопроса, к какому классу моделей можно отнести то или иное изучаемое движение, мы надеемся, будет полезной информация о форме и природе распределения времен корреляции.

Рассмотренный в данной работе подход мы используем для детального анализа магнитной релаксации ядер  $^{13}\text{C}$  в ряде глобулярных белков с целью получения информации о механизмах внутримолекулярных движений.

#### NEW MODIFICATION OF THE MODEL-FREE APPROACH TO ANALYSIS OF DATA ON NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION IN PROTEINS

*V. D. Fedotov, L. S. Kivueva*

Institute of Biology,  
the Kazan Branch of the Academy of Sciences of the USSR, Kazan

#### S u m m a r y

A formal approach to the analysis of data on magnetic relaxation of  $^{13}\text{C}$  nuclei in proteins is developed. It is based on ideology which has been used by one of the authors to study internal motions in solid polymers. According to the approach the intramolecular motions in proteins are considered as anisotropic ones and are characterized by a spectrum of the correlation times. A set of the formal microdynamic parameters such as an anisotropy parameter (a measure of spatial motion restriction), the most probable correlation time, a parameter of the correlation time distribution width is introduced to describe these motions. The causes resulting in non-exponential correlation function of local motion are discussed as well as a relation between formal parameters and microdynamic characteristics for concrete models of the motion.

1. Jardetzky O., Roberts G. C. K. NMR in molecular biology.— New York; London: Acad. press, 1981.— 380 p.
2. Debrunner P. G., Frauenfelder H. Dynamics of proteins // Ann. Rev. Phys. Chem.— 1982.— 33, N 1.— P. 283—299.

3. *Karplus M.* Dynamics of proteins // Proc. 2th SUNYA conversation in the discipl. biomol. stereodynamics.— New York: Adenine press, 1982.— Vol. 2.— P. 211—228.
4. *Абатуров Л. В.* Тепловые движения белка: мелкомасштабные флуктуации и конформационные подсосостояния // Молекуляр. биология.— 1983.— 17, № 4.— С. 683—704.
5. *Абатуров Л. В., Лебедев Ю. О., Носова Н. Г.* Динамическая структура глобулярных белков: конформационная жесткость и флуктуационная подвижность // Там же.— № 3.— С. 543—567.
6. *Гривцов А. Г., Маленков Г. Г., Абатуров Л. В.* Численное моделирование молекулярной динамики белков // Там же.— С. 587—615.
7. *Равновесная динамика структуры биополимеров / Л. В. Абатуров, Э. А. Бурштейн, В. И. Иванов и др.* // Там же.— С. 451—454.
8. *An approach to the mapping of internal motions in protein analysis of <sup>13</sup>C relaxation in the bovine pancreatic trypsin inhibitor / A. A. Ribeiro, K. King, Ch. Restivo, O. Jardetzky* // J. Amer. Chem. Soc.— 1980.— 102, N 12.— P. 4040—4051.
9. *Lipari G., Szabo A.* Model-free approach to the interpretation of nuclear magnetic resonance relaxation in macromolecules 1. Theory and range of validity // Ibid.— 1982.— 104, N 17.— P. 4546—4559.
10. *Lipari G., Szabo A.* Model-free approach to the interpretation of nuclear magnetic resonance relaxation in macromolecules. 2. Analysis of experimental results // Ibid.— P. 4559—4770.
11. *Федотов В. Д.* Импульсный ЯМР в блочных полимерах: Дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.15.— Защищена 03.06.81; Утв. 17.04.82.— Казань, 1981.— 273 с.— Библиогр.: с. 254—273.
12. *Федотов В. Д., Киваева Л. С.* Характеристики и механизмы внутримолекулярного движения в глобулярных белках по данным магнитной релаксации ядер <sup>13</sup>C // Физ.-хим. свойства биополимеров в растворе и клетках (23—26 сент. 1985 г., Пушкино).— Пушкино, 1985.— С. 106.
13. *Fedotov V. D.* NMR relaxation and molecular dynamics in polymers and biopolymers // Progress in polymer spectroscopy: Proc. 7th Eur. symp. on polymer spectroscopy (15—18 Oct. 1985, Leipzig).— Leipzig, 1986.— P. 262—271.
14. *Fuoss R., Kirkwood J. G.* Electrical properties of solids // J. Amer. Chem. Soc.— 1941.— 63, N 2.— P. 385—394.
15. *Чернов В. М., Федотов В. Д.* Ядерная магнитная релаксация и природа распределения времен корреляции сегментального движения в каучуках // Высокомолекуляр. соединения.— 1981.— 23А, № 4.— С. 932—942.
16. *Kaplan J. J., Garroway A. N.* Homogeneous and inhomogeneous distributions of correlation times. Line shapes for chemical exchange // J. Magn. Reson.— 1982.— 49, N 3.— P. 464—475.
17. *Lipari G., Szabo A., Levy R. M.* Protein dynamics and NMR relaxation: comparison of simulations with experiment // Nature.— 1982.— 300, N 5880.— P. 197—198.
18. *Khazanovich T. N., Mironov V. D.* NMR line shape and spin-locking in slowly tumbling methyl groups // Mol. Phys.— 1985.— 55, N 1.— P. 145—159.
19. *Woessner D. E.* Spin relaxation processes in a two-proton system undergoing anisotropic reorientation // J. Chem. Phys.— 1962.— 36, N 1.— P. 1—4.
20. *Glarum S. H.* Dielectric relaxation of isoamyl bromide // Ibid.— 1960.— 33, N 3.— P. 639—643.
21. *Voigt G., Kimmich R.* Chain fluctuation in the amorphous region of polyethylene as indicated in proton relaxation spectroscopy // Polymers.— 1980.— 21, N 2.— P. 1001—1008.
22. *Cole K. S., Cole R. H.* Dispersion and absorption in dielectrics. 1. Alternating current characteristics // J. Chem. Phys.— 1941.— 9, N 4.— P. 341—351.
23. *Davidson V. C., Cole R. H.* Dielectric relaxation in glycerole propylene glycol and n-propanol // J. Chem. Phys.— 1951.— 19, N 12.— P. 1484—1490.

Ин-т биологии Казан. фил. АН СССР

Получено 21.04.86

УДК 547.962

## АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР <sup>13</sup>C В ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКАХ

**В. Д. Федотов, Л. С. Киваева**

**Введение.** В данной работе для анализа релаксационных данных <sup>13</sup>C-ЯМР высокого разрешения в глобулярных белках используется подход, изложенный в работе [1].

В настоящее время спектры высокого разрешения, пригодные для проведения корректных измерений ядерной релаксации отдельных линий, могут быть получены только для белков небольшого размера. Лучшей моделью для такого рода экспериментов является бычий пан-