

УДК 541.64:547.29:542.61

**ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТЫ
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИПЕПТИДОВ В СПИРАЛИЗУЮЩЕМ
РАСТВОРИТЕЛЕ**

В. И. Фролов

Разбавленные растворы α -спиральных синтетических полипептидов (СП) в спираллизующих растворителях обнаруживают область диэлектрической дисперсии и поглощения в диапазоне звуковых и радиочастот с критической частотой, сильно зависящей от молекулярного веса полипептида и вязкости растворителя. Существование указанной области дисперсии обусловлено вращательной диффузией во внешнем переменном электрическом поле асимметричных, сильно полярных и весьма жестких макромолекул [1].

Сравнительно недавно Вада с сотр. [2] обнаружил значительное и весьма резкое уменьшение диэлектрической проницаемости ϵ' и электрического двулучепреломления растворов α -спиральных макромолекул поли- γ -бензил-*L*-глутамата ($\Pi\text{-}\gamma\text{-БГ}$) в дихлорэтане (ДХЭ) при добавлении к ним малого количества (менее 1 об. %) дихлоруксусной кислоты (ДХУК). Это явление было объяснено авторами на основе представления о резком уменьшении дипольного момента макромолекул без нарушения их спиральной конформации в результате заряжения атомов азота С-концевых амидных групп вследствие протонизации их карбонильных кислородов.

Задача данной работы — получение диэлектрическим методом более подробной информации о молекулярных взаимодействиях, изменениях в свойствах макромолекул СП в смешанных растворителях, содержащих малую добавку (обычно менее 1 об. %) органической кислоты — ДХУК, трифтторуксусной (ТФУК) или пропионовой (ПК). С этой целью при 20° в диапазоне частот внешнего электрического поля 0,2 — 200 кгц были измерены диэлектрическая проницаемость ϵ' и фактор потерь ϵ'' растворов $\Pi\text{-}\gamma\text{-БГ}$ различного молекулярного веса ($M = 1 - 3 \cdot 10^5$), а также образцов поли- ϵ , N-карбобензокси-*L*-лизина (ПКБЛ) и поли-*D*, *L*-фенилаланина ($\Pi\text{-}DL\text{-ФА}$) в хлороформе (ХФ), насыщенном диметилформамидом (ДМФ), и в ХФ с добавкой различного количества ДХУК, ТФУК или ПК.

Образцы и методика измерений

Образцы СП были синтезированы по методу [3] и подвергнуты фракционированию. Молекулярные веса M образцов оценивали из данных по характеристической вязкости растворов в ДМФ. Растворители ХФ, ДХУК, ТФУК, а также ДМФ, добавлявшийся к растворам в количестве до 2% для устранения ассоциатов макромолекул, были предварительно высушены стандартными способами и затем подвергнуты перегонке. Измерения проводили в платиновом конденсаторе цилиндрической конструкции с собственной емкостью $C^* = \partial C / \partial \epsilon' = 21,02 \text{ пФ}$ и объемом заполнения $\sim 70 \text{ см}^3$.

Последнее позволяло изучать растворы, содержащие малую добавку кислоты (0,03—0,05 об. %). Весовая доля w_2 полипептида в растворе варьировалась в зависимости от M образца в пределах 0,0003—0,001.

Дизэлектрическую проницаемость ϵ' и поглощение $\Delta\epsilon''$ определяли по формулам

$$\epsilon' = (C' - C_0 - \Delta C_f) / C^* \quad (1)$$

$$\Delta\epsilon'' = (G_f - G_0) / 2\pi f C^*, \quad (2)$$

где C' и G_f — измеренная емкость и проводимость конденсатора с раствором при частоте f соответственно. Вклад ΔC_f в измеренную («кажущуюся») емкость C' от паразитного эффекта электродной поляризации при частоте f учитывали с помощью описанной ранее методики [4]. Удельный статический дизэлектрический инкремент $\Delta\epsilon_0'/w_2 = (\epsilon_0' - \epsilon_\infty')/w_2$ пропорционален отношению среднего квадрата дипольного момента μ^2 макромолекулы к молекулярному весу M , т. е. $\Delta\epsilon_0'/w_2 \sim \mu^2/M$. Критическая частота дисперсии f_m пропорциональна в данном случае константе вращательной диффузии D , т. е. $D = \pi f_m$, и определяется как частота, при которой $\Delta\epsilon''$ достигает максимума. Величины сквозной проводимости G_0 , статической ϵ_0' и высокочастотной ϵ_∞' дизэлектрической проницаемости определяли экстраполяцией при $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow \infty$ соответственно. Ввиду малости w_2 величины $\Delta\epsilon_0'/w_2$ и f_m растворов практически не отличались от получаемых при $w_2 \rightarrow 0$.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены некоторые характеристики исследованных образцов, а также суммированы результаты изучения дизэлектрического поведения их разбавленных растворов в ХФ с добавкой 1—2% ДМФ.

Таблица 1

П- γ -БГ, ПКБЛ и П-DL-ФА в ХФ + 1—2% ДМФ

Образец	$[\eta]$, dL/g	$M \cdot 10^{-3}$	$n = M/M_0$	p	L_η , \AA	$\Delta\epsilon_0'/w_2$	μ , дебай	μ_p/μ , дебай/дебай/монозеноно	f_m , кэц	L_D , \AA	L_D/p , $\text{\AA}/\text{моль-зеноно}$
П- γ -БГ	1,19	93,4	426	45,75	836	1 190	1 090	2,55	13	830	1,95
»	1,82	140	637	58,5	1 140	1 625	1 560	2,44	5	1 180	1,85
»	4,4	240	1 093	98	1 760	2 650	2 600	2,38	1,7	1 740	1,60
»	6,3	302	1 377	115	2 140	3 120	3 160	2,29	0,8	2 280	1,65
ПКБЛ	1,8	251	958	12	1 050	1 675	—	—	2	1 350	1,41
П-DL-ФА	1,0	70	476	41	670	737	740	1,55	17	760	1,6

Аксиальные отношения p эквивалентного эллипсоида вычислены по Симха [5] из значений инкремента вязкости $v(p)$ при аппроксимировании формы α -спиральных макромолекул жестким эллипсоидом вращения. Значение $p = 12$ для макромолекул ПКБЛ с $M = 2,51 \cdot 10^6$ было получено по методу Шераги и Манделькерна [6] из данных по коэффициенту седimentации S_0 и $[\eta]$ молекулярно-весовой зависимости S_0 и $[\eta]$ в ДМФ [7]. Размеры L_η макромолекул вычислены из $[\eta]$ по формуле Янга [8]

$$L_\eta = 6,82 \cdot 10^{-8} \{ [\eta] \cdot M \}^{1/3} \cdot \{ p^2 / v(p) \}^{1/3} \quad (3)$$

Дипольные моменты μ макромолекул в ХФ вычислены из экспериментальных значений удельного статического дизэлектрического инкремента $\Delta\epsilon_0'/w_2$ по формуле (4), выведенной в предположении равенства действующего на молекулу поля внешнему приложеному и в пренебрежении реактивным полем [9]

$$\mu = (3kT / 4\pi N_A d_{12})^{1/2} (\Delta\epsilon_0'/w_2)^{1/2} M^{1/2} = 0,103 (\Delta\epsilon_0'/w_2)^{1/2} M^{1/2}, \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро, плотность раствора $d_{12} = 1,49 \text{ г}/\text{см}^3$, T — абсолютная температура, $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг}/\text{град}$. В табл. 1 даны также значения дипольного момента, приходящегося на монозвено μ/n , критическая частота диэлектрической дисперсии f_m , вычисленные исходя из f_m по формуле Бюргерса [10] размеры L_n

$$L_n^3 = (3kT / \pi^2 \eta_0) (\ln 2p - 0,8) / f_m \quad (5)$$

и величины L_n/n проекции остатка на ось спиральной молекулы.

В согласии с результатами других авторов [1, 9] приведенные выше результаты исследования диэлектрического поведения растворов СП в спирализующем растворителе ХФ показывают (см. табл. 1), что макромолекулы ведут себя как сильно полярные, сильно асимметричные и весьма жесткие палочки, имеющие структуру α -спирального типа; при этом

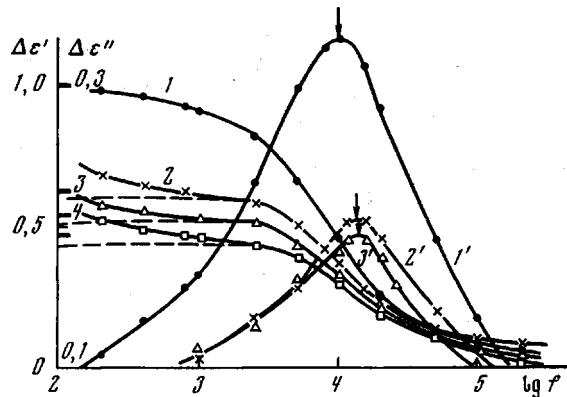


Рис. 1. Зависимость $\Delta\epsilon'$ и $\Delta\epsilon''$ от $\lg f$ для растворов П- γ -БГ ($M = 9,34 \cdot 10^4$; $w_2 = 0,000802$) в ХФ (1, 1'); ХФ + 0,13% ДХУК (2, 2'); ХФ + 0,22% ДХУК (3, 3'); ХФ + 0,45 и 0,67% ДХУК и в ХФ + 0,67% ДХУК + 1% ДМФ (4)

для П- γ -БГ в интервале молекулярных весов $10^5 - 3 \cdot 10^5$ они могут быть аппроксимированы жестким эллипсоидом с большим аксиальным отношением с дипольным моментом, направленным вдоль большой его оси. С таким заключением, в частности, согласуется наличие только одной области диэлектрической дисперсии и поглощения и пропорциональность наблюдаемого удельного статического диэлектрического инкремента молекулярному весу образца.

На рис. 1 представлены кривые дисперсии (1—4) и поглощения (1'—3') раствора П- γ -БГ ($M = 9,34 \cdot 10^4$; $w_2 = 8,02 \cdot 10^{-4}$) в ХФ, к которому последовательно добавляли $\sim 0,1\%$ ДХУК, что вызывает резкое уменьшение $\Delta\epsilon'$ и $\Delta\epsilon''$ раствора и незначительное увеличение f_m . Последующее добавление ДХУК до 0,45% лишь незначительно уменьшает $\Delta\epsilon'$. Увеличение содержания ДХУК свыше 0,5 вплоть до 2—3% практически не меняет величины $\Delta\epsilon'$. Добавление 1% ДМФ к раствору, содержащему $\sim 0,5\%$ ДХУК, также не меняет $\Delta\epsilon'$.

Для раствора П- γ -БГ в ХФ, к которому предварительно добавлен 1% ДМФ (и тем самым разрушены ассоциаты макромолекул), последующее добавление ДХУК в количестве $\sim 0,1\%$ уже вызывает практически полный эффект падения $\Delta\epsilon'$, так что дальнейшее увеличение содержания ДХУК (до $\sim 0,5-1\%$) не изменяет $\Delta\epsilon'$ раствора.

Как и в случае растворов П- γ -БГ, добавление малых количеств ДХУК или ТФУК к растворам П-DL-ФА и ПКБЛ (рис. 2) в условиях, когда межмолекулярные ассоциаты разрушены предварительным добавлением ДМФ, не меняло величины f_m (а, следовательно, и константы вращательной диффузии $D = \pi f_m$ макромолекул). Иными словами, имеет место падение ди-

дипольного момента макромолекул без изменения их размеров (а следовательно, и конформации).

На рис. 3 приведена зависимость величины $(\Delta\epsilon_0'/w_2)^{1/2}$ от содержания ДХУК в смешанном растворителе для образцов П- γ -БГ с $M = 9,34 \cdot 10^4$ (кривая 1) и $M = 2,4 \cdot 10^5$ (кривая 2). При этом для П- γ -БГ с $M = 9,34 \cdot 10^4$ на этом же графике нанесены точки, полученные в двух дополнительных экспериментах, а именно для растворов, содержащих 12,25 и 37,7% ДХУК.

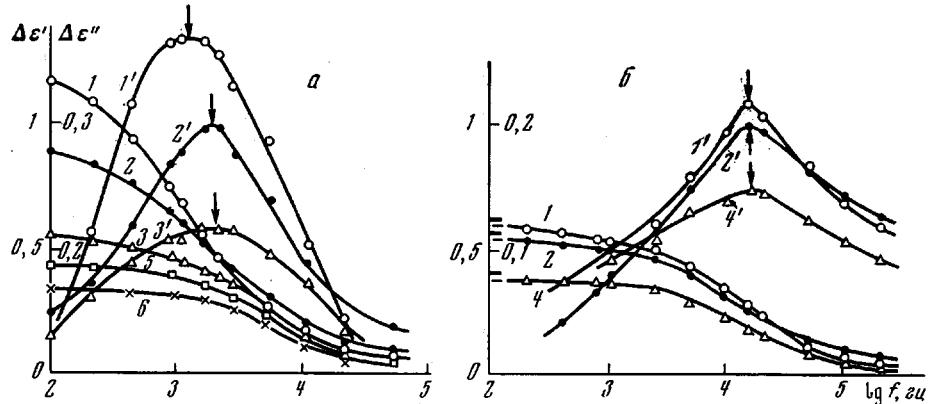


Рис. 2. Зависимость $\Delta\epsilon'$ (1–6) и $\Delta\epsilon''$ (1'–3') от $\lg f$ для растворов ПКБЛ ($M = 2,51 \cdot 10^5$; $w_2 = 0,000568$) (a) и П-DL-ФА ($M = 7 \cdot 10^4$; $w_2 = 0,000815$) (b) в ХФ (1, 1'); ХФ + 1% ДМФ (2, 2'); ХФ + 1% ДМФ + 0,1% ДХУК (3, 3'); ХФ + 1% ДМФ + 0,19% ДХУК (4, 4'); ХФ + 1% ДМФ + 0,43% ДХУК (5) и ХФ + 1% ДМФ + 1,4 и 2,9% ДХУК (6)

Из рис. 3 следует, что уменьшение величины $(\Delta\epsilon_0'/w_2)^{1/2}$, достигаемое при добавлении, например, 1% ДХУК к растворам П- γ -БГ тем больше, чем больше молекулярный вес полипептида.

При увеличении содержания ДХУК в растворе до 12 и далее до 38% наблюдается тенденция к постепенному уменьшению величины $(\Delta\epsilon_0'/w_2)^{1/2}$. Это свидетельствует о дальнейшем уменьшении дипольного момента макромолекул и в согласии с результатами Цветкова с сотр. [11] может быть интерпретировано как следствие появления в этих условиях локальных нарушений α -спиральной конформации («изломов»).

Вычисленные по формуле (4) значения дипольных моментов макромолекул исследованных образцов в ХФ с добавкой 0,5–1% ДХУК представлены в табл. 2, приведены также значения величины $(-\Delta\mu)$, на которую происходит уменьшение дипольного момента макромолекул в смешанном растворителе. Из данных табл. 2 следует, в частности, пропорциональность между M и $(-\Delta\mu)$ для П- γ -БГ, что и представлено графически на рис. 4.

Добавление к растворам СП более сильной ТФУК вызывает качественно те же эффекты. При этом скорость начального падения $\Delta\epsilon_0'$ даже больше

Таблица 2
П- γ -БГ, ПКБЛ и П-DL-ФА в ХФ и в ХФ + 1% ДХУК

Образец	$M \cdot 10^{-3}$	$\Delta\epsilon_0'/w_2$	$\mu, \text{дебаи}$	$(\Delta\epsilon_0'/w_2)_k$	$\mu_k', \text{дебаи}$	$(-\Delta\mu), \text{дебаи}$
П- γ -БГ	93,4	1 190	1 090	510	710	380
»	140	1 625	1 560	740	1 050	510
»	240	2 650	2 600	840	1 470	1 130
»	302	3 120	3 160	1 000	1 790	1 370
ПКБЛ	251	1 675	—	700	—	—
П-DL-ФА	70	737	740	490	600	140

и более четко выражена тенденция к дальнейшему падению $\Delta\epsilon_0'$ при увеличении содержания кислоты выше 0,5 об. %. Конечное же $\Delta\epsilon_0'$ растворов (содержащих ~0,5—1 об. % кислоты) в обоих случаях приблизительно одинаково (рис. 5). Добавление к растворам в ХФ более слабой ПК вызывает значительно меньший эффект, который существенно зависит от присутствия в растворе ДМФ. Последний оказывает в данном случае защитное действие от «атаки» макромолекул СП молекулами кислоты.

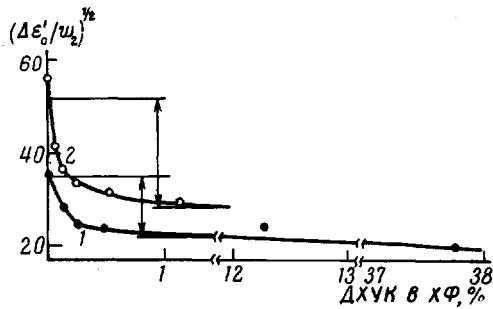


Рис. 3

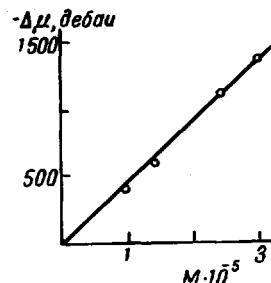


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $(\Delta\epsilon_0' / w_2)^{1/2}$ от ДХУК (%) в ХФ для растворов П-γ-БГ с $M = 9,34 \cdot 10^4$ (1) и $M = 2,4 \cdot 10^5$ (2)

Рис. 4. Зависимость $(-\Delta\mu)$ от M для растворов П-γ-БГ в ХФ + 1% ДХУК

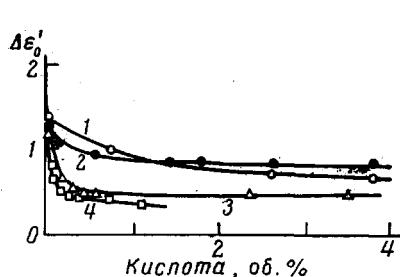


Рис. 5

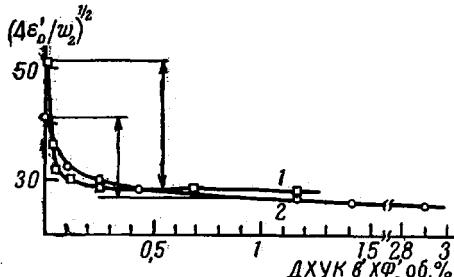


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\Delta\epsilon_0'$ раствора П-γ-БГ ($M = 9,34 \cdot 10^4$; $w_2 = 8,02 \cdot 10^{-4}$) от содержания кислоты в растворителе для ХФ + ПК (1), ХФ + 1% ДМФ + ПК (2), ХФ + ДХУК (3), ХФ + ТФУК (4)

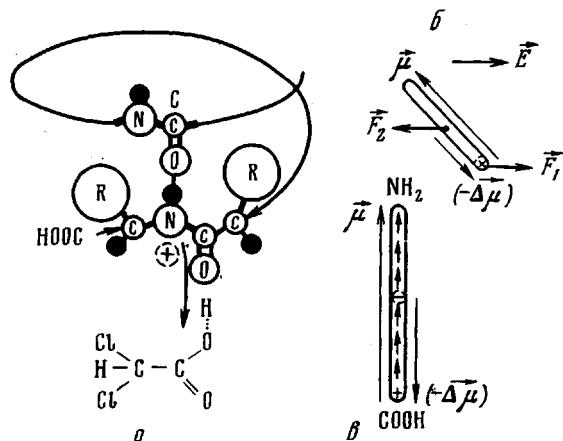
Рис. 6. Зависимость $(\Delta\epsilon_0' / w_2)^{1/2}$ от содержания ДХУК в ХФ + 1% ДМФ; П-γ-БГ ($M = 2,4 \cdot 10^5$; $n = 1093$) (1) и ПКБЛ ($M = 2,51 \cdot 10^5$; $n = 958$) (2)

На рис. 6 представлена зависимость величин $(\Delta\epsilon_0' / w_2)^{1/2}$ для растворов П-γ-БГ и ПКБЛ сравнимой степени полимеризации ($n = M / M_0 = 1093$ и 958 соответственно) от содержания ДХУК в растворе. Величина $(-\Delta\mu)$, на которую уменьшен μ макромолекул ПКБЛ в смешанном растворителе, содержащем ~1 об. % кислоты, оказывается меньше соответствующей величины для П-γ-БГ.

Аномалии диэлектрического поведения растворов СП в смешанных растворителях, содержащих малое количество (менее 1%) ДХУК или ТФУК, могут быть объяснены на основе представлений Вады [2], однако с одним изменением.

С одной стороны, в согласии с Вадой основной причиной наблюдаемого уменьшения диэлектрической проницаемости ϵ' растворов в этих условиях является заряджение атомов азота С-концевых амидных групп макромолекул (N^+).

Тогда, согласно модели Куна—Куна [12] (схема, б), при наличии заряда q (в данном случае положительного) на некотором расстоянии от центра тяжести асимметричной макромолекулы в электрическом поле с напряженностью E помимо электрической силы $F_1 = qE$, действующей в месте расположения заряда q , в стационарных условиях появляется уравновешиваю-



щая силу F_1 , гидродинамическая сила F_2 , приложенная к центру тяжести макромолекулы и направленная в сторону, противоположную F_1 . Поскольку в общем случае линии действия этих сил не совпадают, в электрическом поле на макромолекулу действует врачающий момент. Существование этого врачающего момента, в котором одна сила (F_1) электрического происхождения, а другая (F_2) — гидродинамического, вполне эквивалентно наличию у макромолекулы дипольного момента с положительным зарядом в месте расположения заряда q и отрицательным ($-q$), расположенным в центре тяжести макромолекулы. В рассматриваемом случае α -спиральных полипептидов этот дипольный момент направлен в сторону, противоположную суммарному дипольному моменту связей $N - H$ и $C = O$, и, таким образом, вычитается из суммарного момента макромолекулы (схема, б).

С другой стороны, Вада и др. [2] объяснили возникновение положительного заряда на атоме азота С-концевой амидной группы макромолекулы как результат протонизации, т. е. полного переноса протона от молекулы кислоты к карбонильному кислороду этой амидной группы и вызванного этим перераспределения зарядов на ее атомах.

Взаимодействие кислоты, являющейся донором протона, с карбонильным кислородом концевой амидной группы макромолекулы, являющейся акцептором протона, с образованием водородной связи ожидается в данном случае [13], как и для низкомолекулярных амидов [14]. Протонизация карбонильного кислорода, наблюдаемая для некоторых простых амидов [15], является предельным случаем такого взаимодействия.

Далее, если допустить возникновение устойчивого комплекса (с последующим переносом заряда) между карбонильным кислородом С-концевой амидной группы макромолекулы и связанной с ней водородной связью молекулой кислоты [16] и может явиться тем механизмом, который обуславливает заржение атомов азота (N^+) С-концов макромолекул.

Результаты, представленные на рис. 1—5 и в табл. 2, дают ряд новых свидетельств в пользу заряжения С-концевых атомов азота макромолекул как основной причины явления резкого падения диэлектрической проницаемости растворов СП в спирализующем растворителе при добавлении к ним малого ($\sim 0,1\%$) количества сильной органической кислоты. К их числу относятся: 1) постоянство критической частоты f_m растворов при одновременном падении удельного статического диэлектрического инкремента

мента $\Delta\epsilon_0'/w_2$ при добавлении к раствору малого количества ДХУК или ТФУК. Это свидетельствует о неизменности в этих условиях размеров (и, следовательно, конформации) макромолекул при одновременном уменьшении величины их дипольного момента; 2) резкое падение величины $\Delta\epsilon_0'/w_2$ раствора при малых добавках ДХУК или ТФУК ($\sim 0,1\%$) и почти постоянство ее при последующем увеличении содержания кислоты в растворе (до 2–3%); иными словами, добавление $\sim 0,1\%$ кислоты вызывает почти полный эффект. Это понятно с точки зрения указанной интерпретации, ибо добавления ничтожных ($\sim 0,1\%$) количеств органической кислоты уже достаточно, чтобы вызвать появление положительных зарядов на атомах азота С-концевых амидных групп, что в свою очередь и приводит к возникновению дипольного момента, направленного в сторону, противоположную первоначальному дипольному моменту α -спиралей; дальнейшее же увеличение содержания кислоты до 1–2% практически не меняет состояния С-концов; 3) пропорциональность убывания дипольного момента макромолекул их молекулярному весу после добавления к раствору ДХУК или ТФУК также ожидается с точки зрения указанной интерпретации для жестких палочкообразных макромолекул П- γ -БГ, поскольку возникающий в результате зарядки атомов азота на С-концах макромолекул дипольный момент (с эффективным отрицательным зарядом, располагающимся в центре макромолекулы) пропорционален ее длине.

Наблюдаемая корреляция силы кислоты и ее эффективности в понижении $\Delta\epsilon_0'/w_2$ растворов СП может быть объяснена тем, что более сильная кислота образует более прочную водородную связь с карбонильным кислородом С-концевой амидной группы, облегчающую перенос электрона и появление на ней положительного заряда.

Меньшее изменение величины $\Delta\epsilon_0'/w_2$ для растворов ПКБЛ по сравнению с растворами П- γ -БГ сравнимой степени полимеризации при добавлении кислоты (см. рис. 6) согласуется с большей свернутостью макромолекул ПКБЛ, поскольку возникающий в результате заряжения С-концов дипольный момент (пропорциональный расстоянию между С-концом и центром тяжести макромолекулы) будет меньше.

Полученные диэлектрическим методом результаты показывают, что добавление малых ($\sim 0,1$ — $0,5\%$) количеств органической кислоты к растворам П- γ -БГ и ПКБЛ помимо уменьшения дипольного момента макромолекул вызывает разрушение существующих в чистом ХФ межмолекулярных ассоциаций. Это следует из факта совпадения значений f_m для раствора, в котором разрушение ассоциатов вызвано добавлением 1–2% ДМФ, и для раствора П- γ -БГ того же M в ХФ с добавкой ДХУК. Кроме того, это подтверждается и тем, что конечное значение $(\Delta\epsilon_0'/w_2)_k^{1/2}$, достигнутое при добавлении к раствору $\sim 0,5\%$ ДХУК, не изменяется при последующем добавлении 1% ДМФ. Образование устойчивого комплекса ДХУК или ТФУК с С=О-группой бокового радикала П- γ -БГ и ПКБЛ может дать вклад в наблюдаемый эффект падения μ макромолекул в смешанном растворителе. Однако уменьшение дипольного момента макромолекул поли- D , L -фенилаланина, у которого в боковом радикале отсутствует С=О-группа, и наличие этого эффекта в случае растворов СП уже при содержании в растворителе $\sim 0,1\%$ кислоты указывает на доминирующую роль механизма, обусловленного заряжением С-концов макромолекул.

Выводы

1. Определены удельные статические диэлектрические инкременты растворов поли- γ -бензил- L -глутамата (П- γ -БГ) различного молекулярного веса, а также образцов поли- ϵ , N-карбобензокси- L -лизина и поли- D , L -фенилаланина в хлороформе (ХФ), насыщенном диметилформамидом, и в ХФ с добавкой различного количества дихлор-, трифтормукусных и пропионовой кислот (0,03 — 1 об. %).

2. Вычислены дипольные моменты макромолекул в обеих системах растворителей. Показано, что в растворителях, содержащих малую добавку органической кислоты имеет место пропорциональное молекулярному весу \bar{M} - γ -БГ падение дипольного момента макромолекул без изменения их константы вращательной диффузии.

3. Предложена интерпретация наблюдаемых эффектов в смешанных растворителях, основанная на представлении об образовании комплекса с последующим переносом заряда между С-концевой амидной группой и связанный с ней водородной связью молекулой кислоты.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wada, Polyamino Acids, Polypeptides and Peptides, ed. M. A. Stahmann, Wisconsin, 1962.
2. H. Watanabe, K. Yoshioka, A. Wada, Biopolymers, 2, 91, 1964.
3. E. R. Blout, R. H. Karlson, J. Amer. Chem. Soc., 78, 941, 1956.
4. Л. Л. Бурштейн, В. И. Фролов, Ж. органич. химии, 8, 452, 1972.
5. R. Simha, J. Phys. Chem., 44, 25, 1940.
6. H. A. Scheraga, L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 75, 179, 1953.
7. E. Daniel, E. Katchalski, Polyamino Acids, Polypeptides and Peptides, ed. M. A. Stahmann, Wisconsin, 1962.
8. J. T. Yang, J. Polymer Sci., 54, S14, 1961.
9. A. Wada, J. Chem. Phys., 30, 328, 1959; 31, 495, 1959.
10. J. Burgers, Sec. Rep. on Viscosity and Plasticity Verh. Acad., Amsterdam, 16, 113, 1938.
11. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, Высокомолек. соед., A9, 1853, 1967.
12. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 27, 493, 1944.
13. W. E. Stuart, L. Mandelkern, R. E. Glick, Biochemistry, 6, 150, 1967.
14. W. E. Stuart, L. Mandelkern, R. E. Glick, Biochemistry, 6, 143, 1967.
15. J. Steigman, E. Peggion, A. Cosani, J. Amer. Chem. Soc., 91, 1822, 1970.
16. F. A. Momany, R. F. McGuire, J. F. Yan, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem., 74, 2424, 1970.

EFFECT OF SMALL ADDITIONS OF ORGANIC ACID ON THE DIELECTRIC BEHAVIOR OF SYNTHETIC POLYPEPTIDES IN A HELIXOGENIC SOLVENT

V. I. Frolov

Summary

The constants ϵ' and ϵ'' of diluted solutions of poly- γ -benzyl-*L*-glutamate ($M = 10^5 - 3 \times 10^5$), poly- ϵ , N-carbobenzoxy-*L*-lysine and poly-*D*, *L*-phenylalanine in chloroform saturated with dimethylformamide as well as in chloroform with additions of different amounts of dichloroacetic, trifluoroacetic and propionic acids have been measured in the frequency range 200 cps- 200 kcps at 20°. The dipole moments of macromolecules have been determined both in pure and mixed solvents. New data have been obtained in favor of the concept of the charging of the C-ends of macromolecules being the basic reason of the anomalous behavior of solutions in mixed solvents. In particular, it has been shown that addition (0.5% by volume) of dichloro- or trifluoroacetic acids decreases the dipole moment of the rod-like macromolecules in proportion to the molecular weight, with their rotational diffusion constant remaining unchanged.
