

УДК 541.64:621.3.011.5

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ПОЛИ-*ε*, Н-КАРБОБЕНЗОКСИ-L-ЛИЗИНА В ХЛОРОФОРМЕ**

В. И. Фролов, Г. П. Власов, В. Н. Калихевич

Изучение диэлектрического поведения разбавленных растворов α -спиральных макромолекул синтетических полипептидов в спирализующих растворителях умеренной полярности обнаруживает единственную область дисперсии и поглощения, характеризующуюся большим значением удельного статического диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon_0'/w_2$ и критической частотой f_m , сильно зависящей от молекулярного веса M образца и вязкости растворителя [1—5].

В согласии с результатами других авторов [1, 2], ранее нами было показано [5], что макромолекулы поли- γ -бензил-L-глутамата (П- γ -БГ) с $M \sim 10^5$ в хлороформе (ХФ) и 1,2-дихлорэтане (ДХЭ) ведут себя как сильно полярные, сильно асимметричные и весьма жесткие палочки с дипольным моментом, направленным вдоль оси α -спирали.

При этом подстановка в формулу Бюргерса [6] (связывающую размеры с f_m и аксиальным отношением p эквивалентного эллипсоида) величин p , оцененных по Симха [7], приводит к значениям для размеров, близким к полученным по формуле Янга [8] из данных по характеристической вязкости. Определение величины дипольного момента, приходящегося на монозвено ($\mu_0 = \mu/n$), для макромолекул П- γ -БГ дает значения 2,6 дебая/монозвено в ХФ и 3,5 дебая/монозвено в ДХЭ [1, 2, 5].

Изучение свойств растворов поли- ϵ , Н-карбобензокси-L-лизина (ПКБЛ) в диметилформамиде (ДМФА) методами дисперсии оптического вращения, ИК-спектроскопии, двулучепреломления в потоке, диффузии и седиментации [9, 10] показало, что макромолекулы его в этом растворителе имеют вторичную структуру α -спирального типа. Эта вторичная структура обеспечивает ПКБЛ значительную жесткость. Вместе с тем ряд фактов свидетельствует о существенно большей, чем у П- γ -БГ, гибкости макромолекул этого полипептида в «спирализующем» растворителе. В частности: а) показатель степени α в уравнении Марка — Хаувинка $[\eta] = k \cdot M^\alpha$ оказывается равным 1,26 [9]; б) молекулярные веса, определенные в ДМФА методом светорассеяния для образцов ПКБЛ с $M < 10^5$, рассчитанные в предположении палочкообразной формы макромолекул, а для образцов с $M > 3 \cdot 10^5$, рассчитанные в предположении клубкообразной формы макромолекул, совпадают со значениями M , полученными из данных по диффузии и седиментации [9]; в) эффективный гидродинамический объем макромолекул ПКБЛ, определенный по методу Шераги и Манделькерна [11] из данных по диффузии и седиментации и характеристической вязкости $[\eta]$, значительно превышает таковой, вычисленный из парциального удельного объема по Симха, причем это различие весьма существенно уже при $M \sim 10^5$ и резко возрастает при увеличении M [9]; г) величина $M^2 / [\eta]$ обнаруживает резкое возрастание при увеличении M для $M > 3 \cdot 10^5$, что не наблюдается для более жестких макромолекул П- γ -БГ [12].

Вискозиметрические (в ДМФА), диэлектрические (в ХФ + 1,5% ДМФА) и молекулярные характеристики ПКБЛ

Образец, №	$[\eta]$, dL/g	$M \cdot 10^{-3}$	$n = M / M_0$	$\Delta \epsilon_0' / \epsilon_0'$	$W_{1/2}$, декад	f_m , кг/м	p^{**}	p^{***}	$L =$ $= 1,5 \cdot n$, Å	L_η , Å	L_D , Å	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$, декад	$\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$, декад
1	0,09	24	92	--	--	500*	8	7,2	137	120	205	—	295
2	0,25	52	200	—	—	100*	9	5,9	298	286	350	282	670
3	0,42	80	305	840	1,9	33	10	5,15	458	428	515	417	945
4	0,56	100	380	930	1,8	25	10	5	373	507	564	512	1120
5	0,6	105	400	950	1,8	20	10	4,9	600	527	608	528	1170
6	0,715	120	458	1275	1,8	12	10	4,7	688	583	719	603	1290
7	1,47	213	813	—	—	3,3*	12	4	1220	912	1130	975	1880
8	1,8	251	960	1670	2,2	2,0	13	3,9	1440	1030	1340	1110	2080
9	2,2	294	1120	1700	2,2	1,75	13	3,8	1680	1200	1460	1240	2290

* Измерено в ХФ + 0,5% ДХУК.

** Рассчитано по методу Готлиба и Светлова [24].

*** Рассчитано по методу Шераги и Мандельберга [11].

Ранее было показано [13], что диэлектрическое поведение растворов в ХФ высокомолекулярных образцов ПКБЛ ($M \cdot 10^{-3} = 2,51$ и $2,94$) свидетельствует о большой полярности макромолекул и согласуется со значительно большей их гибкостью, чем для макромолекул П- γ -БГ сравнимой степени полимеризации.

С целью получения информации об электрических, гидродинамических, конформационных характеристиках индивидуальных макромолекул ПКБЛ, а также об их форме в растворе, в данной работе исследовано диэлектрическое поведение вкупе с вискозиметрическим разбавленных растворов образцов различного M в спирализующем растворителе.

Химическое строение ПКБЛ описывается формулой $(-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}-)_n$, где $R = -(CH_2)_4-\text{NH}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, (1) (Заметим, что для П- γ -БГ $R = -(CH_2)_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$.)

Экспериментальная часть

Синтез образцов ПКБЛ различного M проводили в диоксане из N-карбоксиангидрида [14] с использованием в качестве инициатора воды (образцы 1 и 2, таблица), диэтиламина (образцы 3—6) или метилата натрия (образцы 7—9).

С целью получения растворимых в ХФ образцов растворы в диоксане высаживали в метанол, затем полимеры сушили, растворяли в ДМФА, фильтровали, вновь высаживали из раствора добавлением диэтилового эфира, снова сушили, растворяли в ХФ и фильтровали полученный раствор. Наконец, высаживание из ХФ в петролейный эфир и последующая сушка давали образцы ПКБЛ, растворимые в ХФ. В некоторых случаях для полного растворения в ХФ растворы необходимо было греть или даже добавлять к ним $\sim 0,5\%$ дихлоруксусной кислоты (ДХУК).

Многократные пересаждения и фильтрование растворов в процессе приготовления образцов привели к тому, что полученные полимеры характеризовались весьма узким молекулярно-весовым распределением (МВР). Это следует из того факта, что ширина на полувысоте ($W_{1/2}$) кривых диэлектрического поглощения, являющаяся весьма чувствительной характеристикой МВР жесткоцепных макромолекул для M_w / M_n в интервале 1—1,4 [15], не превышала в нашем случае 1,8—2,2 декад. (Заметим, что для жесткоцепного поли-*n*-бутилизоцианата величина $W_{1/2}$ в интервале 1,6—2,1 декады соответствовала значениям $M_w / M_n = 1,1 \pm 5\%$ [15].)

Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов ПКБЛ в ДМФА определяли с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда при 20° . Из данных по $[\eta]$ были определены значения M образцов по формуле, полученной Даниэлем и Качальским [9] и исправленной с учетом значения парциального удельного объема ПКБЛ $\bar{v} = 0,807 \text{ см}^3/\text{г}$ [12]

$$[\eta] = 2,83 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,28} \quad (2)$$

Все использованные в работе растворители были тщательно высушены стандартными способами и подвергнуты фракционной перегонке.

В диапазоне частот $200 \text{ Гц} — 1 \text{ МГц}$ при 20° были определены диэлектрическая проницаемость ϵ' и фактор потерь ϵ'' растворов в ХФ, к которым для разрушения межмолекулярных ассоциатов добавляли 1—2 об.% ДМФА (в некоторых случаях $\sim 0,5\%$ ДХУК, которая, как известно, наряду с улучшением растворимости действу-

ет как дезагрегант [5, 16]). Весовую долю полипептида в растворе (w_2) варьировали в зависимости от M образца в пределах 0,0003—0,02. В качестве измерительного конденсатора использовали ячейку цилиндрической конструкции с латунными позолоченными электродами с объемом заполнения $\sim 10 \text{ см}^3$ и собственной емкостью $C^* = \partial C / \partial \epsilon' = 21,95 \text{ нФ}$. Калибровку ячейки осуществляли при 20° путем заполнения ее бензolem ($\epsilon' = 2,28$) и ХФ ($\epsilon' = 4,82$).

Величины ϵ' и ϵ'' на частоте f определяли по формулам

$$\epsilon' = (C' - C_{\text{п}} - \Delta C_f) / C^* \quad (3)$$

$$\epsilon'' = G_f / 2\pi f C^*, \quad (4)$$

где C' — измеренная емкость конденсатора с раствором, содержащая вклад ΔC_f от паразитного эффекта электродной поляризации, $C_{\text{п}}$ и C^* — паразитная емкость и постоянная ячейки соответственно, G_f — проводимость ячейки на частоте f . Величину ΔC_f определяли с помощью метода [17], в котором поведение раствора полипептида в данной ячейке моделируется (в отношении электродной поляризации) поведением смеси низкомолекулярных веществ (ХФ + % ДМФА) с близкими к таковым у раствора величинами диэлектрической проницаемости ϵ' и сквозной проводимости G_0 . Величину G_0 определяли экстраполяцией G_f при $f \rightarrow 0$. Величины статической (ϵ_0') и высокочастотной (ϵ_∞') диэлектрической проницаемости определяли экстраполяцией с помощью диаграмм Коула — Коула [18]. Значения удельного статического диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon_0' / w_2$ определяли как отношение $\Delta\epsilon_0' / w_2 = (\epsilon_0' - \epsilon_\infty') / w_2$, в котором w_2 выражена в граммах полимера на грамм растворя. Критическую частоту f_m диэлектрической дисперсии определяли как такую, при которой диэлектрическое поглощение

$$\Delta\epsilon'' = \epsilon'' - \epsilon_0'' = (G_f - G_0) / 2\pi f C^* \quad (4a)$$

достигает максимума.

Сквозная удельная электропроводность $\sigma = 0,0885 \cdot G_0 / C^*$ [19] исследованных растворов в ХФ имела величину $(1-2) \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и возрастала в несколько раз при добавлении к ним ДХУК.

В используемом интервале концентраций величина $\Delta\epsilon_0'$ линейно возрастает с ростом w_2 , так что значение $\Delta\epsilon_0' / w_2$ раствора образца ПКБЛ данного молекулярного веса практически не зависит от w_2 и является, таким образом, характеристикой полярности его макромолекул. Кроме того, в используемом интервале концентраций значения f_m чрезвычайно слабо зависели от w_2 , и практически не отличались от полученных экстраполяцией к бесконечному разбавлению.

Результаты и их обсуждение

Растворы всех исследованных образцов с M в интервале $2,4 \cdot 10^4$ — $2,94 \cdot 10^5$ в исследуемом диапазоне частот обнаруживают единственную область диэлектрической дисперсии и поглощения, характеризующуюся большой величиной $\Delta\epsilon_0' / w_2$ и значениями f_m , сильно зависящими от M образца. (Во всех случаях ϵ_∞' растворов была близка к ϵ' растворителя — ХФ + 1—2% ДМФА.)

Результаты изучения диэлектрического и вязкостного поведения растворов ПКБЛ суммированы в таблице вместе с молекулярными характеристиками, полученными на основе соответствующих модельных теорий.

Диэлектрическая релаксация. На рис. 1 приведены кривые дисперсии и поглощения раствора в ХФ + 1,5% ДМФА образца с $M = 1,0 \cdot 10^5$, а также диаграмма Коула — Коула. Для всех исследованных образцов с $M < 2 \cdot 10^5$ последние имели вид левовыпуклых дуг, что указывает на наличие характеристического асимметричного спектра времен релаксации τ , в частности, на существование характеристического вклада в поглощение релаксаторов с малыми $\tau = (2\pi f_m)^{-1}$ (максимум поглощения смешен в область высоких частот). В первую очередь это обусловлено специфическим видом МВР, что явилось результатом описанного способа получения образцов ПКБЛ. Однако нельзя исключить возможность того, что в данном случае из-за некоторой изогнутости макромолекул даже при $M \sim 10^5$ имеется перпендикулярная составляющая дипольного момента (μ_\perp); в результате переориентация вокруг длинной оси является диэлектрически «активной» и должна происходить с меньшим временем релаксации. Третьей возможной причиной левовыпуклости диаграмм Коула — Коула может явиться реализация, наряду с вращением макромолекулы как целого, диэлектрически «активной» внутримолекулярной подвижности, характеризующейся мень-

шими τ . Последняя может явиться следствием существования локальных нарушений α -спиральной структуры макромолекул ПКБЛ.

Однако для окончательного решения вопроса о реализации сегментальной подвижности и ее вкладе в наблюдаемое диэлектрическое поглоще-

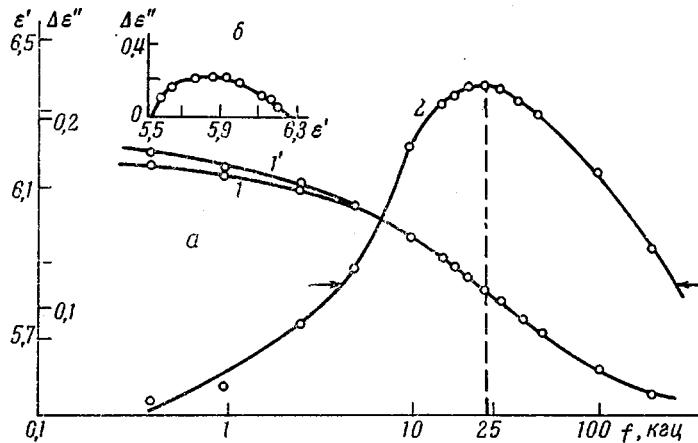


Рис. 1. Зависимость ϵ' (1, 1') и $\Delta\epsilon''$ (2) от $\lg f$ (a) и $\Delta\epsilon''$ от ϵ' (б) для раствора ПКБЛ с $M = 1,0 \cdot 10^5$ в ХФ + 1,5% ДМФА при $w_2 = 0,000797$. Стрелками указаны ширины на полувысоте кривой диэлектрического поглощения $W_{1/2}$.

ние, так же как и возможном вкладе от переориентации вокруг длиной оси эквивалентного эллипсоида макромолекулы, необходимо получить еще более узкие фракции ПКБЛ с тем, чтобы исключить влияние низкомолекулярного «хвоста» МВР.

На рис. 2 представлена зависимость $\lg f_m$ от $\lg M$ растворов ПКБЛ различного M в ХФ с добавкой дезагреганта (ДМФА или ДХУК). Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую с наклоном $-2,3$. Таким образом, для образцов ПКБЛ с M в интервале от $2,4 \cdot 10^4$ до $2,94 \cdot 10^5$ имеет место зависимость времени релаксации τ от M вида

$$\tau = \tau_0 M^{2,3} \quad (5)$$

Заметим, что для раствора жестких палочкообразных макромолекул, аппроксимируемых эллипсоидом вращения с большим аксиальным отношением с дипольным моментом вдоль главной оси, теория предсказывает наклон 2,7 [6]. Большая величина наклона зависимости $\lg f_m$ от $\lg M$ указывает, что основным механизмом наблюданного процесса диэлектрической релаксации является вращательная диффузия во внешнем переменном поле макромолекул как жесткого целого вокруг малой их оси, при этом дипольный момент направлен вдоль их главной оси. В более общей теории релаксации, основанной на зимновском рассмотрении конформационной диффузии и представляющей ее как суперпозицию целого набора нормальных движений (мод) [20, 21], крупномасштабный вращательно-диффузионный мод является диэлектрически активным при наличии корреляции среднего квадрата дипольного момента и среднего квадрата расстояния между концами макромолекулы. Последнее имеет место для α -спиральных

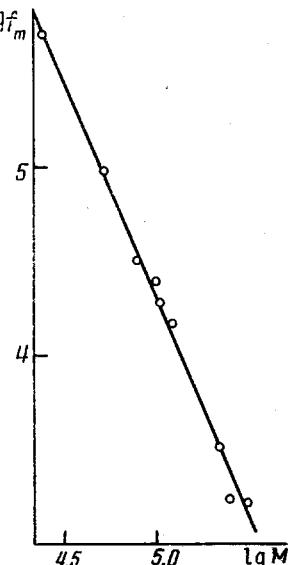


Рис. 2. Зависимость $\lg f_m$ от $\lg M$ для растворов ПКБЛ в ХФ + 1–2% ДМФА (или в ХФ + 0,5% ДХУК)

синтетических полипептидов и, в частности, для ПКБЛ, когда продольная составляющая диполей монозвеньев образует неальтернирующую последовательность, направленную от С-конца к N-концу.

При зиммовском подходе, рассматривающем вращательную диффузию как один из возможных механизмов, проявляющихся и в диэлектрической релаксации и вязкоупругом течении растворов макромолекул, выражение для времени релаксации при нулевой концентрации для вращательно-диффузионного мода имеет вид

$$(\tau)_0 = \lim_{w_2 \rightarrow 0} K[\eta] \eta_0 M / RT, \quad (6)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора, η_0 — вязкость растворителя, K — константа, не зависящая от M и зависящая лишь от конкретной модели цепи, R — газовая постоянная. Вкупе с уравнением Марка — Хаувинка ($[\eta] = kM^\alpha$), полученным для ПКБЛ в ДМФА Даниэлем и Ка-чальским [9] с показателем $\alpha = 1,26$, уравнение (6) дает зависимость τ от M в виде $\tau \sim M^{1+\alpha}$, т. е. $\tau \sim M^{2,26}$. Если считать, что поведение макромолекул ПКБЛ в спирализующих растворителях — ДМФА и ХФ + 1–2% ДМФА — не сильно отличается, то согласие предсказываемого теорией и экспериментально наблюдаемого наклонов, более чем хорошее. Заметим, что значения f_m , соответствующие различным M , укладываются (в двойном логарифмическом масштабе) на единственно прямую и не чувствуются, таким образом, изменения формы макромолекул при изменении M . В то же время зависимость $\Delta\varepsilon_0' / w_2$ (или μ^2) от M , как будет показано ниже, весьма чувствительна к изменению формы макромолекул.

Для количественного описания свернутости полужестких макромолекул ПКБЛ в растворе, и, в частности, для оценки их размеров, воспользуемся теорией вращательного трения персистентных цепей [22]. Согласно этой теории, в области малых M для частного случая модели соприкасающихся бус связь между константой вращательной диффузии $D = \pi f_m$, молекулярным весом и параметрами цепи может быть представлена в виде [23]

$$(3kT / D\pi\eta_0 L^3) (\ln 2p - 1,7) = 1 - (3L / 8a) [1 - (\ln 2p - 1,4)^{-1}] \quad (7)$$

Отсюда следует, что при построении зависимости от M величины $y = [(\ln 2p - 1,7) / D]^{1/2} \cdot M$, отрезок y_0 , отсекаемый на оси ординат пересечением кривой $y(M)$, равен $y_0 = (\pi\eta_0 / 3kT)^{1/2} \cdot (1/M_L)$, а величина предельного наклона $(dy/dM)_{M \rightarrow 0} = -y_0 / 8aM_L$ (a — персистентная длина, $M_L = M_0 / h$ — масса на единицу длины, h — длина проекции остатка на ось макромолекулы, равная $1,5 \text{ \AA}$ монозвено для совершенной α -спирали).

Таким образом, из величины y_0 можно независимым образом оценить значение M_L и, подставляя его в выражение для начального наклона, определить величину a .

Здесь возникает проблема выбора величины аксиального отношения r эквивалентного эллипсоида, которым мы аппроксимируем форму полужесткой макромолекулы. Ранее было показано [13], что использование значений r , вычисленных по Симха [7], приводит к величинам для размеров L_d , получаемым по формуле Бюргерса [6], превышающим контурную длину макромолекулы $L = 1,5 \cdot n$. Готлиб и Светлов [24] поставили в соответствие персистентной цепочке геометрический эллипсоид с таким же объемом, моментом инерции и анизотропией распределения масс (приравнивая для обеих моделей инварианты тензора момента инерции) и построили зависимость r от отношения контурной длины к персистентной (L/a) для цепей различного диаметра. В данной работе в качестве величины r при построении зависимости $y(M)$ использованы значения, получаемые по методу Шераги и Мандельберна [11] (столбец 8 таблицы) из данных по коэффициенту седиментации S_0 и характеристической вязкости $[\eta]$, т. е. макромолекулам ПКБЛ в спирализующем растворителе ставим в соответствие такой эллипсоид, который «видят» гидродинамично-

ские методы. Исходя из молекулярно-весовой зависимости S_0 и $[\eta]$ для растворов ПКБЛ, полученной Даниэлем и Качальским [9], с учетом исправленного значения парциального удельного объема $\bar{v} = 0,807 \text{ см}^3/\text{г}$ [12] (вместо $0,847 \text{ см}^3/\text{г}$ в [9]), мы вычислили для имеющихся в нашем распоряжении образцов значения параметра $\beta = \frac{N_A \cdot S_0 [\eta]^{\frac{1}{2}} \eta_0}{M^{\frac{1}{2}} (1 - \bar{V} \cdot \rho)}$ (в ко-
тором $\eta_0 = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}$, $\bar{v} = 0,807 \text{ см}^3/\text{г}$, $\rho = 0,95 \text{ г}/\text{см}^3$ — плотность
ДМФА при 20°). Для M в интервале $2,4 \cdot 10^4$ — $2,94 \cdot 10^5$ величины β оказались в интервале $2,36$ — $2,55$, что дает для p значения от 8 до 13, указанные в столбце 8 таблицы.

Заметим, что другие способы оценки дают при малых M весьма близкие к указанным выше величины. К тому же в выражении (7) фигурирует $\ln 2p$, так что предельный наклон слабо зависит от способа оценки p .

На рис. 3 приведена зависимость величины y от M , из которой для M_L получено значение 145 (заметим, что в [19] были получены для различных M разные значения M_L в интервале от 100 до 200). Используя значения $M_L = 145$, получаем для персистентной длины величину $a = 260 \text{ \AA}$. (Подстановка $M_L = 175$ дает $a = 370 \text{ \AA}$). Величина $M_L = 145$ соответствует параметру $h = 1,8 \text{ \AA}/\text{мользвесно}$. Величина $a = 260 \text{ \AA}$ для макромолекул ПКБЛ в ДМФА была получена также Даниэлем и Качальским [9], а Бенуа с сотр. [12] получили значение $a = 360 \text{ \AA}$.

В столбце 9 таблицы приведены значения величины p эквивалентного эллипсоида, оцененные по методу Готлиба и Светлова [24] с использованием значения $a = 260 \text{ \AA}$ (диаметр цепи полагали равным $\sim 20 \text{ \AA}$). Обращает на себя внимание факт, что величина p по Шераге и Манделькерну возрастает при увеличении длины цепи, тогда как величина p , оцененная по Готлибу и Светлову, при этом убывает.

На рис. 4 представлена зависимость от M размеров макромолекул ПКБЛ в спирализующем растворителе, вычисленных различными способами. Кривая 1 соответствует размерам, получаемым для жесткой палочкообразной формы макромолекулы, имеющей α -спиральное строение ($L = 1,5 \cdot n = 1,5 \cdot M / M_0$). Кривая 2 соответствует размерам L_d , получаемым исходя из экспериментальных значений f_m по формуле Бюргерса

$$L_d = (3kT / \pi^2 \eta_0)^{\frac{1}{2}} \cdot [(\ln 2p - 0,8) / f_m]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Кривая 3 является общей для размеров L_n , оцененных по формуле Янга [8]

$$L_n = 6,82 \cdot 10^{-8} \cdot \{[\eta] \cdot M\}^{\frac{1}{2}} \cdot \{p^2 / v(p)\}^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

(где последний сомножитель — функция аксиального отношения p , табулированная Янгом), и размеров $\langle R^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$, оцененных по формуле для пер-

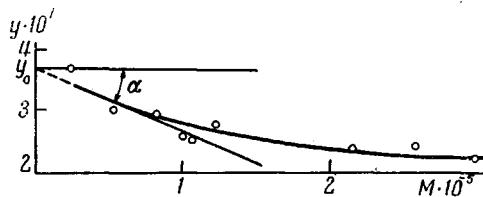


Рис. 3. Зависимость y от M для растворов ПКБЛ в ХФ + 1—2% ДМФА; $y_0 = 3,7 \cdot 10^{-7}$; $\operatorname{tg} \alpha = 9,75 \cdot 10^{-11}$

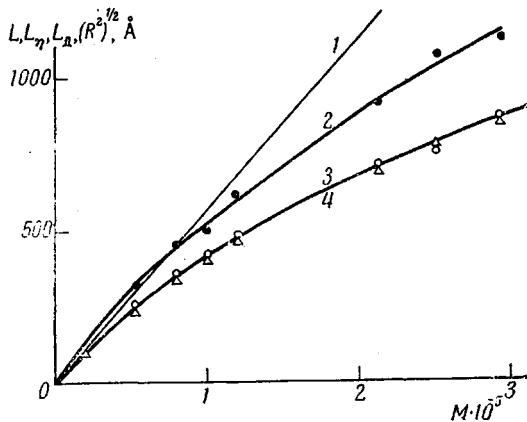


Рис. 4. Зависимость размеров макромолекул ПКБЛ в ХФ + % ДМФА от M для $L = 1,5 \cdot n$ (1); L_n по формуле Янга [9] (2); L_d (3) и $\langle R^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ (4) по формуле Бюргерса [8] и по формуле [10] соответственно

системной цепи [25], в которой $a = 260 \text{ \AA}$

$$\langle R^2 \rangle = 2a^2 [L/a - 1 + \exp(-L/a)] \quad (10)$$

Во всех случаях использованы значения p , оцененные по Готлибу и Светлову (столбцы 10–13 таблицы).

Из рис. 4 видно удовлетворительное согласие результатов приведенных способов оценки размеров макромолекул ПКБЛ в растворе; при этом, однако, формула Бюргерса дает несколько завышенные значения. Последнее может быть следствием ее весьма приближенного характера в

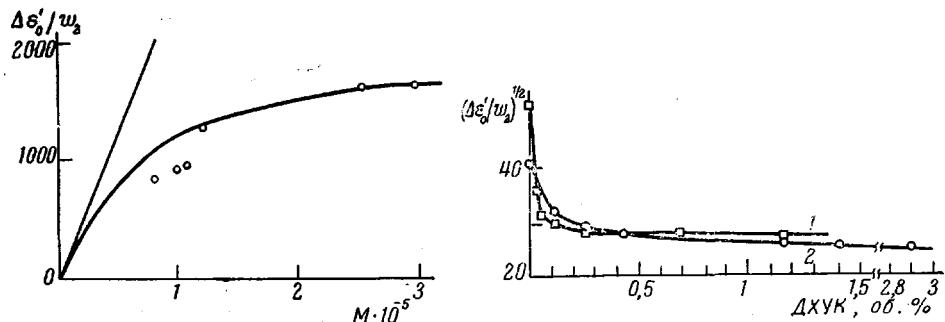


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\Delta\epsilon_0'/w_2$ от M для растворов ПКБЛ в ХФ + %ДМФА. Точками представлены экспериментально определенные значения; сплошная кривая изображает величины, вычисленные по формуле (12)

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

этих условиях, или, с другой стороны, может быть результатом того, что в этом случае не учитывается возможное существование параллельных механизмов релаксации, связанных с реализацией внутримолекулярной (сегментальной) подвижности. Это эквивалентно переоценке значений аксиального отношения эквивалентного эллипсоида, что особенно существенно при больших M .

Статический диэлектрический инкремент растворов и дипольные моменты макромолекул. На рис. 5 точками изображены экспериментально определенные значения $\Delta\epsilon_0'/w_2$ для растворов ПКБЛ соответствующих M . Большие величины $\Delta\epsilon_0'/w_2$ указывают на большую полярность макромолекул в ХФ, сравнимую с таковой для П- γ -БГ соответствующих степеней полимеризации. Весьма резкое отклонение приведенных значений от линейной зависимости с тенденцией к насыщению при увеличении M связано в первую очередь с отклонением формы макромолекул от палочкообразной. Кроме того, при изменении формы макромолекулы возможно также изменение локального поля [27]. Для растворов весьма жестких макромолекул П- γ -БГ (для которых $a \approx 1000 \text{ \AA}$ [28]) обнаруживается линейная зависимость $\Delta\epsilon_0'/w_2$ от M вплоть до $M \approx 3 \cdot 10^5$ [5]. Для растворов образцов 1, 2 и 7 истинные значения не могли быть получены, так как для полного растворения полипептида к ХФ необходимо было добавлять $\sim 0,5\%$ ДХУК, что вызывало резкое уменьшение инкрементов растворов. Последнее обусловлено уменьшением дипольного момента макромолекул в результате заряжения атомов азота С-концевых амидных групп [5, 26]. Таким образом, отсутствуют экспериментально определенные значения $\Delta\epsilon_0'/w_2$ для образцов с $M < 8 \cdot 10^4$. Поэтому только из данных по $\Delta\epsilon_0'/w_2$ невозможно определить среднее значение дипольного момента, приходящегося на монозвено ($\mu_0 = \mu/n$), прямо связанного с величиной предельного наклона зависимости $\Delta\epsilon_0'/w_2$ от M при $M \rightarrow 0$. Чтобы оценить величину μ_0 для макромолекул ПКБЛ в ХФ, воспользуемся совокупностью данных по статическим диэлектрическим инкрементам растворов образцов большого M (считая, что величины $\Delta\epsilon_0'/w_2$ при $M \approx 3 \cdot 10^5$

близки к предельным) и данных по диэлектрической релаксации (а именно, значением перспективной длины $a = 260 \text{ \AA}$). При этом дипольные моменты макромолекул в растворе при всех M (в частности, и при больших) вычисляли по формуле

$$\mu = (3kT / 4\pi N_A d_{12})^{1/2} (\Delta\epsilon_0' / w_2)^{1/2} M^{1/2}, \quad (11)$$

пренебрегая в первом приближении изменением локального поля при изменении формы ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$, $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, $T = 293^\circ \text{K}$; $d_{12} \approx d_1 \approx 1,49 \text{ г/см}^3$ — плотность растворителя при 20°). Формула (11) получена для молекул палочкообразной формы в предположении равенства, действующего на них поля внешнему приложенному и в пренебрежении реактивным полем [2].

Средний дипольный момент персистентной цепи при наличии корреляции μ и R определяется формулой

$$\langle \mu^2 \rangle = 2\mu_a^2 [n\mu_0 / \mu_a - 1 + \exp(-n\mu_0 / \mu_a)] = 2\mu_a^2 [L/a - 1 + \exp(-L/a)], \quad (12)$$

в которой μ_a — величина «персистентного» дипольного момента. Исходя из предельного значения $\Delta\epsilon_0' / w_2$, достигаемого при $M \approx 3 \cdot 10^5$, по формуле (12) вычислили μ_a , а из величины μ_a определили $\mu_0 = \mu_a / n_a$, где $n_a = a/h = 260/1,5 \approx 173$ — степень полимеризации участка макромолекулы с длиной, равной персистентной. Таким образом получили $\mu_0 = 4 \text{ дебая/монозвено}$. В столбце 14 таблицы приведены вычисленные по формуле (12) значения $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ макромолекул.

Сплошная кривая на рис. 5 изображает вычисленные по формулам (11) и (12) значения $\Delta\epsilon_0' / w_2$ для различных M при $\mu_0 = 4 \text{ дебая/монозвено}$ и $a = 260 \text{ \AA}$. (Заметим, что подстановка $a = 360 \text{ \AA}$ [12] дает при тех же предположениях $\mu_0 = 3,5 \text{ дебая/монозвено}$.) Видно, что экспериментальные точки при $M < 10^6$ лежат ниже вычисленных значений. Это может быть обусловлено некоторым несовершенством α -спиральной структуры макромолекул ПКБЛ малых M , а также наличием нарушений в расположении полярных групп боковых радикалов.

В соответствии с электрической моделью строения α -спирали [2] и моделью конформации боковой цепи П- γ -БГ [29] вектор дипольного момента (μ_s) полярного бокового радикала (диполь группы C=O) ориентирован под углом 53° к оси спирали, и его проекция на ось макромолекулы направлена антипараллельно продольной составляющей дипольного момента полипептидного состава (μ_m) и, таким образом, вычитается из нее. В случае α -спиральных молекул ПКБЛ (имеющих более длинный, более гибкий и, таким образом, допускающий большую свободу внутреннего вращения боковой радикал) среднее по всем возможным конформациям значение продольной составляющей μ , будет иметь меньшую величину, так что результирующее среднее значение μ_0 оказывается большим, чем для П- γ -БГ.

На рис. 6 представлена зависимость величины $(\Delta\epsilon_0' / w_2)^{1/2}$ (пропорциональной дипольному моменту макромолекул) для растворов образцов П- γ -БГ (кривая 1) и ПКБЛ (кривая 2) сравнимой степени полимеризации в смешанных растворителях на основе ХФ, содержащих различную добавку ДХУК. Наблюдаемое резкое падение величины $(\Delta\epsilon_0' / w_2)^{1/2}$ при добавлении к раствору $\sim 0,5\text{--}1\%$ ДХУК, в соответствии с предложенной ранее интерпретацией [5, 26], приблизительно пропорционально размерам макромолекул. Значительно меньшая величина падения $(\Delta\epsilon_0' / w_2)^{1/2}$ для растворов ПКБЛ по сравнению с таковой для растворов П- γ -БГ свидетельствует о большей свернутости молекул ПКБЛ данной степени полимеризации.

Значительная свернутость макромолекул ПКБЛ в ХФ (характеризуемая относительно малой величиной персистентной длины ($a = 260 \text{ \AA}$)), а также значительная неупорядоченность в расположении полярных бо-

ковых цепей (вытекающая, в частности, из данных по $\Delta\epsilon_0' / w_2$ растворов) позволяет сделать вывод, что основным механизмом гибкости является наличие локальных нарушений α -спиральной структуры макромолекул полипептида. Эти локальные нарушения могут быть обусловлены, в частности, взаимодействием групп N=H и C=O боковых цепей друг с другом и с группами N—H и C=O полипептидного остова.

Выводы

1. В диапазоне частот 200 $\text{гц} - 1 \text{Мгц}$ при 20° в ХФ, насыщенном ДМФА измерены ϵ' и ϵ'' растворов ПКБЛ различного M , определены критические частоты диэлектрической дисперсии и величины удельных статических диэлектрических инкрементов.

2. Оценена величина персистентной длины макромолекул $a = 260 \text{ \AA}$.

3. Вычислены дипольные моменты макромолекул различного M и оценена величина дипольного момента, приходящегося на монозвено $\mu_0 = 4 \text{ дебая / монозвено}$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wada, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 822, 1960.
2. A. Wada, In Polyamino Acids, Polypeptides and Peptides, Ed. M. A. Stahmann, Wisconsin, 1962, p. 131.
3. E. Marchal-Mayer, Ph. D. Thesis University, Strasbourg, 1964.
4. J. Applequist, T. G. Mahr, J. Amer. Chem. Soc., 88, 5419, 1966.
5. В. И. Фролов, Высокомолек. соед., А14, 2317, 1972.
6. J. Burgers, Sec. Rep. on Viscosity and Plasticity, Verh. Acad., Amsterdam, 16, 113, 1938.
7. R. Simha, J. Phys. Chem., 44, 25, 1940.
8. J. T. Yang, J. Polymer Sci., 54, S14, 1961.
9. E. Daniel, E. Katchalski, In Polyamino Acids, Polypeptides and Peptides, Ed. M. A. Stahmann, Wisconsin, 1962, p. 183.
10. J. Applequist, P. Doty, In Polyamino Acids, Polypeptides and Peptides, Ed. M. A. Stahmann, Wisconsin, 1962, p. 161.
11. H. A. Scheraga, L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 75, 179, 1953.
12. G. Spach, L. Freund, M. Daune, H. Benoit, J. Molec. Biol., 7, 468, 1963.
13. В. И. Фролов, Труды XV научной конференции ИВС АН СССР, изд-во «Наука», 1970, стр. 107.
14. E. R. Blout, R. H. Karlson, J. Amer. Chem. Soc., 78, 944, 1956.
15. A. J. Bur, D. Roberts, J. Chem. Phys., 51, 406, 1969.
16. C. Lapp, J. Marchal, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 1032, 1965.
17. Л. Л. Бурштейн, В. И. Фролов, Ж. органич. химии, 8, 452, 1972.
18. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
19. C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, N. Y., 1955.
20. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
21. W. H. Stockmayer, M. E. Bauer, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3485, 1964.
22. G. E. Hearst, J. Chem. Phys., 38, 1062, 1963.
23. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1104, 1965.
24. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., А9, 1150, 1967.
25. O. Kratky, J. Rögl, Recueil trav. chim., 68, 1106, 1949.
26. H. Watanabe, K. Yoshioka, A. Wada, Biopolymers, 2, 91, 1964.
27. F. Buckley, A. A. Marquott, J. Res. Natl. Bur. Standards, 53, 229, 1954.
28. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штеникова, В. Р. Глушенкова, Г. В. Таракасова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965.
29. A. Wada, In Poly- α -Amino Acids, v. I, Ed. Fasman G. D., Dekker, N. Y., 1967, p. 369.

DIELECTRIC PROPERTIES OF POLY- ϵ , N-CARBOBENZOXY- L-LYSINE SOLUTIONS IN CHLOROFORM

V. I. Frolov, G. P. Valsov, V. N. Kaltkhevich

Summary

The values of ϵ' and ϵ'' of dilute chloroform solutions of poly- ϵ ,N-carbobenzoxy-*L*-lysine (PCBL) samples of various molecular weights ($24 \times 10^3 - 294 \times 10^3$) have been measured at 20° in the frequency range 200 cps-1 Mcps. The specific static dielectric increments and the critical dispersion frequencies of the solutions have been determined as well as their dependence on the molecular weight of the sample. The value of the persistent length (a) of PCBL macromolecules and the dipole moment (μ_0) per monounit have been measured in chloroform ($a = 260 \text{ \AA}$, $\mu_0 = 4D/\text{monounit}$).