

УДК 541.64 : 542.952

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ПОЛИ- ϵ , N-КАРБОБЕНЗОКСИ-L-ЛИЗИНА
И ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА
В КЛУБКООБРАЗНОЙ ФОРМЕ

Л. Л. Бурштейн, В. И. Фролов

В диапазоне частот 10^3 — 10^7 Гц при 20° исследовано вязкостное и диэлектрическое поведение растворов клубкообразных макромолекул поли- ϵ , N-карбобензокси-L-лизина (ПКБЛ) и поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) различного молекулярного веса ($M=2 \cdot 10^4$ — $3 \cdot 10^5$) в смешанных растворителях на основе дихлоруксусной кислоты (ДХУК). Обнаружена область диэлектрической дисперсии с критической частотой f_{kp} и удельным статическим диэлектрическим инкрементом $\Delta\epsilon'_0/w_2 = (\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty})/w_2$, зависящими от молекулярного веса полипептида (ПП). При этом для ПКБЛ в смеси ДХУК — хлороформ (0,5 : 0,5 по объему) $[\eta]=1,4 \times 10^{-4} M^{0,72}$; $f_{kp}=2,24 \cdot 10^{12} H^{-1,44}$; $\Delta\epsilon'_0/w_2=3,4 M^{0,22}$. Вычислены эффективные дипольные моменты макромолекул на монозвене (в зависимости от M). Их величины близки для обоих ПП. Предложена интерпретация наблюдаемых величин $\Delta\epsilon'_0/w_2$ растворов, основанная на предположении о существовании устойчивого водородносвязанного комплекса амид + ДХУК в каждом монозвене.

К настоящему времени опубликованы результаты значительного количества исследований диэлектрического поведения растворов синтетических полипептидов (СП, ПП) в α -спиральной конформации [1—6]. Наблюданная для этих систем низкочастотная область диэлектрической дисперсии характеризуется удельными статистическими диэлектрическими инкрементами $\Delta\epsilon'_0/w_2 \approx 10^2$ — 10^3 и временами релаксации, зависящими от молекулярного веса ПП. Ее существование обусловлено вращательной диффузией во внешнем переменном электрическом поле сильно полярных, весьма жестких, асимметричных макромолекул.

Штокмайер и Баур, развивая подход Зимма [7], предсказали существование низкочастотной области диэлектрической дисперсии для растворов гибкоцепных полимерных молекул с неальтернирующей продольной составляющей дипольного момента последовательных монозвеньев и, в частности, для растворов СП в клубкообразной форме [8].

Маршаль и Дюфур обнаружили экспериментально указанную область дисперсии для поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) в смеси дихлоруксусная кислота (ДХУК) — гептан (0,9 : 0,1) и для поли-D, L-фенилаланина в смеси ДХУК — гептан (0,55 : 0,45) [9].

Ранее мы исследовали диэлектрические свойства растворов ПБГ [5] и поли- ϵ , N-карбобензокси-L-лизина (ПКБЛ) [6] в α -спиральной конформации в хлороформе (ХФ) с добавкой в качестве дезагреганта 1,5—2% диметилформамида (ДМФА).

Цель настоящей работы — исследование закономерностей диэлектрического поведения разбавленных растворов ПКБЛ и ПБГ в клубкообразной форме, а также установление связи его с конформационным строением макромолекул.

Образцы ПКБЛ различного молекулярного веса ($M=24\,000-315\,000$) представляли фракции с $M_w/M_n < 1,3$. Их синтез описан ранее [6].

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и проводимости G растворов в диапазоне частот 10^3-10^7 Гц выполняли при $20\pm0,2^\circ$ в термостатируемой ячейке цилиндрической конструкции из титана с объемом заполнения $\sim 5 \text{ см}^3$ и собственной емкостью $C^*=\partial C/\partial \epsilon=45 \text{ пФ}$. Погрешность определения ϵ' и G не превышала 0,5%.

Концентрация полимера в растворе $c_2=0,5-0,9 \text{ г/дл}$; удельная электропроводность растворов $\sigma=(1-5)\cdot10^{-7} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Критическую частоту дисперсии определяли как частоту, при которой диэлектрический инкремент равен половине своего статического значения, т. е. когда $\Delta\epsilon'=(\epsilon_0'-\epsilon_\infty')/2$. Паразитный эффект приэлектродной поляризации, существенный при частотах $f<5-10 \text{ кГц}$, так же как и влияние последовательной индуктивности вводов ячейки, существенное при частотах $f>1-2 \text{ МГц}$, учитывали описанным ранее методом [10].

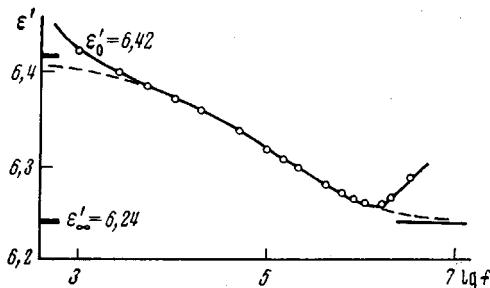


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость ϵ' от $\lg f$ для раствора ПКБЛ ($M=2,13\cdot10^5$, $c_2=0,543 \text{ г/см}^3$) в смеси ДХУК - ХФ (0,5 : 0,5)

Рис. 2. Зависимость $\lg f_{kp}$ (1), $\lg [\eta]$ (2) и $\lg \Delta\epsilon_0'/w_2$ (3) от $\lg M$ для растворов ПКБЛ в смеси ДХУК - ХФ (0,5 : 0,5)

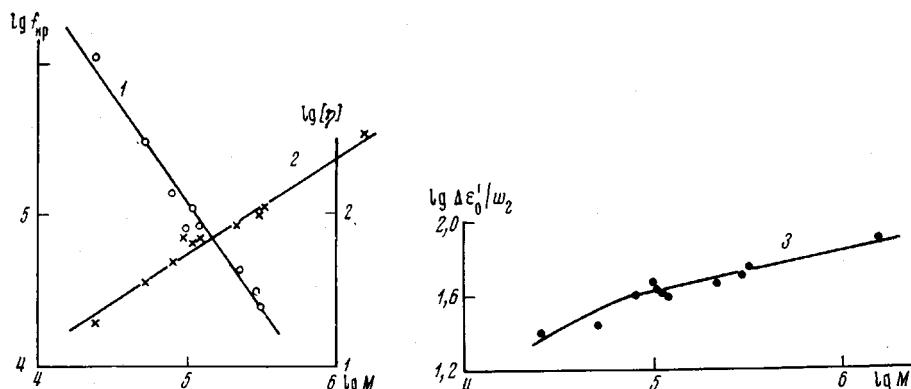


Рис. 2

Для растворов ПКБЛ и ПБГ в используемом диапазоне частот обнаружена единственная область диэлектрической дисперсии с критической частотой f_{kp} и удельным статическим диэлектрическим инкрементом $\Delta\epsilon_0'/w_2$, зависящими от M .

Завышение ϵ' на частотах ниже 10 кГц (рис. 1) обусловлено приэлектродной поляризацией, а на частотах выше $1-2 \text{ МГц}$ — влиянием последовательной индуктивности вводов ячейки. Пунктиром проведены линии после учета обоих паразитных эффектов. При этом $\Delta\epsilon_0'=0,18$; $\Delta\epsilon_0'/w_2=47,7 \text{ г/с}$; $f_{kp}=60 \text{ кГц}$; $\sigma_0=1,77\cdot10^{-7} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Аналитический вид зависимостей $[\eta]$, f_{kp} и $\Delta\epsilon_0'/w_2$ от M (рис. 2) следующий:

$$[\eta]=1,4\cdot10^{-4} M^{0,72} \quad (1); \quad f_{kp}=2,24\cdot10^{12} M^{-1,44} \quad (2)$$

$$\Delta\epsilon_0'/w_2=3,4\cdot M^{0,22} \quad (3)$$

Аналогичный характер имеют указанные зависимости для растворов ПБГ в ДХУК — гептан (0,9 : 0,1) (рис. 3)

$$f_{kp}=2,5\cdot10^{11} M^{-1,36} \quad (4); \quad \Delta\epsilon_0'/w_2=5,63\cdot M^{0,18} \quad (5)$$

Таблица 1

Электрические, гидродинамические и конформационные параметры
ПКБЛ в ДХУК + ХФ (0,5:0,5)

$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$, см ³ /г	$\langle r^2 \rangle / z l_v^2 v$	α	$f_{kp}, \text{кг} \cdot \text{м}^2$	$\Delta \varepsilon'_c / w_2, \text{з/з}$	$\delta, (\text{молв}/\lambda)^{-1}$	$\langle \mu^2 \rangle / z^{1/2}, \text{дебай/монозвено}$
24	20	13,2	1,27	1200	22,5	4,3	5,73
52	37	14,7	1,30	315	27,8	4,7	5,96
80	50	15,7	1,33	145	42,2	7,2	7,23
100	75	16,3	1,34	80	47,4	8	7,57
105	80	16,4	1,34	72	43,4	7,4	7,30
110	77	16,5	1,35	74	42,8	7,3	7,24
120	—	16,9	1,36	87	39,8	6,8	7,03
213	90	18,2	1,40	60	47,4	8	7,57
294	106	19,0	1,41	32	52	8,8	7,90
315	113	19,2	1,43	26	56,1	9,5	8,17

Таблица 2

Электрические, гидродинамические и конформационные параметры
ПБГ в ДХУК + гептан (0,9:0,1)

$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$, см ³ /г	$\langle r^2 \rangle / z l_v^2 v$	$f_{kp}, \text{кг} \cdot \text{м}^2$	$\Delta \varepsilon'_c / w_2, \text{з/з}$	$\delta, (\text{молв}/\lambda)^{-1}$	$\langle \mu^2 \rangle / z^{1/2}, \text{дебай/монозвено}$
20	17	12,3	330	33,8	5,04	6,23
100	61	14,8	43	47	7,02	7,11
180	94	15,8	14	50	7,46	7,29
250	120	16,5	13	50,3	7,52	7,32

При этом молекулярные веса образцов ПБГ определяли из измерений $[\eta]$ в данном растворителе по формуле $[\eta] = 2,54 \cdot 10^{-4} M^{0,68}$ [9]. Результаты изучения диэлектрического и вязкостного поведения растворов ПКБЛ и ПБГ в соответствующих растворителях суммированы в таблицах.

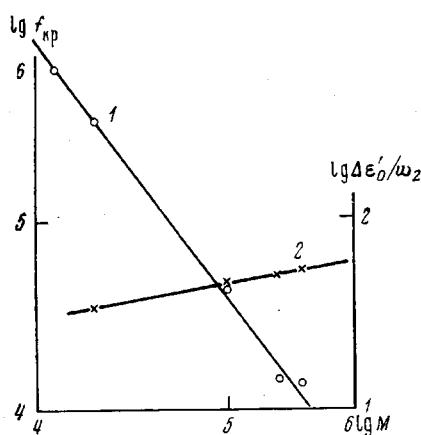


Рис. 3. Зависимость $\lg f_{kp}$ (1) и $\lg \Delta \varepsilon'_c / w_2$ (2) от $\lg M$ для растворов ПБГ в смеси ДХУК - гептан (0,9 : 0,1)

Коэффициенты набухания α (табл. 1) определяли с помощью соотношения Флори - Фокса [11] $[\eta] = K_\theta M^{\eta/\alpha_n^3}$, полагая $\alpha = (\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0)^{1/2} = \alpha_n$. Величину K_θ оценивали с помощью соотношения Камида и др. [12]

$$-\lg K_\theta + \lg \{1 + 2[(a - 0,5)^{-1} - 2]^{-1}\} = -\lg K_\theta + (a - 0,5) \lg M^*, \quad (7)$$

где K_θ и a - экспериментально определенные коэффициенты в уравнении Марка - Куна $[\eta] = K_\theta M^a$, а $M^* = (M_1 M_2)^{1/2}$ - среднее геометрическое из предельных значений M . В нашем случае для ПКБЛ $K_\theta = 1,4 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,72$, $M_1 = 5,2 \cdot 10^4$ и $M_2 = 3,15 \cdot 10^5$. Построение левой части выражения (7) в зависимости от $(a - 0,5)$ отсекает на оси

Характеристическое отношение разомеров $c_z = \langle r^2 \rangle / z l_v^2$, приведенное в табл. 1 и 2, вычислено для обоих СП с помощью соотношений [11]

$$[\eta] = \Phi_0 \langle r^2 \rangle^{3/2} / M = K_m M^\alpha \quad (6a)$$

$$\langle r^2 \rangle / z l_v^2 = \quad (6b) \\ = (K_m / \Phi_0)^{2/3} M^{(2\alpha-1)/3} (M_0 / l_v^2)$$

и экспериментально полученных величин K_m и α в соотношении Марка - Куна. При этом константа Флори $\Phi_0 = 2,1 \cdot 10^{21}$, средний квадрат расстояния между концами цепи $\langle r^2 \rangle$, длина виртуальной связи $l_v = -3,8 \text{ \AA}$, молекулярный вес монозвена $M_0 = -262$ и 219 для ПКБЛ и ПБГ соответственно; z - степень полимеризации.

Коэффициенты набухания α (табл. 1) определяли с помощью соотношения Флори - Фокса [11] $[\eta] = K_\theta M^{\eta/\alpha_n^3}$, полагая $\alpha = (\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0)^{1/2} = \alpha_n$. Величину K_θ оценивали с помощью соотношения Камида и др. [12]

ординат отрезок — $\lg K_0$, что дает в нашем случае $K_0=10^{-3}$. Заметим, что метод Штокмайера — Фиксмана [13] дает значение K_0 , близкое к указанному.

Наблюдаемая зависимость $[\eta]=1,4 \cdot 10^{-4} M^{0.72}$ для растворов ПКБЛ в ДХУК—ХФ (0,5 : 0,5) и полученная Маршаль зависимость $[\eta]=-2,54 \cdot 10^{-4} M^{0.68}$ для ПБГ в ДХУК — гептан (0,9 : 0,1) [9] свидетельствуют о том, что в указанных растворах макромолекулы обоих СП находятся в клубообразной форме. Величины показателей степени $a=0,72$ и $0,68$,

Таблица 3

Диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и плотность полипептидов и растворителей

Система	ϵ	n	$d, g/cm^3$	Система	ϵ	n	$d, g/cm^3$
ДХУК — ХФ (0,5:0,5)	6,3	1,45	1,55	ДХУК — гептан (0,9:0,1)	7,3	1,46	1,47
ПКБЛ	—	1,55	1,24	ПБГ	—	1,54	1,27

а также характеристические отношения для размеров C_z типичны для наихудших клубков [11]. Использование вычисленных нами значений α дает для C_z в θ -условиях величины, близкие к предсказываемым теорией [14], и в пределе при $M \rightarrow \infty$ $C_\infty \approx 9,5$.

В табл. 1 и 2 приведены значения эффективных дипольных моментов на монозвено $(\langle \mu^2 \rangle/z)^{1/2}$. К настоящему времени опубликован ряд работ по определению дипольных моментов μ полярных молекул в полярных растворителях [15—19]. С помощью формулы Онзагера [20] для двухкомпонентной смеси во многих случаях удается получить значения μ , отличающиеся от вакуумных не более чем на 3—5 %. Это показывает, что модель,ложенная в основу, адекватно учитывает полярность растворителя и, в частности, дает правильные величины ориентирующего и локального поля. В данной работе использована модификация формулы Онзагера [19] для оценки эффективных дипольных моментов, приходящихся на монозвено, $\langle \mu^2 \rangle/z = g\mu_0^2$, где $\langle \mu^2 \rangle/z$ — средний квадрат дипольного момента макромолекулы на монозвено, g — фактор, учитывающий корреляцию в ориентации дипольных моментов монозвеньев в макромолекуле, и определяемый ее средней конформацией, μ_0 — дипольный момент монозвена

$$\langle \mu^2 \rangle/z = (9kT/4\pi N_A) (1 - R_2 C/V_2) \cdot (\delta/A + B/A - R_2) \quad (8)$$

(δ — мольный инкремент ((моль монозвена/ λ раствора) $^{-1}$), связанный с удельным статическим диэлектрическим инкрементом $\Delta\epsilon_0'/w_2$ соотношением

$$\delta = (\Delta\epsilon_0'/w_2) (M_0/10^3 d_1) \quad (9)$$

$$A = 9\epsilon_1 / [(1 - R_2 C/V_2) (2\epsilon_1 + 1) 10^3]$$

$$B = (\epsilon_1 - 1) V_2 / 10^3; \quad C = (2\epsilon_1 - 2) / (2\epsilon_1 + 1),$$

$V_2 = M_0/d_1$ — мольный объем монозвена; $R_2 = (n_2^2 - 1) V_2 / (n_2^2 + 2)$ — мольная рефракция, M_0 — молекулярный вес монозвена).

Вычисления по формуле (8) выполнены с использованием значений диэлектрической проницаемости ϵ , показателя преломления n и плотности d для ПКБЛ и ПБГ (табл. 3)

Диэлектрическая релаксация. Обнаруженная для растворов клубообразных СП область диэлектрической дисперсии характеризуется зависи-

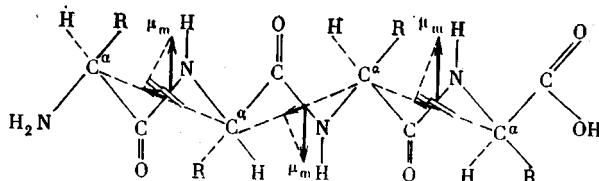
мостью f_{kp} от M (рис. 2, 3). Это показывает, что она связана с вращательной диффузией макромолекул как целого, которая является, таким образом, диэлектрически активной. Зимм [7] рассмотрел конформационную диффузию гибких полимерных цепей, представив реальное тепловое движение цепи как суперпозицию нормальных движений (мод), и показал, что первый ($n=1$) вращательно-диффузионный мод (т. е. соответствующий вращательной диффузии макромолекул как целого) является диэлектрически активным, если жестко связанная с целью продольная составляющая дипольного момента монозвеньев образует неальтернирующую последовательность. Все последующие нечетные моды ($n=3, 5 \dots$) также будут диэлектрически активны для такой цепи, однако их вклад убывает пропорционально $1/n^2$. Таким образом первый мод является доминирующим, и теория предсказывает следующий вид зависимости времени релаксации вращательно-диффузионного мода от M [7, 21]

$$\tau = 1,22 M[\eta] \eta_0 / RT \quad (\text{непротекаемый клубок}) \quad (10a)$$

$$\tau = 0,85 M[\eta] \eta_0 / RT \quad (\text{протекаемый клубок}) \quad (10b)$$

Анализ допустимых конформаций [22] и экспериментальные исследования, выполненные различными методами [14, 23, 24], показывают, что клубообразная форма ПП цепей с боковым радикалом различной природы (типа $R=-CH_2-R'$) в различных растворителях представляет набор конформаций, весьма близких друг к другу по энергиям и на коротких участках не сильно отличающихся от растянутой *транс*-цепи. (Основная часть — более 90% всех аминокислотных остатков — находится в указанных конформациях [22].)

Ниже изображена растянутая *транс*-цепь ПП.



Следуя Флори [14, 22], представим ПП цепь в виде последовательности виртуальных связей длиной $l_v=3,8 \text{ \AA}$, соединяющих соседние C^α -атомы. Дипольный момент амидной группы образует с виртуальной связью угол 100° . В результате для растянутой *транс*-цепи (и близких к ней конформаций) большая перпендикулярная составляющая амидного диполя ($\mu_\perp \approx 3,6 \text{ дебай}$) приблизительно альтернирует, а малая продольная составляющая ($\mu_\parallel \approx 0,6 \text{ дебай}$) последовательных монозвеньев всегда направлена от C -конца к N -концу макромолекулы и образует таким образом неальтернирующую последовательность.

Если в ПП клубке внутримолекулярная подвижность в значительной степени заторможена (т. е. клубок является кинетически жестким), более уместной является трактовка диэлектрической релаксации, при которой макромолекула представляется жесткой сферой с эффективным объемом V_e в вязкой среде. Комбинация уравнения Дебая $\tau = 3\eta_0 N_A V_e / RT$ и формулы Эйнштейна $[\eta] = 2,5 N_A V_e / M$ в этом случае дает выражение, идентичное уравнению (10a) [25].

В настоящее время экспериментальных данных недостаточно, чтобы с достоверностью утверждать кинетическую гибкость или кинетическую жесткость клубообразной цепи ПП. Однако мы видим, что в обоих случаях теория предсказывает молекулярно-весовую зависимость времен

релаксации вида $\tau \sim M^{1+a}$, где a — показатель в уравнении $[\eta] = KM^a$, т. е. $\tau \sim M^{1.7-1.8}$.

Таким образом, соотношение (10а) качественно объясняет экспериментально наблюдаемую зависимость $f_{kp} = (2\pi\tau)^{-1}$ от M , хотя последняя ($f_{kp} \sim M^{1.35-1.45}$) имеет несколько меньший показатель степени. Вычисленные по формуле (10а) значения τ оказываются в 3—4 раза меньше наблюдавшихся, и это не может быть объяснено погрешностью экспериментального определения f_{kp} или отнесено целиком на счет полидисперсности образцов СП по M .

Дипольные моменты. Наблюдаемые величины $\Delta\varepsilon_0'/w_2$ меньше таковых для растворов ПКБЛ и ПБГ в спирализующем растворителе (в ХФ — 1,5% ДМФА для $M=10^5$ $\Delta\varepsilon_0'/w_2 \approx 10^3$ [5, 6]). Кроме того, они более чем на порядок превышают соответствующие значения для растворов обычных гибкоцепных полимеров в неполярных растворителях (для поли-*n*-хлорстиrolа в изопропилбензоле при 20° $\Delta\varepsilon_0'/w_2 = 2,1$ г/г) [26].

Оценим ожидаемую величину $\langle \mu^2 \rangle /z$ для клубообразных макромолекул СП и сравним ее с экспериментально наблюдаемой величиной (7,2—7,4 дебай/монозвено), вычисленной по формуле Онзагера. При этом учтем корреляцию в ориентации амидных диполей последовательных монозвеньев, влияние набухания клубка на $\langle \mu^2 \rangle$, а также отличие формы индивидуальных диполей от сферической и тот факт, что сравнение будет проводиться с величинами $\langle \mu^2 \rangle /z$, вычисленными по формуле, выведенной в предположении сферической формы полости.

В θ -условиях

$$\langle \mu^2 \rangle_0/z = g_0 \mu_0^2, \quad (11)$$

где g_0 — фактор корреляции. В согласии с вычислениями Шиммеля и Лёйнга [27] для СП с боковым радикалом аланинового типа $g_0 = 0,35$. (Заметим, что значение $g_0 = 0,35$ указывает на такую среднюю ориентацию индивидуальных соседних диполей в цепи, при которой они направлены преимущественно антипараллельно.)

Для цепей с неальтернирующей продольной составляющей дипольного момента последовательных монозвеньев (для которых имеет место корреляция вектора дипольного момента μ и вектора r , соединяющего концы цепи, т. е. $\langle \mu \cdot r \rangle \neq 0$) ожидается существенное влияние набухания на $\langle \mu^2 \rangle$ [21]. В хорошем растворителе $\langle \mu^2 \rangle /z = g \mu_0^2$ и если ввести $\alpha_\mu^2 = \langle \mu^2 \rangle / \langle \mu^2 \rangle_0$, то

$$\langle \mu^2 \rangle /z = \alpha_\mu^2 g_0 \mu_0^2 \quad (12)$$

Влияние набухания на $\langle \mu^2 \rangle$ может быть учтено по формуле Нагаи [28], которая позволяет вычислить α_μ^2 , исходя из α^2

$$(\alpha_\mu^2 - 1) = (\alpha^2 - 1) \frac{\langle \mu \cdot r \rangle_0^2}{\langle \mu^2 \rangle_0 \langle r^2 \rangle_0} \quad (13)$$

Бирштейн матричным методом вычислила $\langle \mu r \rangle_0$ и показала [29], используя усредненную матрицу перехода Флори [22] для остатка аланина, что для СП с боковым радикалом такого типа $\langle \mu r^2 \rangle_0 / (\langle \mu^2 \rangle_0 \langle r^2 \rangle_0) \approx 0,4$. Это дает $\alpha_\mu \approx 1,22$, если $\alpha = 1,5$.

Отклонение формы индивидуального диполя от сферической учтем по методу Шольте [30, 31], согласно которому связь истинного момента эллипсоидальной полярной группы $\mu_{\text{эл}}$ с вычисленным по формуле, выведенной для сферической формы полости, имеет вид

$$\mu_{\text{сф}}^2 = k_\mu \mu_{\text{эл}}^2, \quad (14)$$

где $k_\mu = (2\epsilon_1 + 1)/3[\epsilon_1 + (1-\epsilon_1)A_a]$. Величина фактора формы A_a , табулированная в [32], может быть выражена через аксиальное отношение p эквивалентного эллипсоида и для $p=3-4$ $A_a=0,073-0,103$, что дает $k_\mu \approx 0,7-0,8$. При этом для $p>3$ его величина существенно не влияет на A_a .

и значение k_μ . В результате для сравнения величин $\langle \mu^2 \rangle / z$ с полученными по формуле Онзагера мы должны пользоваться формулой

$$\langle \mu^2 \rangle / z = \alpha_\mu^2 g_0 \mu_0^2 k_\mu \quad (15)$$

Подстановка в правую часть формулы (15) величин $g_0=0,35$, $\alpha_\mu=1,22$, $k_\mu=0,8$, $\mu_0=3,7$ дебай приводит к значению $(\langle \mu^2 \rangle / z)^{1/2} \approx 2,7$ дебай/моноэвено, которое почти в 3 раза меньше наблюдаемого (7,4 дебай/моноэвено).

Далее для макромолекул СП в смешанном растворителе, содержащем ДХУК, предположим существование устойчивого комплекса амид+ДХУК в каждом моноэвене. Такое предположение оправдано в свете результатов, полученных методами ЯМР [33], ИК-спектроскопии [34] и др. Кроме того, Гаф и Прайс [35], исследуя диэлектрическую релаксацию разбавленных растворов в бензоле эквимольной смеси пиридина ($\mu=2,2$ дебай) и ДХУК ($\mu=2,1$ дебай), обнаружили существование такого комплекса с дипольным моментом $\mu=5,5$ дебай. Ожидаемая величина дипольного момента моноэвена при образовании связанного водородной связью комплекса амид+ДХУК с учетом инкремента дипольного момента $\Delta\mu$ равна $\sim 7-8$ дебай. Подстановка указанного значения μ_0 в формулу (15) дает величину $(\langle \mu^2 \rangle / z)^{1/2}$, близкую к получаемой в эксперименте, лишь на 30—35% меньшую средней наблюдаемой.

Возможной причиной появления у макромолекул СП дополнительного дипольного момента может явиться зарядение N-концевых аминогрупп (NH_3^+) при взаимодействии с ДХУК. Протонизация аминов сильными кислотами, в том числе и органическими, убедительно доказана методом ЯМР [34, 36]. Тогда, согласно трактовке Куна, наличие фиксированного на макромолекуле единичного заряда (в данном случае положительного) эквивалентно наличию у нее дипольного момента с эффективным отрицательным зарядом, помещающимся в центре инерции макромолекулы [37].

Кроме того, асимметрия в распределении относительно центра инерции фиксированных на ней положительных зарядов, появившихся в результате протонизации незначительной части амидных групп остова, также может давать вклад в наблюдаемый диэлектрический инкремент растворов по описанному выше механизму. Хотя незначительное число протонизированных амидных групп ПП остова делает невозможным их обнаружение методами ЯМР и ИК-спектроскопии [34], тем не менее данные, полученные кондуктометрией [38], диэлектрическим методом [39] и вискозиметрией [40], свидетельствуют об их вероятном существовании. Вследствие умеренной полярности растворителя ($\varepsilon'=6-7$) картина усложнена частичным экранированием фиксированных зарядов в результате образования ионных пар.

Зависимость $\Delta\epsilon_0'/w_2$ растворов от M обусловлена объемными эффектами и отражает в первую очередь влияние набухания молекулярного клубка на среднеквадратичный дипольный момент.

Совпадение в пределах погрешности экспериментальных величин $\langle \mu^2 \rangle / z$ для ПКБЛ и ПБГ в двух сходных растворителях также понятно с точки зрения указанной трактовки, ибо $\langle \mu^2 \rangle / z$ определяется в первую очередь средней конформацией цепи ПП. Последняя в свою очередь определяется внутрицепными взаимодействиями, которые мало отличаются для различных СП, имеющих боковые радикалы аланинового типа.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wada, Polyamino Acids, Polypeptides and Peptides, Wisconsin, 1962.
2. Ж. Маршаль, Е. Маршаль, Высокомолек. соед., 6, 561, 1964.
3. J. Applequist, T. G. Mahr, J. Amer. Chem. Soc., 88, 5419, 1966.
4. H. Block, E. F. Hayes, A. M. North, Trans. Faraday Soc., 66, 1095, 1970.
5. В. И. Фролов, Высокомолек. соед., A14, 2317, 1972.

6. В. И. Фролов, Г. П. Власов, В. Н. Калихеевич, Высокомолек. соед., A15, 162, 1973.
7. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
8. W. H. Stockmayer, M. E. Baur, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3486, 1964.
9. E. Marchal, C. Dufour, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Toronto, 1968, Preprint A26.
10. Л. Л. Бурштейн, В. И. Фролов, Ж. органич. химии, 8, 452, 1972.
11. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953, p. 546, 600.
12. K. Kamide, A. Kataoka, T. Kawai, Makromolek. Chem., 139, 221, 1970.
13. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
14. D. A. Brant, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 87, 663, 2788, 1965.
15. J. Hoigné, T. Gäumann, Helv. chim. acta, 41, 1933, 1958.
16. M. A. Rizk, I. M. Elanwar, Canad. J. Chem., 46, 507, 1967.
17. H. A. Rizk, N. Youssef, H. A. Grace, Canad. J. Chem., 47, 3767, 1969.
18. A. M. Rouquie, A. Weisbecker, G. Richoux, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 68, 916, 1971.
19. P. Maurel, L. Galzigna, Biophys. J., 11, 6, 1971.
20. L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1486, 1936.
21. W. H. Stockmayer, Pure Appl. Chem., 15, 539, 1967.
22. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971, стр. 264.
23. A. E. Tonelli, F. A. Bovey, Macromolecules, 3, 410, 1970.
24. H. A. Scheraga, Chem. Rev., 71, 195, 1971.
25. T. W. Bates, K. J. Ivin, G. Williams, Trans. Faraday Soc., 63, 1964, 1967.
26. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A17, 2537, 1969.
27. P. R. Schimmel, J. G-M. Leung, Macromolecules, 3, 704, 1970.
28. K. Nagai, J. Ishikawa, Polymer J., 2, 416, 1971.
29. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A17, 58, 1975.
30. T. G. Scholte, Physika, 15, 437, 450, 1949.
31. T. J. F. Böttcher, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Co, 1952, p. 318.
32. J. A. Osborn, Phys. Rev., 67, 351, 1945.
33. W. E. Stewart, L. Mandelkern, R. E. Glick, Biochemistry, 6, 143, 150, 1967.
34. А. В. Пуркина, А. И. Колычев, Б. З. Волчек, Ж. прикл. спектроскопии, 15, 288, 1971.
35. S. R. Gough, A. H. Price, J. Phys. Chem., 73, 459, 1969.
36. M. Lyler, J. Chem. Soc., B, 1969, 385.
37. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 27, 493, 1944.
38. H. Watanabe, K. Yoshioka, Biopolymers, 4, 43, 1966.
39. H. Watanabe, K. Yoshioka, A. Wada, Biopolymers, 2, 91, 1964.
40. H. Bradbury, M. D. Fenn, J. Molec. Biol., 36, 231, 1968.