

Результаты вискозиметрических исследований показали, что сополимер ВП — АГЭ и его аминокислотные производные имеют близкие значения характеристической вязкости ( $[\eta] = 0,168 - 0,176$ ). Это свидетельствует о том, что при взаимодействии сополимера ВП — АГЭ с аминокислотами не происходит побочного сшивания макромолекулярных цепей, т. е. вторичные аминогруппы модифицированных сополимеров в заметной мере не вступают в реакцию с эпоксидными звеньями исходного полимера. По-видимому, в первую очередь это обусловлено наличием объемного заместителя у вторичной аминогруппы, затрудняющего протекание дальнейшей реакции алкилирования [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шлимак В. М., Штильман М. И., Козлов А. А., Брудзь С. П., Штыкова Э. В., Лившиц А. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 901.
2. Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 12. С. 912.
3. Эшворт М. Р. Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. М., 1968. С. 82, 253.
4. Iwakura Y. // J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan. 1961. V. 20. № 9. P. 813.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений/Пер. с англ. под ред. Мальцева А. А. М., 1965. 246 с.
6. Терней А. А. Современная органическая химия. Т. 1/Пер. с англ. под ред. Суворова Н. Н. М., 1981. С. 178, 447.
7. Козлов Н. С., Ковалева В. Н., Мойсинок Л. И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1980. № 1. С. 85.

Институт химии и физики полимеров  
АН УзССР

Поступила в редакцию  
12.VII.1988

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

УДК 541(64+183.12+127):539.2

#### СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ СЕТЧАТОЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЕ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЛИЗОЦИМОМ

Ануфриева Е. В., Кузнецова Н. П., Паутов В. Д.

Взаимодействие белков с синтетическими полиэлектролитами (ПЭЛ) широко используется не только для выделения белков, но и для их иммобилизации, для создания искусственных антигенов и вакцин [1].

Ранее нами было изучено взаимодействие белка (лизоцима) с линейной полиметакриловой кислотой (ПМАК) в водных растворах [2]. Были определены особенности строения комплекса белок — ПМАК и условия, способствующие повышению его стабильности. Также показано, что взаимодействие белковых глобул с синтетическими ПЭЛ (линейным и сетчатым) в растворе можно изучать на основе определения динамических характеристик белка — подвижности белковых глобул как целого и внутримолекулярной подвижности полиэлектролита — линейных цепей ПМАК или линейных фрагментов диспергированных в водной среде частиц сетчатой ПМАК [3].

Задача настоящей работы — установить особенности взаимодействия белковых глобул (на примере лизоцима) с сетчатым ПЭЛ, связанные с различиями в строении сетчатых ПЭЛ.

Были использованы сетчатые ПЭЛ, т. е. ПМАК, полученные либо с одним и тем же содержанием сшивющего агента, но разными способами, либо с разным содержанием сшивющего агента в одинаковых условиях. Для определения доли белка, связанного с сетчатым ПЭЛ, использовали метод поляризованной люминесценции. Люминесцентно-меченные белок и сетчатый ПЭЛ с антраценсодержащими люминесцирующими метками получены по методам, описанным в работах [4, 5]. Долю белка  $\vartheta$ , связанного сетчатым ПЭЛ, определяли соотношением

$$\vartheta = ((1/P_1 - 1/P) / (1/P_1 - 1/P_2)) / ((1/P_1 - 1/P_2) / (1/P)),$$

в котором  $P_1$  – поляризация люминесценции раствора свободных меченых молекул белка;  $P_2$  – поляризация люминесценции раствора полностью связанных с ПЭЛ меченых молекул белка;  $P$  – поляризация люминесценции исследуемого раствора меченого полимера. Поляризацию люминесценции определяли на установке, описанной в работе [6], времена релаксации – с помощью соотношения

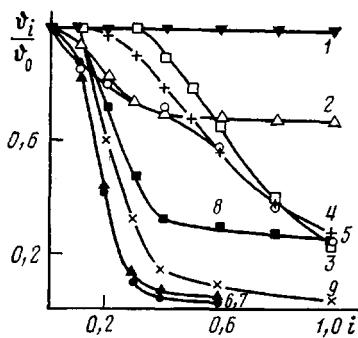
$$\tau = ((1/P'_0 + 1/\tau_\phi) / (1/P - 1/P'_0)),$$

$\tau_\phi$  – длительность свечения;  $1/P'_0$  – параметр, характеризующий амплитуду высокочастотных движений метки или термодинамическую гибкость цепи, связывающей антраценовое ядро с полимером [7].

Сетчатые полиэлектролиты (сополимеры метакриловой кислоты и NN'- этилендиметакриламида) получали методом радикальной сополимеризации с разным количеством сшивющего агента: 2,5 мол.% (ПМАК-С-2,5%) и 4 мол.% (ПМАК-С-4%). Микрогранульную форму системы с 2,5 мол.% сшивющего агента (ПМАК-МГ-2,5%) – сuspензионной полимеризацией.

Необходимую степень ионизации сетчатых полиэлектролитов достигали добавлением раствора NaOH в соответствии с кривыми титрования. Ионную силу раствора  $i$  изменяли добавлением NaCl. Для изучения сетчатых ПЭЛ методом поляризованной люминесценции использовали микродисперсные формы с размером частиц 0,3–0,5 мкм. Исследования проводили в водных и водно-солевых растворах лизоцима, содержащих микродисперсии сетчатых ПЭЛ, получаемых сливанием водных растворов лизоцима и микродисперсий сетчатой ПМАК, имеющих величину pH, соответствующую заданной степени ионизации сетчатого ПЭЛ.

Синтезированные в разных условиях сетчатые ПМАК связывают лизоцим в водных и водно-солевых растворах при умеренных ионных силах, но доля связанного белка и устойчивость комплекса оказываются разными,



Устойчивость комплексов лизоцим – ПМАК в водно-солевых растворах для линейной ПМАК при  $\alpha=0,14$  (1); 0,4 (5) и 0,8 (6); ПМАК-С-2,5% при  $\alpha=0,4$  (2); 0,8 (7); ПМАК-С-4% при  $\alpha=0,4$  (3); 0,8 (8); ПМАК-МГ-2,5% при  $\alpha=0,4$  (4); 0,8 (9). [Б] : [ПМАК] =  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/моль мономерных звеньев. Концентрация белка  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л

зависимыми как от строения сетчатой ПМАК и условий ее получения, так и от условий формирования комплекса – от исходного соотношения компонентов [Б] : [ПМАК] в растворе (табл. 1). Характеристикой устойчивости комплекса белок – ПМАК в водно-солевом растворе является соотношение  $v_i/v_0$ , в котором  $v_i$  и  $v_0$  – доля белка, связанного ПМАК в водно-солевом растворе при ионной силе  $i$  и в воде соответственно.

На рисунке представлены зависимости устойчивости белковых комплексов на основе линейной и сетчатых ПМАК от ионной силы водно-солевого раствора. При низкой доле нейтрализующего агента  $\alpha \leq 0,4$  (в молях NaOH на моль мономерных звеньев ПМАК) устойчивость комплекса белок – ПМАК в водно-солевом растворе зависит от особенностей строения сетчатой ПМАК. Так, частично ионизованная ( $\alpha=0,4$ ) сетчатая диспергированная ПМАК-С-2,5% образует комплекс с белком, отличающийся от комплексов на основе сетчатых ПМАК, полученных в других условиях, высокой устойчивостью при больших ионных силах и более низкой устойчивостью при малых ионных силах (табл. 1, рисунок).

Для выявления особенностей строения сетчатых ПМАК, используемых для образования белковых комплексов, на молекулярном уровне были определены динамические характеристики (наносекундные времена релаксации) каждого из компонентов комплекса в свободном и в связанном со-

Таблица 1

## Устойчивость комплексов лизоцим (Б) – ПМАК в водно-солевых растворах

| Условия                    |     |          | $v_i/v_0 \cdot 10^2$ |             |           |              |
|----------------------------|-----|----------|----------------------|-------------|-----------|--------------|
| $[B] \cdot 10^3$<br>[ПМАК] | $i$ | $\alpha$ | линейная             | ПМАК-С-2,5% | ПМАК-С-4% | ПМАК-МГ-2,5% |
| 6                          | 0,4 | 0,2      | 96                   | 65          | 91        | 85           |
| 3                          | 0,4 | 0,4      | 54                   | 55          | 75        | 90           |
| 6                          | 0,4 | 0,4      | 72                   | 70          | 90        | 81           |
| 30                         | 0,4 | 0,4      | 17                   | 30          | 30        | 45           |
| 6                          | 1,0 | 0,4      | 25                   | 70          | 25        | 30           |
| 6                          | 0,4 | 0,6      | 20                   | 35          | 65        | 50           |
| 6                          | 0,4 | 0,8      | 0                    | 6           | 32        | 15           |

Таблица 2

Времена релаксации, характеризующие внутримолекулярную подвижность линейной ПМАК, подвижность линейных участков сетчатой ПМАК в растворах, не содержащих белок  $\tau_{\text{ПМАК}}$  и подвижность молекул белка, связанных с ПМАК  $\tau'$  ( $[B] : [\text{ПМАК}] = 6 \cdot 10^{-3}$  моль/моль мономерного звена)

| ПМАК          | $\tau_{\text{ПМАК}} (\text{нс})$ при $\alpha=0/0,4$ | $\tau' (\text{нс})$ при $\alpha_{\text{ПМАК}}=0,4$ |
|---------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| ПМАК линейная | 80/11                                               | 120                                                |
| ПМАК-С-2,5%   | 420/60                                              | 90                                                 |
| ПМАК-МГ-2,5%  | 390/270                                             | 260                                                |
| ПМАК-С-4%     | –                                                   | 420                                                |

стоянии в воде. Времена релаксации, характеризующие подвижность линейных фрагментов сетчатых ПМАК в воде [6, 7] и белковых глобул, связанных с ПМАК, т. е. подвижность участков ПМАК, несущих белковые глобулы, представлены в табл. 2. Анализ данных табл. 2 показывает, что в ПМАК-С-2,5% при  $\alpha=0,4$  имеются подвижные линейные фрагменты ( $\tau=60$  нс). В сетчатых ПМАК-С-4% и ПМАК-МГ-2,5% подвижные фрагменты при  $\alpha=0,4$  не обнаруживаются ( $\tau \geq 270$  нс). О наличии подвижных фрагментов в ПМАК-С-2,5% при  $\alpha=0,4$  свидетельствует и высокая подвижность белковых глобул, связанных ПМАК-С-2,5% (табл. 2). Этот результат означает также, что белковые глобулы при их низком относительном содержании ( $[B] : [\text{ПМАК}] = 6 \cdot 10^{-3}$  в молях и молях мономерных звеньев) связываются подвижными линейными участками сетчатой диспергированной ПМАК.

Подвижные участки линейной и диспергированной сетчатой ПМАК, как и заторможенные участки ПМАК-МГ, образуют комплексы с белком, устойчивость которых в водно-солевых растворах тем ниже, чем выше ионизация карбоксильных групп ПМАК (табл. 1, рисунок, кривые 1, 5, 6; 4, 9). Из анализа указанных кривых и данных для комплекса белок – ПМАК-С-2,5% следует, что при частичной ионизации ПМАК ( $\alpha \approx 0,4$ ) часть белковых глобул, которая переходит в раствор при низкой ионной силе, может быть связана с высокоподвижными участками ПМАК-С-2,5%, другая, остающаяся в комплексе даже при высоких ионных силах, удерживается слабоионизированными участками. Электрохимическая гетерогенность ПМАК-С-2,5% проявляется лишь при низком содержании нейтрализующего агента,  $\alpha \approx 0,4$ . При  $\alpha=0,8$  изменение устойчивости комплексов белок – ПМАК в водно-солевых растворах для всех исследованных ПМАК, кроме ПМАК-С-4%, описывается совпадающими кривыми (рисунок, кривые 6, 7, 9). Электрохимическая гетерогенность ПМАК-С-4% и ПМАК-

МГ-2,5% не влияет на взаимодействие ПМАК – белок (рисунок, кривые 3, 4 и 5 при  $i>0,6$ ).

Можно думать, что наблюдаемые особенности функциональных свойств ПМАК-С-2,5% связаны с появлением в этой сетчатой диспергированной ПМАК протяженных линейных фрагментов в результате диспергирования. Отсутствие таких фрагментов в сетчатых ПМАК-С-4% и ПМАК-МГ-2,5% подтверждается значениями времен релаксации для каждого из компонентов комплекса (табл. 2).

Если проанализировать устойчивость белковых комплексов на основе сетчатых ПМАК при разных исходных соотношениях белок – ПМАК, то видно, что для сетчатых ПМАК, полученных радикальной сополимеризацией, как и для линейной, зависимость является экстремальной с максимумом устойчивости при одном и том же значении [Б] : [ПМАК]= $6 \cdot 10^{-3}$  (табл. 1). Зависимость для комплекса на основе ПМАК-МГ-2,5% носит иной характер, наблюдается постепенное уменьшение устойчивости по мере заполнения ПМАК-МГ-2,5% белковыми глобулами.

Авторы сердечно благодарят В. Б. Лущик за синтез люминесцентномеченых полимеров, К. М. Рожецкую за синтез сетчатых полиэлектролитов и Р. Н. Мишаеву за получение микродисперсных форм сетчатой ПМАК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986. С. 204.
2. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Кузнецова Н. П., Лущик В. Б., Krakovjak M. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 593.
3. Паутов В. Д., Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Ануфриева Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1599.
4. Krakovjak M. Г., Лущик В. Б., Сычева Е. А., Ануфриева Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
5. Ануфриева Е. В., Кузнецова Н. П., Krakovjak M. Г., Мишаева Р. Н., Паутов В. Д., Семиголов Г. В., Шевелева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 102.
6. Ануфриева Е. В. Современные физические методы исследования полимеров. М., 1982. С. 77.
7. Ануфриева Е. В., Krakovjak M. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 212.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VII.1988

УДК 541.64:537.3

#### ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ ОЛИГОНАФТОЛЕ

Видади Ю. А., Мамедов Б. А., Рагимов А. В.,  
Лиогоный Б. И.

Для олигооксиариленов, состоящих из оксиароматических звеньев с системой полисопряжения, в основном характерен нестандартный механизм переноса заряда; кроме того, они имеют некоторые электрические свойства, характерные для высокоомных неорганических полупроводников [1]. Эти олигомеры представляют интерес для создания высокоэффективных покрытий и активных элементов с качественно новыми параметрами. В опубликованных работах [2–4] показано, что на переменном токе в них преобладает перенос заряда путем перескоков между локализованными состояниями с энергией вблизи уровня Ферми. Однако многие вопросы, связанные с переносом заряда в полупроводниках такого типа, еще далеки от решения или находятся лишь на стадии постановки [5]. В част-