

УДК 541.64:539(199+2)

## СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ КОМПЛЕКСА ПОЛИПЕТИД-КАТИОННОЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ<sup>1</sup>

© 2001 г. А. В. Лезов\*, А. Б. Мельников\*, Г. Е. Полушкина\*,  
Е. И. Рюмцев\*, Е. А. Лысенко\*\*, А. Б. Зезин\*\*, В. А. Кабанов\*\*

\*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 30.10.2000 г.  
Принята в печать 06.12.2000 г.

Исследованы гидродинамические, электрооптические и конформационные свойства молекул стехиометрических полиэлектролитных комплексов поли-*L*-глутаминовая кислота – катионное ПАВ в хлороформе, изопропиловом и метиловом спиртах. Во всех этих растворителях молекулы комплекса являются индивидуальными соединениями, не диссоциирующими на отдельные компоненты и не образующими межмолекулярные ассоциаты. Спектры оптического вращения растворов комплекса и его ковалентного аналога – поли- $\gamma$ -бензил- $\alpha,L$ -глутамата характерны для полипептидов, молекулы которых находятся в состоянии  $\alpha$ -спирали. Сопоставление величин характеристической вязкости  $[\eta]$  и времен ориентационной релаксации молекул  $\tau_d$  показывает, что гидродинамические размеры молекул комплекса заметно меньше размеров молекул поли- $\gamma$ -бензил- $\alpha,L$ -глутамата с той же степенью полимеризации. Предложена модель, согласно которой стерическое отталкивание между массивными ионами ПАВ является причиной локальных нарушений вторичной структуры макромолекул комплекса и приводит к появлению в них гибких фрагментов наряду с жесткими спиральными участками. Наличие таких фрагментов обусловливает компактную свернутую конформацию макромолекул комплекса в указанных растворителях.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы нами синтезирован ряд новых растворимых в слабополярных органических растворителях полиэлектролитных комплексов, которые являются продуктами кооперативного взаимодействия полионов синтетического и биологического происхождения и противоположно заряженных ионов ПАВ [1–7].

Подробные исследования молекулярных свойств таких соединений выполнены для стехиометрических комплексов (СПК), образованных поли-*N*-этил-4-винилпиридиний катионом (ПЭВП) и

додецилсульфат анионом (ДДС) [4–6], а также для СПК на основе нативной ДНК и катионного ПАВ в хлороформе [7]. Обнаружено, что в разбавленных растворах молекулы комплексов не диссоциируют на отдельные компоненты и не образуют межмолекулярные агрегаты. В хлороформе молекулы комплекса ПЭВП-ДДС имеют конформацию статистического клубка, а макромолекулы ДНК-ПАВ находятся в компактной глобулярной конформации. Установлено, что компактизация молекул ДНК-ПАВ в хлороформе вызвана не нарушением вторичной структуры ДНК, а является неотъемлемым свойством ее незаряженнойвойной спирали.

В значительно меньшей степени изучены свойства полиэлектролитных комплексов на основе полипептидов – синтетических аналогов белковых молекул, способных к образованию вторичных структур как на молекулярном, так и надмолеку-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33405) и Федеральной программы “Интеграция” (проект АО115).

E-mail: lezov@paloma.spbu.ru (Лезов Андрей Владимирович).

лярном уровнях. В работах [8–10] описан синтез СПК на основе поли-*L*-лизиний катиона и додецилсульфат анионов, а также СПК на основе поли-*L*-глутамат аниона и алкилтриметиламмоний катионов (**ПГК–АТМАК**). Подробно исследованы свойства таких комплексов в твердой фазе и показано наличие в них вторичной структуры. Ее тип ( $\alpha$ -спираль, или  $\beta$ -форма) определяется помимо прочих факторов природой растворителя, из которого выделяется образец [8].

Установление связи между способностью молекул исходного полипептида образовывать вторичные структуры и конформацией макромолекул СПК, полученных на его основе, требует детально-го изучения молекулярных свойств комплексов в разбавленных растворах. В работе [10] установлен факт растворимости комплекса ПГК–АТМАК в хлороформе, метиловом и бензиловом спиртах, ДМФА и ДМСО. На основании данных по динамическому рассеянию света растворами комплекса в хлороформе сделан вывод об отсутствии межцепной ассоциации молекул в этом растворителе.

В настоящей работе впервые систематически исследованы молекулярные свойства СПК поли-*L*-глутаминовая кислота – катионное ПАВ (**ПГК–ПАВ**) в хлороформе, изопропиловом и метиловом спиртах. Для сравнения изучены гидродинамические, электрооптические и конформационные свойства поли- $\gamma$ -бензил- $\alpha$ ,*L*-глутамата (**ПБГ**) – неионогенного аналога СПК. Цель настоящей работы – установление связи между химической структурой молекул комплекса, полярностью среды и конформацией макромолекул.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стехиометрические полиэлектролитные комплексы ПГК–ПАВ получали смешением эквимольных количеств компонентов в водных растворах по методике, описанной в работах [9, 10]. В качестве исходного полиэлектролита использовали два образца натриевой соли поли-*L*-глутаминовой кислоты ("Sigma Chemical Co") со степенью полимеризации  $Z_w = 650$  и 440 и параметром полидисперсности  $M_w/M_n = 1.25$ . Соответствующие им комплексы обозначаются ниже как СПК-650 и СПК-440. Катионными ПАВ служили додецилтриметиламмоний бромид (в случае СПК-650) и цетилтриметиламмоний бромид (в случае СПК-440).

Растворы СПК-650 и СПК-440 готовили в хлороформе (вязкость  $\eta_0 = 0.542$  сП, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 4.806$ ), изопропиловом спирте ( $\eta_0 = 2.10$  сП,  $\epsilon = 18.3$ ) и метиловом спирте

( $\eta_0 = 0.544$  сП,  $\epsilon = 32.63$ ) при комнатной температуре. Растворители дополнительно очищали от следов воды и органических примесей по методике [11].

В качестве неионогенного аналога СПК-650 использовали ПБГ со степенью полимеризации  $Z_w = 650$  ("Sigma Chemical Co").

Вязкость растворов ПБГ и комплексов СПК-650 и СПК-440 измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда при 294 К.

Опыты по изотермической диффузии молекул СПК-650 и СПК-440 проводили на поляризационном интерферометре в кюветах длиной 1 и 5 см по ходу луча при 298 К. Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  рассчитывали из наклона линейной зависимости дисперсии диффузионной границы от времени опыта, как описано в работе [12]. Инкремент показателя преломления  $\Delta n/\Delta c$  определяли из площади под интерференционным пиком на длине волны  $\lambda = 546$  нм. Значения  $\Delta n/\Delta c$  для СПК-650 и СПК-440 в хлороформе мало отличались от нуля, что не позволило измерить коэффициент поступательной диффузии молекул комплексов. В случае изопропилового и метилового спирта инкремент  $\Delta n/\Delta c$  был равен  $0.10 \pm 0.01$  для обоих СПК.

Дисперсию оптического вращения растворов ПБГ и СПК в хлороформе, изопропиловом и метиловом спирте измеряли на спектрополяриметре "Spectropol-4" ("Fika", Франция) в кварцевой ячейке с длиной оптического пути 0.01 см.

Временные зависимости электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ, эффект Керра)  $\Delta n(t)$ , вызванного действием прямоугольных импульсов на растворы ПБГ и СПК-650 в хлороформе, изменияли нулевым компенсационным методом [13]. Время свободной релаксации ЭДЛ  $\tau_d$  рассчитывали из площади, ограниченной кривой спада  $\Delta n(t)$ . Применили электрические импульсы, для которых постоянная времени заднего среза не превышала 0.1 мкс, а амплитуда – 1 кВ. В качестве ячейки Керра использовали стеклянную трубку с впаянными в нее титановыми электродами длиной 3 см по ходу луча и с зазором 0.02 см между ними. Источником света служил Не–Не-лазер с длиной волны  $\lambda = 632.8$  нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные характеристики полипептидов в значительной степени определяются способностью их макромолекул к формированию вторичной структуры, которая в растворах, как правило, соответствует  $\alpha$ -спирали. В молекулах полипеп-

тидов  $\alpha$ -спираль возникает за счет образования водородных связей между группами  $C=O$  и  $NH$  каждого первого и четвертого звена цепи [12].

Наиболее ярко наличие спиральной структуры проявляется в характерной форме спектра дисперсии оптического вращения растворов полипептидов.

Форма спектров дисперсии оптического вращения, наблюдавшихся для растворов ПБГ (рис. 1, кривая 1) и комплекса СПК-650 в хлороформе (рис. 1, кривая 2), типична для полипептидов, молекулы которых находятся в состоянии  $\alpha$ -спирали [14]. Это позволяет считать, что в молекулах СПК и его ковалентного аналога большая часть пептидных групп организована в спиральные последовательности. Небольшое отличие в амплитудах удельного оптического вращения  $[R]$  для ПБГ и СПК, по-видимому, связано с различием в оптических свойствах повторяющихся звеньев молекул ПБГ и комплекса.

Спирализация первичной цепи молекул полипептидов приводит к резкому возрастанию их равновесной жесткости и, как следствие, к увеличению характеристической вязкости  $[\eta]$  и ее сильной зависимости от степени полимеризации макромолекул. Наиболее ярким примером этого является переход клубок – спираль в молекулах ПБГ, который сопровождается резким возрастанием вязкости полимерного раствора [15]. Это позволяет использовать метод вискозиметрии для сравнительного анализа конформации молекул ПБГ и СПК.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{pr}$  растворов ПБГ, СПК-650 в хлороформе. Линейность этих зависимостей показывает, что молекулы комплекса не диссоциируют на исходные компоненты и не образуют межмолекулярные агрегаты. Характеристическую вязкость ПБГ и СПК-650 определяли по точке пересечения соответствующих прямых (рис. 2) с осью ординат. Постоянную Хаггинаса  $k'$  вычисляли из наклона этих прямых. Значения  $[\eta]$  и  $k'$  даны в таблице.

Характеристическая вязкость ПБГ в хлороформе близка к величине  $[\eta]$ , рассчитанной по соотношению  $[\eta] = 4.2 \times 10^{-3} Z^\alpha$  при  $\alpha = 1.6$ , характерном для молекул ПБГ в таких спирализующих растворителях, как ДМФА и ДХ [2]. Постоянная Хаггинаса для ПБГ в хлороформе соответствует значению  $k'$  для полимеров, молекулы которых имеют палочкообразную конформацию. Это согласуется с представлениями о высокой равновесной жесткости молекул ПБГ в спиральном состоянии [12, 15].

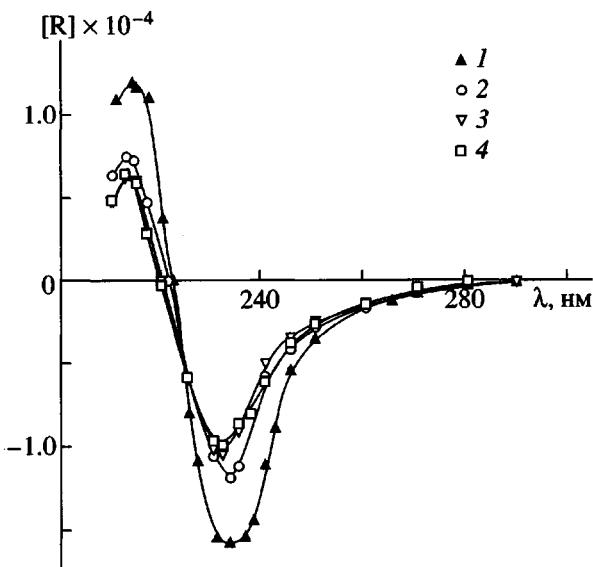


Рис. 1. Спектры оптического вращения  $[R]$  для растворов ПБГ (1), СПК-650 (2) и СПК-440 (3, 4) в хлороформе (1, 2), изопропаноле (3) и в метаноле (4).

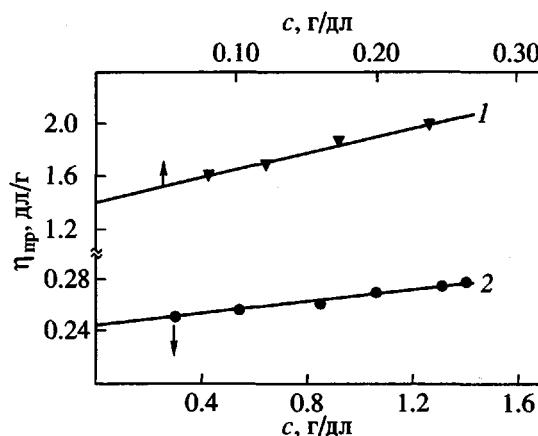


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{pr}$  от концентрации  $c$  растворов ПБГ (1) и СПК-650 (2) в хлороформе.

Характеристическая вязкость для СПК-650 в хлороформе в 6 раз меньше, чем для ПБГ (таблица). Поскольку степени полимеризации  $Z$  молекул ПБГ и СПК-650 совпадают, столь сильное различие в характеристической вязкости можно связать с двумя факторами. Первый – это возрастание ММ повторяющегося звена  $M_0$  и гидродинамического диаметра молекул  $d$  за счет замены бокового бензильного радикала на массивный додецилtrimетиламмоний катион при переходе от ПБГ к СПК-650. Второй – более компактная, чем у ПБГ конформация молекул комплекса СПК-650.

Гидродинамические и электрооптические характеристики молекул ПБГ и комплексов ПГК-ПАВ в органических растворителях

Образец	Растворитель	$[\eta]$ , дл/г	$k'$	$D_0 \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$M \times 10^{-3}$	$\tau_d \times 10^6$ , с
ПБГ	Хлороформ	1.43	1.1	—	—	142	4.9
СПК-650	»	0.24	0.42	—	—	—	1.0
СПК-650	Изопропиловый спирт	0.46	0.27	1.00	248	231	—
СПК-440	То же	0.20	0.23	1.55	165	181	—
СПК-440	Метиловый спирт	0.29	0.21	5.62	147	181	—

Чтобы оценить влияние первого фактора, по формуле для характеристической вязкости жестких палочкообразных молекул [15] рассчитано отношение величин  $[\eta]$  для ПБГ и СПК-650:

$$\frac{[\eta]_{\text{ПБГ}}}{[\eta]_{\text{СПК}}} = \frac{M_0^{\text{СПК}} (\ln p_{\text{СПК}} - 0.697)}{M_0^{\text{ПБГ}} (\ln p_{\text{ПБГ}} - 0.697)} \quad (1)$$

ММ повторяющихся звеньев ПБГ ( $M_0 = 218$ ) и СПК-650 ( $M_0 = 356$ ) находили из химической структуры молекул. Асимметрию формы молекулы  $p$ , равную отношению ее контурной длины  $L = Zl_0$  к гидродинамическому диаметру  $d$ , вычисляли, используя значение  $d = 1.8$  нм для ПБГ и 2.9 нм для СПК-650. Длину  $l_0$  проекции мономерного звена на направление полностью вытянутой цепи принимали равной 0.2 нм [15].

Отношение характеристических вязостей для ПБГ и СПК-650, рассчитанное по формуле (1), оказалось равным 1.42, что заметно меньше наблюдаемого различия в величинах  $[\eta]$  (таблица). Таким образом, шестикратное уменьшение характеристической вязкости при переходе от ПБГ к СПК-650 невозможно объяснить, если считать, что молекулы ПБГ и комплекса находятся в палочкообразной конформации. В связи с этим можно предположить, что меньшее, чем у ПБГ значение характеристической вязкости СПК-650 является следствием компактной свернутой конформации молекул комплекса. Этому предположению не противоречит и значение постоянной Хаггинса  $k'$  для СПК-650 в хлороформе, которое характерно для клубковых молекул в идеальных растворителях (таблица) [12, 15].

Другой экспериментально определяемой величиной, чувствительной к изменению размеров и конформации макромолекул, является время свободной релаксации ЭДЛ полимерного раствора  $\tau_d$ . Величина  $\tau_d$  характеризует скорость, с которой исчезает преобладающая ориентация оптически анизотропных молекул, возникающая под действи-

ем внешнего электрического поля, приложенного к раствору. Время  $\tau_d$  зависит от размера и формы макромолекул. Пропорциональность  $\tau_d$  кубу размера молекул позволяет использовать эту величину для изучения их конформационных характеристик [15].

Экстраполированные к бесконечному разбавлению значения постоянной времени  $\tau_d$  для ПБГ и СПК-650 в хлороформе приведены в таблице. Видно, что величина  $\tau_d$  для ПБГ практически в 5 раз превосходит  $\tau_d$  для СПК-650. Это позволяет сделать однозначный вывод о том, что эффективные гидродинамические размеры молекул комплекса заметно меньше размеров молекул ПБГ в том же растворителе. Необходимо отметить, что резкое уменьшение времени релаксации при переходе от ПБГ к СПК-650 полностью коррелирует с изменением характеристической вязкости. Это подтверждает вывод о более компактной, чем у молекул ПБГ конформации макромолекул СПК-650 в хлороформе.

Видимое противоречие между данными дисперсии оптического вращения, свидетельствующими о высокой степени спиральности молекул СПК-650, и результатами анализа вискозиметрических и электрооптических данных для растворов комплекса в хлороформе можно объяснить, предположив, что молекулы СПК-650 состоят из жестких (спиральных) участков, разделенных гибкими фрагментами, уменьшающими жесткость полипептидной цепи.

Нарушения регулярной вторичной структуры молекул СПК-650 могут быть обусловлены стерическими взаимодействиями между массивными катионами ПАВ. Сравнительно низкая диэлектрическая проницаемость хлороформа ( $\epsilon = 4.8$ ) обеспечивает прочную связь ионов ПАВ с основной цепью полимера. Ван-дер-ваальсов радиус полярной головки ПАВ (0.5–0.54 нм) сравним с межвитковым расстоянием в  $\alpha$ -спирали (0.54 нм),

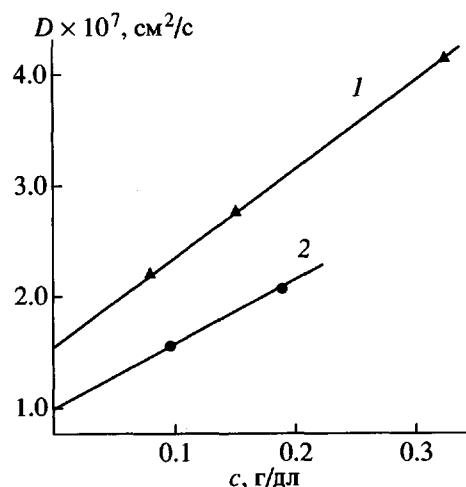


Рис. 3. Зависимость коэффициента поступательной диффузии  $D$  от концентрации СПК-440 (1) и СПК-650 (2) в изопропаноле.

что обуславливает плотное расположение полярных головок ПАВ в стехиометричном комплексе ПГК-ПАВ. Это способствует возникновению дополнительных стерических напряжений в полипептидной цепи и снижает устойчивость  $\alpha$ -спиральной формы макромолекул. Накапливание таких напряжений вдоль цепи является причиной локальных нарушений  $\alpha$ -спирали и приводит к появлению гибких клубковых фрагментов молекул.

Массивные катионы ПАВ, взаимодействие между которыми оказывает существенное влияние на конформацию молекул комплекса, связаны с основной цепью полипептида ионной связью. В связи с этим можно ожидать, что увеличение полярности растворителя вызовет ослабление связи катиона ПАВ-ПГК и окажет влияние на молекулярные характеристики комплекса. Для изучения влияния полярности растворителя на конформацию молекул СПК были проведены измерения дисперсии оптического вращения, вязкости и поступательного трения в растворах СПК-650 и СПК-440 в алифатических спиртах (изопропиловый, метиловый) — более полярных по сравнению с хлороформом растворителях.

Спектры дисперсии оптического вращения для растворов СПК-440 в изопропиловом и метиловом спирте (рис. 1, кривые 3, 4) практически совпадают со спектром СПК-650 в хлороформе, что позволяет сделать вывод о высокой степени спиральности молекул комплексов в полярных растворителях.

Коэффициент поступательной диффузии  $D_0$  молекул СПК-650 и СПК-440 в изопропиловом спирте определяли линейной экстраполяцией

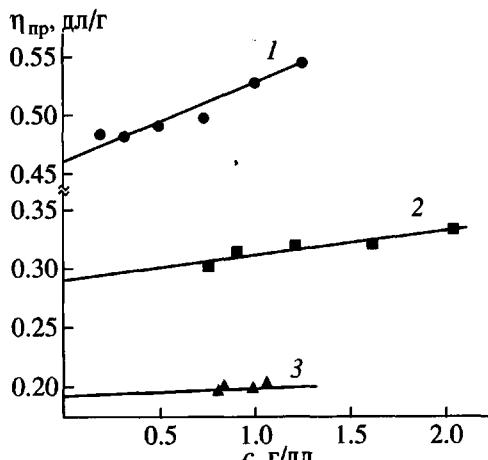


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов СПК-650 (1) и СПК-440 (2, 3) в изопропаноле (1, 3) и метаноле (2).

концентрационной зависимости  $D$  к нулевой концентрации раствора (рис. 3). За величину  $D_0$  для молекул СПК-440 в метиловом спирте был принят коэффициент диффузии, определенный при концентрации раствора  $c = 0.105 \text{ г}/\text{дл}$ .

Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов СПК-650 и СПК-440 в изопропиловом и метиловом спирте представлены на рис. 4. Как и для хлороформа, эти зависимости имеют линейный характер, что позволяет определить характеристическую вязкость и постоянную Хаггинаса для комплексов в изопропиловом и метиловом спирте (таблица).

По экспериментальным величинам  $[\eta]$  и  $D_0$  была рассчитана молекулярная масса СПК-650 и СПК-440 по уравнению [12]:

$$M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0 D_0)^3 / [\eta] \quad (2)$$

Величина гидродинамического инварианта  $A_0$  была выбрана равной  $3.5 \times 10^{-10}$  эрг/К моль $^{1/3}$  [12, 15]. Принимая во внимание заметную полидисперсность исходной ПГК, можно считать, что полученные для СПК-650 и СПК-440 значения  $M_{D\eta}$  в пределах погрешности эксперимента близки к значению ММ, вычисленному из степени полимеризации  $Z$  исходной ПГК и ММ повторяющихся звеньев (таблица). Этот факт, а также линейность концентрационных зависимостей коэффициента поступательной диффузии молекул комплекса и приведенной вязкости для растворов СПК в изопропиловом и метиловом спирте показывают, что увеличение полярности растворителя при переходе от хлороформа к изопропиловому и метиловому спирту не сопровождается заметной дис-

социацией молекул комплекса и не приводит к образованию межмолекулярных ассоциатов.

Это отличает поведение комплекса ПГК–ПАВ от поведения исследованного ранее [16, 17] стехиометрического комплекса полистиролсульфонат – катионное ПАВ в полярных органических растворителях. Молекулы этого комплекса в изопропиловом и метиловом спирте диссоциировали на исходные компоненты, что проявлялось в аномальной концентрационной зависимости приведенной вязкости их растворов.

Сравнивая характеристические вязкости комплексов СПК-650 и СПК-440 в различных растворителях, следует отметить изменение величины  $[\eta]$  в ряду хлороформ > изопропиловый спирт > > метиловый спирт, что коррелирует с увеличением полярности растворителя (таблица). Поскольку перевод СПК из хлороформа в полярные алифатические спирты не сопровождается заметной диссоциацией молекул, возрастание  $[\eta]$  можно рассматривать как свидетельство увеличения размеров макромолекул комплекса. Это обстоятельство и тот факт, что величина  $[\eta]$  для СПК-650 в изопропиловом спирте остается меньше характеристической вязкости ПБГ в хлороформе, позволяет считать, что в полярных растворителях, как и в хлороформе, молекулы комплекса находятся в более компактной конформации, чем молекулы ПБГ.

Рост размеров молекул комплекса при увеличении полярности растворителя можно связать с двумя основными факторами. Первый – улучшение термодинамического качества растворителя в ряду хлороформ —> изопропиловый спирт —> метиловый спирт, о чем свидетельствуют постоянные Хаггинса для СПК-650 и СПК-440 в изопропиловом и метиловом спирте, которые практически совпадают с величиной  $k'$ , характерной для клубковых молекул в термодинамически хороших растворителях (таблица). Второй – увеличение равновесной жесткости молекул СПК при замене хлороформа на более полярный растворитель.

Улучшение термодинамического качества растворителя при переходе от хлороформа к спиртам может быть связано с тем, что молекулы изопропилового и метилового спирта способны гораздо лучше сольватировать ионные связи ПГК–ПАВ, чем менее полярный хлороформ.

Возрастание равновесной жесткости молекул СПК при увеличении полярности растворителя может быть вызвано частичной достройкой спиралей за счет уменьшения силы стерических взаимодействий между ионами ПАВ. Этому способствует ослабление электростатического связывания

ПАВ–ПГК в полярном растворителе, приводящее к уменьшению влияния геометрии взаимного расположения ионов ПАВ на конформацию полипептидной цепи. При этом изменение степени спиральности может оказаться достаточно малым и не отразиться на форме спектров дисперсии оптического вращения.

Таким образом, результаты гидродинамических, электрооптических и оптических исследований растворов стехиометрических комплексов ПГК–ПАВ показывают, что молекулам этих комплексов свойственно необычное строение. В органических растворителях различной полярности для макромолекул СПК характерна более компактная, чем у обычных синтетических полипептидов клубкообразная конформация. Причиной возникновения этой устойчивой конформации молекул СПК является взаимодействие между массивными ионами ПАВ, приводящее к появлению локальных дефектов спиральной структуры. Эти дефекты и являются источником повышенной по сравнению с ПБГ и другими полипептидами гибкости молекул комплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bakeev K.N., Chugunov S.A., Teraoka I., MacKnight W.J., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 3926.
2. Bakeev K.N., Shu Y.M., MacKnight W.J., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 1. P. 300.
3. Пышкина О.А., Сергеев В.Г., Лезов А.В., Мельников А.Б., Рюмцев Е.И., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1996. Т. 349. № 6. С. 772.
4. Лезов А.В., Мельников А.Б., Коломиец И.П., Рюмцев Е.И., Бакеев К.Н., Шу Я.М., Зезин А.Б., Макнайт В.Дж., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1904.
5. Лезов А.В., Коломиец И.П., Рюмцев Е.И., Бакеев К.Н., Шу Я.М., Зезин А.Б., Макнайт В.Дж., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1910.
6. Bakeev K.N., Shu Y.M., Zezin A.B., Kabanov V.A., Lezov A.V., Mel'nikov A.B., Kolomiets I.P., Rjumtsev E.I., MacKnight W.J., // Macromolecules. 1996. V. 29. № 4. P.1320.
7. Sergeev V.G., Pyshkina O.A., Lezov A.V., Mel'nikov A.B., Rjumtsev E.I., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 4434.
8. Ponomarenko E.A., Tirrell D.A., MacKnight W.J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8751.
9. Ponomarenko E.A., Waddon A.J., Bakeev K.N., Tirrell D.A., MacKnight W.J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4340.

10. Ponomarenko E.A., Waddon A.J., Bakeev K.N., Tirlle D.A., MacKnight W.J. // Langmuir. 1996. V. 12. № 9. P. 2169.
11. Perrin D.D., Armarego W.L.F. // Purification of laboratory chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1988.
12. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
13. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
14. Shechter E., Blout E.R. // Proc. Natl. Acad. Sci. 1964. V. 51. P. 695.
15. Цветков В.Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
16. Antonietti M., Conrad J., Thunemann A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6007.
17. Antonietti M., Forster S., Zisems M., Conrad J., Thunemann A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 7. P. 2270.

## Structure and Conformation of Polypeptide–Cationic Surfactant Complex in Organic Solvents

A. V. Lezov\*, A. B. Mel'nikov\*, G. E. Polushina\*, E. I. Ryumtsev\*,  
E. A. Lysenko\*\*, A. B. Zezin\*\*, and V. A. Kabanov\*\*

\*Institute of Physics (Petrodvorets Branch), St. Petersburg State University,  
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

\*\*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

**Abstract**—Hydrodynamic, electrooptical, and conformational properties of stoichiometric polyelectrolyte complexes composed of poly(*L*-glutamic) acid and a cationic surfactant in chloroform and isopropyl and methyl alcohols were studied. In all these solvents, the molecules of the complex are individual compounds neither dissociating to separate components nor forming intermolecular associates. The optical rotation spectra of the solutions of the studied complex and its covalent analog, poly( $\gamma$ -benzyl- $\alpha$ ,*L*-glutamate), are characteristic of polypeptides occurring in the form of an  $\alpha$ -helix. Comparison of the intrinsic viscosity  $\eta$  and the times of orientational relaxation  $\tau_d$  of molecules shows that the hydrodynamic sizes of the complex molecules are markedly smaller than those of poly( $\gamma$ -benzyl- $\alpha$ ,*L*-glutamate) with the same degree of polymerization. A model is advanced according to which steric repulsion between bulky surfactant ions is responsible for the local disturbance of the secondary structure of the complex macromolecules; as a result, flexible fragments appear along with rigid helical regions. The presence of such fragments determines the compact convoluted conformation of the complex macromolecules in the examined solvents.