

УДК 541(64+49):539.2

СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ КОМПЛЕКСА ПОЛИ-*L*-ЛИЗИНИЙ КАТИОНА И АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В ХЛОРОФОРМЕ И ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ¹

© 2002 г. А. В. Лезов*, А. Б. Мельников*, Г. Е. Полушкина*, Е. А. Антонов*,
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, Ленинские горы

Поступила в редакцию 14.08.2001 г.

Принята в печать 22.11.2001 г.

Исследованы гидродинамические и электрооптические свойства молекул полиэлектролитного комплекса на основе поли-*L*-лизиний кationa и бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат аниона в хлороформе и изопропиловом спирте. Мольная доля звеньев полипептидной цепи комплекса, связанных с ионами ПАВ, соответствует 76%. В хлороформе и изопропиловом спирте молекулы комплекса являются индивидуальными соединениями, не диссоциирующими на отдельные компоненты и не образующими межмолекулярные ассоциаты. Спектры оптического вращения растворов комплекса характерны для полипептидов, молекулы которых находятся в состоянии α -спиралей. Сопоставление гидродинамических и электрооптических характеристик молекул комплекса и его ковалентного аналога – поли- γ -бензил- α ,*L*-глутамата с той же степенью полимеризации показало, что молекулы комплекса находятся в палочкообразной конформации. Установлено, что переход от стехиометрического к нестехиометрическому составу комплекса, как и уменьшение диаметра полярной головки ПАВ и ее удаление от полипептидной цепи, существенно ослабляет стерическое отталкивание между ионами ПАВ, ответственное за компактизацию молекул комплексов полипептид-ПАВ в органических растворителях.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к изучению физико-химических свойств полиэлектролитных комплексов, образованных молекулами синтетических полипептидов и ионами противоположно заряженных ПАВ [1–4]. Способность исходного полиэлектролита образовывать вторичную структуру и тем самым предопределять конформацию молекул комплекса, открывает широкие возможности для создания новых

полимерных материалов с заданными свойствами. Вместе с тем присоединение к цепи полипептида различных по химической структуре ПАВ может вызвать нарушения его вторичной структуры и оказать сильное влияние на молекулярные свойства комплексов. Представляется важным изучить влияние размеров и структуры ионов ПАВ на конформацию молекул комплексов полипептид-ПАВ.

Недавно нами были синтезированы и изучены молекулярные свойства растворимых в слабо полярных органических растворителях стехиометрических полиэлектролитных комплексов, образованных полиглютамат анионами (ПГК) и алкилtrimетиламмоний катионами (АТМАБ) [4].

¹ 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).

Исследования спектров оптического вращения, вязкости растворов, поступательного трения молекул и свободной релаксации электрического двойного лучепреломления растворов этих комплексов показали, что несмотря на наличие у макромолекул комплекса в хлороформе и изопропиловом спирте вторичной структуры (α -спираль), их макромолекулы имеют не палочкообразную, а компактную свернутую конформацию. Было высказано предположение, что компактизация молекул комплекса обусловлена стерическими взаимодействиями между близко расположеными к основной полипептидной цепи полярными группами ионов ПАВ, размеры которых практически совпадают с межвитковым расстоянием в α -спирали. Эти взаимодействия приводят к локальным нарушениям спиральной структуры цепи и соответственно к увеличению ее гибкости.

Для проверки данного предположения в настоящей работе был синтезирован новый нестехиометрический комплекс на основе полилизиний катиона (ПЛ) и бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат аниона (аэрозоля ОТ или АОТ). Замена ПГК на ПЛ позволила несколько изменить структуру комплекса. В молекулах ПЛ-АОТ ион ПАВ присоединен к основной цепи более длинным, чем в случае ПГК-АТМАБ спейсером, содержащим четыре атома углерода. Кроме того, использование в качестве ПАВ аэрозоля ОТ с двумя разветвленными алифатическими радикалами позволило решить проблему растворимости таких комплексов в слабо полярных органических растворителях без введения сорасторителей, сильно влияющих на конформацию полипептида [1].

Основной задачей работы было изучение гидродинамических и электрооптических свойств молекул комплекса ПЛ-АОТ в хлороформе и изопропиловом спирте. Для установления влияния химической структуры и соотношения компонентов на конформацию молекул комплексов полипептид-ПАВ молекулярные характеристики ПЛ-АОТ были сопоставлены с соответствующими характеристиками его неионогенного аналога – поли- γ -бензил- α,L -глутамата (ПБГ) в хлороформе, исходного полилизиний гидрохлорида в водном растворе, а также изученного ранее комплекса ПГК-АТМАБ в органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиэлектролитные комплексы ПЛ-АОТ получали непосредственным смешением эквимольных количеств компонентов в водных растворах. В качестве исходного полиэлектролита использовали образец поли-L-лизиний гидрохлорида

(ПЛГХ) ("Sigma Chemical Co") со степенью полимеризации $Z_w = 255$, $M_w = 42 \times 10^3$ и параметром полидисперсности $M_w/M_n = 1.15$. Анионным ПАВ служил АОТ.

Состав полученных комплексов определяли по данным элементного анализа.

Найдено, % : C 55,61; H 8,56; N 5,64; S 4,87.

Вычислено, %: C 57,03; H 8,61; N 5,12; S 5,85.

Расчет проведен для стехиометрического комплекса состава H-(C₂₆H₄₇N₂O₈S)₂₅₅-OH.

Согласно полученным данным, комплекс ПЛ-АОТ является нестехиометрическим. При этом мольная доля звеньев полипептида $\Phi = [AOT]/[PL] = [2S]/[N]$, связанных электростатически с ионами АОТ, не превышает 76 %. Это позволяет рассчитать среднюю молекулярную массу M_0^{PL-AOT} повторяющегося звена ПЛ-АОТ по формуле

$$M_0^{PL-AOT} = (1 - \Phi)M_{01} + \Phi M_{02},$$

где $M_{01} = 165$ и $M_{02} = 609$ – ММ повторяющегося звена ПЛГХ и стехиометрического комплекса ПЛ-АОТ соответственно. Рассчитанное таким образом значение M_0^{PL-AOT} оказалось равным 503.

Растворы комплекса готовили в хлороформе (вязкость $\eta_0 = 0.542$ сП, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 4.806$) и изопропиловом спирте ($\eta_0 = 2.05$ сП, $\epsilon = 18.3$) при комнатной температуре. Растворители дополнительно очищали от следов воды и органических примесей по методике [5]. Исходный ПЛГХ растворяли в водном 0,01 М растворе NaCl.

Вязкость растворов ПЛГХ и комплекса ПЛ-АОТ измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда при 294 К [6].

Опыты по изотермической диффузии молекул ПЛГХ и ПЛ-АОТ проводили на поляризационном интерферометре в кюветах длиной 3 и 5 см по ходу луча при 298 К. Коэффициенты поступательной диффузии D рассчитывали из наклона линейной зависимости дисперсии диффузионной границы от продолжительности опыта, как описано в работе [6]. Инкремент показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ определяли из площади под интерференционным пиком на длине волны $\lambda = 546$ нм. Значение $\Delta n/\Delta c$ для ПЛ-АОТ в хлороформе не превышало 0,03, что не позволило проследить концентрационную зависимость коэффициента поступательной диффузии молекул комплексов в области разбавленных растворов. В случае ПЛГХ в водном растворе и комплекса ПЛ-АОТ в

изопропиловом спирте инкремент $\Delta n/\Delta c$ был равен 0.12 ± 0.01 и 0.08 ± 0.01 соответственно.

Дисперсию оптического вращения растворов комплекса ПЛ-АОТ в хлороформе и изопропиловом спирте измеряли на спектрополяризаторе "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 ПЛ-АОТ в хлороформе и изопропиловом спирте, измеряли нулевым компенсационным методом [7]. Время $\langle \tau_d \rangle$ свободной релаксации ЭДЛ рассчитывали из площади, ограниченной кривой спада $\Delta n(t)$. Применили электрические импульсы, постоянная времени заднего среза которых 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

Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПЛ-АОТ в хлороформе и изопропиловом спирте, а также исходного ПЛГХ в водно-солевом растворе хорошо аппроксимировались прямыми линиями (рис. 1). Величину характеристической вязкости $[\eta]$ ПЛГХ и комплекса ПЛ-АОТ определяли по отрезку, отсекаемому прямыми на оси ординат. Значения $[\eta]$ представлены в табл.

Зависимости коэффициента D поступательной диффузии молекул от концентрации раствора ПЛГХ в водно-солевом растворе и комплекса ПЛ-АОТ в изопропиловом спирте приведены на рис. 2. Значение коэффициента поступательной диффузии D_0 молекул ПЛГХ и ПЛ-АОТ (таблица) определяли экстраполяцией концентрационных зависимостей коэффициента D к бесконечному разбавлению.

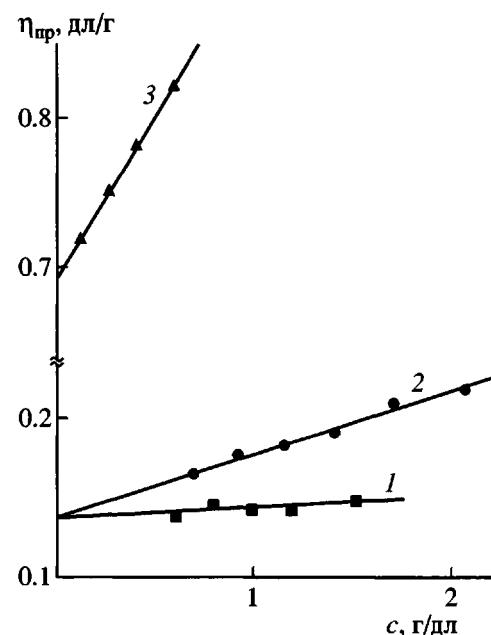


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ от концентрации c растворов ПЛ-АОТ в изопропиловом спирте (1) и в хлороформе (2), а также ПЛГХ в 0,01 М растворе NaCl в воде (3).

Линейный характер концентрационных зависимостей коэффициента поступательной диффузии молекул и приведенной вязкости раствора свидетельствует об отсутствии заметного влияния полиэлектролитных эффектов на гидродинамические характеристики ПЛГХ в водно-солевом растворе и комплекса ПЛ-АОТ в хлороформе и изопропиловом спирте.

Молекулярно-массовые характеристики комплекса рассчитывали по формуле [6]

$$M_{D\eta} = \left(\frac{A_0 T}{\eta_0 D_0} \right)^3 / [\eta] \quad (1)$$

с использованием экспериментальных значений $[\eta]$ и D_0 . Здесь T — температура, η_0 — вязкость растворителя, A_0 — гидродинамический инвариант. Величину A_0 принимали равной 3.95×10^{-10} эрг/К моль $^{1/3}$, характерной для ПБГ с близ-

Гидродинамические и электрооптические характеристики ПЛГХ и комплекса ПЛ-АОТ в растворах

Образец	Растворитель	$[\eta]$, дл/г	$D_0 \times 10^7$, см 2 /с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$\langle \tau_d \rangle \times 10^6$, с
ПЛГХ	0.01 M NaCl	0.69	3.8 ± 0.1	43 ± 3	—
ПЛ-АОТ	Хлороформ	0.13	—	—	1.5
ПЛ-АОТ	Изопропиловый спирт	0.13	2.3 ± 0.1	120 ± 5	4.9

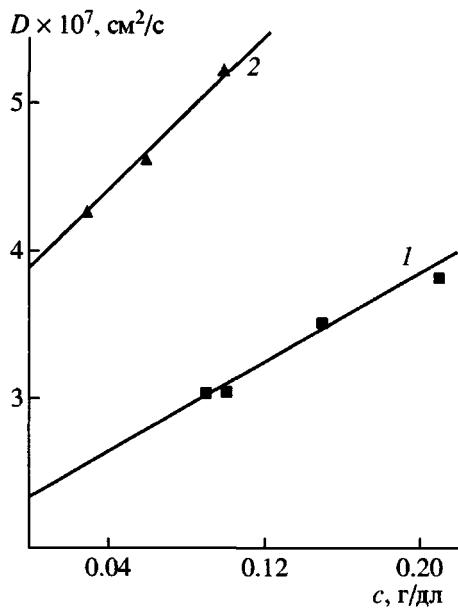


Рис. 2. Зависимость коэффициента поступательной диффузии D от концентрации c растворов ПЛ-АОТ в изопропиловом спирте (1) и ПЛГХ в 0.01 М растворе NaCl в воде (2).

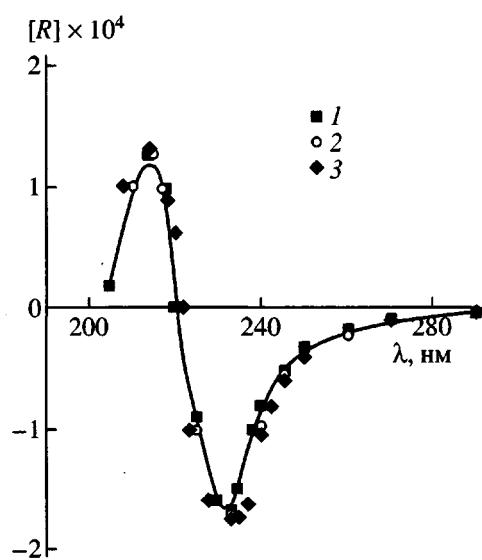


Рис. 3. Спектры оптического вращения $[R]$ для растворов ПЛ-АОТ в изопропиловом спирте (1) и в хлороформе (2), а также ПБГ в хлороформе (3).

кой к ПЛГХ степенью полимеризации ($Z = 252$) в ДМФА [8]. Рассчитанные по формуле (1) величины ММ ($M_{D\eta}$) комплекса и исходного ПЛГХ (таблица) соответствуют степени полимеризации $Z_{D\eta} = 239$ для молекул ПЛ-АОТ и 260 для ПЛГХ, что в пределах погрешности эксперимента согла- суется с $Z_w = 255$.

Совпадение значений степени полимеризации молекул комплекса и исходного ПЛГХ показывает, что макромолекулы ПЛ-АОТ в изопропиловом спирте являются индивидуальными соединениями. Они не образуют межмолекулярных ассоциатов и не распадаются на отдельные компоненты.

На молекулярные характеристики полипептидов значительное влияние оказывает вторичная структура макромолекул [6, 8]. В связи с этим анализ конформационных свойств молекул комплекса ПЛ-АОТ следует начать с обсуждения результатов изучения дисперсии оптического вращения – метода, позволяющего надежно установить наличие вторичной структуры в молекулах полипептидов. Спектры оптического вращения ПБГ в хлороформе и растворов комплекса ПЛ-АОТ в хлороформе и изопропиловом спирте, как и исследованных ранее комплексов ПГК-АТМАБ в органических растворителях, имеют форму, характерную для молекул полипептидов в состоянии α -спирали (рис. 3) [4, 9]. Это позволяет считать, что значительная часть повторяющихся звеньев молекул ПБГ и комплексов ПЛ-АОТ и ПГК-АТМАБ включена в спиральные последовательности.

Объединение звеньев полипептидной цепи в спиральные последовательности приводит к возрастанию равновесной жесткости макромолекулы и вызывает изменение ее конформации. Так, в случае ПБГ в спирализующих растворителях (например, в ДМФА) вторичная спиральная структура цепи обусловливает палочкообразную конформацию его макромолекул, которая сохраняется вплоть до степени полимеризации полипептидной цепи, близких к 800 [6, 8]. С другой стороны, молекулы комплекса ПГК-АТМАБ со степенью полимеризации заметно меньшей 800, которые также обладают вторичной структурой, в органических растворителях имеют свернутую клубковую конформацию [4]. Таким образом, чтобы ответить на вопрос о конформации макромолекул комплексов полипептид-ПАВ, необходимо привлечь дополнительные экспериментальные методы.

Известно, что наиболее резко различия в конформационных свойствах макромолекул проявляются при сравнении их гидродинамических и электрооптических характеристик [6]. Поэтому для решения вопроса о конформации молекул комплекса ПЛ-АОТ в хлороформе и изопропиловом спирте его характеристическую вязкость, коэффициент поступательной диффузии, а также время ориентационной релаксации молекул следует сопоставить с соответствующими характеристиками палочкообразных молекул ПБГ с

близкой степенью полимеризации в спирализующем растворителе ДМФА.

Характеристическая вязкость полимера определяется размерами макромолекул, асимметрией P их формы и ММ. Современные теории гидродинамических свойств полимеров позволяют рассчитать величину характеристической вязкости полимера и проследить ее зависимость от конформации макромолекул [6]. Используя формулы для характеристической вязкости жестких сплошных цилиндров, было рассчитано отношение величин $[\eta]$ для ПБГ и комплекса ПЛ-АОТ в предположении о палочкообразной конформации их макромолекул [6]

$$\frac{[\eta]_{\text{ПБГ}}}{[\eta]_{\text{ПЛ-АОТ}}} = \frac{M_0^{\text{ПЛ-АОТ}} Z_{\text{ПБГ}}^2 [\ln P^{\text{ПЛ-АОТ}} - 0.697]}{M_0^{\text{ПБГ}} Z_{\text{ПЛ-АОТ}}^2 [\ln P^{\text{ПБГ}} - 0.697]} \quad (2)$$

Здесь $M_0^{\text{ПБГ}}$ – ММ повторяющегося звена ПБГ. Параметр P рассчитывали как отношение длины молекулы $L = Zl_0$ к гидродинамическому диаметру d . Длину проекции мономерного звена l_0 на ось α -спирали принимали равной 0.2 нм [6,8], гидродинамический диаметр d молекул ПБГ – 1.8 ± 0.2 нм [8], а молекул ПЛ-АОТ – 3.0 нм. Последний оценивали как сумму диаметра α -спирали и удвоенной длины иона АОТ. Длина иона АОТ, рассчитанная из величин ван-дер-ваальсовых радиусов атомов по схеме, предложенной в работе [10], оказалась близкой к 1 нм.

Теоретическое значение отношения $[\eta]$ ПБГ и ПЛ-АОТ сопоставили с рассчитанным из экспериментальных данных. За характеристическую вязкость $[\eta]$ ПБГ принимали величину, равную 0.254 дL/g, определенную в работе [8] для образца со степенью полимеризации $Z = 252$ в ДМФА.

Хорошее соответствие между экспериментальным 1.95 и расчетным 2.02 значениями свидетельствует о справедливости предположения о палочкообразной конформации молекул комплекса ПЛ-АОТ в разбавленных растворах в хлороформе и изопропиловом спирте.

Вывод о палочкообразной конформации молекул ПЛ-АОТ подтверждается результатами изучения поступательного трения макромолекул комплекса. Теоретическую величину отношения коэффициентов поступательной диффузии D ПБГ и ПЛ-АОТ рассчитывали по формуле (3) для жестких палочкообразных молекул [6]

$$\frac{(D\eta_0)^{\text{ПБГ}}}{(D\eta_0)^{\text{ПЛ-АОТ}}} = \frac{Z^{\text{ПЛ-АОТ}} [\ln P^{\text{ПБГ}} + 0.58]}{Z^{\text{ПБГ}} [\ln P^{\text{ПЛ-АОТ}} + 0.58]} \quad (3)$$

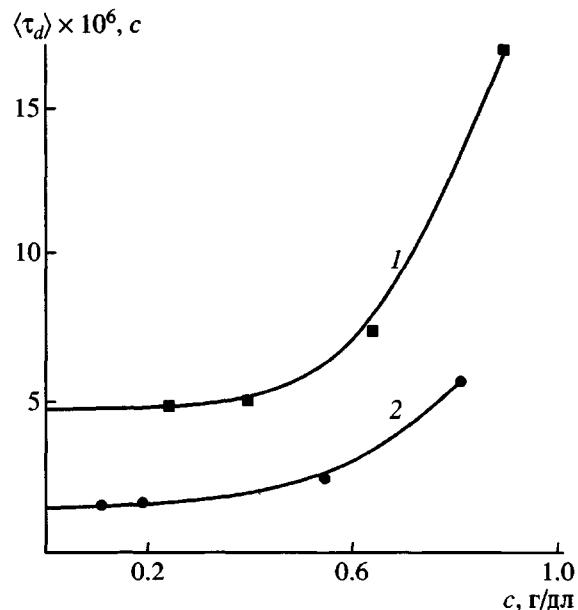


Рис. 4. Концентрационная зависимость времени свободной релаксации $\langle \tau_d \rangle$ ЭДЛ растворов ПЛ-АОТ в изопропиловом спирте (1) и в хлороформе (2).

Экспериментальную величину отношения $(D\eta_0)^{\text{ПБГ}} / (D\eta_0)^{\text{ПЛ-АОТ}}$ вычисляли с использованием значения коэффициента поступательного трения D молекул ПБГ ($Z = 252$), равного $5.66 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ в ДМФА [8]. Удовлетворительное соответствие между расчетной 1.08 и экспериментальной 0.93 величиной отношения достигается при значениях длины молекулы L и гидродинамического диаметра d , определенных выше для ПБГ и ПЛ-АОТ.

Еще одним экспериментальным методом, чувствительным к изменению конформационных характеристик молекул полимеров, является ЭДЛ. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости времени свободной релаксации ЭДЛ, следующей за выключением прямоугольного импульса. Экстраполированное к бесконечному разбавлению время релаксации $\langle \tau_d \rangle$ для ПЛ-АОТ в хлороформе и изопропиловом спирте приведено в таблице.

Сопоставление времени свободной релаксации $\langle \tau_d \rangle$ с $M_{D\eta}$ и характеристической вязкостью $[\eta]$ комплексов по формуле (4)

$$F = \frac{M[\eta]\eta_0}{6RT\langle \tau_d \rangle} \quad (4)$$

позволило рассчитать коэффициент F , величина которого определяется конформационными характеристиками молекул полимеров [6]. Значение F в хлороформе и изопропаноле оказалось равным 0.05 ± 0.01 , как и для низкомолекулярных

фракций некоторых жесткоцепных полимеров (полибутилизоцианат, ароматические полиамиды [11, 12]), молекулы которых находятся в палочкообразной конформации.

Ранее при исследовании молекулярных свойств комплексов ПГК–АТМАБ было установлено, что увеличение полярности растворителя приводит к возрастанию величины их характеристической вязкости [4]. Это связывали с изменением размеров молекулярных клубков ПГК–АТМАБ. Необходимо отметить, что замена хлороформа на более полярный растворитель изопропиловый спирт не вызвала заметного изменения величины характеристической вязкости комплекса ПЛ–АОТ (таблица).

К аналогичному выводу можно прийти и на основании сопоставления времен релаксации ЭДЛ ПЛ–АОТ в хлороформе и изопропаноле. Различия в значениях времени свободной релаксации $\langle\tau_d\rangle$ комплекса в двух растворителях практически полностью обусловлено более, чем трехкратным различием в вязкости η_0 хлороформа и изопропилового спирта. Слабое влияние полярности растворителя на характеристическую вязкость и время ориентационной релаксации молекул ПЛ–АОТ свидетельствует о близких гидродинамических размерах и подобии конформации молекул комплекса в двух растворителях.

Таким образом, анализ данных оптического вращения, вязкости, поступательной диффузии и свободной релаксации ЭДЛ показывает, что молекулы комплекса ПЛ–АОТ в хлороформе и изопропиловом спирте находятся в палочкообразной конформации. Это отличает поведение молекул комплекса ПЛ–АОТ от исследованного ранее стехиометричного комплекса ПГК–АТМАБ, часть звеньев которого не входит в спиральные последовательности и образует гибкие фрагменты, являющиеся причиной образования свернутой компактной конформации [4].

Что является причиной различия в конформации макромолекул ПГК–АТМАБ и ПЛ–АОТ в спирализующих органических растворителях? В молекулах ПГК–АТМАБ ионы алкилtrimетиламмония присоединены к основной полипептидной цепи через короткий спейсер, содержащий два углеродных атома. Ван-дер-ваальсов диаметр полярной головки этого ПАВ в вакууме близок к 0.54 нм, что практически совпадает с межвитковым расстоянием в α -спирале [8]. Отталкивание между ионами ПАВ вызывает увеличение расстояния между витками спирали, что вследствие тепловых флуктуаций приводит к разрыву водородных связей между группами C=O и N–H поли-

пептидной цепи. Это обуславливает появление локальных дефектов α -спиралы и является причиной компактизации молекул комплекса.

Ван-дер-ваальсов диаметр полярной группы АОТ в вакууме близок к 0.46–0.50 нм, что несколько меньше, чем у алкилtrimетиламмоний бромида. Кроме того, в молекулах ПЛ–АОТ ион ПАВ присоединяется к основной полипептидной цепи через более длинный (содержащий четыре атома углерода) спейсер. И, наконец, комплекс ПЛ–АОТ оказался, в отличие от ПГК–АТМАБ, нестехиометричным. Все эти обстоятельства создают дополнительную свободу в расположении боковых радикалов (ионов АОТ) вдоль цепи полипептида, что способствует ослаблению стericеского отталкивания между ними и не вызывает нарушений спиральной структуры макромолекул.

Полученные результаты и их анализ доказывают, что массивные ионы ПАВ, присоединенные к цепи полипептида, оказывают существенное влияние на конформацию молекул полизелектролитных комплексов в слабо полярных спирализующих растворителях. Конформация молекул полизелектролитных комплексов зависит не только от способности полипептидной цепи образовывать вторичную структуру, но также от состава комплекса, размера полярной группы ПАВ и длины спейсера, которым он присоединен к основной цепи молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ponomarenko E.A., Tirrell D.A., MacKnight W.J. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 27. P. 4434.
2. Ponomarenko E.A., Waddon A.J., Bakeev K.N., Tirrell D.A., MacKnight W.J. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 12. P. 4340.
3. Ponomarenko E.A., Waddon A.J., Bakeev K.N., Tirrell D.A., MacKnight W.J. // *Langmuir*. 1996. V. 12. № 9. P. 2169.
4. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1481.
5. Perrin D.D., Armarego W.L.F. // *Purification of Laboratory Chemicals*. Oxford: Pergamon Press, 1988.
6. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
7. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

9. Shechter E., Blout E.R. // Proc. Natl. Acad. Sci. 1964. V. 51. P. 695.
10. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
11. Лезов А.В., Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 659.
12. Лезов А.В., Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 1. С. 113.

The Structure and Conformation of a Poly(*L*-lysinium) Cation Complex with an Anionic Surfactant in Chloroform and Isopropyl Alcohol

A. V. Lezov*, A. B. Mel'nikov*, G. E. Polushina*, E. A. Antonov*, 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,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The hydrodynamic and electrooptical properties of the polyelectrolyte complex based on a poly(*L*-lysinium) cation and a bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate anion in chloroform and isopropyl alcohol were studied. The molar fraction of polypeptide chain units involved in complexation with surfactant ions is equal to 76%. In chloroform and isopropyl alcohol, complex molecules are individual compounds which neither dissociate to separate components nor form intermolecular associates. The optical rotation spectra of complex solutions are characteristic of polypeptides whose molecules adopt conformation of an α -helix. The comparison of hydrodynamic and electrooptical data collected for the complex and its covalent analog, poly(γ -benzyl- α ,*L*-glutamate) with the same polymerization degree, shows that complex molecules take a rodlike conformation. It was demonstrated that a transition from a stoichiometric to nonstoichiometric composition of the complex, as well as a decrease in the diameter of a polar head of the surfactant and its removal from a polypeptide chain, significantly weakens steric repulsion between surfactant ions which is responsible for the compaction of polypeptide-surfactant complex molecules in organic solvents.