

УДК 541(64+49):535.5

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПОЛИПЕПТИД–НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ<sup>1</sup>

© 2004 г. Г. Е. Полушина\*, Е. А. Лысенко\*\*, Е. И. Рюмцев\*, А. В. Лезов\*

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

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 07.08.2003 г.

Принята в печать 08.01.2004 г.

Исследованы электрооптические и динамические свойства полиэлектролитных комплексов поли-L-глутаминовая кислота–катионное ПАВ и поли-L-лизиний гидрохлорид–анионное ПАВ в хлороформе и изопропиловом спирте. Определены оптическая анизотропия повторяющегося звена, постоянные Керра и времена ориентационной релаксации молекул комплексов. Обнаружено, что в отличие от поли-γ-бензил-α,L-глутамата, молекулы которого ориентируются в электрическом поле из-за наличия у них постоянного дипольного момента, электрическое ДЛП в растворах комплексов полипептид–ПАВ имеет деформационную природу. Равновесные электрооптические свойства комплексов могут быть описаны в рамках модели, предполагающей, что индуцированный внешним полем дипольный момент возникает за счет смещения ионов ПАВ вдоль образующей α-спирали. Время установления наведенного дипольного момента сопоставимо с временем ориентационной релаксации молекул комплексов.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов комплексообразования в системе полиэлектролит–ПАВ, а также структуры и состава образующихся полиэлектролитных комплексов, относится к числу актуальных направлений современной физикохимии высокомолекулярных соединений. Уникальные возможности для направленного изменения свойств полиэлектролитных комплексов путем вариации химической структуры как исходного полиэлектролита, так и присоединяемого к нему низкомолекулярного ПАВ лежат в основе их применения для создания новых функциональных материалов. Изучение процессов комплексообразования в системе полимер–ПАВ имеет фундаментальное

значение для развития представлений о самоорганизации макромолекул синтетических и биологических полимеров.

В последние несколько лет синтезированы новые, растворимые в слабополярных органических растворителях полиэлектролитные комплексы [1–9]. Было обнаружено, что комплексы, образованные поли-N-этил-4-винилпиридиний катионом и додецилсульфат анионом в хлороформе, обладают необычными электрооптическими свойствами [2]. Дипольный момент, ответственный за ориентацию молекул комплекса в электрическом поле, возникает вследствие смещения ионов ПАВ вдоль контура цепи полииона. При этом время, необходимое для установления наведенного дипольного момента молекулы, по порядку величины сопоставимо с временем ее ориентационной релаксации.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32749) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект ИО 429).

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

Недавно были изучены гидродинамические и конформационные свойства комплексов на осно-

ве натриевой соли полиглутаминовой кислоты (ПГК) или полилизиний гидрохлорида (ПЛ) с молекулами противоположно заряженных ПАВ в органических растворителях с различной полярностью [6–9]. Установлено, что в хлороформе и в изопропиловом спирте молекулы комплексов являются индивидуальными соединениями, не диссоциирующими на отдельные компоненты и не образующими межмолекулярные ассоциаты. Анализ спектров оптического вращения, а также результатов гидродинамических исследований комплексов показал, что их конформация в органических растворителях определяется влиянием состава комплекса и химической структуры ПАВ на способность полипептидной цепи сохранять  $\alpha$ -спиральную последовательность звеньев. Изменение состава комплекса от стехиометричного к нестехиометричному, а также уменьшение диаметра полярной головки ПАВ и ее удаление от полипептидной цепи существенно ослабляет стерическое отталкивание между ионами ПАВ, ответственное за компактную клубковую конформацию молекул комплексов ПГК–ПАВ в органических растворителях [8, 9].

Цель настоящей работы – исследование электрооптических, динамооптических и динамических свойств полиэлектролитных комплексов, в которых звенья исходного полииона организованы в  $\alpha$ -спиральные последовательности. Особое внимание уделено изучению природы электрооптического эффекта в растворах комплексов полипептид–ПАВ в органических растворителях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы полиэлектролитные комплексы, образованные молекулами полипептида и противоположно заряженного ПАВ в хлороформе (вязкость  $\eta_0 = 0.542$  сП, показатель преломления  $n = 1.4455$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 4.806$ ) и в изопропанолу ( $\eta_0 = 2.10$  сП,  $n = 1.3776$ ,  $\epsilon = 18.3$ ).

Стехиометричный полиэлектролитный комплекс получали смешением эквимольных количеств компонентов в водных растворах по методике, описанной в работах [6–8]. В качестве исходного полиэлектролита использовали два образца натриевой соли поли-L-глутаминовой кислоты (“Sigma Chemical Co”) со степенью полимеризации  $Z = 650$  и  $440$ . Соответствующие им

комплексы обозначаются ниже как ПГК-1 и ПГК-2. Катионным ПАВ служили додецилтриметиламмоний бромид (в случае ПГК-1) и цетилтриметиламмоний бромид (в случае ПГК-2). В качестве неионогенного аналога ПГК-1 использовали поли- $\gamma$ -бензил- $\alpha$ ,L-глутамат (ПБГ) со степенью полимеризации  $Z = 650$  (“Sigma Shemical Co”).

Нестехиометричный полиэлектролитный комплекс ПЛ–АОТ образован молекулами поли-L-лизиний гидрохлорида (“Sigma Chemical Co”) со степенью полимеризации  $Z = 255$  и анионным ПАВ, которым служил бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат (аэрозоль ОТ). По данным элементного анализа, 76% повторяющихся звеньев полилизиний гидрохлорида содержали ионы ПАВ. Синтез образцов описан в работе [9]. ММ комплексов определяли по данным поступательной диффузии и вязкости из работ [8, 9], она равна  $248 \times 10^3$  для ПГК-1,  $165 \times 10^3$  для ПГК-2 и  $120 \times 10^3$  для ПЛ–АОТ.

Растворы комплексов готовили при комнатной температуре и постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение суток.

Электрическое (ЭДЛ) и динамическое ДЛП измеряли компенсационным методом [10, 11]. Применяли электрические поля в форме последовательности прямоугольных или синусоидальных импульсов, длительность которых не превышала  $4 \times 10^{-3}$  с. Постоянная времени среза прямоугольного импульса составляла  $5 \times 10^{-7}$  с. Частота осциллирующий синусоидально-импульсного поля  $\omega$  изменялась в диапазоне 6–600 кГц. В качестве ячеек Керра использовали стеклянные трубки с впаянными в них титановыми электродами с длиной 3 или 8 см по ходу луча и с зазором между ними 0.02 или 0.08 см соответственно. Измерения динамического ДЛП проводили в титановом приборе с длиной ротора по ходу луча 3 см и с зазором между статором и ротором 0.03 см. Компенсатором служили тонкие слюдяные пластинки с разностью хода  $0.01\lambda$  (ЭДЛ) и  $0.036\lambda$  (динамическое ДЛП). Источник света – He-Ne-лазер с длиной волны  $\lambda = 632.8$  нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод динамического ДЛП широко применяется для исследования конформационных и структурных характеристик полимеров [10]. Ра-

нее было показано, что этот метод может быть эффективным при изучении молекулярных характеристик и конформации комплексов линейный полиэлектролит–ПАВ в органических растворителях [1, 3]. В настоящей работе метод динамического ДЛП использовали для анализа оптических характеристик комплексов ПГК-1 и ПГК-2.

Величину оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t$  комплексов ПГК-1 и ПГК-2 в изопропанолу вычисляли из наклона зависимостей ДЛП  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta t$ , равного произведению градиента скорости потока на разность вязкости раствора и растворителя. Полученные значения  $\Delta n/\Delta t$  для комплексов ПГК-1 и ПГК-2 совпадали в пределах погрешности эксперимента и были в ~60 раз меньше оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t$  для ПБГ с той же степенью полимеризации в спиральном состоянии [10, 12]. Столь заметное различие в динамооптических характеристиках комплексов и ПБГ может быть обусловлено разницей в конформации их молекул. По данным гидродинамических исследований молекулы ПБГ имеют палочкообразную конформацию, в то время как молекулы ПГК-1 и ПГК-2 находятся в конформации клубка [8]. Необходимо отметить, что клубковая конформация комплексов ПГК-1 и ПГК-2 возникает вследствие частичного нарушения  $\alpha$ -спиральной структуры исходного полииона, вызванного стерическими взаимодействиями между ионами ПАВ. Присутствие в цепи полиэлектролита небольшого числа гибких неспиральных последовательностей обуславливает свернутую компактную конформацию молекул комплекса.

Величина оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t$  полимера, молекулы которого имеют клубкообразную конформацию, определяется соотношением [10]

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{4\pi(n^2 + 2)^2}{27kTn} \left\{ \frac{3}{5} S \Delta a_i + \frac{3}{4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{8.33 M \Phi_\infty}{(2\pi N_A)^2 [\eta]} + \frac{3}{5} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{M_0 S \rho}{\pi N_A} e_s \right\} \quad (1)$$

Первое слагаемое в фигурных скобках уравнения (1) характеризует вклад в  $\Delta n/\Delta t$ , который вносит собственная оптическая анизотропия молекулы.

Ее величина определяется произведением оптической анизотропии мономерного звена  $\Delta a_i$  на число мономерных звеньев в статистическом сегменте  $S = 35$  для комплексов ПГК-1 и ПГК-2 [13]. Второе слагаемое учитывает вклад в  $\Delta n/\Delta t$ , вносимый анизотропией формы молекулярного клубка (эффект макроформы), а третье – анизотропией формы статистического сегмента (эффект микроформы). Оба эти эффекта вносят в  $\Delta n/\Delta t$  комплекса положительный вклад и проявляются при условии, что инкремент показателя преломления раствора  $dn/dc$  отличен от нуля [8].

Оптическая анизотропия мономерного звена комплексов ПГК-1 и ПГК-2  $\Delta a_i = -22 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  была вычислена по формуле (1) с использованием величин  $M$ ,  $[\eta]$ ,  $dn/dc = 0.1$ , определенных в работе [8], а также ММ мономерного звена  $M_0$  ( $M_0 = 356$  для ПГК-1 и 412 для ПГК-2), плотности полимера  $\rho = 1.1 \text{ г/см}^3$  и коэффициента формы сегмента  $e_s = 0.3$  [1, 3, 10].

Отрицательный знак  $\Delta a_i$  показывает, что оптическая поляризуемость мономерного звена молекул комплексов вдоль направления цепи меньше, чем в нормальном. Это соответствует химической структуре молекул ПГК-1 и ПГК-2, где роль боковых радикалов играют ионы ПАВ. Интересно отметить, что оптическая анизотропия повторяющегося звена молекул комплекса по абсолютной величине практически совпадает с положительной по знаку оптической анизотропией мономерного звена молекул ПБГ [10].

Для изучения равновесных электрооптических свойств и динамики ориентации молекул комплексов полипептид–ПАВ во внешнем поле в работе был использован метод ЭДЛ.

На рис. 1 приведены зависимости  $\Delta n$  растворов исследованных комплексов от квадрата напряженности синусоидально-импульсного поля  $E$ , измеренные при различных частотах  $\omega$ . Постоянную Керра полимера  $K = \frac{\Delta n - \Delta n_0}{cE^2}$  при каждой из частот  $\omega$  вычисляли из разности наклонов зависимостей  $\Delta n$  от  $E^2$  для раствора ( $\Delta n$ ) концентрации  $c$  и растворителя ( $\Delta n_0$ ). В области низких частот величина постоянной Керра комплекса в пределах погрешности эксперимента совпадала со значением  $K$ , определенным из измерений ЭДЛ этого же комплекса в прямоугольно-импульсном поле.

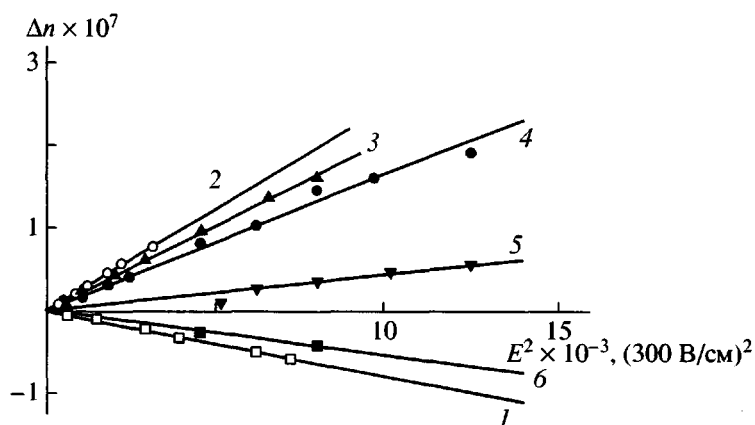


Рис. 1. Зависимость ДЛП  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E$  для растворителя (1) и раствора комплекса ПЛ-АОТ с концентрацией  $c = 1.08$  г/дл в хлороформе. Точки соответствуют частотам синусоидально-импульсного поля  $\omega = 6.3$  (2), 13.2 (3), 62 (4), 190 (5) и 560 кГц (6).

Увеличение частоты осцилляций поля  $\omega$  сопровождалось уменьшением ДЛП раствора  $\Delta n$  до значения, близкого к  $\Delta n_0$  растворителя.

Частотная зависимость постоянной Керра  $K$  комплексов (рис. 2) описывается соотношением [10]

$$K(\omega) = \frac{K_0}{1 + \omega^2 \tau_r^2}, \quad (2)$$

где  $K_0$  – равновесное значение постоянной Керра, соответствующее ее пределу при  $\omega \rightarrow 0$ . Время

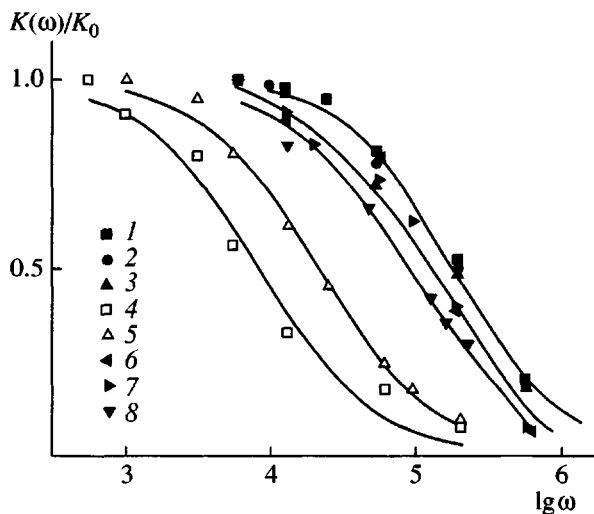


Рис. 2. Частотные зависимости приведенной постоянной Керра  $K(\omega)/K_0$  для ПГК-1 (1–3), ПБГ (4, 5), а также для комплекса ПЛ-АОТ в хлороформе (6, 7) и изопропанол (8).  $c = 0.543$  (1), 0.209 (2), 0.124 (3), 0.593 (4), 0.032 (5), 1.08 (6), 0.626 (7) и 0.88 г/дл (8).

релаксации ЭДЛ  $\tau_r = \frac{1}{2\pi\omega}$  для ПБГ и полиэлект-

ролитных комплексов определяли по полувысоте спада дисперсионной кривой. Область частотной дисперсии постоянной Керра и, таким образом, время релаксации  $\tau_r$  для комплексов ПГК-1 и ПЛ-АОТ не зависели от концентрации раствора (рис. 2). Напротив, для ПБГ кривая дисперсии постоянной  $K$  смещается в сторону высоких частот при понижении концентрации раствора, что свидетельствует об уменьшении времени ориентационной релаксации  $\tau_r$  его молекул. Экстраполированные к бесконечному разбавлению значения  $\tau_r$  для всех исследованных полимеров приведены в таблице.

На рис. 3 представлены временные зависимости  $\Delta n$ , следующие за включением и выключением прямоугольно-импульсного электрического поля для растворов ПЛ-АОТ в хлороформе. Аналогичные зависимости были получены для других комплексов во всех использованных растворителях. Времена установления  $\langle \tau_R \rangle$  и спада  $\langle \tau_d \rangle$  ЭДЛ рассчитывали из площади “треугольников”, указанных на рисунке стрелками. Концентрационные зависимости времени установления  $\langle \tau_R \rangle$  и свободной релаксации ЭДЛ  $\langle \tau_d \rangle$  комплексов в различных органических растворителях приведены на рис. 4. Времена ориентационной релаксации молекул комплексов и ПБГ определяли экстраполяцией этих зависимостей к бесконечному разбавлению. Полученные значения времен релаксации даны в таблице.

Электрооптические и динамические характеристики комплексов ПГК-1, ПГК-2 и ПЛ-АОТ в хлороформе и изо-пропанол

Образец	Растворитель	$[\eta]$ , дл/г	$\Delta n/\Delta t \times 10^{10}$ , см с <sup>2</sup> /г	$K \times 10^8$ , см <sup>5</sup> /г (300 В/см) <sup>2</sup>	$\langle \tau_d \rangle \times 10^6$ , с	$\langle \tau_R \rangle \times 10^6$ , с	$\tau_{\infty} \times 10^6$ , с
ПБГ	Хлороформ	1.43	—	23.2	4.9	19.5	13
ПГК-1	Хлороформ	0.24	—	2.3	1.0	1.3	0.8
	Изопропанол	0.46	15	1.5	—	—	—
ПГК-2	Хлороформ	0.18	—	1.6	0.5	0.6	0.6
	Изопропанол	0.20	14	—	—	—	—
ПЛ-АОТ	Хлороформ	0.13	—	0.6	1.5	—	1.1
	Изопропанол	0.13	—	2.2	4.9	5.0	1.7

Время свободной релаксации  $\langle \tau_d \rangle$  ПБГ практически в 5 раз превосходит  $\langle \tau_d \rangle$  комплекса ПГК-1 в хлороформе (таблица). Это согласуется с выводом о более компактной по сравнению с ПБГ конформацией молекул ПГК-1 [8]. Меньшее по сравнению с ПГК-1 время свободной релаксации  $\langle \tau_d \rangle$  комплекса ПГК-2 отражает факт зависимости времен свободной релаксации ЭДЛ исследованных комплексов от ММ.

Сопоставление времен свободной релаксации комплексов  $\langle \tau_d \rangle$  с их ММ и вязкостью, выполненное в работах [8, 9], показало, что клубкообразные молекулы ПГК-1, ПГК-2, как и палочкообразные, находящиеся в  $\alpha$ -спиральном состоянии молекулы комплекса ПЛ-АОТ, ориентируются в

электрическом поле по механизму крупномасштабного движения как целое.

Переходя к анализу природы электрооптического эффекта в растворах комплексов полипептид-ПАВ, следует отметить, что теория ориентационной релаксации неионогенных макромолекул предсказывает наличие дисперсии постоянной составляющей эффекта Керра для полимеров, молекулы которых обладают постоянным дипольным моментом [10]. При этом отношение  $\tau_{\infty}$  к  $\langle \tau_d \rangle$  равно трем для кинетически жестких и двум для кинетически гибких дипольных молекул. В пределах погрешности эксперимента отношение

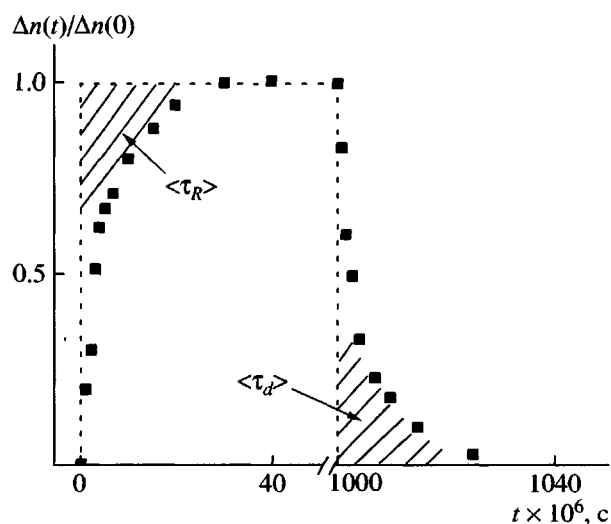


Рис. 3. Приведенное ДЛП  $\Delta n(t)/\Delta n(0)$  в прямоугольно-импульсном поле как функция времени  $t$  для комплекса ПЛ-АОТ в хлороформе при концентрации раствора 0.807 г/дл.

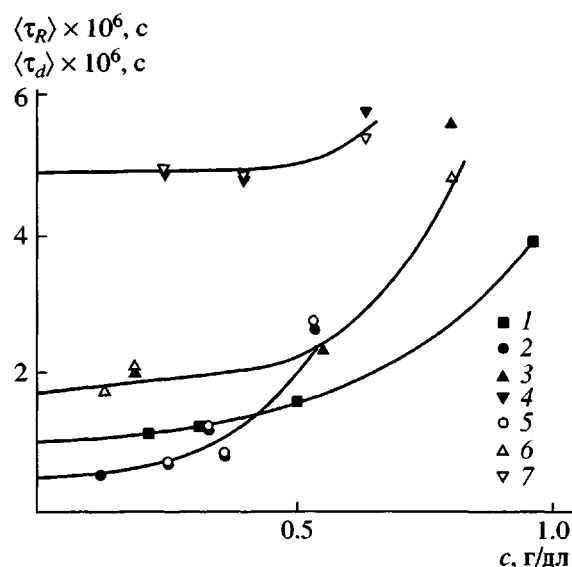


Рис. 4. Концентрационные зависимости времени спада ЭДЛ  $\langle \tau_d \rangle$  для ПГК-1 (1), ПГК-2 (2), ПЛ-АОТ (3) в хлороформе, ПЛ-АОТ (4) в изо-пропанол, а также времени установления ЭДЛ  $\langle \tau_R \rangle$  для ПГК-2 (5), ПЛ-АОТ (6) в хлороформе и ПЛ-АОТ (7) в изопропанол.

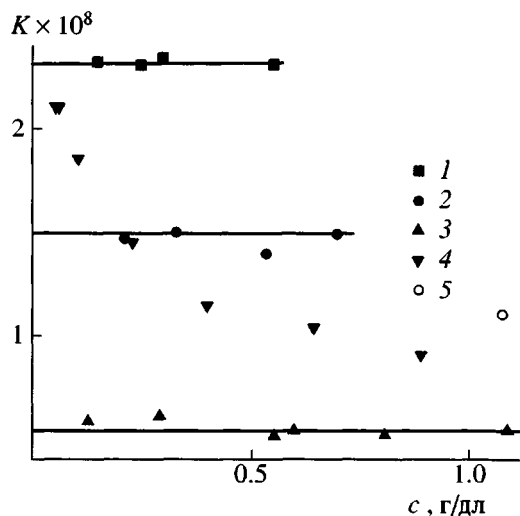


Рис. 5. Концентрационные зависимости постоянной Керра  $K$  для ПГК-1 (1), ПГК-2 (2) и ПЛ-АОТ (3) в хлороформе, а также ПЛ-АОТ (4) и ПГК-1 (5) в изопропанолe.

$\tau_{\perp}/\langle\tau_d\rangle$  оказалось близким к теоретическому только для ПБГ. Для комплексов ПГК-1, ПГК-2 и ПЛ-АОТ в хлороформе и изопропанолe отношение  $\tau_{\perp}/\langle\tau_d\rangle$  было близким или даже меньшим единицы. Следует отметить, что такое же соотношение между временами  $\tau_{\perp}$  и  $\langle\tau_d\rangle$  было обнаружено ранее для комплексов поливинилпиридиний бромид-ПАВ в хлороформе [2].

Для выяснения возможных причин несоответствия теории и эксперимента необходимо сравнить времена установления  $\langle\tau_R\rangle$  и спада  $\langle\tau_d\rangle$  ЭДЛ в растворах исследованных комплексов. В теории релаксации ЭДЛ в растворах полимеров показано, что отношение  $\langle\tau_R\rangle$  к  $\langle\tau_d\rangle$  определяется природой эффекта и не зависит от полидисперсности полимера по ММ или временам релаксации [10, 13]. Отношение  $\langle\tau_R\rangle/\langle\tau_d\rangle = 4$  или 3 для кинетически жестких или гибких дипольных молекул соответственно. В том случае, когда ЭДЛ в растворе полимера вызвано ориентацией молекул за счет индуцированного внешним полем дипольного момента, отношение  $\langle\tau_R\rangle/\langle\tau_d\rangle = 1$ .

Для ПБГ отношение  $\langle\tau_R\rangle/\langle\tau_d\rangle$  оказалось близким к четырем. Это показывает, что его молекулы ориентируются в электрическом поле из-за наличия у них постоянного дипольного момента. Напротив, для всех исследованных комплексов время установления ЭДЛ  $\langle\tau_R\rangle$  совпадало с  $\langle\tau_d\rangle$  или превосходило его не более, чем в 1.3 раза (табли-

ца). Это показывает, что как и в случае исследованных ранее комплексов поливинилпиридиний бромид-ПАВ, ЭДЛ в растворах ПГК-1, ПГК-2 и ПЛ-АОТ обусловлено ориентацией оптически анизотропных молекул за счет индуцированного внешним полем дипольного момента.

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости постоянной Керра  $K$  комплексов, полученные из измерений ЭДЛ в прямоугольно-импульсном поле. Постоянные Керра комплексов ПГК-1, ПГК-2 и ПЛ-АОТ в хлороформе определяли экстраполяцией этих зависимостей к бесконечному разбавлению (таблица). Для комплекса ПЛ-АОТ в изопропанолe обнаружено резкое возрастание постоянной Керра  $K$  при уменьшении концентрации раствора. Аналогичные концентрационные зависимости постоянной  $K$  были обнаружены ранее для ароматических полиамидов, эфиров целлюлозы и некоторых других полимеров в полярных органических растворителях [10, 13–15]. За постоянную Керра комплекса ПЛ-АОТ принимали значение  $K$ , измеренное при наименьшей концентрации раствора (рис. 5, таблица). Постоянная Керра указанного комплекса в изопропанолe больше величины  $K$  этого же соединения в хлороформе (таблица), что обусловлено различием в диэлектрической проницаемости хлороформа и изопропанола и, таким образом, в величине внутреннего поля, действующего на молекулу, помещенную в эти растворители [10].

По порядку величины постоянные Керра комплексов близки к  $K$  ряда неионогенных жесткоцепных полимеров [10, 13], а также комплекса поливинилпиридиний бромид-ПАВ в хлороформе [2]. При этом постоянная Керра комплекса ПГК-1 на порядок меньше величины  $K$  для ПБГ с той же степенью полимеризации и больше постоянной Керра  $K$  комплекса ПЛ-АОТ в хлороформе (таблица).

Постоянная Керра  $K$  комплекса ПГК-1, измеренная в изопропанолe при концентрации раствора  $c = 1.072$  г/дл, имела положительный знак (таблица). Совпадение знаков  $K$  и оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t$  комплекса показывает, что направление индуцированного дипольного момента, ответственного за ориентацию молекул ПГК-1 и ПГК-2 в электрическом поле, совпадает с осью их наибольшей оптической поляризуемости. Можно предположить, что дипольный мо-

мент в молекулах комплексов возникает в результате смещения ионов ПАВ вдоль образующей  $\alpha$ -спирали.

Постоянная Керра  $K$  комплекса определяется анизотропией деформационной  $\Delta b$  и оптической  $\Delta\alpha$  поляризуемости молекулы [2, 10, 13]

$$K = \frac{2\pi N_A (n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2 \Delta b \Delta\alpha}{1215nkTM} \quad (3)$$

Сопоставление уравнений (1) и (3) позволяет получить выражение для величины  $\Delta b/M$  комплекса ПГК-1 через экспериментальные значения  $K$  и  $\Delta n/\Delta t$ :

$$\frac{\Delta b}{M} = \frac{90}{N_A (\epsilon + 2)^2 \Delta n/\Delta t} K \quad (4)$$

Рассчитанное таким образом значение  $\Delta b/M$  оказалось равным  $0,34 \times 10^{-23}$  см<sup>3</sup>/моль, что по порядку величины соответствует деформационной поляризуемости молекул комплекса поливинилпиридиний бромид-ПАВ в хлороформе [3].

Смещение ионов ПАВ из своего равновесного значения приводит к появлению дипольного момента мономерного звена  $p$ . Теория ЭДЛ в растворах полиэлектролитных комплексов позволяет оценить величину этого наведенного дипольного момента, используя формулу [2, 13, 16]

$$p = \left\{ \frac{18kTM_0\Delta b}{ZS} \frac{1}{M} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

Рассчитанное по уравнению (5) значение  $p = 0,2 \times 10^{-18}$  ед. СГСЭ см для комплекса ПГК-1 соответствует полученному ранее для комплексов поливинилпиридиний бромид-ПАВ в хлороформе [2]. По величине отношения  $p$  к заряду иона была оценена величина смещения  $l$  ионов ПАВ вдоль образующей  $\alpha$ -спирали комплекса ПГК-1, которая оказалась равной  $4,16 \times 10^{-10}$  см. Полученное значение  $l$  практически на два порядка меньше высоты витка  $\alpha$ -спирали полипептидной цепи. Столь малое смещение ионов ПАВ под действием электрического поля, по-видимому, обусловлено большой энергией ионной связи и плотной упаковкой полярных головок ПАВ, размер которых близок к межвитковому расстоянию.

Постоянная Керра  $K$  ПГК-1 в 1,44 раза превосходит  $K$  ПГК-2 (таблица). Принимая во внимание, что молекулы комплексов находятся в клубковой конформации, возрастание постоянной Керра  $K$  при увеличении степени полимеризации исходного полиэлектролита нельзя объяснить в рамках теории ЭДЛ неионогенных полимеров [10]. Вместе с тем теория эффекта Керра в растворах ионогенных полимеров предсказывает, что постоянная Керра полиэлектролитного комплекса изменяется пропорционально  $Z^{2\nu}$ . Величина показателя  $\nu$  характеризует влияние термодинамического качества растворителя на размеры макромолекул:  $\nu = 0,5$  для полимера в  $\theta$ -условиях и 0,6 для набухшего клубка [2, 10, 13]. Постоянная Керра  $K$  возрастает пропорционально  $Z^{0,95}$  при переходе от ПГК-2 к ПГК-1. Это показывает, что хлороформ для указанных комплексов является практически  $\theta$ -растворителем.

Полученные в работе результаты показывают, что ЭДЛ растворов комплексов полипептид-ПАВ в органических растворителях имеет деформационную природу. Равновесные электрооптические свойства молекул исследованных комплексов в органических растворителях могут быть описаны в рамках модели, предполагающей, что индуцированный дипольный момент молекул возникает за счет смещения ионов ПАВ из своего равновесного положения вдоль образующей  $\alpha$ -спирали. Время установления наведенного дипольного момента в молекулах комплексов полипептид-ПАВ сопоставимо со временем ориентационной релаксации макромолекул.

Е.А. Лысенко выражает благодарность Фонду содействия отечественной науке за персональную поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.

3. *Bakeev K.N., Shu Y.M., Zevin A.B., Kabanov V.A., Lezov A.V., Mel'nikov A.B., Kolomiets I.P., Rjuntsev E.I., MacKnight W.J.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 4. P. 1320.
4. *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.
5. *Sergeev V.G., Pyshkina O.A., Lezov A.V., Mel'nikov A.B., Rjuntsev E.I., Zevin A.B., Kabanov V.A.* // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 13. P. 4434.
6. *Ponomarenko E.A., Waddon A.J., Bakeev K.N., Tirrell D.A., MacKnight W.J.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 12. P. 4340.
7. *Ponomarenko E.A., Waddon A.J., Bakeev K.N., Tirrell D.A., MacKnight W.J.* // *Langmuir*. 1996. V. 12. № 9. P. 2169.
8. *Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 2001. Т. 43. № 9. С. 1481.
9. *Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Антонов Е.А., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 7. С. 1137.
10. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
11. *Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степаченков А.С.* // *Высокомолек. соед. А*. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
12. *Цветков В.Н., Штенникова И.Н., Рюмцев Е.И., Пирогова Г.Ф.* // *Высокомолек. соед. А*. 1967. Т. 9. № 7. С. 1575.
13. *Лезов А.В.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский гос. ун-т, 1998.
14. *Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степаченков А.С.* // *Высокомолек. соед. А*. 1982. Т. 24. № 4. С. 870.
15. *Коломиец И.П., Лезов А.В., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.* // *Высокомолек. соед. А*. 1985. Т. 27. № 11. С. 2415.
16. *Van Der Touw F., Mandel M.* // *Biophys. Chem*. 1974. V. 2. P. 218.

## Electrooptical and Dynamic Properties of Polypeptide–Low-Molecular-Mass Surfactant Complexes in Organic Solvents

G. E. Polushina\*, E. A. Lysenko\*\*, E. I. Ryumtsev\*, and A. V. Lezov\*

\*Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

\*\*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

**Abstract**—Electrooptical and dynamic properties of poly(*L*-glutamic) acid–cationic surfactant and poly(*L*-lysiniium hydrochloride)–anionic surfactant polyelectrolyte complexes in chloroform and isopropyl alcohol were studied. The optical anisotropy of the repeating unit, the Kerr constant, and the time of orientational relaxation of complex molecules were determined. It was shown that, as opposed to poly( $\gamma$ -benzyl- $\alpha$ -*L*-glutamate), whose molecules orient in the electric field due to the occurrence of the permanent dipole moment, electric birefringence in solutions of polypeptide–surfactant complexes is of a deformation origin. It was demonstrated that equilibrium electrooptical properties of complexes may be described within the framework of a model which assumes that the external field-induced dipole moment is due to the displacement of surfactant ions along the generatrix of the  $\alpha$ -helix. The time needed to attain the induced dipole moment was found to be commensurable with the time of the orientational relaxation of complex molecules.