

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

На правах рукописи

ПОЛУШИНА Галина Евгеньевна

ЭЛЕКТРООПТИКА РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ.

Специальность 02.00.06. – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата  
физико-математических наук

Санкт-Петербург

2005



Работа выполнена на кафедре физики полимеров физического факультета  
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель:

доктор физ.-мат. н., проф.

Лезов Андрей Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор физ.-мат. н., проф.

Трусов Анатолий Анатольевич

доктор хим. н., проф.

Герасимов Василий Иванович

Ведущая организация: Институт высокомолекулярных соединений РАН

Защита состоится «8» декабря 2005 года в 11<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д.212.232.33 по защите диссертаций на соискание ученой  
степени доктора физико-математических наук при Санкт-Петербургском  
государственном университете по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец,  
Ульяновская, д.1 НИИФ СПбГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбГУ.

Отзывы на автореферат просьба направлять по адресу: 198504,

Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д.1, НИИФ СПбГУ,

Диссертационный совет Д.212.232.33

Автореферат разослан «3» ноября 2005 г.

И. о. ученого секретаря диссертационного совета,

доктор физ.-мат. н., проф.



Рюмцев Е.И.

2006-4  
21925

22/А/35

3

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Изучение процессов самоорганизации в системе полиэлектролит (ПЭ) – поверхностно-активное вещество (ПАВ) является актуальной задачей физикохимии высокомолекулярных соединений. Установление связи между строением, составом и свойствами полиэлектролитных комплексов имеет большое значение для развития представлений о механизмах самосборки молекулярных систем и создания материалов с заданными техническими характеристиками.

В последние годы были синтезированы новые растворимые в органических растворителях полиэлектролитные комплексы. Особое место в ряду таких систем занимают соединения, образованные молекулами синтетических полипептидов и дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) с противоположно заряженными ионами ПАВ. Изучение свойств этих комплексов представляет интерес для физики и химии полимеров, биофизики и ряда смежных отраслей знания.

Настоящая работа посвящена исследованию динамических, конформационных, электро- и динамооптических свойств комплексов, образованных спиральными ПЭ и противоположно заряженными ПАВ в органических растворителях.

**Цель работы:** установление связи между химической структурой, составом, конформацией, электрооптическими и динамическими свойствами комплексов полипептид-ПАВ и ДНК-ПАВ в органических растворителях.

### **Основные задачи, решаемые в работе:**

- изучение гидродинамических, электро- и динамооптических свойств комплексов полипептид-ПАВ, различающихся составом и химической структурой компонентов в органических растворителях;
- исследование влияния вторичной структуры исходных ПЭ и состава комплекса на конформацию и динамические характеристики макромолекул;
- изучение электрооптических и динамических свойств комплексов ДНК-ПАВ в органических растворителях.

### **Научная новизна и положения, выносимые на защиту.**

1. Комплексы полипептид-ПАВ и ДНК-ПАВ в органических растворителях являются индивидуальными соединениями, не диссоциирующими на отдельные компоненты и не образующими межмолекулярные агрегаты.
2. Молекулы комплексов полиглутаминовая кислота –ПАВ в хлороформе, изопропанол и метаноле находятся в свернутой клубкообразной конформации, в то время как для молекул комплекса полилизиний катиона и АОТ характерна палочкообразная конформация. Молекулы комплекса ДНК-ПАВ в хлороформе находятся в глобулярной конформации.



3. Компактизация молекул комплексов полипептид-ПАВ обусловлена стерическими взаимодействиями между ионами ПАВ, которые приводят к локальным нарушениям  $\alpha$ -спирали, увеличивающим равновесную гибкость основной полипептидной цепи.

4. Молекулы комплексов полипептид-ПАВ и ДНК-ПАВ ориентируются в электрическом поле по крупномасштабному механизму. Электрооптический эффект в растворах исследованных комплексов имеет деформационную природу.

**Научная и практическая значимость работы.** В работе впервые исследованы электрооптические, динамические и динамооптические свойства новых полиэлектролитных комплексов, растворимых в органических растворителях с различной полярностью. Установлено влияние структуры и состава комплексов на конформацию молекул синтетических полипептидов и ДНК. Впервые исследованы механизмы ориентации макромолекул и природа электрооптического эффекта в растворах комплексов полипептид-ПАВ. Полученные результаты представляют интерес для физики высокомолекулярных соединений и биофизики. Они могут быть использованы при создании новых маслорастворимых соединений, а также материалов наноструктурного диапазона.

**Личный вклад автора.** Автором выполнены измерения вязкости, электрического и динамического двойного лучепреломления растворов комплексов, проведена обработка и анализ экспериментальных данных. Автор принимал участие в обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций по теме работы.

**Апробация работы.** Результаты докладывались на Международных и Всероссийских конференциях: 3<sup>rd</sup> International Symposium "Molecular mobility and order in polymer systems", Saint-Petersburg, 1999; Втором Всероссийском Каргинском Симпозиуме (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века", Черноголовка, 2000; 2<sup>nd</sup> International Conference "Physics of liquid matter: modern problems", Kyiv, Ukraine, 2003; Третьей Всероссийской Каргинской Конференции "Полимеры - 2004", Москва, 2004.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, включающего 101 наименование.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** рассматриваются основные теоретические представления об электрооптических, динамических и динамооптических свойствах макромолекул.

Приводится обзор результатов экспериментальных исследований молекулярных свойств комплексов линейный ПЭ – ПАВ.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных установок, использованных в работе, для измерения электрического (ЭДП) и динамического (ДЛП) двойного лучепреломления в растворах полиэлектролитных комплексов.

**В § 1 третьей главы** сообщаются результаты изучения гидродинамических и конформационных свойств молекул стехиометричных полиэлектролитных



комплексов поли-L-глутаминовая кислота (рис. 1) - катионное ПАВ в хлороформе (ХФ), изопропанол (ИПС) и метаноле (МТ). В качестве исходного ПЭ

Рис.1

использовали два образца натриевой соли поли-L-глутаминовой кислоты со степенью полимеризации  $Z_w = 650$  (ПГК-ПАВ1) и 440 (ПГК-ПАВ2) и параметром полидисперсности  $M_w/M_n = 1,25$ . Катионными ПАВ служили додецилтриметиламмоний бромид (ПГК-ПАВ1) и цетилтриметиламмоний бромид (ПГК-ПАВ2). Комплексы получали смешением эквимольных количеств компонентов в водных растворах. Для сравнения были изучены гидродинамические и конформационные свойства неионогенного аналога комплексов - поли-γ-бензил-α,L-глутамата (ПБГ) с  $Z_w = 650$ .

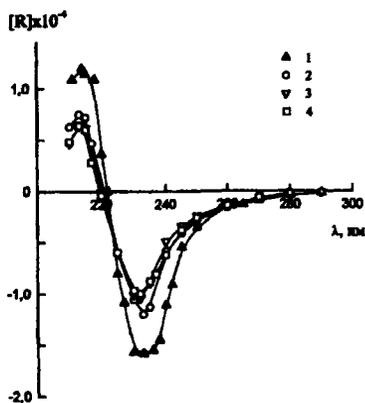
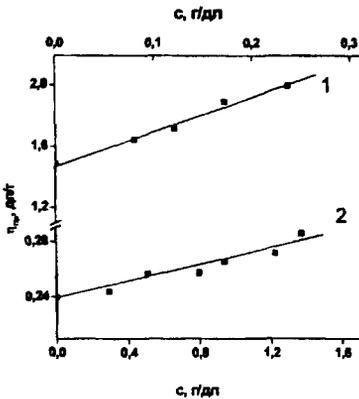


Рис. 2. Спектры оптического вращения  $[R]$  для растворов ПБГ (1), ПГК-ПАВ-1 (2) в ХФ, ПГК-ПАВ-2 (3) в ИПС и ПГК-ПАВ-2 (4) в МТ.

Молекулярные характеристики полипептидов в значительной степени определяются способностью их макромолекул к формированию спиральной структуры. Форма спектров дисперсии удельного оптического вращения  $[R]$ , наблюдаемых для растворов ПБГ и комплекса ПГК-ПАВ1 в ХФ и ИПС, типична для полипептидов, молекулы которых находятся в состоянии α-спирали (рис. 2).

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  ПБГ и комплексов определяли линейной экстраполяцией концентрационной

зависимости приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  раствора к бесконечному разбавлению (рис.



**Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  от концентрации растворов ПБГ (1) и ПГК-ПАВ1 (2) в ХФ.**

Этот факт, а также линейность концентрационных зависимостей коэффициента поступательной диффузии и приведенной вязкости растворов комплексов показывают, что увеличение полярности растворителя в ряду ХФ - ИПС - МТ не сопровождается диссоциацией молекул комплекса и не приводит к образованию межмолекулярных ассоциатов.

Величина характеристической вязкости ПБГ в ХФ близка к значению  $[\eta] = 1,35$  дл/г, рассчитанному по соотношению Марка - Куна - Хаувинка для молекул ПБГ в спирализующих растворителях.

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  комплекса ПГК-ПАВ1 в ХФ оказалась в 6 раз меньше  $[\eta]$  ПБГ в том же растворителе (табл. 1). Столь резкое уменьшение величины  $[\eta]$  комплекса можно связать с двумя факторами. Первый обусловлен возрастанием ММ повторяющегося звена  $M_0$  и гидродинамического диаметра  $d$  молекул за счет замены бокового бензильного радикала на массивный додецилтриметиламмоний катион при переходе от ПБГ к ПГК-ПАВ1. Второй - более компактная по сравнению с ПБГ конформация молекул комплекса ПГК-ПАВ1.

По формуле для характеристической вязкости жестких палочкообразных молекул было рассчитано отношение  $[\eta]^{ПБГ}$  к  $[\eta]^{ПГК-ПАВ1}$ , которое оказалась равным 1,42. Это показывает, что шестикратное уменьшение характеристической вязкости при переходе от ПБГ к ПГК-ПАВ1 невозможно объяснить, если считать, что их молекулы находятся в палочкообразной конформации. В связи с этим, можно

3, табл.1). По экспериментальным величинам  $[\eta]$  и коэффициента поступательной диффузии  $D_0$  была вычислена молекулярная масса (ММ)  $M_{D\eta}$  комплексов при значении гидродинамического инварианта  $A_0 = 3,50 \times 10^{-10}$  эрг/Кмоль<sup>1/3</sup> (табл. 1). Полученные значения  $M_{D\eta}$  для ПГК-ПАВ1 и ПГК-ПАВ2 в пределах погрешности эксперимента близки к теоретическим, вычисленным из степени полимеризации  $Z$  исходной ПГК и ММ  $M_0$  их повторяющихся звеньев.

Таблица 1. Гидродинамические и электрооптические характеристики комплексов полипептид-ПАВ в органических растворителях.

Образец	Растворитель	$[\eta]$ , дл/г	$D_0 \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$\Delta n / \Delta t \times 10^{10}$ , см с <sup>2</sup> /г	$K \times 10^8$ , см <sup>3</sup> /г(300В) <sup>2</sup>	$\langle \tau_d \rangle \times 10^6$ , с	$\langle \tau_R \rangle \times 10^6$ , с	$\langle \tau \rangle \times 10^6$ , с
ПБГ	ХФ	1,43	-	-	-	23,2	4,9	19,5	13,0
ПГК-ПАВ1	ХФ	0,24	-	-	-	2,3	1,0	1,3	0,8
ПГК-ПАВ1	ИПС	0,46	1,00	248	15	1,5	-	-	-
ПГК-ПАВ2	ХФ	0,18	-	-	-	1,6	0,5	0,6	0,6
ПГК-ПАВ2	ИПС	0,20	1,55	165	14	-	-	-	-
ПГК-ПАВ2	МТ	0,29	5,62	147	-	-	-	-	-
ПЛГХ	H <sub>2</sub> O+0,01 М NaCl	0,69	3,8	43	-	-	-	-	-
ПЛ-АОТ	ХФ	0,13	-	-	-	0,6	1,5	1,7	1,1
ПЛ-АОТ	ИПС	0,13	2,3	120	-	2,2	4,9	5,0	1,7

7

Таблица 2. Электрооптические и кинетические характеристики молекул комплексов ДНК-ПАВ в ХФ.

Образец	$[\eta]$ , дл/г	$M \times 10^{-6}$	$K \times 10^8$ , см <sup>3</sup> /г(300В) <sup>2</sup>	$\langle \tau_R \rangle \times 10^6$ , с	$\langle \tau_d \rangle \times 10^6$ , с	$\langle \tau \rangle \times 10^6$ , с
ДНК-ПАВ1	0,55	0,28	-2,0	3	3	4,5
ДНК-ПАВ2	-	1,30	-	-	8	10,0
ДНК-ПАВ3	0,55	4	-4,5	65	41	19,0

предположить, что меньшее по сравнению с ПБГ значение  $[\eta]$  ПГК-ПАВ1 является следствием свернутой конформации молекул комплекса.

Другой экспериментально определяемой величиной, чувствительной к изменению размеров и конформации макромолекул, является время  $\langle \tau_d \rangle$  свободной релаксации ЭДЛ, которое характеризует скорость исчезновения электрооптического эффекта после выключения прямоугольного импульса. Оно пропорционально кубу гидродинамического радиуса макромолекул  $R_h$ . Тот факт, что экстраполированное к бесконечному разбавлению значение  $\langle \tau_d \rangle$  для ПБГ в 5 раз больше, чем для ПГК-ПАВ1 (табл. 1), показывает, что  $R_h$  комплекса в 1,7 раза меньше, чем эффективный гидродинамический радиус молекул ПБГ в том же растворителе. Необходимо отметить, что резкое уменьшение времен релаксации  $\langle \tau_d \rangle$  при переходе от ПБГ к ПГК-ПАВ1 полностью соответствует изменению их характеристической вязкости.

Коэффициент  $F = \frac{M[\eta]\eta_0}{6RT \langle \tau_d \rangle}$ , зависящий от размеров и конформации молекул, для

ПБГ оказался близким к 0,13, что характерно для палочкообразных молекул. Для ПГК-ПАВ1 и ПГК-ПАВ2 коэффициент  $F = 0,22$ , что близко к теоретическому значению 0,25 для кинетически жестких непротекаемых гауссовых клубков.

Для установления причин изменения конформации комплекса ПГК-ПАВ1 был исследован ПЭ комплекс, образованный поли-L-лизиний катионом (ПЛ) (рис. 4) и бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат анионом (АОТ), в котором ион ПАВ присоединен

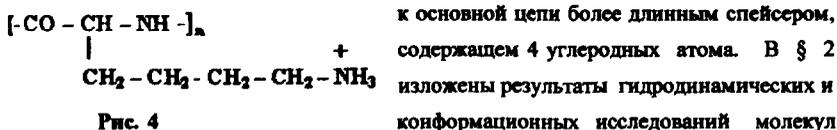


Рис. 4

комплекса ПЛ-АОТ и в ХФ и ИПС. В качестве исходного ПЭ использовали образец поли-L-лизиний гидрохлорида (ПЛГХ) с  $Z_w = 255$ ,  $M_w = 42 \times 10^3$  и  $M_w/M_n = 1,15$ .

Согласно данным элементного анализа комплекс ПЛ-АОТ является нестехиометричным. Мольная доля звеньев полипептида  $\chi$ , связанных электростатически с ионами АОТ, не превышает 76 %. Средняя ММ повторяющегося звена ПЛ-АОТ  $M_0 = 503$ .

Спектры оптического вращения растворов комплекса ПЛ-АОТ в ХФ и ИПС, также как растворов ПБГ в ХФ и ПГК-ПАВ в органических растворителях имеют форму, характерную для молекул полипептидов в состоянии  $\alpha$ -спирали (рис. 5). Значения характеристической вязкости  $[\eta]$  и коэффициента поступательной диффузии  $D$  для ПЛ-АОТ и ПЛГХ приведены в табл. 1.

Линейный характер концентрационных зависимостей коэффициента поступательной диффузии молекул и приведенной вязкости раствора свидетельствует об отсутствии

влияния ПЭ эффектов на гидродинамические характеристики ПЛГХ в водно-солевом растворе и комплекса ПЛ-АОТ в ХФ и ИПС. Рассчитанные из данных по  $[\eta]$  и  $D$  величины  $M_{D\eta}$  комплекса и исходного ПЛГХ (табл.1) соответствуют степени полимеризации  $Z_{D\eta} = 239$  для молекул ПЛ-АОТ и 260 для ПЛГХ, что в пределах погрешности эксперимента согласуется с  $Z_w = 255$  исходного ПЭ. Это показывает, что макромолекулы ПЛ-АОТ в ИПС являются индивидуальными соединениями. Они не образуют межмолекулярные ассоциаты и не распадаются на отдельные компоненты. Замена ХФ на более полярный растворитель - ИПС не вызвала

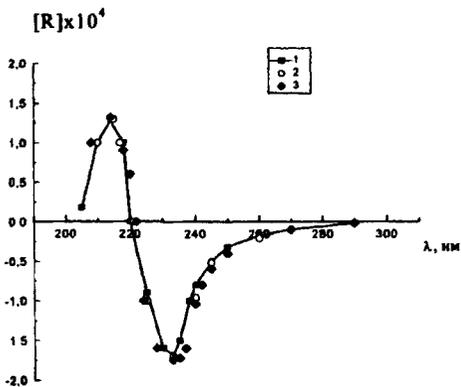


Рис. 5. Спектры оптического вращения  $[R]$  для растворов ПЛ-АОТ в ИПС (1) и в ХФ (2), а также ПБГ в ХФ (3).

Для решения вопроса о конформации молекул комплекса ПЛ-АОТ его характеристическую вязкость сопоставили с  $[\eta]$  ПБГ в спирализующем растворителе диметилформамиде. Хорошее совпадение экспериментального 1,95 и расчетного 2,02 значений свидетельствует о справедливости предположения о палочкообразной конформации молекул комплекса ПЛ-АОТ в разбавленных растворах в ХФ и ИПС. Кроме того, время свободной релаксации комплекса, вычисленное по формуле для палочкообразных молекул при длине молекулы  $L = 51$  нм и гидродинамическом диаметре  $d = 3$  нм, оказалось равным 1,3 мкс, что практически совпадает с экспериментальным (табл. 1).

Анализ данных оптического вращения, вязкости, поступательной диффузии и свободной релаксации ЭДЛ показывает, что молекулы комплекса ПЛ-АОТ в ХФ и ИПС находятся в палочкообразной конформации.

заметного изменения величины характеристической вязкости комплекса ПЛ-АОТ (табл.1). Различие в значениях времени свободной релаксации  $\langle \tau_d \rangle$  для комплекса в двух растворителях практически полностью обусловлено более чем трехкратным различием в вязкости  $\eta_0$  ХФ и ИПС.

Каковы причины различия в конформации молекул ПГК-ПАВ и ПЛ-АОТ? В молекулах ПГК-ПАВ ионы алкилтриметиламмония присоединены к основной полипептидной цепи через короткий спейсер, содержащий два углеродных атома. Ван-дер-ваальсов диаметр полярной головки этого ПАВ в вакууме равен 0,54 нм, что практически совпадает с межвитковым расстоянием в  $\alpha$ -спирали. Отталкивание между ионами ПАВ вызывает увеличение расстояния между витками спирали, что приводит к разрыву водородных связей между C=O и N-H группами полипептидной цепи. Это обуславливает появление локальных дефектов  $\alpha$ -спирали и является причиной компактизации молекул комплекса. Равновесная жесткость молекул ПГК-ПАВ, рассчитанная из данных по характеристической вязкости, оказалась равной 7 нм, что примерно в 20 раз меньше, чем для ПБГ в спиральном состоянии. Ван-дер-ваальсов диаметр полярной группы АОТ в вакууме соответствует 0,48 нм, что несколько меньше, чем у алкилтриметиламмоний бромида. Кроме того, в комплексах ПЛ-АОТ ион ПАВ присоединяется к основной полипептидной цепи через более длинный, чем у ПГК-ПАВ, спейсер, который содержит четыре атома углерода (рис.1, 4). И, наконец, комплекс ПЛ-АОТ в отличие от ПГК-ПАВ является нестехиометричным. Все эти обстоятельства создают дополнительную свободу в расположении ионов АОТ вдоль цепи полипептида, что способствует ослаблению стерического отталкивания между ними и не вызывает нарушений спиральной структуры макромолекул.

В четвертой главе представлены результаты изучения электро-, динамооптических и динамических свойств полиэлектролитных комплексов в растворах.

Величину оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t$  комплексов ПГК-ПАВ1 и ПГК-ПАВ2 в ИПС определяли из наклона линейной зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta t$ . Значения  $\Delta n/\Delta t$  для ПГК-ПАВ1 и ПГК-ПАВ2 совпадали в пределах погрешности эксперимента (табл. 1) и были в 60 раз меньше величины  $\Delta n/\Delta t$  для ПБГ с той же степенью полимеризации.

Собственная оптическая анизотропия мономерного звена комплексов ПГК-ПАВ1 и ПГК-ПАВ2  $\Delta \alpha_i = -22 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  была вычислена с учетом оптических эффектов формы (инкремент показателя преломления растворов  $dn/dc$  0,1). Отрицательный знак  $\Delta \alpha_i$  показывает, что оптическая поляризуемость мономерного звена молекул комплексов вдоль цепи меньше, чем в нормальном к ней направлении. Это соответствует химической структуре молекул комплексов, где роль боковых радикалов играют массивные ионы ПАВ.

Постоянную Керра К комплексов рассчитывали из разности наклонов линейной зависимости ЭДЛ от квадрата напряженности поля для раствора и растворителя,

относенной к концентрации раствора. Постоянные Керра комплексов в ХФ определяли экстраполяцией концентрационных зависимостей  $K$  к бесконечному разбавлению (табл. 1).

По порядку величины постоянные Керра комплексов близки к  $K$  ряда неионогенных жесткоцепных полимеров, а также комплекса поливинилпиридиний бромид – ПАВ в ХФ. При этом постоянная Керра комплекса ПГК-ПАВ1 на порядок меньше величины  $K$  для ПБГ с той же степенью полимеризации в ХФ (табл. 1). Знак постоянной Керра ПГК-ПАВ совпадает со знаком их оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta t$  (табл. 1). Это показывает, что молекулы этих комплексов ориентируются осью своей наибольшей оптической поляризуемости параллельно направлению электрического поля.

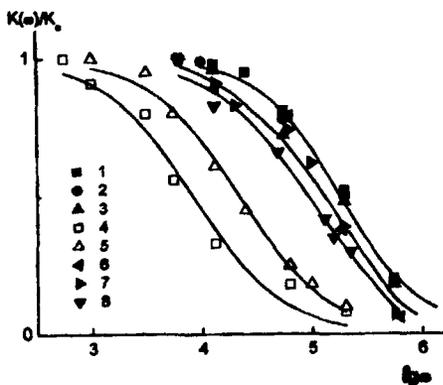


Рис. 6. Частотные зависимости приведенной постоянной Керра  $K(\omega)/K_0$  для ПГК-ПАВ-1 (1-3), ПБГ (4,5), а также для комплекса ПЛ-АОТ в ХФ (6,7) и ИПС(8).  $c = 0.543$  (1),  $0.209$  (2),  $0.124$  (3),  $0.593$  (4),  $0.032$  (5),  $1.08$  (6),  $0.626$  (7) и  $0.88$  г/дл (8).

дисперсия постоянной Керра смещается в сторону высоких частот при понижении концентрации раствора, что свидетельствует об уменьшении времени ориентационной релаксации  $\tau$  его молекул. Экстраполированные к бесконечному разбавлению значения  $\tau$  комплексов приведены в табл.1.

На рис. 7 представлены временные зависимости приведенного ЭДЛ  $\Delta n/\Delta n(0)$  ( $\Delta n(0)$  – равновесное двойное лучепреломление), следующие за включением и выключением прямоугольно-импульсного поля для растворов ПЛ-АОТ в ХФ.

Времена установления  $\langle \tau_R \rangle$  и спада  $\langle \tau_d \rangle$  ЭДЛ рассчитывали из площади заштрихованных фигур (рис. 7). Экстраполированные к бесконечному разбавлению

Зависимость приведенной постоянной Керра  $K$  комплексов и ПБГ от логарифма частоты синусоидального поля приведена на рис. 6. Времена релаксации ЭДЛ  $\tau$ , рассчитанные по частоте  $\omega$ , соответствующей полувысоте спада дисперсионной кривой, не зависели от концентрации раствора. Для ПБГ кривая

времена ориентационной релаксации молекул комплексов и ПБГ приведены в табл.1.

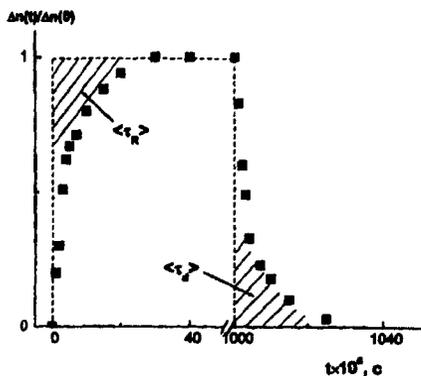


Рис. 7. Приведенное ЭДЛ  $\Delta n(t)/\Delta n(0)$  для ПЛ-АОТ в ХФ, измеренное при  $c = 0,807$  г/дл и амплитуде импульса  $U = 100$  В.

дипольным моментом. При этом отношение  $\tau/\langle\tau_d\rangle$  равно 3 для кинетически жестких и 2 для кинетически гибких макромолекул. В пределах погрешности эксперимента отношение  $\tau/\langle\tau_d\rangle$  оказалось близким к теоретическому только для ПБГ. Для комплексов отношение  $\tau/\langle\tau_d\rangle \leq 1$  (табл. 1).

Отношение  $\langle\tau_R\rangle$  к  $\langle\tau_d\rangle$  определяется природой электрооптического эффекта и не зависит от полидисперсности полимера по ММ или временам релаксации. Отношение  $\langle\tau_R\rangle/\langle\tau_d\rangle = 4$  для кинетически жестких и 3 для кинетически гибких дипольных молекул. 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 4 (табл. 1). Это свидетельствует о том, что его молекулы ориентируются в электрическом поле за счет 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 (табл. 1). Это показывает, что, как и в случае исследованных ранее комплексов поливинилпиридиний бромид-ПАВ, ЭДЛ в растворах ППК-ПАВ1,2 и ПЛ-АОТ обусловлено ориентацией оптически анизотропных молекул за счет индуцированного внешним полем дипольного момента.

В этом случае постоянная Керра  $K$  комплекса определяется анизотропией его деформационной  $\Delta b$  и оптической  $\Delta a$  поляризуемости молекулы. Величина  $\Delta b/M$

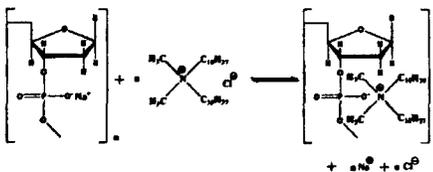
Переходя к анализу природы электрооптического эффекта в растворах комплексов полипептид – ПАВ, следует отметить, что теория ориентационной релаксации немономерных макромолекул предсказывает наличие дисперсии постоянной составляющей эффекта Керра для полимеров, молекулы которых обладают постоянным

комплекса может быть рассчитана из экспериментальных значений  $K$  и  $\Delta n/\Delta t$  по формуле: 
$$\frac{\Delta b}{M} = \frac{90}{N_A (\epsilon + 2)^2} \frac{K}{\Delta n/\Delta t}$$
, где  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость растворителя. Вычисленное 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 исследованного ранее комплекса поливинилпиридиний бромид-ПАВ в ХФ.

Постоянная Керра  $K$  ПГК-ПАВ1 в 1,44 раза превосходит  $K$  ПГК-ПАВ2 (табл. 1). Принимая во внимание, что молекулы комплексов находятся в клубковой конформации, возрастание постоянной Керра  $K$  при увеличении степени полимеризации исходного ПЭ нельзя объяснить в рамках теории ЭДЛ неионогенных полимеров. Равновесные электрооптические свойства комплексов в органических растворителях могут быть описаны в рамках модели, предполагающей, что индуцированный дипольный момент молекул возникает вследствие смещения ионов ПАВ из своего равновесного положения вдоль образующей  $\alpha$ -спирали. Эта теория предсказывает, что постоянная Керра 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. При переходе от ПГК-ПАВ1 к ПГК-ПАВ2 постоянная  $K \sim Z^{0,95}$ . Это показывает, что ХФ для комплексов является  $\theta$  - растворителем.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что молекулы комплексов полипептид-ПАВ ориентируются в электрическом поле по крупномасштабному механизму. Электрооптический эффект в растворах комплексов имеет деформационную природу. Равновесные электрооптические свойства и динамика молекул исследованных комплексов могут быть описаны в рамках модели, предполагающей, что индуцированный электрическим полем дипольный момент возникает вследствие смещения ионов ПАВ из своего равновесного положения.

**В пятой главе** обсуждаются результаты электрооптических исследований комплексов ДНК-ПАВ в ХФ. Исходными ПЭ служили линейные молекулы ДНК, выделенные из спермы лосося (ДНК1), эритроцитов цыплят (ДНК2), а также тимусная ДНК (ДНК3), в качестве катионного ПАВ использовали



додецилдиметиламмоний хлорид (табл. 2). Схема получения комплекса приведена на рис. 8.

В разбавленных растворах в ХФ молекулы комплексов не диссоциируют на отдельные компоненты

Рис. 8.

и не образуют межмолекулярные агрегаты. Данные УФ-спектроскопии показывают, что при переводе комплекса в ХФ двойная спираль ДНК сохраняется. В хлороформе макромолекулы ДНК-ПАВ находятся в компактной глобулярной конформации, о чем свидетельствует постоянство их характеристической вязкости  $[\eta]$  (табл. 2).

Зависимости ЭДЛ от квадрата напряженности электрического поля  $E$  хорошо аппроксимировались прямыми, проходящими через начало координат, что свидетельствует о выполнении закона Керра и молекулярности растворов. Концентрационные зависимости величины  $K$  комплексов ДНК-ПАВ отсутствовали, что позволило определить их удельные постоянные Керра как среднее по экспериментальному разбросу значение (табл. 2). Знак постоянной Керра комплексов ДНК-ПАВ в ХФ совпадает со знаком оптического коэффициента сдвига ДНК в водных растворах. Учитывая, что инкремент показателя преломления  $dn/dc$  комплекса ДНК-ПАВ в ХФ не превосходит 0,01, можно полагать, что знак  $K$  комплекса совпадает со знаком собственной оптической анизотропии молекул ДНК.

Времена релаксации  $\tau$ , характеризующие дисперсию постоянной Керра, а также установление  $\langle \tau_R \rangle$  и спад  $\langle \tau_d \rangle$  ЭДЛ определяли экстраполяцией их концентрационных зависимостей к бесконечному разбавлению (табл. 2). Наклон зависимости  $\lg \langle \tau_d \rangle$  от  $\lg M$  оказался равным 1, что подтверждает вывод о глобулярной конформации комплекса ДНК-ПАВ в ХФ.

Отношение  $\langle \tau_R \rangle / \langle \tau_d \rangle$  для ДНК-ПАВ в ХФ не превышает 1,6, а  $\tau$  к  $\langle \tau_d \rangle$  близко к 1. Это показывает, что ориентация молекул комплекса ДНК-ПАВ в электрическом поле обусловлена анизотропией их деформационной поляризуемости. По аналогии с комплексами линейный ПЭ-ПАВ, ПГК-ПАВ и ПЛ-ПАВ можно предположить, что индуцированный полем дипольный момент молекул ДНК-ПАВ возникает вследствие смещения катионов ПАВ вдоль контура двойной спирали.

#### **Выводы:**

1. Полиэлектролитные комплексы полипептид-ПАВ и ДНК-ПАВ в органических растворителях являются индивидуальными соединениями, не диссоциирующими на отдельные компоненты и не образующими межмолекулярные агрегаты.
2. Молекулы комплексов полиглутаминовая кислота-ПАВ в хлороформе, изопропанол и метаноле находятся в свернутой клубкообразной конформации, в то время как для молекул комплекса полилизиний катиона и АОТ характерна палочкообразная конформация.
3. Установлено, что компактизация молекул комплексов полипептид-ПАВ обусловлена стерическими взаимодействиями между ионами ПАВ, которые приводят к локальным нарушениям  $\alpha$ -спирали, увеличивающим равновесную гибкость основной полипептидной цепи.

4. Обнаружено, что собственная оптическая анизотропия  $\Delta\alpha$  мономерного звена комплексов ППК-ПАВ имеет отрицательный знак  $\Delta\alpha$ , что соответствует химической структуре повторяющегося звена полимера.
5. Молекулы комплексов полипептид-ПАВ и ДНК-ПАВ ориентируются в электрическом поле по крупномасштабному механизму. Электрооптический эффект в растворах комплексов имеет деформационную природу.
6. Показано, что электрооптические свойства молекул комплексов в органических растворителях могут быть описаны в рамках модели, предполагающей, что индуцированный дипольный момент молекул возникает вследствие смещения ионов ПАВ из своего равновесного положения вдоль образующей  $\alpha$ -спирали.
7. Обнаружено, что комплексы ДНК-ПАВ в хлороформе находятся в глобулярном состоянии. Электрическое двойное лучепреломление в растворах комплексов ДНК-ПАВ в слабополярных органических растворителях имеет деформационную природу.
8. Молекулярно-массовая зависимость времен ориентационной релаксации может быть описана функцией  $\tau \sim M^\alpha$  с показателем равным 1, что свидетельствует о глобулярной конформации молекул комплекса ДНК-ПАВ в хлороформе.

**Список основных публикаций по теме диссертации.**

1. А.В.Лезов, А.Б.Мельников, Г.Е.Полушина, Е.И.Рюмцев, Е.А.Лысенко, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. Структура и конформация молекул комплекса полипептид - катионное поверхностно-активное вещество в органических растворителях. Высокомолек.соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1481-1487.
2. А.В.Лезов, А.Б.Мельников, Г.Е.Полушина, Е.А.Антонов, Е.И.Рюмцев, Е.А.Лысенко, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. Структура и конформация молекул комплекса поли-L-лизиний катиона и анионного поверхностно-активного вещества в хлороформе и изопропиловом спирте. Высокомолек.соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1137-1143.
3. Г.Е.Полушина, Е.А.Лысенко, Е.И.Рюмцев, А.В.Лезов. Электрооптические и динамические свойства комплексов полипептид - низкомолекулярное поверхностно-активное вещество в органических растворителях. Высокомолек.соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 807-814.
4. Mel'nikov A.B., Polushina G.E., Antonov E.A., Rjuntsev E.I., Lysenko E.A., Lezov A.V. Complexes of polypeptides with oppositely charged surfactant in organic solvent. Conformation and hydrodynamic properties. Abstract of 3<sup>rd</sup> International Symposium "Molecular mobility and order in polymer systems". Saint-Petersburg. 1999. P-114.
5. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Лысенко Е.А., Рюмцев Е.И. Молекулярные свойства комплексов полипептид-ПАВ в органических

растворителях с различной полярностью. Тезисы Второго Всероссийского Каргинского Симпозиума (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка. 2000. С2-96.

6. Polushina G.E., Lezov A.V. Dynamic and electrooptical properties of polypeptide-surfactant complexes in solutions. Abstracts of 2<sup>nd</sup> International Conference "Physics of liquid matter: modern problems". Kyiv. Ukraine. 2003. P. 144.

7. Полушина Г.Е., Лезов А.В., Рюмцев Е.И. Электрооптические свойства полиэлектролитных комплексов в органических растворителях. Тезисы Третьей Всероссийской Каргинской Конференции "Полимеры - 2004". Москва. 2004. С. 347.

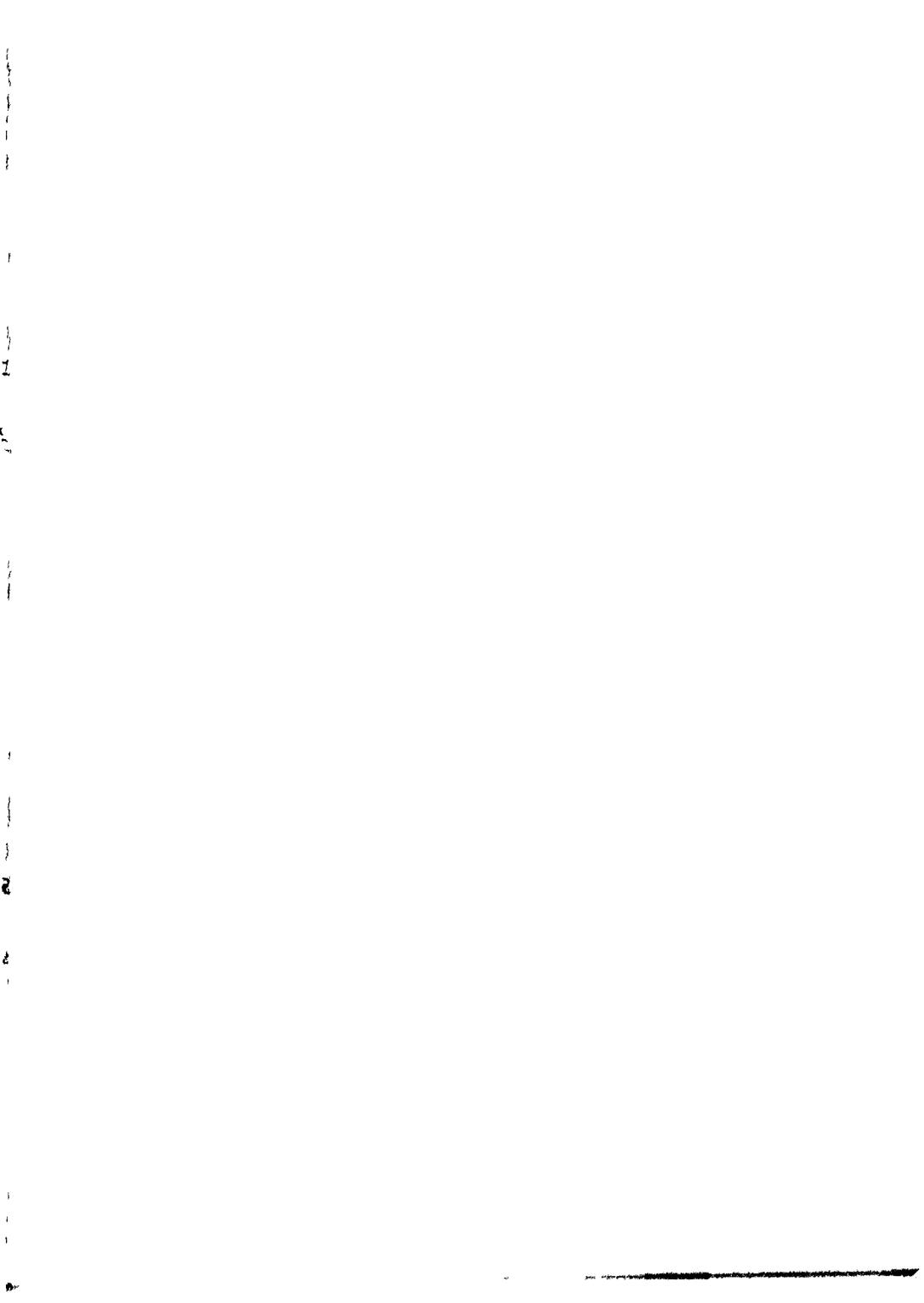
**Отпечатано копировально-множительным участком отдела  
обслуживания учебного процесса физического факультета СПбГУ.**

**Приказ № 571/1 от 14.05.03.**

**Подписано в печать 26.10.05 с оригинал-макета заказчика.**

**Ф-т 30х42/4, Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз., Заказ № 264/с  
198504, СПб, Ст. Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3, тел. 428-43-00.**





№ 21439

РНБ Русский фонд

2006-4

21925