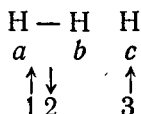
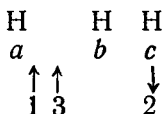


существенно влияют на оптические свойства молекул, в частности молекул биополимеров (см. гл. 5).

Мы рассмотрели ван-дер-ваальсово, нехимическое взаимодействие электронных систем. Отталкивание, т. е. положительный член в выражении для потенциала межмолекулярных сил (например, член, пропорциональный r^{-12} в (4, 2)), проявляется лишь на малых расстояниях. Происхождение этого отталкивания, наглядно интерпретируемого как невозможность пространственного совмещения двух электронных систем, раскрывается квантовой механикой. Отталкивание систем с насыщенными валентностями характеризует насыщенность химических связей. Рассмотрим взаимодействие молекулы H_2 с атомом H . Спины электронов в H_2 антипараллельны. Имеем



При обмене местами спина 3 со спином 2 получаем



Но состояние с параллельными спинами отвечает отталкиванию — обмен спинами ведет к повышению энергии. Обмен $1 \rightleftharpoons 3$ не уничтожает молекулы H_2 как устойчивой системы, но также приводит к повышению энергии, так как спины 1 и 3 параллельны и их координатная волновая функция антисимметрична, т. е. соответствует состоянию отталкивания. В обоих случаях обмена молекула H_2 отталкивает атом H . Силы отталкивания — обменные силы. Их теоретический расчет возможен в простейших случаях [23], но для практических целей всегда можно пользоваться эмпирическими потенциалами (даже моделью твердых сфер с ван-дер-ваальсовыми радиусами).

§ 4.4. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРА ВОДЫ

Наряду с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями водородные связи являются важнейшими для биологии и биофизики нехимическими взаимодействиями. Мы уже видели, что водородные связи стабилизируют вторичную структуру полипептидных цепей. То же относится к конформационному строению нуклеиновых кислот и углеводов.

Биополимеры функционируют в водном окружении. Вода — особая жидкость, обладающая рядом аномалий. Они также обусловлены водородными связями.

Понятие «водородная связь» было впервые введено в 1920 г. Латимером и Родебушем [28] для объяснения свойств ассоциированных веществ (наиболее важное из них — вода). Атом водорода, содержащийся в группах O—H, N—H, H—F, H—Cl и иногда в S—H и C—H, образует специфическую связь с атомами O, N, F, Cl той же или другой молекулы



Наличие такой связи отражается на физических и физико-химических свойствах вещества. Так, межмолекулярные водородные связи определяют ассоциацию соответствующих жидкостей.

Таблица 4.5

Свойства изоэлектронных жидкостей

Вещество	$T_{\text{пл}}, \text{ }^\circ\text{K}$	$T_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{K}$	Теплота испарения, ккал/моль	Молярный объем, см ³ /моль
Фтористый водород HF	181	292	7,20	20,2
Вода H ₂ O	273	373	9,72	18,0
Аммиак NH ₃	195	240	5,57	20,8
Метан CH ₄	89	112	2,21	34,0

Ассоциированные вещества характеризуются большими теплотами испарения, высокими температурами плавления и кипения и большими различиями между ними. Сравним четыре вещества, состоящие из изоэлектронных молекул (табл. 4.5). Метан — неассоциированная жидкость без водородных связей. Остальные вещества ассоциированы. Сравним свойства двух изомерных веществ: этанола и диметилэфира. В этанол входит группа OH, образующая водородную связь. В диметилэфире водородные связи отсутствуют (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Свойства этанола и диметилэфира

Вещество	$T_{\text{пл}}, \text{ }^\circ\text{K}$	$T_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{K}$	Теплота испарения, ккал/моль
Этанол C ₂ H ₅ OH	161	351	10,19
Диметилэфир (CH ₃) ₂ O	135	249	4,45

Водородные связи определяют большие значения диэлектрических проницаемостей и отклонения величин дипольных моментов молекул от векторной суммы дипольных моментов связей.

Диэлектрические проницаемости типичных ассоциированных жидкостей при 20 °С равны соответственно: вода — 80, HCN — 95, формамид — 84, метанол — 33, аммиак — 15,5.

Структурные исследования кристаллов, содержащих водородные связи, показывают, что при связывании атомом водорода двух электроотрицательных атомов А и В расстояние между ними R_{AB} обычно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Соответствующие данные приведены в табл. 4.7 [29]. Суммы ван-дер-ваальсовых радиусов относятся только к атомам А и В, скажем к атомам О в связи О—Н...О. Цифры в последнем столбце таблицы определены Пинтелом и Мак-Клелланом из спектроскопических данных [29].

Таблица 4.7

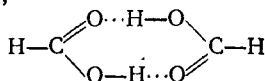
Межатомные расстояния в кристаллах

Водородные связи А—Н...В	Вещества А—Н	Сумма ван-дер-ва- альсовых радиусов А и В, Å	R_{AB} , Å	Оценка сжатия, вызванного водородной связью, Å
О—Н...О	Неорганические кислоты	2,80	2,55	0,65
	Карбоновые кис- лоты		2,63	0,57
	Фенолы		2,67	0,53
	Спирты		2,74	0,46
	Лед		2,76	0,40
О—Н...N	Соли аммония	2,90 (3,05) ¹⁾	2,80	0,5
N—Н...О			2,88	0,5
N—Н...N	Амины	3,00 (3,30)	2,93	0,4
			3,04	0,3
O—H...Cl		3,20	3,10	0,4
N—H...F		3,20	3,08	—
N—H...F		2,85 (3,00)	2,78	—
N—H...Cl		3,30 (3,45)	3,21	—
F—H...F		2,70	2,44	—

¹⁾ В скобках указаны максимальные значения.

Водородная связь ярко проявляется в спектрах — колебательных (инфракрасных и комбинационных), электронных и в спектрах ядерного магнитного резонанса. Характеристические частоты колебаний групп, содержащих водород, например О—Н-группы, существенно понижаются, если этот водород образует водородную связь. Так, в мономерной муравьиной кис-

лоте эта частота равна 3682 см^{-1} , а в димере, стабилизированном водородными связями,



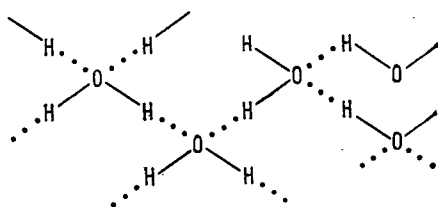
она составляет только 3080 см^{-1} . Такие димеры карбоновых кислот устойчивы и в пара́х. Меняются и другие частоты мономера. Инфракрасные полосы поглощения $\text{O}-\text{H}$ -групп сильно расширяются при образовании водородной связи, и их интенсивности увеличиваются иногда на целый порядок. Причины этих явлений исследовались в ряде теоретических работ (см. [30—32]). Проявления водородной связи в спектрах подробно рассмотрены в монографии [29]. Водородная связь существенно влияет на некоторые электронные переходы, например в случае пиридина, взаимодействующего с водой [33]. Она сдвигает в коротковолновую сторону так называемые пл^* -переходы, что дает возможность отличить их от пл^* -переходов.

В спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР) отчетливо наблюдаются специфические химические сдвиги, вызванные водородной связью. Спектроскопия ПМР наряду с инфракрасной, представляет наилучший метод изучения водородной связи (см. [29] и § 5.10).

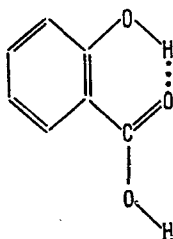
Все сказанное относится как к межмолекулярным, так и к внутримолекулярным водородным связям. На рис. 4.12 показаны связи и того и другого типа — в воде и в салициловой кислоте.

Энергия водородных связей определяется из данных о термодинамических свойствах соответствующих веществ, из спектроскопических данных и т. д. [29]. Термодинамические функции выражаются через константу равновесия

$$K = \frac{\text{Активность соединения}}{\text{Активность реагентов}} = \frac{[\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}]}{[\text{AH}][\text{B}]} \quad (4,23)$$



Вода



Салициловая кислота

Рис. 4.12. Межмолекулярные водородные связи (в воде) и внутримолекулярная водородная связь (салициловая кислота).

следующим образом:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S = -RT \ln K, \quad (4,24)$$

$$\Delta H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p. \quad (4,25)$$

Характерные значения ΔH , т. е. энергии водородной связи, приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8

Значения ΔH для водородных связей различных типов

Тип связи и вещество	ΔH , ккал/моль
1. O—H...O Вода H ₂ O Метанол CH ₃ OH Этанол C ₂ H ₅ OH	Газ 4,4—5,0; жидкость 2,8 Газ 3,2—7,3; жидкость 4,7 Газ и жидкость 4,0
2. N—H...N Аммиак NH ₃ Метил- и этиламин CH ₃ NH ₂ , C ₂ H ₅ NH ₂	Газ 3,7—4,4 Газ 3,1—3,6
3. F—H...F Фтористый водород HF	Газ 6,7—7,0
4. C—H...N Синильная кислота HCN	Газ 3,3; жидкость 4,6

Дополним эту таблицу приближенными оценками [34]. Имеем: (в ккал/моль) 7 для F—H...F, 3—6 для O—H...O, 3—5 для N—H...N, 5 для N—H...F, 4,7 для O—H...N, 2,6 для C—H...O, 2,3 для N—H...O. Величина ΔS для O—H...O составляет 14—18 ккал/моль·град.

Водородная связь образуется при углероде лишь в немногих случаях (цианистый водород HCN, хлороформ CHCl₃ с пиридином и триэтиламиноном и др.).

Природа водородной связи специфична. Атом Н не обобществляется полностью атомами А и В. Рентгенография не позволяет непосредственно определить положение атома водорода (см. стр. 272), но его можно установить методом нейтронографии. Такое исследование льда было проведено в работе [35]. Выяснилось, что обозначение O—H...O реально обосновано — химическая связь O—H существенно короче и, значит, прочнее водородной связи H...O. При повышении температуры связи O—H и H...O могут меняться местами. Из квантовомеханического расчета, а также из общих соображений следует, что кривая зависимости энергии от положения атома Н в димере муравьиной кислоты имеет два симметричных минимума, разделенных активационным барьером. Таким образом, при повыше-

нии температуры атом водорода способен мигрировать от одного атома кислорода к другому.

Водородная связь всегда образуется между двумя электроотрицательными атомами. Сначала казалось, что она имеет чисто электростатическую природу [36, 37]. Действительно, теоретические расчеты электростатического взаимодействия привели к значениям энергии водородной связи, близким к опытным данным. Однако такое представление нельзя согласовать со спектроскопическими данными — с интенсивностями инфракрасных полос, а также с данными по дипольным моментам и спектрам протонного магнитного резонанса [33].

Квантовомеханический расчет показывает, что наряду с электростатическим вкладом следует учитывать вклад в энергию водородной связи, определяемый делокализацией электронов. Волновую функцию системы $O-H \cdots O$, рассматриваемую как четырехэлектронную (два электрона связи $O-H$ и два — неподеленной пары на втором атоме кислорода), можно представить в виде линейной комбинации волновых функций, отвечающих следующим пяти валентным структурам [34]:

1. $\diagdown O-H \quad O \diagup$ ковалентная.
2. $\diagdown O^- \quad H^+ \quad O \diagup$ ионная.
3. $\diagup O^+ \quad H^- \quad O \diagdown$ ионная.
4. $\diagdown O^- \quad H-O^+ \diagup$ перенос заряда, длинная связь $H-O^+$.
5. $\diagdown O \quad H^- \quad O^+ \diagup$ перенос заряда, $O-O$ связь,

т. е.

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5. \quad (4,26)$$

Электростатическому взаимодействию отвечают структуры 1, 2, 3. Энергия делокализации, т. е. понижение энергии по сравнению со структурой 1, вызванное гибридизацией с четырьмя другими структурами, была оценена в 8 ккал/моль [38, 39].

И электростатическое взаимодействие, и делокализация зарядов уменьшают длину водородной связи. Этому уменьшению препятствует отталкивание, энергия которого, оцененная полуэмпирически, составляет примерно 8,4 ккал/моль. Наконец, дисперсионное взаимодействие вносит вклад в энергию связи около 3 ккал/моль [34, 40]. Таким образом, общая энергия водород-

ной связи равна сумме электростатической (6 ккал/моль), делокализационной (8 ккал/моль), дисперсионной (3 ккал/моль) энергий минус энергия отталкивания (8,4 ккал/моль). Это дает для $O-H \cdots O$ величину 8,6 ккал/моль вместо экспериментального значения (лед) 6,1 ккал/моль.

Соколов [32] развил квантовомеханическую теорию водородной связи, исходящую из представлений о существовании донорно-акцепторной связи, обусловленной обобществлением неподеленной пары электронов. В системе $A-H \cdots B$ связь $A-H$ занимает «промежуточное» положение между ионной $A-H^+$ и ковалентной. Отвлекаясь от электростатического взаимодействия, отметим, что здесь возникают два новых фактора. Во-первых, вследствие уменьшения электронной плотности вблизи атома H уменьшается и отталкивание, присущее системе гомеопольярная связь $A-H$ и атом B . Во-вторых, появляется дополнительное притяжение между H и B , вызываемое перераспределением электронной плотности атома B в поле атома H , сходное с донорно-акцепторными взаимодействиями. На основе этих представлений получено количественное истолкование спектроскопических проявлений водородной связи. В цитируемой работе было показано, что первой стадией процессов межмолекулярного или внутримолекулярного перехода протона, в частности таутомерных превращений (см. стр. 85), всегда является образование водородной связи. Водородные связи формируют структуру воды и определяют ее свойства.

Рассмотрим прежде всего структуру льда — обычной его модификации, именуемой «лед 1» (в отличие от других полиморфных форм, коих не менее 8, — они существуют при повышенном давлении [41]). Лед 1 гексагонален, каждый атом кислорода в решетке расположен в центре тетраэдра, в вершинах которого находятся соседние атомы O . Расстояния $O-O$ равны 2,76 Å (ср. стр. 198). Каждая молекула H_2O связана с четырьмя соседними водородными связями. В элементарную ячейку входят четыре молекулы. Решетка льда рыхлая, с множеством пустот, так как ее координационное число (т. е. число ближайших соседей) мало — оно равно четырем. Поэтому лед легче своего расплава. Это свойство льда не уникально, им обладают также кристаллы алмаза, кремния и германия, имеющие сходное строение.

Решетка льда — молекулярная решетка. Анализируя ее структуру, Полинг [42] пришел к выводу о неполной упорядоченности кристалла даже при 0 °К. Равновероятны все расположения молекул H_2O в решетке, удовлетворяющие следующим условиям: 1) молекулы H_2O сохраняют свою целостность, 2) каждая молекула H_2O ориентирована так, что две ее $O-H$ -связи направлены к двум из четырех ближайших атомов кислорода, 3) ориентации соседних молекул H_2O таковы, что только один

атом Н располагается на прямой, соединяющей соседние атомы кислорода. Очевидно, что каждый атом Н может иметь два положения — около «своего» атома О и около ближайшего соседнего атома кислорода. Эти предположения полностью подтвердились исследованием льда методом нейтронографии (см. § 5.1)

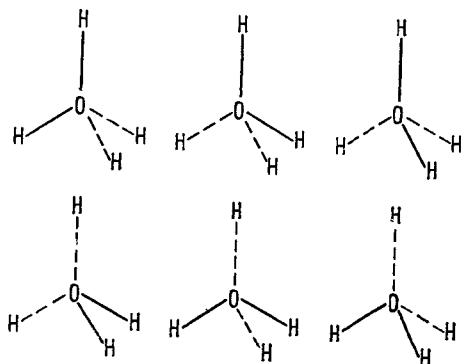


Рис. 4.13. Размещения атомов Н.

[43]. В одном моле льда содержится $2N_A$ атомов водорода. Всего они имеют 2^{2N_A} расположений. Из 2^4 способов размещения четырех атомов Н около данного атома О, молекуле H_2O (а не H_3O^+ и т. д.) соответствуют шесть способов (рис. 4.13). Общее число конфигураций кристалла равно

$$W = 2^{2N_A} (6/16)^{N_A} = (3/2)^{N_A}. \quad (4,27)$$

Следовательно, для остаточной энтропии имеем

$$S_0 = k \ln W = R \ln 3/2 = 0,805 \text{ э. е.} \quad (4,28)$$

Этот расчет привел к прекрасному совпадению с опытом, который дает $S_0 = 0,82 \pm 0,15 \text{ э. е.}$ При более строгих расчетах получаются результаты, мало отличающиеся от данных Полинга [44, 45].

Льдоподобная структура сохраняется и в жидкой воде, но со значительными нарушениями [36]. Рассмотрим, вслед за Эйзенбергом и Кауцманном [41], состояние твердой и жидкой воды. В кристалле молекулы испытывают колебания, повороты и сравнительно редкие трансляционные перемещения (диффузия). На мгновенном снимке с временем экспозиции τ , много меньшим периода колебаний τ_V (во льде $\tau_V \sim 2 \cdot 10^{-13} \text{ сек}$), получится картина, показанная на рис. 4.14, *a* (мгновенная, или М-структура). За время, много большее τ_V , но значительно меньшее времени, характерного для вращательной диффузии $\tau_D \sim 10^{-5} \text{ сек}$,

колебания усредняются, и мы увидим на снимке (см. рис. 4.14, б) регулярно расположенные, но случайным образом ориентированные молекулы (колебательно усредненная, К-структура).

Наконец, при $\tau \gg \tau_D$ мы увидим вполне упорядоченную диффузионно усредненную, D-структуру (см. рис. 4.14, в).

В жидкости М- и К-структуры подобны кристаллическим М- и К-структурам, но D-структура полностью размыта перемещением молекул. Более информативную картину можно было бы получить, поместив фотокамеру на данную молекулу воды и регистрируя окружающие молекулы во время пространственного

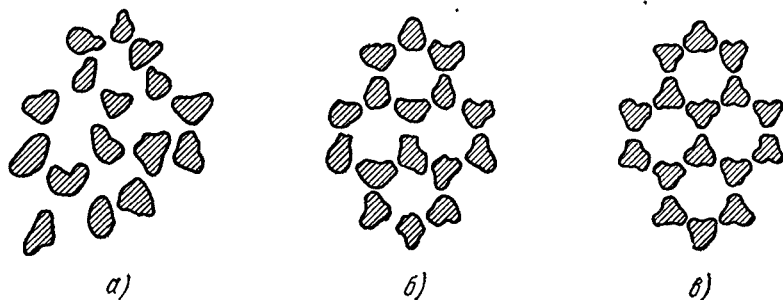


Рис. 4.14. Мгновенная (а), колебательно усредненная (б) и диффузионно усредненная (в) структуры воды.

перемещения данной молекулы. Можно назвать D-структурой жидкости картину, полученную в этом мысленном опыте, — она будет в какой-то степени упорядоченной. Такая D-структура есть усреднение К-структур.

Очевидно, что, применяя различные методы исследования с разными временами опыта τ , мы будем получать информацию о различных типах структуры — о М-, К- или D-структуре (рис. 4.15). Термодинамические свойства характеризуют, естественно, D-структуру жидкости.

Сказанное выше применимо к любым флуктуирующим конденсированным системам, в том числе и к макромолекулам белков.

Рентгенографическое исследование жидкой воды дает функцию радиального распределения (см. § 5.1), т. е. относительное содержание молекул, находящихся на тех или иных расстояниях друг от друга. При температурах от 4 до 120 °С главный максимум этой функции постепенно смещается от 2,82 Å до 2,94 Å [46]. Координационное число во всем этом температурном интервале приблизительно равно 4,4 (укажем для сравнения, что в жидком Ne и Ag координационные числа равны 8,6 и 10,5 соответственно). Таким образом, вода квазикристаллична, каждая молекула имеет в среднем четыре соседа.

D-структура воды есть пространственное среднее ее K-структур, для которых были предложены различные модели. Немети и Шерага [47] интерпретировали радиальную функцию, считая, что вода является смесью мономерных молекул и водородно-связанных роев (кластеров). Рои непрерывно распадаются и создаются вновь, так что в среднем каждая молекула находится

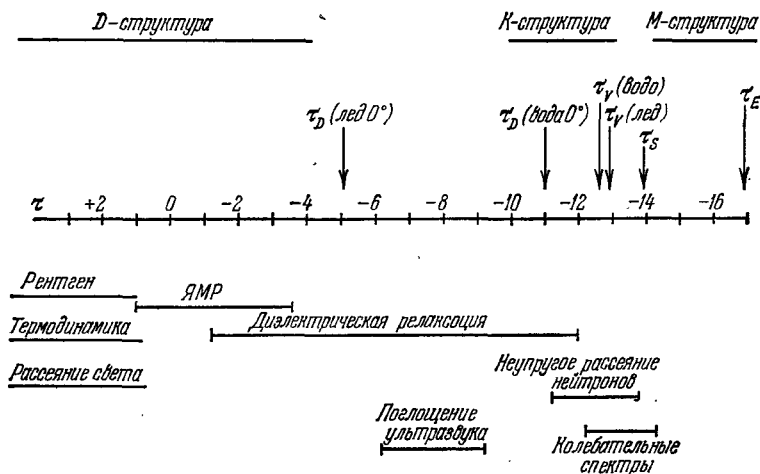


Рис. 4.15. Временные интервалы (в сек), соответствующие различным методам исследования структуры льда и жидкой воды.

τ_D — время смещения молекулы, τ_γ — время ее колебания, τ_S — период валентного колебания O—H, τ_E — время электронного движения. Логарифмический масштаб.

все время в одном и том же окружении. Самойлов [48] предположил, что мономеры H_2O располагаются в пустотах квазикристаллической решетки, образованной водородными связями (см. также [46]). Попл [49] предложил модель с «изогнутыми» водородными связями. Эта идея была использована и в модели Бернала [50], согласно которой связанные молекулы с координационным числом 4 образуют в воде (в отличие от льда) нерегулярную сетку, состоящую из колец. Многие кольца содержат пять молекул H_2O (угол H—O—H в H_2O близок к 108° — углу в правильном пятиугольнике), другие — четыре, шесть, семь и большее число молекул. Все эти модели в большей или меньшей степени согласуются с наблюдаемой радиальной функцией распределения (см. [41]). Выбор одной из предложенных моделей пока затруднителен.

Оценки энергий водородной связи в жидкой воде, полученные из термодинамических и спектроскопических данных, варьируют

в широких пределах — от 1,3 до 4,5 ккал/моль [41]. Вероятно, наиболее правдоподобны значения 2,5—2,8 ккал/моль [51].

Все описанные модели позволяют интерпретировать специфические свойства воды и, прежде всего, зависимость удельного объема от температуры примерно сходным образом. Минимум удельного объема при 4 °С объясняется конкуренцией двух процессов. Первый — ослабление или разрушение упорядоченной льдоподобной структуры с малым координационным числом 4, сопровождающееся уменьшением объема. Это — продолжение плавления. Второй процесс — термическое расширение жидкости вследствие возрастания амплитуд ангармонических межмолекулярных колебаний. В модели смеси мономеров и роев предполагается, что последние имеют больший объем, чем во льде. В модели Самойлова уменьшение объема связано с заполнением полостей решетки мономерными молекулами. В модели Попла изгибание водородных связей приводит к сближению соседних молекул, т. е. к уменьшению объема.

Немети и Шерага [47, 52] предположили, что каждая молекула H_2O находится на одном из пяти уровней энергии, зависящем от того, сколько водородных связей она образует — 0, 1, 2, 3 или 4. Они вычислили статистическую сумму такой системы, выразив доли молекул, образующих 4, 3, 2 водородные связи в роях, через среднее число молекул в рое и через долю молекул с одной связью. Роям приписывается молярный объем и коэффициент расширения льда. Эти величины для несвязанных молекул определяются из экспериментальных значений молекулярного объема жидкости при 0, 4 и 25 °С. Оказалось, что вычисленный молекулярный объем действительно имеет минимум при 4 °С; хорошее совпадение с опытом получено и для D_2O . Однако такие модели смеси четко различающихся видов воды не согласуются с рядом спектроскопических фактов. В частности, эти факты противоречат возможности приписать роям льдоподобную структуру [41]. По-видимому, существует широкое, практически непрерывное распределение структур воды. Соответствующая количественная теория еще не построена.

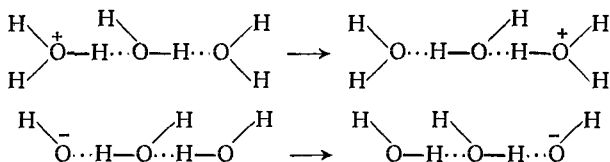
Сырников воспользовался методом теории графов для вычисления статистической суммы для жидкой воды [172]. Этот топологический метод позволяет учесть состояния как свободных молекул, так и соединенных водородными связями. Метод оказывается применимым к исследованию влияния растворенных веществ. Полные количественные расчеты требуют знания вероятностей образования водородных связей, которые пока неизвестны. Тем не менее метод Сырникова представляется многообещающим.

В работе [173] проведено теоретическое модельное исследование структур, образуемых твердыми молекулами с заданным

потенциалом, описывающим образование водородных связей. Получена модель, удовлетворительно воспроизводящая ряд свойств жидкости и примечательная своим отличием от льдоподобной структуры.

В работе [174] термодинамические свойства воды вычислялись с помощью метода Монте-Карло на основе атом-атом потенциалов Китайгородского. Для водородной связи применялся потенциал Морзе, энергия водородной связи принималась равной 5,5 ккал/моль. Расчеты термодинамических функций, проведенные для температур 300, 320 и 350 ° К, дали разумное согласие вычисленных и измеренных значений внутренней энергии, теплоемкости и свободной энергии. Метод дает возможность найти расположение и ориентацию молекул H_2O в жидкости.

Остановимся в заключение на электрических свойствах воды. Большая величина ее диэлектрической проницаемости объясняется не только полярностью отдельных молекул, но и корреляциями их взаимной ориентации [53], т. е. наличием водородных связей. Малая электропроводность воды, по-видимому, определяется присутствием ничтожного числа ($2 \cdot 10^{-9}$) сильно гидратированных ионов H^+ и OH^- (H_3O^+ и др.). Исследование подвижности ионов H^+ и OH^- показало, что для них она существенно больше, чем для других одновалентных ионов в воде. Для H^+ $u_+ = 3,62 \cdot 10^{-3}$, для OH^- $u_- = 1,98 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, тогда как для Na^+ $u_+ = 0,53 \cdot 10^{-3}$ и для Cl^- $u_- = 0,79 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Это можно объяснить способностью водородных связей облегчать быстрый перенос протонов по цепи молекул воды



Подвижность ионов H^+ и OH^- во льде больше, так как в нем водородные связи более упорядочены [41, 44, 54].

§ 4.5. ПЕРЕХОДЫ СПИРАЛЬ — КЛУБОК

Регулярные конформации полипептидных цепей, стабилизированные водородными связями (прежде всего, α - и β -формы), устойчивы лишь в определенных условиях. Изменение температуры, растворителя, pH среды приводит к переходам порядок — беспорядок, к превращению регулярной конформации цепи в статистический клубок. Эти процессы удобнее всего изучать в модельных системах — синтетических полиаминокислотах.