

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
СПИРАЛЬ — КЛУБОК В РАСТВОРАХ
ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
И ДИНАМИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ**

**B. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев,
Г. Ф. Пирогова**

В предыдущих работах [1, 2] была показана высокая чувствительность оптической анизотропии молекул полипептидов к изменению их конформации. Это свойство может быть использовано для детального изучения конформационных переходов типа спираль — клубок, которые широко изучались в ряде работ с использованием оптической активности [3], а также с применением гидродинамических [4] и электрических методов [5].

В этой работе изменения оптической анизотропии молекул, вызванные конформационными превращениями в них, изучали методами двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле. Объектом исследования служили растворы фракции поли- γ -бензил-L-глутамата (П γ БГ) с молекулярным весом $M = 1,8 \cdot 10^5$ [6] в смешанных растворителях. Конформационные изменения молекул этого полипептида достигались путем вариации состава смешанного растворителя.

Экспериментальная часть

Для определения анизотропии молекул измеряли двойное лучепреломление в потоке и в импульсном электрическом поле в растворах П γ БГ. Методика измерений описана ранее [2]. Растворителями служили смеси: дихлорэтан (ДХЭ) с добавкой 2% диметилформамида (ДМФА), которые смешивали с дихлоруксусной кислотой (ДХУК), и чистый (ДХЭ), смешивавшийся с ДХУК. Параллельно определяли вязкости всех исследованных растворов. Ранее было показано [2, 6], что характеристическая величина двойного лучепреломления в потоке $\Delta n / \Delta t = \Delta n / g(\eta - \eta_0)$ (где g — градиент скорости потока; η и η_0 — вязкости раствора и смешанного растворителя соответ-

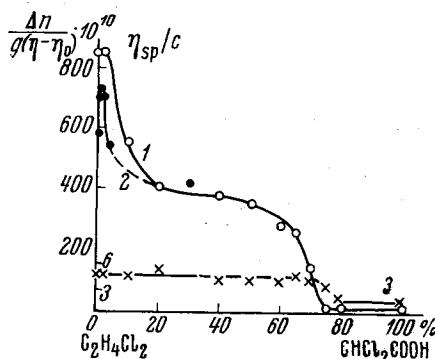


Рис. 1. Зависимость характеристической анизотропии раствора $\Delta n / \Delta t = \Delta n / g(\eta - \eta_0)$ (1, 2) и его приведенной вязкости η_{sp}/c от содержания (ДХУК):

1 — в системе П γ БГ — ДХЭ — ДХУК — ДМФА;

2 — в системе П γ БГ — ДХЭ — ДХУК; 3 — η_{sp}/c

венно; Δt — тангенциальное напряжение в потоке) и постоянная Керра (K) (см. формулу (1)) слабо зависят от концентрации c полимера в растворе. Поэтому все измерения были выполнены с растворами, концентрация которых была равна $c = 0,2 \cdot 10^{-2}$ г/см³. Двойное лучепреломление в потоке Δn во всех растворах положительно по знаку и пропорционально градиенту скорости потока g . На рис. 1 (кривая 1) и в таблице представлена зависимость характеристической анизотропии раствора $\Delta n / \Delta t = \Delta n / g(\eta - \eta_0)$ (пропорциональной анизотропии молекул) и его приведенной вязкости η_{sp} / c от содержания ДХУК в растворе.

Некоторые гидродинамические, оптические и электрические характеристики молекул ПуБГ в смесях дихлорэтана (ДХЭ) с дихлоруксусной кислотой (ДХУК)

ДХЭ+ДХУК, %	$\eta_0 \cdot 10^{-2}$	$\eta_{sp}/c \cdot 10^{-2}$	$\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$	$(\mu^2/M) \cdot 10^{30}$
ДХЭ+2% ДМФА	0,852	4,97	850	2,7	159
ДХЭ+2% ДХУК	0,892	4,78	849	2,7	159
10	1,061	4,72	550	1,0	100
20	1,192	—	404	0,785	96
40	1,791	4,61	380	0,672	95,5
50	2,075	4,01	350	0,480	—
60	2,573	4,28	283	0,480	85,0
65	2,845	4,5	261	0,366	71,0
70	3,200	3,93	141	0,098	—
75	3,687	3,24	7,8	0,011	70,5
79,6	4,01	1,99	6,85	0,011	—
100 ДХУК	6,9	1,7	8,00	0,011	70,8

Электрическое двойное лучепреломление (Δn_e) также положительно по знаку, а по величине пропорционально квадрату напряжения поля (E^2) во всей области использованных напряжений. Из наклонов прямых $\Delta n_e = f(E^2)$ были вычислены постоянные Керра (K), определяемые равенством:

$$K = \frac{\Delta n_e}{cE^2} \frac{6n}{(n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2}, \quad (1)$$

где n и ϵ — показатель преломления и диэлектрическая постоянная раствора. Диэлектрические постоянные компонент смеси равны $\epsilon_1 = 10,1$ для ДХЭ и $\epsilon_2 = 8,0$ для ДХУК. В формулу (1) подставляли значения ϵ , вычисляемые для смеси по значениям ϵ_1 и ϵ_2 с учетом состава компонент. Аналогичным образом использовали значения показателей преломления $n_1 = 1,447$ для ДХЭ и $n_2 = 1,465$ для ДХУК.

Значения K , полученные при различном содержании ДХУК в растворе, представлены в таблице и на рис. 2.

Сопоставление формул динамического и электрического двойного лучепреломления для растворов жестких дипольных частиц приводит к выражению [7]

$$\frac{\Delta n_e}{cE^2} / \frac{\Delta n}{\Delta t} = \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{N_A \mu^2}{6kT M}, \quad (2)$$

где N_A — число молекул в граммолекуле, μ^2 и M — дипольный момент молекулы и молекулярный вес полимера соответственно.

Используя экспериментальные значения $\Delta n / \Delta t$ и K (см. таблицу), можно вычислить величины μ^2 / M для молекул ПуБГ в различных конформациях. Полученные значения приведены в последнем столбце таблицы.

Обсуждение результатов

Рассмотрение экспериментальных данных рис. 1 и 2 показывает, что состав смешанного растворителя оказывает весьма сильное влияние на

оптическую анизотропию, наблюдаемую как в механическом, так и в электрическом полях. Для приводимых кривых характерно наличие двух областей состава растворителя, в которых эти величины меняются особенно резко. Одна из них — 65—75 % для ДХУК соответствует хорошо известному [3, 4, 5] переходу спираль — клубок. Этот переход сопровождается весьма резким уменьшением внутримолекулярной упорядоченности и вследствие этого падением характеристической анизотропии $\Delta n / \Delta t$ и константы Керра в 40—50 раз. При этом приведенная вязкость раствора η_{sp} / c (η_{sp} удельная вязкость раствора) убывает всего лишь в 2,5 раза в соответствии со значительно меньшей чувствительностью гид-

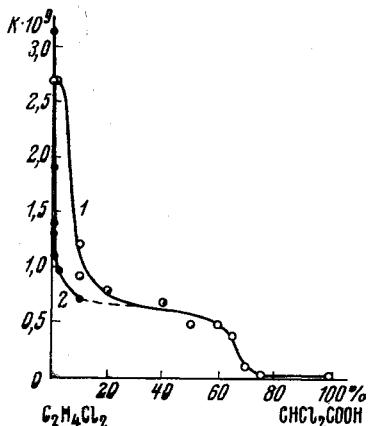


Рис. 2

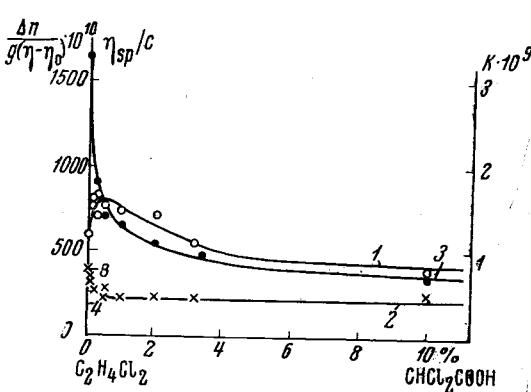


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость постоянной Керра (K) от содержания дихлоруксусной кислоты в растворе в системах:

1 — ПУБГ — ДХЭ — ДХУК — ДМФА; 2 — ПУБГ — ДХЭ — ДХУК

Рис. 3. Зависимость характеристической анизотропии раствора $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ (1) приведенной вязкости η_{sp} / c (2) и константы Керра (K) (3) от содержания дихлоруксусной кислоты в системе ПУБГ — ДХЭ — ДХУК

родинамических характеристик макромолекул к структурным переходам по сравнению с их оптической анизотропией. Характерным представляет также сравнительно слабое уменьшение эффективного дипольного момента молекул при этом превращении. Это обстоятельство, как отмечалось ранее [2], указывает на различие в механизме ориентации цепной молекулы в механическом и электрическом полях.

Другое резкое уменьшение K и $\Delta n / \Delta t$ происходит при малых добавках ДХУК: от 0,1 до 10 %. При этом имеется некоторое различие в ходе экспериментальных кривых 1 и 2 (рис. 1 и 2), полученных для двух типов смесей: ДХЭ + ДМФА (98 : 2) + ФХУК (растворитель 1) и чистый ДХЭ + ДХУК (растворитель 2). Это различие наглядно иллюстрируется рис. 3.

В смешанном растворителе, не содержащем ДМФА (растворитель 2) в области, где содержание ДХУК составляет менее 1 %, с уменьшением количества ДХУК наблюдается некоторое уменьшение оптической анизотропии (кривая 1), дополнительное увеличение вязкости (кривая 2) и константы Керра (кривая 3). Эти аномалии могут быть приписаны явлениям ассоциации молекул ПУБГ в ДХЭ [8]. Поэтому все данные, приведенные в таблице, относятся к растворителю 1, где присутствие ДМФА исключает влияние молекулярной ассоциации.

Уменьшение константы Керра при малых добавках ДХУК наблюдалось ранее другими авторами [5]. Оно было объяснено уменьшением дипольного момента молекулы за счет протонизации концевых амидных групп без изменения конформации молекул. Полученные нами данные

показывают, что это явление (в растворителе 1, при концентрациях ДХУК менее 10%) сопровождается уменьшением оптической анизотропии (определенной по двойному лучепреломлению в потоке), более резким и значительным, чем уменьшение эффективного дипольного момента.

Как уже отмечалось, уменьшение оптической анизотропии отражает изменение внутренней упорядоченности молекулы, которое может быть связано с локальными конформационными изменениями в цепи. Эти изменения не сопровождаются сколько-нибудь заметным изменением гидродинамических свойств (вязкости), поскольку последние значительно менее чувствительны к конформации молекул, нежели их оптическая анизотропия. Поэтому наблюдаемое уменьшение эффекта Керра вполне может быть объяснено изменениями конформации макромолекул без привлечения к рассмотрению процесса протонизации.

Выводы

1. Исследовано изменение оптической анизотропии ($\Delta n / \Delta t$) и констант Керра (K) растворов полиг-бензил-*L*-глутамата в зависимости от состава смешанного растворителя дихлорэтан — дихлоруксусная кислота.
2. Величины $\Delta n / \Delta t$ и K претерпевают два резких изменения в области концентраций дихлоруксусной кислоты 0,1—10% и 65—75%.
3. В области 65—75% дихлоруксусной кислоты эти изменения вызваны уменьшением оптической анизотропии и эффективного дипольного момента молекул и соответствуют их конформационному переходу типа спираль — клубок.
4. Уменьшение $\Delta n / \Delta t$ и K в области малых добавок дихлоруксусной кислоты связано с локальными конформационными изменениями в цепях макромолекул.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, В. С. Сказка, Е. И. Румцев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 407.
2. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Румцев, Г. Ф. Пирогова, Высокомолек. соед., А9, 1576, 1967.
3. P. Doty, J. T. Jang, J. Amer. Chem. Soc., 78, 498, 1956.
4. P. Doty, I. H. Bradbury, A. M. Holtzer, J. Amer. Chem. Soc., 78, 947, 1956.
5. H. Watanabe, K. Joshioka, A. Wada, Biopolymers, 2, 91, 1964.
6. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Румцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1104, 1955.
7. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, В. Р. Глушенкова, А. Е. Грищенко, Н. Н. Бойцова, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 5, 453, 1963.
8. G. Boeckel, J. C. Genzling, G. Weill, H. Benoit, J. Chem. phys. et phys. chim. biolog., 59, 999, 1962.

STUDY OF HELIX-COIL CONFORMATION TRANSITION
IN SOLUTIONS OF POLY- γ -BENZYL-*L*-GLUTAMATE BY MEANS
OF ELECTRIC AND DYNAMIC BIREFRINGENCE
V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rumtsev, G. F. Pirogova
Summary

Helix-coil conformation transition of poly- γ -benzyl-*L*-glutamate (PyBG) molecules has been studied by means of dynamic and electrical birefringence giving optical anisotropy and dipole moments. Conformation transition has been achieved by varying of composition of mixed solvent dichloroethane-dichloroacetic acid. There are two regions of the solvent compositions where optical anisotropy ($\Delta n / \Delta t$) and Kerr's constants (K) of PyBG solutions are changed particularly distinct. At 65—75% of DCA decrease of $\Delta n / \Delta t$ and K corresponds to the helix-coil transition. The other sharp decrease of $\Delta n / \Delta t$ and K occurs at 0,1—10% DCA and is related to the drop of molecular optical anisotropy and effective dipole moment due to local conformation changes in helical chains of PyBG which are not revealed on hydrodynamic behaviour of the molecules (viscosity).