

каны существование нижней критической температуры смешения, обусловленной резким возрастанием отрицательной избыточной энтропии смешения, а для систем ПИБ — бензол — верхней критической температуры смешения, обусловленной положительным значением энталпии смешения.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
7 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960; G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 181, 1965.
2. J. B. Kinsinger, L. E. Ballard, J. Polymer Sci., B2, 879, 1964.
3. D. Patterson, International Symposium of Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
4. G. Gee, L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc., 38, 147, 1942.
5. С. М. Липатов, С. И. Meerсон, Коллоидн. ж., 8, 233, 1946.
6. G. Delmas, D. Patterson, T. Somcunsky, J. Polymer Sci., 57, 79, 1962.
7. А. А. Тагер, А. И. Подлесная, Высокомолек. соед., 5, 87, 1963.
8. P. J. Fox, T. J. Flory, J. Phys. Colloid. Chem., 53, 197, 1949.
9. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1962.
10. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
11. Mc. Glashan, K. W. Moscow, A. G. Williamson, Trans. Faraday Soc., 57, 581, 588, 601, 1961.
12. G. Delmas, D. Patterson, Polymer, 7, 513, 1966.
13. J. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions Inter. Publish, N. Y., 1957.
14. А. А. Тагер, А. Смирнова, Н. Сыскуева, Научн. докл. высш. школы, серия химия и химич. технология, 1, 135, 1958.

УДК 678.675 : 678.01 : 53

КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД β -СТРУКТУРА — α -СПИРАЛЬ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА

Б. З. Волчек, А. В. Пуркина

Как было показано нами ранее [1], при достаточно больших ориентациях в ряде полипептидов, находящихся в неориентированном состоянии в α -спиральной конформации, происходит частичный конформационный переход в β -конформацию. В настоящей работе нами исследовано влияние различных растворителей и температуры на молекулярную и надмолекулярную структуру поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) *. Исследования проводились на инфракрасном спектрометре UR-10, в качестве поляризаторов использовали стопу селеновых пленок [2]. Образцы ориентировали на подложке из полиэтилена [1]. Контроль за конформацией полипептида вели по положению и дихроизму полосы амид-I [3].

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения ориентированных образцов ПБГ различных молекулярных весов. Образцы молекулярного веса $4,40 \cdot 10^5$ и $0,25 \cdot 10^5$ не фракционировали. Молекулярный вес определяли вискозиметрически **. При ориентации высокомолекулярных образцов ПБГ в спектре поглощения амид-I расщепляется на две компоненты с максимумами 1652 cm^{-1} с параллельным дихроизмом (α -спираль) и

* Благодарим Ю. В. Митина за предоставление некоторых образцов ПБГ.

** Приносим благодарность Н. Г. Илларионовой за измерение молекулярных весов ряда исследованных образцов.

$1630 \cdot \text{см}^{-1}$ с перпендикулярным дихроизмом (β -конформация). В низкомолекулярном образце ПБГ (мол. вес. $0,25 \cdot 10^5$) при тех же степенях ориентации наблюдается только одна полоса поглощения амид-I 1652 см^{-1} с параллельным дихроизмом. По положению и дихроизму полосы амид-I можно заключить, что во всех высокомолекулярных образцах (до мол. веса $0,25 \cdot 10^5$) при ориентации наблюдается частичный конформационный переход из α -спиральной в β -конформацию.

Количественные изменения содержания β -структур с учетом ориентации образца [2] показывают, что оно практически не зависит от молекулярного веса в интервале молекулярных весов $4,4 \cdot 10^5 - 0,91 \cdot 10^5$ и составляет

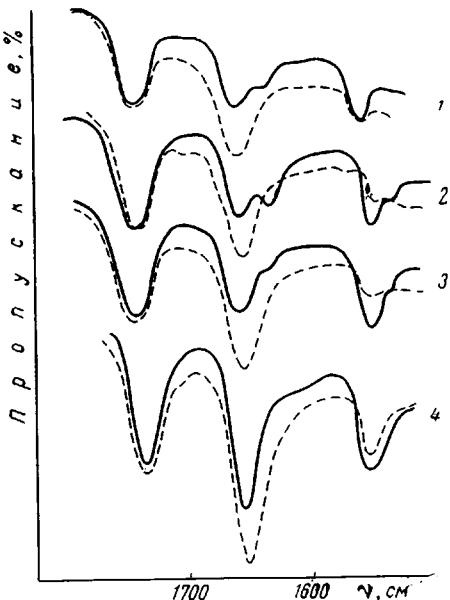


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ориентированных образцов ПБГ различных молекулярных весов:

1 — $4,4 \cdot 10^5$; 2 — $3,3 \cdot 10^5$; 3 — $0,91 \cdot 10^5$; 4 — $0,25 \cdot 10^5$; пунктирные кривые — E_{\parallel} ; сплошные — E_{\perp}

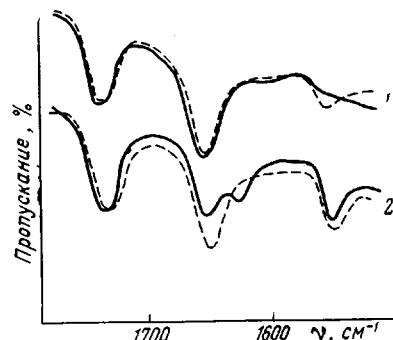


Рис. 2. ИК-спектры поглощения ПБГ с мол. весом $3,3 \cdot 10^5$:

1 — свет поляризован параллельно оси растяжения образца E_{\parallel} ; 2 — свет поляризован перпендикулярно оси растяжения образца E_{\perp} ; сплошные кривые — ориентированный образец; пунктирные — тот же образец после обработки парами воды

20—25 %. В низкомолекулярном образце ПБГ растяжение происходит только за счет простой ориентации α -спиральных участков. Вероятно, полное отсутствие перехода из α -спиральной конформации в β -конформацию в этом образце связано с тем, что и сами α -спиральные участки ориентированы слабо по сравнению с образцами, имеющими больший молекулярный вес (при тех же степенях растяжения подложки). Об этом свидетельствует низкий дихроизм полосы поглощения амид-I в низкомолекулярном образце. Слабая ориентация спиральных участков и отсутствие конформационного перехода могут быть вызваны как низким молекулярным весом исследуемого образца, так и возможным присутствием в нем еще более низкомолекулярных фракций, действующих как пластификатор, так как исследуемый образец не был расфракционирован.

На рис. 2 представлен ИК-спектр поглощения фракционированного ориентированного образца ПБГ молекулярного веса $3,30 \cdot 10^5$. При этом происходит частичный конформационный переход; содержание β -структур составляет $\sim 25 \%$. После этого образец обрабатывали парами воды и высушивали в вакууме при 20° . Как видно из рис. 2, при обработке парами воды происходит обратный конформационный переход из β -конформации в α -конформацию. Проведенные расчеты показывают, что β -конформация полностью переходит в α -спиральную конформацию. Для

того чтобы отделить влияние на этот переход нагретых паров воды от действия температуры при такой обработке, ориентированную пленку ПБГ, содержащую α - и β -конформации, нагревали в термостате в вакууме при 80—90°. Было показано, что такая температурная обработка не приводит к конформационному переходу. Интересным является характер этого перехода. На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения об-

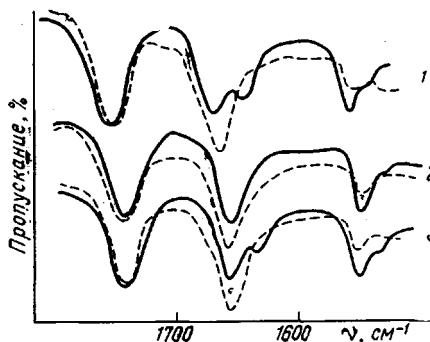


Рис. 3. ИК-спектры поглощения ПБГ:

1 — ориентированный образец; 2 — образец, обработанный парами этилового спирта; 3 — образец, обработанный парами октана; пунктируемые кривые — E_{\parallel} ; сплошные — E_{\perp}

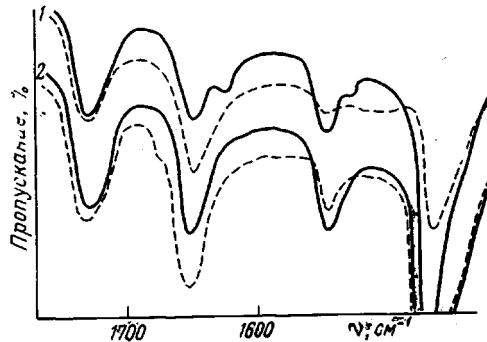


Рис. 4. ИК-спектры ПБГ:

1 — ориентированный образец; 2 — тот же образец при 120°; пунктируемые кривые — E_{\parallel} ; сплошные — E_{\perp}

разца ПБГ при падении света параллельно оси растяжения образца (E_{\parallel}) до и после обработки его парами воды и спектры того же образца при падении света перпендикулярно оси растяжения (E_{\perp}).

Из сравнения интенсивностей полосы 1740 см^{-1} , соответствующей колебаниям C=O-групп в боковой цепи полипептида, видно, что толщина образца после обработки его парами воды не изменяется. Неизменной остается и интенсивность полосы амид-I — 1652 см^{-1} при E_{\parallel} , а интенсивность этой полосы при E_{\perp} значительно увеличивается.

Расчеты, проведенные нами в предположении, что коэффициенты поглощения α - и β -конформаций одинаковы, показали, что интенсивность полосы 1652 см^{-1} при E_{\perp} после обработки парами воды равна сумме интенсивностей полос 1652 и 1630 см^{-1} при E_{\perp} до обработки водой.

Дихроизм полосы валентных колебаний N—H — 3300 см^{-1} до и после обработки парами воды остается неизменным (см. рис. 2), это связано с тем, что частоты валентных колебаний N—H для α -спирали и β -конформации совпадают, а интенсивность полосы 1652 см^{-1} после обработки водой при E_{\perp} равна сумме интенсивностей полос амид-I для α -спирали и β -формы до обработки водой.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при обработке ориентированного образца ПБГ парами воды происходит переход образующейся при ориентации β -структуры в α -спиральную структуру, причем пептидная цепь образующейся α -структуры располагается строго перпендикулярно оси ориентации. Следует отметить, что характер изменения дихроизма полосы 3300 см^{-1} и полос амид-I — 1630 и 1652 см^{-1} до и после обработки парами воды показывает, что ПБГ в нашем случае «механически» ориентируется одноосно. Это подтверждается и тем обстоятельством, что в ориентированных при этих же условиях полиг- γ -метил-L-глутамате, полиг- α -метил-dL-глутамате, полиг- ϵ -карбобензокси-L-лизине и полиг- β -бензил-L-аспартате [1] подобного явления не наблюдалось. Кроме того, явление «перпендикулярной» ориентации не зависит от толщины исследуемого образца ПБГ. Таким образом, в обработанном парами воды образце часть спиральных участков располагается вдоль оси растяжения или близко к этому направлению и приблизительно около 30% цепей

располагаются строго перпендикулярно этому направлению. Мы не знаем в настоящее время, какова длина таких спиральных участков. Можно предполагать, что образующаяся под влиянием паров воды α -структура напоминает собой складчатую структуру, подобную β -кросс-структуре в случае β -конформации цепей [4]. Следует отметить, что полученные результаты в какой-то мере согласуются с предположениями, высказанными и дискутируемыми в настоящее время в работах [5—8], в которых предполагается возможность сворачивания α -спиралей в спирали с большим периодом (так называемая coiled-coil-структура) в образцах ПБГ и радиической смеси d и l глутаматов.

Представляло интерес проверить, насколько специфическим растворителем для данного перехода является вода. Нами были выбраны два вида растворителей: 1) вещества, образующие водородные связи: этиловый ($T_{кип} = 78^\circ$), метиловый и амиловый ($T_{кип} 132^\circ$) спирты и 2) углеводороды: гексан ($T_{кип} 68,7^\circ$), гептан ($T_{кип} 98,4^\circ$) и октан ($T_{кип} 125,6^\circ$).

На рис. 3 приведены ИК-спектры ориентированных пленок ПБГ после их обработки парами этих растворителей. Из рис. 3 видно, что при обработке образца ПБГ веществами, способными образовывать водородную связь, происходит конформационный переход, но при обработке образцов ПБГ углеводородами такого перехода не наблюдается.

В работе [1] было показано, что при сокращении подложки из полииэтилена, на которой производилась ориентация полипептидов, в случае поли- γ -метил-L-глутамата, поли-S-карбобензокси-L-цистеина и некоторых других полимеров обратимый переход из образующейся при растяжении β -конформации в α -спиральную конформацию не наблюдался. Сокращение пленок этих полипептидов сопровождалось лишь изменением дихроизма полосы амид-I 1655 см^{-1} , что свидетельствовало о дезориентации α -спиралей. В случае ПБГ наблюдается иная картина. Как видно из рис. 4, при сокращении подложки из полииэтилена с ПБГ при 120 — 130° происходит обратный конформационный переход β -конформации в α -спиральную структуру. Проведенные расчеты интенсивностей полос поглощения амид-I 1652 см^{-1} показывают, что и в этом случае образующаяся α -спиральная конформация также укладывается перпендикулярно оси ориентации образца.

Выводы

Показано, что при обработке ориентированной пленки поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) в парах некоторых растворителей и сокращении этой пленки при 120 — 130° происходит переход образовавшейся в процессе ориентации β -структуры в α -спираль. Образующиеся при таком переходе α -спиральные участки располагаются перпендикулярно оси ориентации образца.

Наблюдаемый эффект в какой-то мере согласуется с предположениями [6] о возможном существовании спираль-спиральной структуры в образцах ПБГ подобно структуре, наблюдавшейся в α -кератине.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, Тезисы XIV конференции Ин-та высокомолекулярных соединений, 1967.
2. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. теорет. физики, 25, 2486, 1955.
3. T. Miyazawa, J. Chem. Phys., 32, 1647, 1960.
4. E. Bradbury, L. Brown, J. Downie, A. Elliott, R. Fraser, W. Hanby, T. McDonald, J. Molek. Biol., 2, 276, 1960.
5. Y. Mitsui, Y. Iitaka, M. Tsuboi, J. Molek. Biol., 15, 24, 1967.
6. A. Elliott, R. Fraser, T. MacRae, J. Molek. Biol., 11, 821, 1965.
7. S. Ishikawa, T. Kurita, Biopolymers, 2, 381, 1964.
8. F. Crick, Acta crystallogr., 6, 689, 1953.