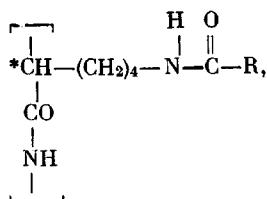


ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИПЕТИДАХ

Развивая исследования структуры и свойств гребнеобразных полимеров [1], нам удалось получить оптически активные гребнеобразные полипептиды на основе N^{α} -ацилпроизводных поли-L-лизина (ПЛ-*n*) общего формулы:



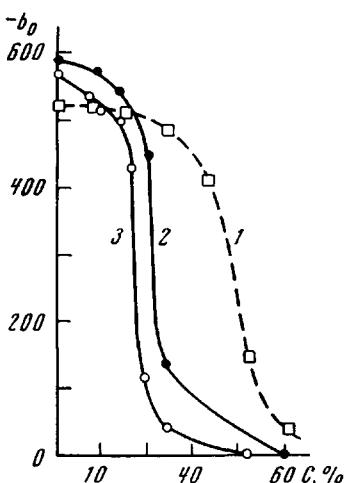
где $\text{R}=\text{n-C}_5\text{H}_{11}$ (ПЛ-5), $\text{n-C}_9\text{H}_{19}$ (ПЛ-9) и $\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}$ (ПЛ-17).

ПЛ-*n* получали ацилированием синтезированного согласно [2] поли-L-лизина молекулярного веса $2 \cdot 10^5$ эфирными растворами хлорангидри-

дов соответствующих жирных кислот на холоду. Состав продуктов определяли с помощью элементного анализа и метода ИК-спектроскопии; оценка композиционной неоднородности ПЛ-*n*, проведенная методом турбидиметрического титрования, показала достаточно высокую степень однородности продуктов по составу. Для исследований были выбраны образцы со степенью замещения 80–85 %.

Исследование растворов ПЛ-*n* в хлороформе и ПЛ-17 в *n*-октаноле методами кругового дихроизма и дисперсии оптического вращения показало, что для всех ПЛ-*n* в растворах реализуется конформация α -спирали, степень совершенства которой лишь несколько падает с ростом длины боковых ответвлений полипептидов. Введение в систему ПЛ-*n* – хлороформ трифтормукусной кислоты (ТФУК) вызывает конформационный переход спираль – клубок, как и в случае полиг- N^{α} -карбобензокси-L-лизина (ПЛ-*z*) [3] (рисунок). Таким образом, конформационное состояние макромолекул ПЛ-*n* в их разбавленных растворах определяется поведением полипептидной цепи, а увеличение длины бокового ответвления лишь незначительно понижает устойчивость α -спирали.

Зависимость параметра b_0 в уравнении Моффита от концентрации ТФУК в растворах полимеров в CHCl_3 : 1 – ПЛ-2 [3]; 2 – ПЛ-9, 3 – ПЛ-17



В пленках ПЛ-*n*, полученных испарением растворителя – хлороформа – определяющую роль в реализации конкретной конформации цепи играют алифатические ответвления. По данным рентгенографического анализа, макромолекулы ПЛ-5 сохраняют в пленке конформацию α -спирали (межплоскостные расстояния 15,2; 8,2; 6,9 и 4,6 Å), макромолекулы ПЛ-9 существуют в неупорядоченной конформации и полимер имеет аморфную структуру, в то время как ПЛ-17 кристаллизуется за счет упаковки боковых цепей в гексагональную решетку с характерным межплоскостным расстоянием $d=4,19$ Å и величиной большого периода 40–42 Å. Следовательно, конформация макромолекул и структура ПЛ-*n*

в твердой фазе (в отличие от их поведения в растворе всецело определяются длиной боковых ответвлений и энергией их взаимодействия).

Таким образом, строение ПЛ-*n* позволяет осуществлять раздельную реализацию структурного порядка в основных или боковых цепях макромолекул, что открывает возможности для получения на их основе двумерно-упорядоченных систем. Наличие в макромолекулах ПЛ-*n* полипептидной цепи и длинных алифатических ответвлений дает основание рассматривать эти полимеры как простейшие модели природных белково-липидных систем.

Поступило в редакцию
20 XII 1973

*B. П. Шибаев, B. B. Чупов, B. M. Лактионов,
H. A. Платэ*

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. A. Платэ, B. П. Шибаев, R. B. Тальрозе, Сб. Успехи физики и химии полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.*
2. *G. D. Fasman, M. Idelson, E. R. Blout, J. Amer. Chem. Soc., 83, 709, 1960.*
3. *M. Hatano, M. Yoneyama, J. Amer. Chem., Soc., 92, 1392, 1970.*