

УДК 541.64:539.2:542.61

ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИПЕТИДОВ В ХИРАЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Осипов М. А.

В рамках общей теории хирального дисперсионного взаимодействия макромолекул рассмотрено влияние хиральности растворителя. Получено выражение для эффективной оптической активности макромолекулы в хиральной среде. В полимерном жидкокристаллическом кристалле, образованном стержнеобразными макромолекулами в растворе, шаг холестерической спирали зависит от хиральности растворителя в соответствии с экспериментальными данными для поли- γ -бензил-L-глутамата. Предсказывается холестерическое упорядочение в ЖК-полимере, образованном жесткокепчеными или полугибкими макромолекулами в хиральном растворителе. Рассмотрено также холестерическое упорядочение в системе хиральных макромолекул в некиральном растворителе.

Синтетические полипептиды, из которых наиболее изучен поли- γ -бензил-глутамат (ПБГ), обладают спиральной конформацией в соответствующих органических растворителях. Раствор таких стержнеобразных хиральных макромолекул образует ЖК-фазу, характеризующуюся интересными холестерическими свойствами. Шаг спирали в таких холестерических жидкых кристаллах (ЖК) существенно зависит как от температуры, так и от свойств растворителя, причем в растворах ПБГ наблюдается инверсия микроскопической холестерической спирали при изменении температуры или диэлектрических параметров растворителя [1, 2].

Раскручивание холестерической спирали при изменении температуры наблюдается также в смесях низкомолекулярных ЖК [3, 4]. Это явление можно объяснить тем, что вклады в свободную энергию ЖК от сил притяжения и короткодействующего отталкивания между длинными хиральными молекулами имеют противоположные знаки и при некоторой температуре компенсируют друг друга [5]. При этом в рамках качественной теории можно не рассматривать влияние растворителя на энергию притяжения хиральных макромолекул [5]. Однако инверсия спирали при изменении свойств растворителя (например, концентрации смешанного растворителя, не образующего водородных связей с молекулами ПБГ [1]) должна быть связана именно с зависимостью взаимодействия макромолекул от параметров среды. В работе [6] было предложено качественное объяснение такой зависимости на основании представлений теории дисперсионного взаимодействия макромолекул. Действительно, дисперсионное взаимодействие макромолекул определяется их эффективной диэлектрической проницаемостью, которая должна меняться при помещении молекулы в диэлектрик [7]. В результате энергия хирального дисперсионного взаимодействия может критически зависеть от соотношения между диэлектрической проницаемостью макромолекулы и растворителя. На основании общей идеи работы [6] в работе [8] построена последовательная теория холестерического упорядочения в растворах синтетических полипептидов, позволяющая описать зависимость шага спирали, как от температуры, так и от диэлектрической проницаемости растворителя.

В настоящей работе будет показано, что в рамках общей теории [8] можно также объяснить сильное изменение шага спирали в растворах ПБГ при использовании хирального растворителя, которое наблюдалось впервые в работе [9]. Также предсказывается холестерическое упорядо-

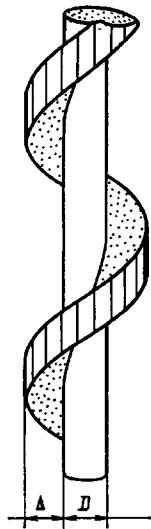


Рис. 1

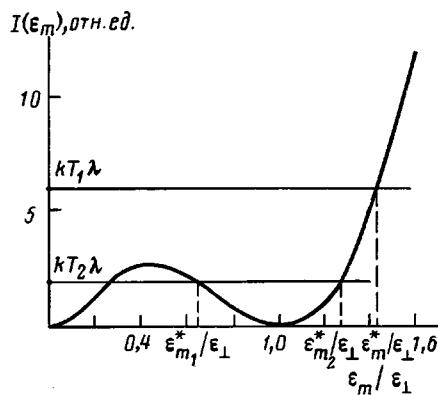


Рис. 2

Рис. 1. Модель спиральной макромолекулы

Рис. 2. Критические значения диэлектрической проницаемости растворителя, соответствующие инверсии холестерической спирали, происходящей при компенсации вкладов от притяжения $I(\epsilon_m)$ и стерического отталкивания λkT молекул

чение в системе нехиральных жесткоцепных макромолекул в хиральном растворителе.

Влияние хиральности растворителя на шаг холестерической спирали. С точки зрения теории макроскопического дисперсионного взаимодействия стержнеобразную молекулу ПБГ можно представить в виде цилиндра, заполненного анизотропным диэлектриком с продольной и поперечной диэлектрическими проницаемостями ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} и оптической активностью $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ [8]. Оптическую активность удобно характеризовать продольной и поперечной компонентами тензора гирации g_{\parallel} и g_{\perp} , связанного с тензором $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ простым соотношением $\beta_{\alpha\beta\gamma} = \delta_{\alpha\beta} g_{\gamma}$, где $\delta_{\alpha\beta\gamma}$ — антисимметричный тензор Леви — Чивита. Для описания стерического взаимодействия можно использовать модель жесткой спирали, изображенной на рис. 1 [5, 8]. В рамках такой модели хиральной макромолекулы в работе [8] получено следующее общее выражение для шага спирали холестерического ЖК

$$2\pi p^{-1} = \frac{1}{6} \rho^2 [I_0(\epsilon_m) - \lambda kT] S (S+2) K_{22}^{-1} \quad (1)$$

где

$$I_0(\epsilon_m) = \frac{11\pi E_0}{180D^3} \frac{\Delta\alpha^* \Delta g^*}{\epsilon_m^2} \quad (2)$$

Здесь S — параметр ориентационного порядка, а K_{22} — константа упругости ЖК. Второе слагаемое в формуле (1) описывает вклад дисперсионного взаимодействия хиральных макромолекул и определяется анизотропией эффективной поляризуемости $\Delta\alpha^* = \alpha_{\parallel}^* - \alpha_{\perp}^*$ и эффективной оптической активности (тензора гирации) $\Delta g^* = g_{\parallel}^* - g_{\perp}^*$ макромолекулы в растворителе. Величины $\Delta\alpha^*$ и Δg^* существенно зависят от диэлектрической проницаемости растворителя ϵ_m .

Первое слагаемое в формуле (1) описывает вклад стерического взаимодействия спиральных макромолекул. При этом константа λ характеризует хиральность формы молекулы ($\lambda \sim L^2 D \Delta / 2$, где L — длина молекулы, D — ее диаметр, величина Δ показана на рис. 1).

В случае нехирального растворителя конкретные выражения для $\Delta\alpha^*$ и Δg^* получены в работе [8]. В настоящем разделе решим задачу об эффективной оптической активности макромолекулы в хиральной среде. Для

этого, так же как и в работе [8], представим молекулу в виде очень вытянутого эллипсоида вращения, заполненного анизотропным диэлектриком с параметрами ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} , g_{\parallel} , g_{\perp} и погруженного в хиральную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_m и оптической активностью β_0 . Эффективная оптическая активность такого эллипсоида может быть найдена аналогично его эффективной поляризуемости с помощью общего метода, изложенного в работе [10].

Тензоры диэлектрической проницаемости (с учетом оптической активности) внутри эллипсоида и вне его имеют вид

$$\epsilon_{\alpha\beta}^m = \epsilon_m \delta_{\alpha\beta} + \beta_0 \delta_{\alpha\beta} \nabla_{\tau} \quad (3)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta}^i = \epsilon_{\perp} \delta_{\alpha\beta} + \Delta g \epsilon_{\alpha} a_{\beta} + \beta_{\alpha\beta} \nabla_{\tau}, \quad (4)$$

где $\beta_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} g_{\sigma\gamma}$, $g_{\sigma\gamma} = g_{\perp} \delta_{\sigma\gamma} + \Delta g a_{\sigma} a_{\gamma}$, а единичный вектор a направлен вдоль длинной оси эллипсоида. Тогда электрическое поле вне эллипса E_0 связано с полем и электрической индукцией внутри него соотношением¹

$$\hat{\epsilon}_m (\hat{I} - \hat{\epsilon}) E^i + q D^i = \hat{\epsilon}_0 E_0, \quad (5)$$

где $q_{\alpha\beta} = q_{\perp} \delta_{\alpha\beta} + (q_{\parallel} - q_{\perp}) a_{\alpha} a_{\beta}$; q_{\parallel} , q_{\perp} — коэффициенты деполяризации эллипса, определенные в работе [10].

Дипольный момент эллипса в среде можно записать в виде

$$P = V (P^i - P_m) \quad (6)$$

$$P^i = (\hat{\epsilon}^i - \hat{I}) E^i / 4\pi, \quad P_m = (\hat{\epsilon}_m - \hat{I}) E_0 / 4\pi,$$

где V — объем молекулы, I — единичный тензор. С другой стороны,

$$P = [\hat{\alpha}^* + (\hat{\beta}^* \nabla)] E_0, \quad (7)$$

где $\hat{\alpha}^*$ и $\hat{\beta}^*$ — эффективная поляризуемость и оптическая активность диэлектрического эллипса в среде. Из формул (5)–(7) легко получить следующие уравнения, позволяющие определить величины $\hat{\alpha}^*$ и $\hat{\beta}^*$:

$$(V/4\pi) (\hat{\epsilon}^i - \hat{\epsilon}_m) E^i = [\hat{\alpha}^* + (\hat{\beta}^* \nabla)] E_0 \quad (8)$$

$$E^i = [\hat{\epsilon}_0 + \hat{q} \hat{\epsilon}^i - \hat{\epsilon}_m \hat{q}]^{-1} \hat{\epsilon}_m E_0 \quad (9)$$

Оптическая активность ($\hat{\beta}^* \nabla$) представляет собой малую поправку к величине диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$. Поэтому уравнения (8) и (9) с учетом соотношений (3) и (4) можно разложить по степеням ($\hat{\beta}^* \nabla$) и удержать только первые члены. В результате можно получить следующие выражения для эффективной поляризуемости $\hat{\alpha}^*$ и оптической $\hat{\beta}^*$ стержнеобразной макромолекулы в растворе:

$$\alpha_{\perp}^* = \frac{V}{2\pi} \frac{\epsilon_m (\epsilon_{\perp} - \epsilon_m)}{\epsilon_{\perp} + \epsilon_m}, \quad \Delta \alpha^* = \frac{V}{4\pi} \frac{\epsilon_m^2 + \epsilon_m (\epsilon_{\parallel} - 3\epsilon_{\perp}) + \epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\perp} + \epsilon_m} \quad (10)$$

$$\beta_{\alpha\beta}^* = \delta_{\alpha\beta} g_{\sigma\gamma}^*, \quad g_{\alpha\beta}^* = g_{\perp}^* \delta_{\alpha\beta} + \Delta g^* a_{\alpha} a_{\beta} \quad (11)$$

$$g_{\perp}^* = \frac{V}{2\pi} \frac{g_{\perp} \epsilon_m}{\epsilon_m + \epsilon_{\perp}} - \frac{V}{4\pi} \beta_0 \frac{[\epsilon_m (5\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) - \epsilon_{\perp} (3\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel})]}{(\epsilon_m + \epsilon_{\perp})^2} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta g^* = & \frac{V}{4\pi (\epsilon_m + \epsilon_{\perp})^2} \{ 2\epsilon_m [(2g_{\parallel} - g_{\perp}) \epsilon_m - g_{\perp} \epsilon_{\perp}] - \\ & - \beta_0 [\epsilon_m (5\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) - \epsilon_{\perp} (3\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel})] \} \end{aligned} \quad (13)$$

Из формулы (13) видно, что анизотропия эффективного тензора гибкости молекулы в среде Δg^* , входящая в выражение (1) для шага спирали

¹ В случае оптически активных сред соотношение (5) справедливо при $\lambda \gg l$, где λ — длина волны, l — характерный размер эллипса. Однако для очень вытянутых эллипсов диаметра D , близких к цилиндру, должно выполняться только условие $\lambda \gg D$, так как поле вдоль оси цилиндра не меняется на границе цилиндра и среды.

ЖК, зависит не только от оптической активности самой молекулы (первое слагаемое в формуле (13)), но и от оптической активности растворителя β_0 . Таким образом, с помощью общего выражения (1) и формул (10) и (13) можно естественно объяснить зависимость шага спирали в полимерном ЖК-растворе ПБГ от хиральности растворителя, наблюдавшуюся впервые в работе [9]. При этом в зависимости от знака хиральности растворителя, т. е. знака параметра β_0 в формуле (13), обратный шаг спирали в соответствии с формулами (1) и (13) должен отклоняться в разные стороны относительно его значения в пехиральной среде. Именно такое поведение наблюдалось в работе [9], где в качестве хирального растворителя использовали смеси дигидрометана с правым или левым фенэтиловым спиртом. В данном случае параметр β_0 представляет собой оптическую активность смеси и приблизительно пропорционален концентрации оптически активной компоненты. Тогда обратный шаг спирали также должен быть приблизительно пропорционален этой концентрации, что наблюдается в эксперименте за исключением области очень малых или больших концентраций.

Отметим, что из формул (1), (12), (13) следует возможность холестерического закручивания как в растворе хиральных макромолекул в нехиральном растворителе, так и в растворе нехиральных стержнеобразных частиц в хиральной среде. Ниже кратко рассмотрим оба эти случая.

Холестерическое закручивание полипептидов в нехиральном растворителе. В случае нехирального растворителя эффективная оптическая активность макромолекул в среде определяется компонентами ее собственного тензора гирации g_{\parallel} , g_{\perp} , входящими в первое слагаемое формул (12) и (13). Шаг спирали в таком холестерическом ЖК выражается формулой (1), в которой с учетом соотношений² (10), (13)

$$I(\varepsilon_m) = I_0 \Delta \alpha^* \Delta g^* = I_0 \frac{V}{(4\pi)^2} \times \times \frac{2\varepsilon_m [\varepsilon_m^2 + \varepsilon_m (\varepsilon_{\parallel} - 3\varepsilon_{\perp}) + \varepsilon_{\parallel} \varepsilon_{\perp}] [(2g_{\parallel} - g_{\perp}) \varepsilon_m - g_{\perp} \varepsilon_{\perp}]}{(\varepsilon_m + \varepsilon_{\perp})^3}, \quad (14)$$

где $I_0 = 11\pi E_0 / 180D^3 \varepsilon_m^2$.

Таким образом, в ЖК-растворе стержнеобразных макромолекул происходит инверсия холестерической спирали при

$$kT = kT^* = I(\varepsilon_m) \lambda^{-1} \quad (15)$$

Из выражений (14) и (15) следует также, что температура инверсии сильно зависит от диэлектрической проницаемости растворителя ε_m . Такая зависимость действительно наблюдалась, например в работе [1] при использовании смешанных растворителей. Инверсия спирали в такой системе может происходить также при постоянной температуре, если изменяется диэлектрическая проницаемость среды ε_m , т. е. концентрация одной из компонент растворителей [1, 2].

На рис. 2 приведена характерная зависимость $I(\varepsilon_m)$ в относительных единицах, рассчитанная по формуле (14) при $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{\perp}$, $g_{\parallel} = 10g_{\perp}$. В соответствии с рис. 2 инверсия спирали происходит при значении ε_m^* , соответствующем точке пересечения кривой $I(\varepsilon_m)$ с горизонтальной прямой, проведенной на уровне λkT (прямая kT/λ). При достаточно высоких температурах точка пересечения единственна и соответствует инверсии спирали, наблюданной в системе ПБГ в смешанных растворителях [1, 2]. Из рис. 2 также видно, что возможна другая ситуация, при которой существуют две точки инверсии спирали ε_{m1}^* и ε_{m2}^* (третья точка инверсии, изображенная на рис. 2, по-видимому, соответствует очень малым ε_m и не попадает в экспериментально исследованный диапазон). Возможно также, что для данной системы $\varepsilon_m < 1$). Такая двойная инверсия спирали наблю-

² Отметим, что в работе [8] была допущена ошибка в преобразовании величины Δg^* , в результате чего получилось несколько отличающееся от выражения (14) выражение для $I(\varepsilon_m)$. Однако основные выводы работы [8], как будет показано ниже, сохраняются и с учетом формулы (14).

далась недавно в растворе ПБГ в смеси трихлорпропана и *m*-крезола [1]. При этом разность $\varepsilon_{m_2}^* - \varepsilon_{m_1}^*$ в работе [1] возрастала при увеличении температуры в соответствии с формулами (1) и (14) и рис. 2.

Можно сделать вывод о том, что в типичном случае в растворе хиральных стержнеобразных макромолекул должна существовать одна точка инверсии спирали. Область двойной инверсии на рис. 2 соответствует слишком низким температурам. Двойная инверсия спирали может возникнуть только в частном случае, при определенном сочетании параметров в формулах (1) и (14). Отметим в связи с этим, что в единственном полипептидном ЖК, в котором наблюдалась двойная инверсия спирали [1], молекулы ПБГ могут образовывать водородные связи с молекулами одного из компонентов растворителя (*m*-крезолом). Такое взаимодействие с растворителем может заметно перенормировать параметры молекулы ПБГ λ , ε_{\parallel} , ε_{\perp} , g_{\parallel} , g_{\perp} , что и приводит к возникновению двойной инверсии спирали.

Холестерическое закручивание в растворах нехиральных полимеров, индуцированное хиральным растворителем. Из общих формул (12), (13) следует, что нехиральная стержнеобразная макромолекула приобретает эффективную оптическую активность при ее помещении в хиральную среду. При этом компоненты эффективного тензора гирации g_{\parallel}^* , g_{\perp}^* определяются вторыми слагаемыми в формулах (12) и (13). В соответствии с теорией дисперсионного взаимодействия между такими молекулами возникают силы, приводящие к холестерическому закручиванию в ЖК-фазе. Шаг спирали такого холестерического ЖК по-прежнему определяется общей формулой (1), в которой

$$I(\varepsilon_m) = I_0 \frac{V}{(4\pi)^2} \beta_0 \frac{[\varepsilon_m(5\varepsilon_{\perp}-\varepsilon_{\parallel})-\varepsilon_{\perp}(3\varepsilon_{\perp}+\varepsilon_{\parallel})]}{(\varepsilon_m+\varepsilon_{\perp})^3} [\varepsilon_m^2 + \varepsilon_m(\varepsilon_{\parallel}-3\varepsilon_{\perp}) + \varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}] \quad (16)$$

В то же время первое слагаемое в формуле (1) связано со стерическим взаимодействием хиральных молекул, и константа λ определяется хиральностью формы молекулы. В рассматриваемом случае естественно предположить, что присутствие хирального растворителя, не образующего химических связей с макромолекулой, не приведет к заметному изменению ее эффективной формы. Поэтому в данном случае $\lambda=0$ и шаг спирали определяется только дисперсионным взаимодействием

$$q=2\pi/p=I(\varepsilon_m)K_{22}^{-1}, \quad (17)$$

где $I(\varepsilon_m)$ определяется формулой (16).

Таким образом, можно предсказать, что в полимерных ЖК, образованных нехиральными стержнеобразными макромолекулами в хиральном растворителе, должно возникать холестерическое упорядочение. При этом шаг спирали в таком ЖК определяется формулами (16) и (17). Отметим основные особенности поведения шага спирали, следующие из этих формул. Во-первых, в рассматриваемых ЖК не должна наблюдаться инверсия спирали при изменении температуры. При этом температурная зависимость шага определяется только температурной зависимостью константы упругости K_{22} . Во-вторых, может происходить инверсия шага при изменении диэлектрической проницаемости ε_m , в точке $\varepsilon_m^*=\varepsilon_{\perp}(3\varepsilon_{\perp}+\varepsilon_{\parallel})/(5\varepsilon_{\perp}-\varepsilon_{\parallel})$. Если $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$, то могут наблюдаться дополнительные точки инверсии при значениях $\varepsilon_m^*=(\varepsilon_{\parallel}-3\varepsilon_{\perp})/2\pm[\varepsilon_{\parallel}^2+8\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}-\varepsilon_{\perp}^2]$. В-третьих, шаг спирали должен быть обратно пропорционален оптической активности растворителя β_0 .

Можно предположить, что холестерическое закручивание должно наблюдаться в полимерных ЖК, образованных не только нехиральными стержнеобразными макромолекулами в хиральном растворителе, но и любыми ЖК нехиральными полимерами с достаточно большой персистентной длиной, растворенными в низкомолекулярной хиральной жидкости. В работе [10] действительно зафиксировано холестерическое упорядочение в ЖК-растворе поли-(1,4-бензамида) при добавления нескольких процентов хиральной примеси в растворитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Toriumi H., Yahagi K., Uematsu I., Uematsu Y.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 94. № 1/2. P. 267.
2. *Samulski E. T., Dupre D. B.* // J. Chim. Phys. 1983. V. 80. № 1. P. 25.
3. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М., 1980.
4. *Leder L. B.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 6. P. 2649.
5. *Kimura H., Hosino M., Nakano H.* // J. Phys. Soc. Japan. 1982. V. 51. № 5. P. 1584.
6. *Samulski T. V., Samulski E. T.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 2. P. 824.
7. *Imura H., Okano K.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 7. P. 2763.
8. *Osipov M. A.* // Chem. Phys. 1985. V. 96. № 2. P. 259.
9. *Sniau C., Labes M. M.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 124. № 1/2. P. 125.
10. *Ландау Л. Д., Либшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред. М., 1982. 620 с.

Институт кристаллографии
им. А. В. Шубникова АН СССР

Поступила в редакцию
4.III.1986

CHOLESTERIC ORDERING OF SYNTHETIC POLYPEPTIDES IN CHIRAL SOLVENTS

Osipov M. A.

S u m m a r y

The chiral solvent effect is discussed in the framework of the general theory of chiral dispersion interaction of macromolecules. The expression for the effective optical activity of a macromolecule in chiral medium has been derived. In polymer liquid crystal consisting of rod-like macromolecules in solution the lead of the cholesteric helix depends on the chiral nature of a solvent according to experimental data for poly- γ -benzyl-L-glutamate. The cholesteric ordering in LC polymer having rigid or semiflexible macromolecules in chiral solvent is predicted. The cholesteric ordering in the system of chiral macromolecules in the nonchiral solvent is discussed.