

УДК 541.64:532.77:539.2

Б. М. Гинзбург, А. М. Сикора, Т. А. Сыромятникова,  
 С. Я. Френкель, Б. М. Шабсельс, Г. Д. Рудковская,  
 Г. П. Власов

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ИНВЕРСИЯ ШАГА  
 ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЙ СПИРАЛИ В РАСТВОРАХ  
 ПОЛИ- $\gamma$ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА**

Исследовано изменение шага холестерической спиралей в ЖК-растворах поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата в ДМФА и N-метилпирролидоне при различных температурах, концентрациях и ММ полимера. Для растворов в метилпирролидоне экспериментально обнаружено явление термоинверсии шага холестерической спиралей и определены температуры инверсии; для растворов в ДМФА температуры инверсии определены экстраполяцией. Полученные данные обсуждаются, исходя из известных теоретических представлений.

В литературе описано явление инверсии шага  $P$  холестерической спиралей (ХС), которое заключается в том, что при монотонном изменении параметров холестерических ЖК-систем, температуры или состава, шаг ХС сначала увеличивается, и при определенном значении указанных переменных параметров (точка инверсии) достигается разворот в нематик ( $P^{-1}=0$ ), затем снова возникает холестерическая закрученность, но уже противоположного знака, а характеризующий ее шаг ХС падает по величине при дальнейшем изменении параметров. Инверсия ХС была впервые обнаружена для растворов смеси  $L$  и  $D$  полипептидов [1–3], потом ее обнаружили в растворе индивидуального полипептида в смешанном растворителе [2, 3] и, только сравнительно недавно – в бинарных системах полипептид – растворитель при изменении температуры (термоинверсия) [3, 4].

Если инверсия ХС в смеси  $L$  и  $D$  полипептидов или в смешанных растворителях хорошо описывается теорией Самульских [2], то для объяснения термоинверсии была предложена новая теория [4]. Первоначально она была развита для описания термотропных жидкокристаллов и рассматривала ансамбль взаимодействующих палочкообразных молекул; при этом силы взаимного отталкивания учитывали с помощью эффекта исключенного объема, а потенциал сил взаимного притяжения состоял из двух членов: потенциала Майера – Заупе, учитывающего ориентационно зависимые взаимодействия, и потенциала Гуссенса, учитывающего дисперсионные взаимодействия. При переходе к рассмотрению лиотропных жидкокристаллов авторы работы [4] использовали скейлинговый подход и ввели в рассмотрение функцию разбавления

$$f(c) = \left(1 - \frac{1}{3}c\right) / (1-c)^2 \quad (1)$$

Окончательно эта теория дает

$$\frac{1}{P} = \frac{12\lambda\Delta}{\pi^2 LD} cf(c) \left( \frac{T_n}{T} - 1 \right), \quad (2)$$

где  $c$  – концентрация;  $L$  – длина молекулы (стержня);  $D$  – диаметр молекулярной спиралей без учета размера боковых цепей;  $\lambda$  – масштаб-

ный (скейлинговый) множитель;  $T$  – абсолютная температура;  $T_N$  – температура инверсии.

Функция разбавления  $f(c)$  учитывает ослабление межмолекулярного взаимодействия при удалении взаимодействующих молекул друг от друга, т. е. при разбавлении, что приводит к увеличению шага ХС. Экспериментальные зависимости  $P^{-1}$  от  $T^{-1}$  хорошо описываются эмпирическим соотношением

$$\frac{1}{P} = \frac{k}{T} - Q \quad (3)$$

Из сопоставления формул (2) и (3) следует

$$Q = \frac{12\lambda\Delta}{\pi^2 LD} cf(c) \quad (4)$$

$$\frac{1}{P} = Q \left( \frac{T_N}{T} - 1 \right) \quad (5)$$

Результаты теории [4] были сопоставлены ее авторами с экспериментальными данными, полученными при исследовании растворов полиг-бензил-L-глутамата (ПБГ) в ряде хлорсодержащих растворителей: хлороформе, дихлорметане, 1,1,2,2-тетрахлорэтане и 1,2,3-трихлорпропане. Поскольку теория не учитывает специфику взаимодействия растворителя с полимером, выбор для ее проверки однотипных по химической природе растворителей вполне оправдан. Тем не менее вопрос о возможности применения теории для интерпретации температурной зависимости шага ХС для растворов в различных растворителях остается неисследованным. Кроме того, представляет интерес вопрос о влиянии размера молекулы растворенного полипептида на шаг ХС.

Из формулы (2) следует, что  $P \sim L$ . Тем не менее надо иметь в виду, что такие параметры теории, как  $\lambda$  и  $T_N$  сами могут в неявном виде зависеть от  $L$ . Это обстоятельство вносит неопределенность в выводы теории относительно зависимости шага ХС от ММ. Таким образом, если зависимости  $P$  и  $L$  от длины молекулы действительно будут иметь место, то зависимость  $P$  от  $L$  может оказаться более сложной, чем может показаться при поверхностном анализе формулы (2). В связи с этим цель настоящей работы обнаружение и исследование явления термоинверсии ХС в растворах ПБГ различной ММ в растворителях, существенно отличающихся по химической природе от растворителей, использованных в работе [4].

Применимость теории к растворам полипептидов обусловлена тем, что молекулы полипептида в спирализующем растворителе имеют конформацию  $\alpha$ -спирали и могут моделироваться стержнями, что соответствует рассмотренной в теории модели. Так как ПБГ является наиболее полно исследованным полипептидом, на его примере легче проследить закономерности, являющиеся общими для растворов полипептидов, а кроме того для молекул ПБГ из литературы известно соотношение, связывающее ММ с длиной жесткого стержня, моделирующего молекулу

$$L = tM/M_0, \quad (6)$$

где  $M_0 = 219$  – ММ повторяющегося звена;  $t = 1,5 \text{ \AA}$  – проекция повторяющегося звена на ось молекулярной спирали. Эти обстоятельства явились причиной того, что в данной работе в качестве объекта исследования был выбран ПБГ.

Синтез образцов ПБГ и определение их ММ по характеристической вязкости описаны в работах [5, 6]. Использованные в работе растворители (ДМФА) и N-метилпирролидон (МП) являются гигроскопичными, поэтому были приняты меры предосторожности, чтобы избежать понижения влаги в раствор (наличие всего 1% воды в системе ПБГ – ДМФА уже приводит к заметному изменению свойств системы [7]). Для этого растворители перед использованием осушали и перегоняли так, что количество воды в них не превышало 0,01%; растворы готовили в запаянных ампулах в среде аргона; растворение проводили не менее 7 сут при 40–60° в зависимости от концентрации; готовые растворы осторожно и быстро переносили в герметичные

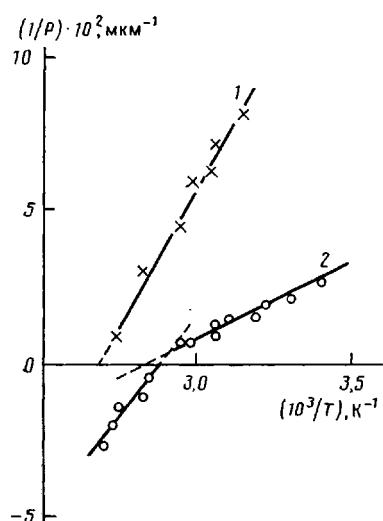


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости  $P^{-1}$  от  $T^{-1}$ : 1 — ПБГ—ДМФА,  $M=1,86 \cdot 10^{-5}$ ,  $c=0,24$ ; 2 — ПБГ — МП,  $M=2,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $c=0,17$

Рис. 2. Зависимости  $P$  и  $T_N$  от молекулярной массы ПБГ: 1 — ПБГ—МП,  $c=0,20$ ,  $T=368$  К  $> T_N$ ; 2 — ПБГ—МП,  $c=0,20$ ,  $T=328$  К  $< T_N$ ; 3 — ПБГ—ДМФА,  $c=0,20$ ,  $T=328$  К  $< T_N$ ; 4 — ПБГ — ДМФА,  $c=0,25$ ; 5 — ПБГ — МП,  $c=0,20$ . Кружки —  $T > T_N$ ; треугольники —  $T < T_N$

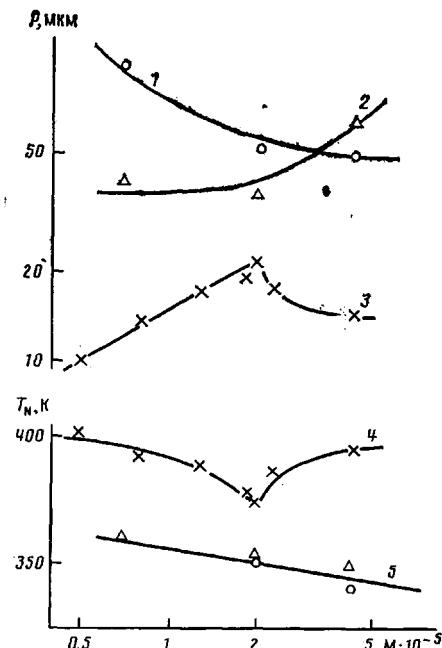


Рис. 2

куветы со стеклянными плоскопараллельными окнами, зазор между которыми составлял  $1,8 \pm 0,1$  мм. Значение  $P$  определяли по текстуре «отпечатков пальцев» с помощью поляризационного микроскопа, используя методику [8]. Для получения равновесных и воспроизводимых значений  $P$  перед каждым измерением растворы выдерживали от 3 до 5 сут при температуре измерения  $T$ , которую варьировали в интервале 40–100°. Измерения проводили в течение трех месяцев при охлаждении и нагревании, повторяя их несколько раз. Относительная погрешность определения  $P$ , вычисленная по разбросу, не превышала 5%. Знак ХС определяли по методике, описанной Робинсоном [9].

На рис. 1 приведены некоторые из полученных зависимостей  $1/P$  от  $1/T$  для ПБГ в ДМФА и МП, которые хорошо аппроксимируются линейной зависимостью, соответствующей формуле (3). Отрицательные значения  $1/P$  относятся к левовинтовой ХС, положительные — к правовинтовой. Из рис. 1 следует, что инверсия наблюдалась нами только для растворов в МП; при этом в процессе повышения температуры правовинтовая ХС преобразовывалась в левовинтовую. Зависимость  $P^{-1}$  от  $T^{-1}$  является линейной как при температурах выше  $T_N$ , так и при температурах ниже  $T_N$ , однако параметры  $k$  и  $Q$  этой зависимости меняют свои значения при переходе через  $T_N$ . Инверсию знака ХС в растворах ПБГ в ДМФА экспериментально не наблюдали, но если экстраполировать соответствующие зависимости (рис. 1) к значению  $P^{-1}=0$ , то можно определить  $T_N$  и для растворов в ДМФА (рис. 2). Указанную экстраполяцию, как и построение самих зависимостей, проводили с помощью метода наименьших квадратов.

Для растворов ПБГ в МП экстраполяцию к  $P^{-1}=0$  можно было проводить как со стороны высоких, так и со стороны низких температур, поэтому для  $T_N$  получали два значения, окончательно за значение  $T_N$  брали их среднее. Следует отметить большую сложность определения равновесного  $P$  вблизи  $T_N$  из-за того, что зависимость  $1/P$  от  $1/T$  становится очень сильной и малейшие флуктуации  $T$  приводят к значительному из-

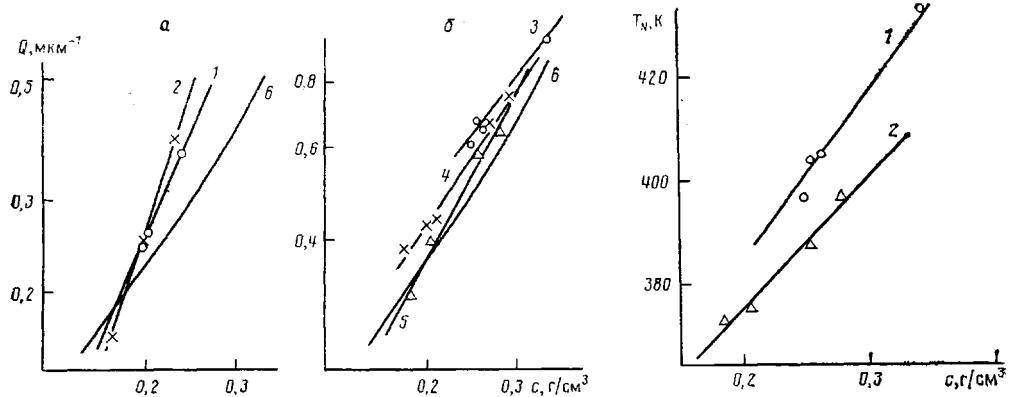


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Концентрационные зависимости параметра  $Q$  для систем ПБГ-МП (а) ПБГ-ДМФА (б).  $M=7,2 \cdot 10^4$  (1),  $2,0 \cdot 10^5$  (2),  $5,0 \cdot 10^4$  (3),  $8,0 \cdot 10^4$  (4) и  $1,3 \cdot 10^5$  (5);  
6 — теоретическая зависимость

Рис. 4. Типичные концентрационные зависимости  $T_N$  для систем ПБГ-ДМФА с  $M=5,0 \cdot 10^4$  (1) и  $1,3 \cdot 10^5$  (2)

менению  $P$ . Поэтому определение  $T_N$  экстраполяцией весьма удобно, хотя необходимо помнить, что эта процедура сама по себе может вносить некоторую погрешность в определение  $T_N$ , так как вблизи точки инверсии зависимость  $1/P$  от  $1/T$ , строго говоря, является нелинейной. Согласно теории качественное объяснение явления термоинверсии ХС заключается в следующем: при некоторой температуре  $T_N$  вклады различных типов межмолекулярных взаимодействий, определяющих холестерическую закрученность, могут взаимно компенсироваться, вследствие чего и происходит раскрутка ХС.

Насколько точно количественно теория [4] учитывает изменения межмолекулярного взаимодействия при разбавлении, можно оценить анализируя концентрационные зависимости параметра  $Q$  (рис. 3). Учитывая, что  $T_N$  слабо зависит от концентрации (рис. 4), из формулы (5) получаем, что концентрационная зависимость  $P^{-1}$  с точностью до коэффициента совпадает с концентрационной зависимостью параметра  $Q$ . Из экспериментальных зависимостей (рис. 3) следует, что

$$P^{-1} \sim Q \sim c^n,$$

где  $n$  — тангенс угла наклона на прямых на рис. 3.

Для сравнения на этом же рисунке приведена теоретическая зависимость (кривая 6), рассчитанная по формулам (1), (4) с точностью до коэффициента. В логарифмических координатах ее наклон должен совпадать с наклоном экспериментальных зависимостей. Чтобы избежать трудностей, связанных с нелинейностью теоретической функции  $c f(c)$ , определяющей концентрационную зависимость  $Q$ , можно воспользоваться следующей грубой оценкой:

$$c < c f(c) < c^2 \quad (8)$$

Тогда для экспериментальных зависимостей (формула (7)) значение  $n$  должно находиться в интервале  $1 < n < 2$ , что выполняется не всегда (рис. 3). Ниже приведены значения  $n$  для растворов ПБГ в ДМФА

$M \cdot 10^{-3}$	50	80	130	186	200	230	430
$n$	1,0	1,6	2,0	2,6	3,4	3,0	2,0

и в МП

$M \cdot 10^{-3}$	72	230
$n$	2,3	3,0

Из них видно, что в зависимости от химической природы растворителя и ММ полимера, экспериментально наблюдаемые значения  $n$  изме-

няются от 1,0 до 3,4. В литературе имеется очень ограниченное количество сведений по концентрационным зависимостям шага ХС. Из них хорошо согласуются с теорией [4] прежде всего данные самих авторов теории, полученные на растворах ПБГ в хлорсодержащих растворителях [4]. Кроме того  $n=2$  было получено для растворов ПБГ в диоксане [1]. Обращает на себя внимание тот факт, что в обеих работах исследования были проведены при комнатной температуре. Однако, основываясь на опубликованных нами ранее данных по концентрационным зависимостям  $P$  для системы ПБГ – ДМФА при различных температурах [8], а также на аналогичных результатах работы [10] для системы ацетоксипропилцеллюлоза – дигидрофталат, можно ожидать, что и в растворах ПБГ в хлорсодержащих растворителях, а также в диоксане значение  $n$  с повышением температуры будет возрастать. Таким образом, наклон зависимости  $\lg P^{-1}(\lg Q)$  от  $\lg c$  зависит от химической природы растворителя, ММ полимера и от температуры, причем интервал изменения значений  $n$  выходит за границы, предсказываемые теорией [4].

Из рис. 2 и 4 следует, что  $T_N$  зависит от концентрации ПБГ и его ММ; причем концентрационные зависимости в обоих растворителях имеют одинаковый характер и являются слабо возрастающими, а зависимости от ММ различны для ДМФА и МП. Так, в МП  $T_N$  монотонно убывает с ростом ММ, а в ДМФА наблюдается немонотонная зависимость: при  $M \leq 2,3 \cdot 10^5$   $T_N$  убывает с ростом  $M$ , а при  $M > 2,3 \cdot 10^5$   $T_N$  возрастает. Таким образом,  $T_N$  не является константой, как это полагается в теории [4]. Возможно, это связано с тем, что теория учитывает не все факторы, которые могут влиять на значение  $T_N$ . Действительно, при одной и той же ММ и концентрации значения  $T_N$  в разных растворителях различны. Этот факт указывает на влияние взаимодействия полимер – растворитель, не учтываемого теорией, на  $T_N$ , а следовательно, и на шаг ХС. Кроме того, теория [4] не учитывает вклад кинетической энергии крутильных колебаний молекулы около положения равновесия в процессе установления равновесной закрученности в холестерике.

Достоинством теории [4] является то, что проведенный в ней учет энергетических факторов, позволяет объяснить наличие явления термоинверсии, однако она предсказывает только возрастающие зависимости шага ХС от длины молекулы  $L$ , а следовательно, и от ММ, в то время как экспериментально наблюдается большое разнообразие характера зависимостей шага ХС от ММ (рис. 2). В работе [8] были развиты представления о том, что установление некоторого равновесного шага ХС является результатом тонкого баланса энергетических факторов (сил межмолекулярного притяжения и отталкивания) и кинетических факторов, определяемых собственной частотой крутильных колебаний молекулы и ее моментом инерции, что позволило объяснить сложные немонотонные зависимости шага ХС от ММ.

Рассмотрение явления термоинверсии было бы неполным без обсуждения вопроса о том, как меняется структура  $\alpha$ -спирали отдельной молекулы ПБГ при переходе через  $T_N$  и изменении знака ХС. Методом ЯМР [11] и методом кругового дихроизма [12] было показано, что изменение знака ХС не связано с изменением знака  $\alpha$ -спирали, а обусловлено происходящим в боковых цепях ПБГ конформационным переходом. В расположении боковых цепей молекулы ПБГ наблюдается определенный порядок, который можно характеризовать спиральной закрученностью вокруг основной цепи, образующей  $\alpha$ -спираль. При  $T_N$  спиральная закрученность боковых цепей по поверхности молекулы меняет свой знак. Правовинтовое закручивание боковых цепей связано с возрастающей, а левое – с убывающей зависимостью  $P$  от  $T$ . Существование указанного конформационного перехода можно объяснить изменением параметра взаимодействия боковых цепей с растворителем при изменении температуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robinson C., Ward I. C., Beevers R. B. // Disc. Faraday Soc. 1958. № 25. P. 29.
2. Samulski T. V., Samulski E. T. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 2. P. 824.
3. Uematsu I., Uematsu Y. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 38.
4. Kimura H., Hosino M., Nakano H. // J. Phys. Soc. Japan. 1982. V. 51. P. 1584.
5. Ginzburg B., Syromyatnikova T., Frenkel S. // Polymer Bull. 1985. V. 13. № 2. P. 139.
6. Гинзбург Б. М., Сыромятникова Т. А., Френкель С. Я., Власов Г. П., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Шабельс Б. М., Иванова Р. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 747.
7. Russo P. S., Miller W. G. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 7. P. 1324.
8. Сыромятникова Т. А., Сикора А. М., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я., Власов Г. П., Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Шабельс Б. М. // Высокомолек. соед. А. Т. 29. 1987. № 4. С. 726.
9. Robinson C. // Tetrahedron. 1961. V. 13. P. 219.
10. Laivins G. V., Gray D. G. // Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1435.
11. Czarniecka K., Samulski E. T. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 63. № 1-4. P. 205.
12. Pate D. L., Dupre D. B. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. P. 1599.

Ленинградский филиал  
Института машиноведения АН СССР

Поступила в редакцию  
6.01.88

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

B.M. Ginzburg, A. M. Sikora, T. A. Syromyatnikova,  
S. Ya. Frenkel', B. M. Shabsel's, G. D. Rudkovskaya,  
G. P. Vlasov

### TEMPERATURE INVERSION OF THE CHOLESTERIC HELIX PITCH IN SOLUTIONS OF POLY- $\gamma$ -BENZYL-L-GLUTAMATE

#### Summary

The change of the pitch of the cholesteric helix in liquid crystalline solutions of poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate in DMFA and N-methylpyrrolidone has been studied at various temperatures, concentrations and MM of the polymer. For N-methylpyrrolidone solutions the phenomenon of thermoinversion of the pitch of the cholesteric helix was experimentally found and the inversion temperatures were determined, while for DMFA solutions these temperatures were determined by extrapolation. The results are discussed from the view-point of known theoretical concepts.