

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ НА МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
“НАНОСТРУКТУРЫ И ЯВЛЕНИЯ САМОСБОРКИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 541.64:539(199+2)

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СПОНТАННАЯ
РЕОРГАНИЗАЦИЯ СТРУКТУР МЕЗОФАЗ, ХАРАКТЕРНЫХ
ДЛЯ ПОЛИАСПАРТАТОВ – ВЫСОКОИЗМЕНЧИВЫХ
ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ¹

© 1996 г. А. Абе*, Х. Фуруя**, С. Окамото**

* Department of Industrial Chemistry, Tokyo Institute of Polytechnics
1583 Iiyama, Atsugi 243-02, Japan

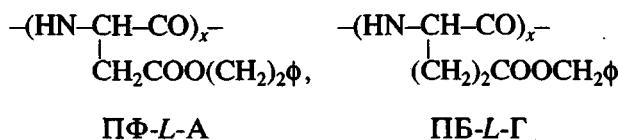
** Department of Polymer Chemistry, Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

Поступила в редакцию 25.07.95 г.

Исследован термически инициируемый переход типа спираль–спираль в поли(β -фенетил-*L*-аспартате) в разбавленном изотропном растворе, в умеренно концентрированной ЖК-фазе и в объеме твердой фазы. При низких температурах молекулы поли(β -фенетил-*L*-аспартата) в тетрахлорэтане принимают преимущественно форму правой α -спирали. Переход из правой в левую форму как в изотропном растворе, так и в лиотропной ЖК-фазе происходит в интервале 80–90°C. Для макроспиралей холестерической мезофазы также наблюдается резкий переход из правой формы в левую. Использование такой характеристики нематического состояния, как параметр порядка, облегчает детальный анализ конформаций боковых цепей, отходящих от остова α -спиралей, принимающего правую или левую формы. По данным ЯМР ^2H для перехода не требуется сколько-нибудь значительного ориентационного разупорядочения при развертывании и свертывании α -спиралей. Механизм перехода, изученный для ЖК-состояния, согласуется, по-видимому, с экспериментальными данными для других состояний.

ВВЕДЕНИЕ

Полипептиды, такие как поли(β -фенетил-*L*-аспартат) (ПФ-*L*-А) и поли(γ -бензил-*L*-глутамат) (ПБ-*L*-Г) – это искусственные полимеры, основная цепь которых образована последовательностью поли(*L*- α -аминокислот), а боковые цепи содержат эфирные группы. Большая часть подобных полимеров встречается в природе. По своей химической структуре ПФ-*L*-А и ПБ-*L*-Г являются изомерами:



Таким образом, при перемене местами группы $\gamma\text{-CH}_2$ и эфирной группы в боковой цепи ПБ-*L*-Г переходит в ПФ-*L*-А. В различных органических растворителях оба полимера образуют α -спираль, которая при добавлении денатурирующей кислоты переходит в статистический клубок [1–4]. Тем не менее физические свойства этих полимеров существенно различаются. Известна только правая форма α -спиралей ПБ-*L*-Г. В то же время

α -спираль ПФ-*L*-А может принимать как правую, так и левую форму в зависимости от температуры и растворителя [1–8]. Подобное поведение характерно для полиэфиров аспарагиновой кислоты [9–11]. В настоящей работе псевдопереход первого рода между двумя формами α -спиралей ПФ-*L*-А наблюдался в различных условиях: в разбавленном изотропном растворе, в умеренно концентрированной ЖК-фазе, а также в твердом состоянии. Проведен детальный стереохимический анализ системы в ЖК-состоянии методом ЯМР ^2H . Для правой и левой форм в рамках поворотно-изомерной модели найдены пространственные конфигурации боковых цепей, отходящих от остова α -спиралей [1, 8]. Предложен единый механизм, позволяющий объяснить наблюдаемый переход во всех состояниях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Все образцы синтезировали стандартным методом из ангидрида N-карбокси-*L*-аминокислоты в хлороформе с триэтиламином в качестве инициатора. Полипептиды очищали путем многократного осаждения из хлороформа в большой объем этанола. Для определения усредненных конформаций боковых цепей готовили образцы,

¹ Доклад на конференции “Наноструктуры и явления самосборки в полимерных системах” (Санкт-Петербург–Москва, 18–26 мая 1995 г.).

действированы различным образом: ПФ-*L*-А- α , β_S -d₂, $-\beta_R$ -d, $-\epsilon$, ζ -d₄ и $-\zeta$, Ph-d₇ [1].

Измерения

Измерения методом ДСК выполняли на приборе "Perkin-Elmer DSC" (model II) со скоростью изменения температуры 10 град/мин. Микроскопическое исследование текстуры ЖК-фазы выполняли на поляризационном микроскопе фирмы "Olympus". Дисперсию оптического вращения (ДОВ) и круговой диахроизм (КД) измеряли на записывающем спектрометре J-20 фирмы "Jasco". Рентгенографическое исследование проводили на рентгеновском генераторе фирмы "Rigaku-Denki" (излучение $CuK\alpha$, никелевый фильтр; длина волн $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), снабженном плоским детектором (flat imaging plate R-AXIS IIID). Для калибровки межплоскостных расстояний использовали кремниевый стандарт. Температуру держателя образца при микроскопическом и рентгенографическом исследованиях и измерениях ДОВ и КД поддерживали с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ с помощью столика Мёттлера FP82.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре JNM-GSX-500 фирмы "Jeol" с рабочей частотой соответственно 500 и 125 МГц. Спектры ЯМР ^2H ЖК-растворов записывали на том же спектрометре на частоте 76.65 МГц при полной развязке протонов в неспиновом режиме. Спектрометр был оснащен блоком для изменения температуры образца. Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS измеряли с помощью ЯМР-спектрометра JNM-GSX-270 фирмы "Jeol" (67.5 МГц) с приставкой CP/MAS для регулирования температуры. Калибровку хим. сдвигов ^{13}C проводили с использованием адамантана в качестве внешнего стандарта (29.5 м. д. относительно тетраметилсилина). Калибровку температуры ЯМР-зонда проводили по стандартному образцу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разбавленный изотропный раствор

Непосредственное доказательство изменения направления кручения спиралей получено путем измерения ДОВ. На рис. 1 приведена температурная зависимость величины b_0 , найденной из уравнения Моффита-Янга, для разбавленного раствора ПФ-*L*-А- α в тетрахлорэтане. Переход происходит при температуре $85 \pm 10^\circ\text{C}$. При повышении температуры правые α -спирали переходят в левые. Этот переход также легко прослеживается методами ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . На рис. 2 показано изменение хим. сдвигов амидного водорода δ_{NH} и амидного углерода основной цепи $\delta_{\text{C}_{\text{амид}}}$ и эфирного углерода боковой цепи с температурой. Переход однозначно проявляется

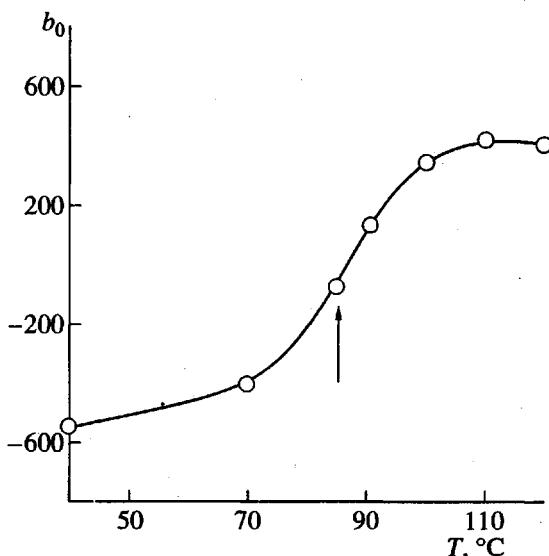


Рис. 1. Температурная зависимость параметра b_0 , найденного из уравнения Моффита-Янга, для разбавленного раствора ПФ-*L*-А (1 мас. %) в тетрахлорэтане. Стрелкой указана точка перехода.

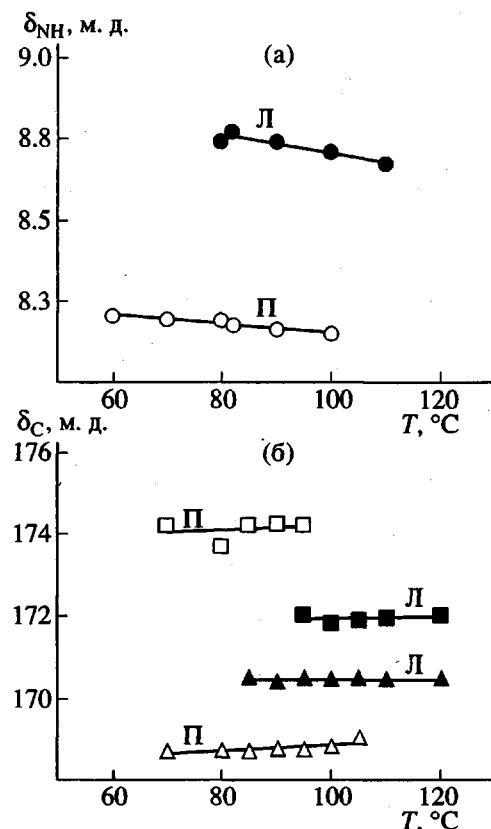


Рис. 2. Температурная зависимость хим. сдвигов: δ_{NH} амидного протона (а), $\delta_{\text{C}_{\text{амид}}}$ углерода амидной группы основной цепи (светлые и темные квадраты) и $\delta_{\text{C}_{\text{эфир}}}$ углерода эфирной группы боковой цепи (светлые и темные треугольники) (б). Буквами П и Л обозначено направление α -спирали.

Таблица 1. Направление кручения α -спирали ПФ-*L*-А в различных растворителях (концентрация 1 мас. %)

Растворитель	Область температур, °C	Форма спирали
<i>o</i> -Дихлорбензол	<80	Правая
	>140	Левая
Тетрахлорэтилен	<80	Правая
	>110	Левая
1,2,3-Трихлорпропан	<80	Правая
	>100	Левая
Бензилацетат*	>100	Левая
<i>n</i> -Бутилфениловый эфир*	>80	Левая
	<100	Правая

* Из-за ограниченной растворимости ПФ-*L*-А при низких температурах определить направление кручения спирали не удалось.

** Даже при температуре кипения (114°C) переход происходит лишь частично.

как изменение δ_{NH} и $\delta_{\text{C}_{\text{спир}}}$ в сторону слабого поля и $\delta_{\text{C}_{\text{спир}}}$ в сторону сильного поля. Резонансный пик, соответствующий конформации статистического клубка, в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C при переходе отсутствует. В табл. 1 приведены данные по направлению кручения α -спирали, полученные теми же методами для других растворителей. Видно, что температура перехода в некоторой степени зависит от растворителя.

Мы попытались определить конформацию боковой цепи (а именно, характер поворота вокруг связи $\text{C}^\alpha-\text{C}^\beta$) путем измерения вицинальных констант спин-спинового взаимодействия $J_{\alpha-\beta}$ атомов $^1\text{H}-^1\text{H}$. Для упрощения процедуры измерений методом ЯМР в раствор в хлороформе добавляли небольшое количество дихлоруксусной кислоты. Чтобы избежать перекрывания резонансных пиков, использовали образец ПФ-*L*-А, в котором протоны метиленовой группы, занимающие позиции ϵ и ζ , были замещены дейтерием (ПФ-*L*-А- ϵ , ζ -d₄). Для определения стереохимической конфигурации β -протонов использовали образец ПФ-*L*-

А- β - d , дейтерированный специальным образом. Методом ЯМР ^2D исследовали оба вида α -спиралей (табл. 2) [1]. Константы спин-спинового взаимодействия $J_{\alpha\beta_R}$ и $J_{\alpha\beta_L}$ были определены однозначным образом из наблюдаемых кросс-пиков спектра COSY DQF. В рассмотренном эксперименте константы $J_{\alpha\beta_L}$ (правая спираль) и $J_{\alpha\beta_R}$ (левая спираль) определить было нельзя. Доли различных конформаций с поворотами вокруг связи χ_1 , сосчитанные с использованием данных Пахлера для *транс*- и *гош*-взаимодействий ($J_T = 13.56$ Гц, $J_G = 2.60$ Гц) [12], даны в последней колонке табл. 2. В следующем разделе мы проводим сравнение этих результатов с данными для конформаций в ЖК-состоянии.

В работе [13] приведены данные по фурье-преобразованию ИК-спектров разбавленного раствора ПФ-*L*-А в тетрахлорэтане. Полоса Амид I была разложена на пять компонент, каждая из которых затем была аппроксимирована набором гауссовых функций. Сильные абсорбционные пики при 1656 (Амид I-A) и 1659 см⁻¹ (Амид I-B), наблюдавшиеся при комнатной температуре, были отнесены к правой α -спирали. При температуре выше 70°C появляется новый абсорбционный пик при 1670 см⁻¹ (Амид I-C), который растет за счет первых двух полос. Эти полосы полностью исчезают при 100°C. Интенсивность слабой компоненты при 1646 см⁻¹ (Амид I-D), возникающей скорее всего за счет концевых групп, свободных от водородных связей, при переходе спираль-спираль практически не изменяется. Эти данные согласуются с результатами ЯМР-спектроскопии.

Жидкокристаллическое состояние

Спектры кругового дихроизма для раствора ПФ-*L*-А в тетрахлорэтане (25 об. %) снимали при различных температурах. При температуре перехода величина КД для длины волны, соответствующей $n-\pi^*$ -поглощению (около 225 нм), меняет знак с отрицательного на положительный. Это показывает, что при нагревании правая α -спираль переходит в левую форму. Переход практи-

Таблица 2. Вицинальные константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$ для α - β -протонов и вычисленные на их основе доли конформаций относительно связи χ_1

Содержание дихлоруксусной кислоты в растворе, об. %	Температура, °C	ДОВ* b_0	Константы взаимодействия**		Доли***		
			$J_{\alpha\beta_R}$, кГц	$J_{\alpha\beta_L}$, кГц	t	g^+	g^-
0.9	70	-578 (правая)	12.40	-	0.89	0.00	0.11
3.4	80	+446 (левая)	-	10.20	0.31	0.00	0.69

* Направление α -спирали определяли на основе величин b_0 .

** В условиях данного эксперимента величины $J_{\alpha\beta_L}$ (правая форма) и $J_{\alpha\beta_R}$ (левая форма) определить нельзя.

*** Из-за сильных стерических ограничений долю конформаций g^+ положили равной нулю.

чески не отличается от наблюдаемого для изотропного раствора.

В интервале температур от 10 до 93°C оптический микроскоп позволяет наблюдать двулучепреломляющую холестерическую текстуру. Шаг холестерической макроспиралы P определяли из ширины дифракционных полос. В температурной зависимости величины P можно выделить три характерных режима (рис. 3): I ($T < 25^\circ\text{C}$), II ($25 < T < 89^\circ\text{C}$) и III ($T > 89^\circ\text{C}$), отделенных друг от друга нематическими температурами. Таким образом, шаг макроспиралы резко изменяется на границах I/II и II/III. В областях I и II происходит постепенное изменение направления кручения холестерической макроспиралы, в то время как направление кручения α -спиралы ПФ-*L*-А остается постоянным. Это явление было подробно изучено для различных полипептидов в работах Уемацу и др. [2] и Ватанабе и др. [14]. В отличие от перехода I/II, переход между областями II и III происходит очень резко в узком температурном интервале в окрестности 90°C . Этот переход несомненно вызван изменением направления кручения остива α -спиралы. При температурах выше 93°C дифракционные полосы становятся неразличимыми при наблюдении в оптический микроскоп.

Направление холестерической макроспиралы определяли путем измерения дисперсии оптического вращения. Оптическое вращение на единицу длины Θ измеряли в зависимости от длины волны λ . Для каждой из трех выделенных областей наблюдалась линейная зависимость Θ от $1/\lambda^2$, как и должно быть в соответствии с соотношением [15]

$$\Theta = -\pi(\delta_n)^2 P / 4\lambda^2, \quad (1)$$

где δ_n – разность показателей преломления необыкновенного и обыкновенного лучей в двулучепреломляющем холестерическом слое на единицу объемной доли ПФ-*L*-А в растворе. Эти данные указывают на то, что в областях I и III макроспираль холестерической фазы принимает правую форму, а в промежуточной области II – левую.

В настоящем исследовании мы уделили особое внимание выяснению конформаций боковых цепей, отходящих от α -спиралы. Для этого мы использовали метод ЯМР ^2H в сочетании с поворотно-изомерной моделью. При обычных условиях измерения ЯМР-спектров (в поле ~ 12 Тл) анизотропные молекулы, которые могут образовывать жидкие кристаллы, формируют нематический монодомен с директором, направленным вдоль магнитного поля. Параметр порядка S для осей α -спиралей можно определить как

$$S = 1 - (3/2)\langle \sin^2 \psi \rangle, \quad (2)$$

где ψ – угол наклона оси домена. На рис. 4 представлено схематическое изображение α -спиралы

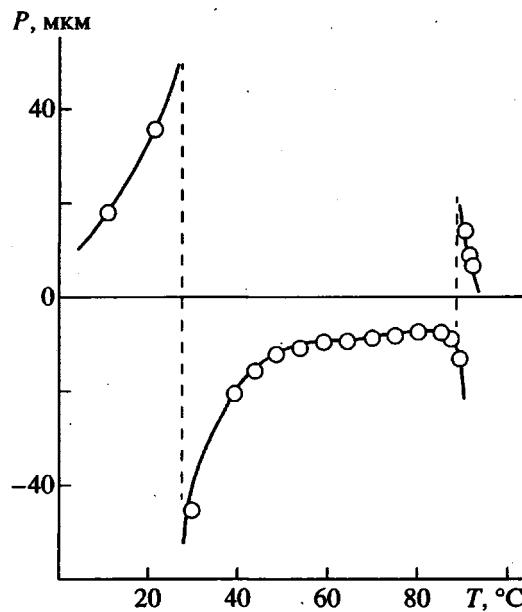


Рис. 3. Температурная зависимость шага холестерической макроспиралы P для раствора ПФ-*L*-А в тетрахлорэтане (25 об. %). На диаграмме можно выделить три характерных области: I ($T < 25^\circ\text{C}$), II ($25 < T < 89^\circ\text{C}$) и III ($T > 89^\circ\text{C}$). Чтобы отразить знак оптического вращения, в области II шагу спиралы присвоен отрицательный знак.

ПФ-*L*-А. Атомы дейтерия, входящие в состав амидных или метиновых групп, дают следующий вклад в параметр порядка остива:

$$S = (2/3)\Delta v/q_h, \quad (3)$$

где Δv – квадрупольное расщепление для связей N–D (Δv_N) или C^a–D (Δv_a), и q_h – компонента тензора квадрупольного взаимодействия вдоль оси α -спиралы. Вклад v_i i -й связи C–D боковой цепи в квадрупольное расщепление можно выразить как

$$\Delta v_i/S = (3/2)(e^2 q Q/h)_{CD}[(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2], \quad (4)$$

где $(e^2 q Q/h)_{CD}$ – константа квадрупольного взаимодействия для данной связи C–D, θ – угол наклона связи C–D к оси молекулы, а угловые скобки обозначают усреднение по всем конформациям боковых цепей. Из уравнений (3) и (4) можно определить параметр порядка $(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$ для данной связи C–D.

Как следует из уравнения (3), отношение расщеплений для связей N–D и C^a–D должно зависеть только от геометрии α -спиралы. В определенном интервале температур и концентраций значения измеряемого отношения $\Delta v_a/\Delta v_N$ практически не изменяются. Это означает, что в условиях эксперимента α -спиралы остаются довольно жесткими. Процедура, описанная ранее [16, 17], позволяет легко определить параметры порядка S остива α -спиралы. На рис. 5а показана темпера-

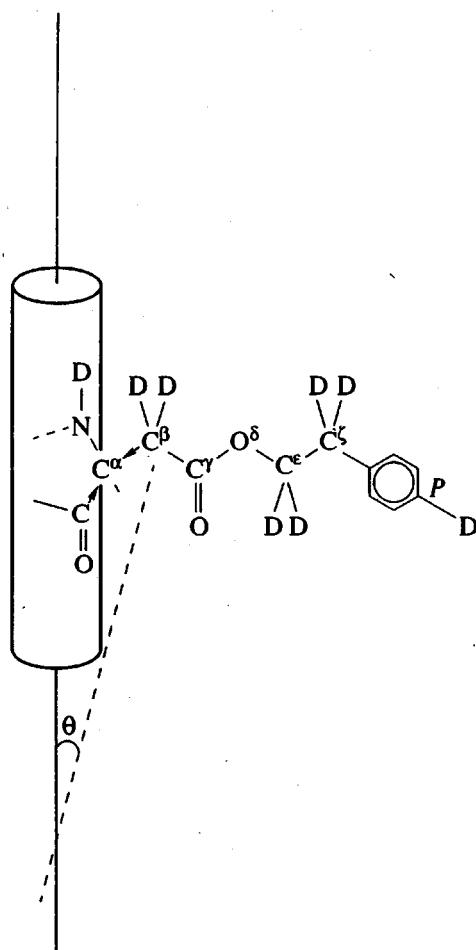


Рис. 4. Схематическое представление α -спирального ПФ-Л-А. θ – угол между данной связью CD и осью спирали.

турная зависимость S для нематического ЖК-состояния (25 об. %). Отметим, что величина S практически не изменяется при температурах выше температуры перехода.

Как следует из уравнения (4), отношение $\Delta v_i/S$ зависит от ориентации связи C–D относительно оси α -спирали (см. также рис. 4) и несет некоторую информацию о конформации боковых цепей. На рис. 5б показана температурная зависимость отношения $\Delta v_{\beta_R}/S$; здесь индекс β_R обозначает связь β –CD с (*R*)-конфигурацией. Величина этого отношения резко меняется в температурном интервале 75–80°C, что соответствует резкому конформационному переходу. Для других связей CD наблюдалось аналогичное дискретное изменение величин Δv_{CD} . При заданной температуре эти отношения практически не изменяются с концентрацией нематического раствора ПФ-Л-А (от 15 до 30 об. %). Это показывает, что межмолекулярное стерическое взаимодействие практически не влияет на конформации боковых цепей.

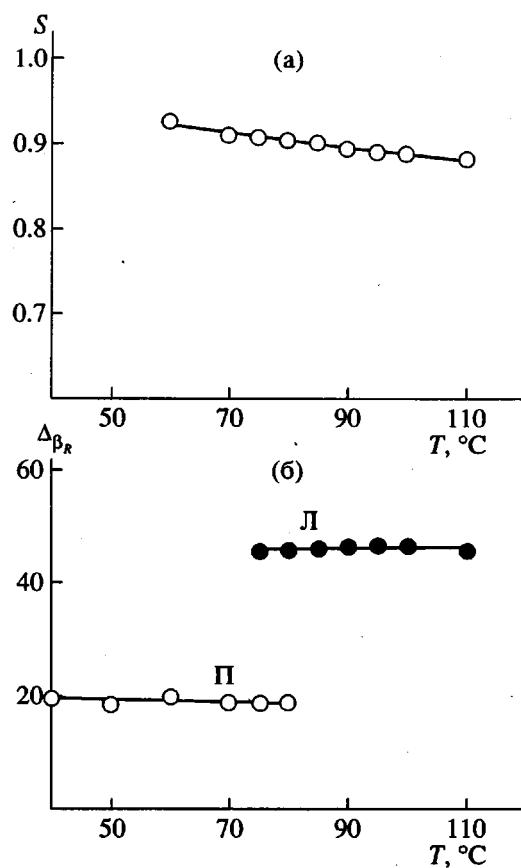


Рис. 5. Температурная зависимость параметра порядка S (а) и отношения $\Delta v_{\beta_R}/S$ (б) для лиотропного ЖК-раствора в тетрахлорэтане (25 об. %). Буквами П и Л обозначено направление α -спиралей.

Данное обстоятельство является важным, поскольку позволяет не учитывать влияние концентрации раствора при интерпретации величин $\Delta v/S$.

В предыдущих работах [16, 17] мы предложили схему нахождения конформаций боковых цепей из наблюдаемых значений отношений $\Delta v_i/S$ в рамках поворотно-изомерной модели. В табл. 3 приведены доли преимущественных конформаций при 60 (правая спираль) и 110°C (левая спираль) [1, 8]. Результаты, приведенные в табл. 3, согласуются с данными молекулярной динамики [1, 8]. В этой работе нас больше интересуют конформации относительно внутренних связей χ_1 и χ_2 . Для правой α -спирали преимущественная конфигурация этих двух связей оказалась $\chi_1\chi_2 = tt$, что приводит к конформации боковой цепи, вытянутой поперек оси α -спирали. Для левой спирали взаимное расположение этих связей более или менее равномерно распределено по трем состояниям g^-t , tt и g^-g^+ . Отсюда следует, что основная причина перехода спираль–спираль может быть непосредственно связана с различием в распреде-

лении по конформациям боковых цепей для двух форм α -спирали.

Пусть z_r и z_l – статистические суммы конформаций боковых цепей для правой (r) и левой (l) форм α -спирали. Тогда изменение энтропии при температуре перехода T_{tr} задается выражением

$$\Delta S_{tr}^{conf} = -R \ln z_r/z_l + (\langle E_l \rangle - \langle E_r \rangle)/T_{tr}, \quad (5)$$

где E_l и E_r – относительные энергии индивидуальных конформационных состояний для каждой r - или l -группы, а угловые скобки обозначают усреднение по всем конформационным состояниям. Предполагая распределение Больцмана и используя данные табл. 3 для вкладов каждой из конформаций, мы можем вычислить приближенные значения статистических сумм для правой и левой форм. Отсюда получаем $T_{tr} \Delta S_{tr}^{conf} = 1.1$ кДж на 1 моль повторяющейся единицы.

Холестерический ЖК-раствор ПФ- L -А в тетрахлорэтане (25 об. %) изучали также методом ДСК. При температуре около 90°C на кривых нагревания и охлаждения наблюдается фазовый переход первого рода. Изменение энталпии ΔH составляет около 1.7 кДж на 1 моль повторяющейся единицы ПФ- L -А. Приведенная выше величина, рассчитанная по данным ЯМР ^2H , составляет ~65% от полученной методом ДСК.

Объемное твердое состояние

На рис. 6 проведено сравнение ДСК-термограмм для ПФ- L -А и рацемической смеси из эквивалентных количеств поли(β -фенетил- D -аспартата) и поли(β -фенетил- L -аспартата) (далее будем обозначать эту смесь как ПФ- DL -А). Эндотермический эффект, соответствующий переходу $\alpha \rightarrow \pi$ в ПФ- L -А, на термограмме ПФ- DL -А не проявляется. Переход в области 200°C является обратимым для обоих образцов. По данным Сасаки и др. [18] высокотемпературный переход в ПФ- L -А связан с превращением тетрагональной упаковки молекул в гексагональную. При этом π -спиральная конформация полипептидной цепи сохраняется. В отличие от этого на рентгенограммах ПФ- DL -А до и после перехода при 200°C изменений не наблюдается. Слоевое отражение имеет место при 5.4 Å как при высоких, так и при низких температурах, что означает α -спиральную конформацию основной цепи в обоих случаях. Направление кручения α -спирали можно вычислить по хим. сдвигам ЯМР ^{13}C . Результаты измерений методом ЯМР ^{13}C CP/MAS TOSS при 23 и 200°C сопоставлены в табл. 4. При низких температурах значения хим. сдвигов близки к характерным для других поли(L - α -аминокислот) с правой α -спиралью [19]. В то же время при 200°C они соответствуют левой форме [20].

Таблица 3. Вклады преимущественных конформаций боковых цепей для правой и левой форм α -спирали ПФ- L -А

Форма спирали	Конформация					Доля, %
	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	
Правая*	t	t	t	g^-	t	12.5
	t	t	t	g^+	t	12.5
	t	t	t	g^+	g^+	11.6
	t	t	t	t	t	10.8
	t	t	t	t	g^+	10.1
Левая**	g^-	t	t	t	t	26.7
	t	t	t	t	t	18.4
	g^-	g^+	t	t	t	12.9
	g^-	t	t	t	g^+	4.3
	g^-	t	t	t	g^-	4.3

* Измерено в тетрахлорэтане (25 об. %) при 60°C.

** Измерено при 110°C.

Таблица 4. Сравнение химических сдвигов в низко- и высокотемпературных формах ПФ- DL -А в твердой фазе

Температура, °C	Химические сдвиги ^{13}C , м. д.				
	амид	C^α	C^β	эфир	фенил (o -, m -)
23	175.1	54.2	34.5	169.4	128.8
200	171.5	51.6	35.3	169.8	129.0

Температурные переходы для ПФ- L -А и ПФ- DL -А протекают по-разному. Если в первом случае межмолекулярные взаимодействия носят хиральный характер, что приводит к возникновению слабой закручающей силы между двумя соседними стержнями α -спиралей, то во втором случае молекулярное поле макроскопически ахирально. Учитывая это обстоятельство, мы изучили переход в ПФ- L -А в бинарной смеси с поли(γ -бензил- D -глутаматом) (ПВ- D -Г), который образует левые α -спиралы и не претерпевает перехода даже при температурах выше 250°C. Для эквимольной смеси методом ДСК был обнаружен обратимый переход в области 175°C. На рентгено-

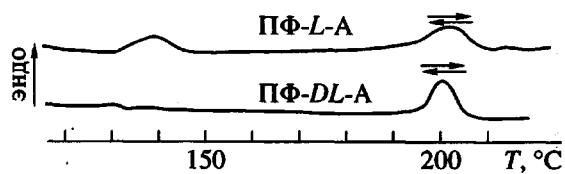


Рис. 6. Сравнение кривых ДСК для образцов ПФ- L -А и ПФ- DL -А в объемном твердом состоянии.

граммах, полученных при температурах выше и ниже точки перехода, изменений в расстояниях не наблюдается. Для того же образца наблюдалось заметное увеличение интенсивности в спектре КД [1]. Все эти данные согласуются с предположением о том, что молекулы ПФ-*L*-А после перехода должны иметь левую форму спирали основной цепи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы описали переход спираль–спираль, происходящий как в растворе, так и в твердом состоянии. Использование такой характеристики нематиков, как параметр порядка, облегчает детальный анализ конформаций боковых цепей, отходящих от скелета α -спирали, при обоих направлениях кручения. Конформации относительно первой связи боковой цепи (χ_1) (табл. 2), определенные методом ЯМР ^2D для разбавленного изотропного раствора, близки к таковым для ЖК-состояния (табл. 3). По данным ЯМР ^2H для перехода спираль–спираль не требуется какого-либо значительного ориентационного разупорядочения при развертывании и свертывании α -спирали. Для твердого состояния переход с изменением направления кручения α -спирали протекает по той же схеме. Таким образом, механизм перехода, выявленный для ЖК-состояния, согласуется также с экспериментальными данными для других состояний. Для описания этого процесса проще всего предложить схему "молнии". Как можно легко показать на примере соответствующей молекулярной модели, при движении фронта изменения направления кручения α -спирали как минимум три мономерных остатка не должны быть связанными водородными связями. При переходе два α -спиральных участка, расположенные по обе стороны от точки перехода, должны быть прямолинейными. Возможные схемы, при которых эти условия выполняются, были найдены с помощью вычислений в рамках поворотно-изомерной модели; повороты связей для этого были взяты из карт Рамачандрана [1].

В общем случае хлорированные алифатические углеводороды оказались хорошими растворителями для ПФ-*L*-А, в которых могут образовываться жидкие кристаллы. Как следует из результатов табл. 1, в плохих растворителях температура перехода повышается. В твердой пленке ПФ-*D,L*-А переход спираль–спираль происходит при температуре около 200°C. Роль окружения в переходе является предметом дальнейших исследований. В этой связи следует отметить, что даже небольшая модификация концов боковых цепей часто влияет на направление кручения α -спиральных полиаспартатов. В работе Гудмана и др. [10] показано, что сополимеры, в которых концевые эфирные группы содержат

нитробензильные и бензильные остатки, могут быть как правыми, так и левыми спиралями в зависимости от соотношения этих сомономеров.

Известно, что в тройной системе ПБ-*L*-Г-дихлорэтан–дихлоруксусная кислота ниже ЖК-фазы имеется возвратная изотропная фаза [21, 22]. В этой низкотемпературной изотропной фазе полимер принимает конформацию статистического клубка. Наши недавние исследования показывают, что в системе ПФ-*L*-А–хлороформ–трифтормуксусная кислота можно выделить пять фаз. Помимо трех перечисленных фаз, в ЖК-области дважды меняется направление кручения α -спирали ПФ-*L*-А в порядке левая форма – правая форма – левая форма. Переход от правой к левой форме ПФ-*L*-А или наоборот неизбежно вызывает изменение направления кручения макроспиралей холестерической мезофазы. Экспериментальные методики, изложенные в настоящей работе, применимы и для наблюдения подобных переходов. В настоящее время мы проводим такие исследования, которые станут предметом наших последующих публикаций [23].

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Asahi Glass Foundation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okamoto S. Ph. D. Dissertation. Tokyo: Tokyo Institute of Technology, 1995.
2. Uematsu I., Uematsu Y. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 59. P. 37.
3. Dupré D.B., Yang S.J. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 7466.
4. Toriumi H., Saso N., Yasumoto Y., Sasaki S., Uematsu I. // Polym. J. 1979. V. 11. P. 977.
5. Abe A. // Macromolecules 1992. / Ed. by Kahovec J. Utrecht: VSP, 1993. P. 221.
6. Abe A., Okamoto S., Kimura N., Tamura H., Onigawara H., Watanabe J. // Acta Polymerica. 1993. B. 44. S. 54.
7. Watanabe J., Okamoto S., Abe A. // Liq. Cryst. 1993. V. 15. P. 259.
8. Okamoto S., Furuya H., Abe A. // Polym. J. 1995. V. 27. P. 746.
9. Norland K.S., Fasman G.D., Katchalski E., Blout E.R. // Biopolymers. 1963. V. 1. P. 277; Bradbury E.M., Downie A.R., Elliott A., Hanby W.E. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1960. V. 259. P. 110; Karlson R.H., Norland K.S., Fasman G.D., Blout E.R. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 2268; Hashimoto M., Arakawa S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1967. V. 40. P. 1698.
10. Goodman M., Deber C.M., Felix A.M. // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 3773; Goodman M., Felix A.M., Deber C.M., Brause A.R., Schwart G. // Biopolymers. 1963. V. 1. P. 371; Toniolo C., Falxa M.L., Goodman M. // Biopolymers. 1968. V. 6. P. 1579.
11. Ooi T., Scot R.A., Vanderkooi G., Scheraga H.A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4410; Yan J.F., Vanderkooi G., Scheraga H.A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 2713.
12. Pachler K.G.P. // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. P. 581.

13. Yamamoto T., Honma R., Nishio K., Hirotsu S., Okamoto S., Furuya H., Watanabe J., Abe A. // *J. Mol. Struct.* (in press).
14. Watanabe J., Nagase T. // *Macromolecules*. 1989. V. 21. P. 171.
15. Chandrasekhar S. // *Liquid Crystals*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1992. Ch. 4.
16. Abe A., Yamazaki T. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. P. 2138, P. 2145; Abe A., Yamazaki T. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1989. V. 134. P. 53.
17. Abe A., Ballauff M. // *Liquid Crystallinity in Polymers* / Ed. by Ciferri A. New York: VCH, 1991. Ch. 4.
18. Sasaki S., Yasumoto Y., Uematsu I. // *Macromolecules*. 1981. V. 14. P. 1797.
19. Kricheldorf H.R., Müller D. // *Macromolecules*. 1983. V. 16. P. 615.
20. Saitô H., Ando I. // *Ann. Rept. NMR Spectrosc.* 1989. V. 21. P. 209; Akieda T., Mimura H., Kuroki S., Kurosawa H., Ando I. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 5794.
21. Subramanian R., Wittebort R.J., Dupré D.B. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 4694; Subramanian R., Wittebort R.J., Dupré D.B. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983. V. 97. P. 325; Subramanian R., Dupré D.B. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 4626.
22. Lin J., Abe A., Furuya H., Okamoto S. Unpublished Results.
23. Abe A., Furuya H., Okamoto S. Unpublished Results.

Conformational Transitions and Incidental Reorganization of Mesophase Structures Peculiar to Polyaspartates – A Highly Versatile System Designed by Nature

Akihiro Abe, Hidemine Furuya, and Satoshi Okamoto

*Department of Industrial Chemistry, Tokyo Institute of Polytechnics
1583 Iiyama, Atsugi 243-02, Japan*

*Department of Polymer Chemistry, Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan*

Abstract—A thermally induced helix-helix transition of poly(β -phenethyl L-aspartate) (PPLA) has been investigated in a dilute isotropic solution, in a moderately concentrated liquid crystalline (LC) phase, and in the bulk solid state. The PPLA molecules prefer to be in the right-handed α -helix in tetrachloroethane at lower temperatures. The transition to the left-handed α -helix takes place at around 80 to 90°C in the isotropic solution as well as in the lyotropic LC state. The screw sense of the cholesteric mesophase also exhibit a sharp transition from the right- to left-handed arrangement. The orientational order characteristic of the nematics facilitates the detailed analysis of the sidechain conformation flanking the α -helical backbone in both right- and left-handed forms. According to the ^2H NMR observation, the transition does not require any appreciable orientational disorder during the unwinding and rewinding of the α -helical backbone. The transition mechanism elucidated in the LC state seems to be consistent with experimental observations in the other states.