

УДК 541.64.547.539.2:547.241

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИАМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА¹

© 2007 г. М. А. Ванцян, М. Ф. Бобров, Г. В. Попова, В. В. Киреев, В. Г. Цирельсон

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 01.08.2006 г.

Принята в печать 10.10.2006 г.

Проведены квантово-химический анализ и экспериментальное изучение структуры поли- γ -метил- и поли- γ -бензил-L- α -глутаматов, связанных через аминофенокси-группы с трифосфазенным циклом. Компьютерное моделирование показало, что указанные соединения с общей степенью полимеризации аминокислотных фрагментов $n \leq 60$ по структуре близки к конформации жесткого стержня, в то время как при $n > 60$ стержень искажается до арочной архитектуры. По данным рентгеноструктурного анализа, α -спирали фрагментов полииаминоокислот организуются в двумерную гексагональную упаковку. Методом ДСК выявлено стеклование, связанное с "размораживанием" подвижности боковых цепей, определены переходы в мезофазу и установлено локальное изменение типа спирали, характерное для полии- γ -бензилглутаматных производных циклотрифосфазена в твердом состоянии.

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные органическо-неорганические соединения на основе циклофосфазенов являются объектами интенсивного изучения вследствие их полифункциональности, возможности получения разнообразных производных и синергизма свойств [1–3]. Ранее показано [1, 3], что наличие относительно жесткого циклофосфазенного каркаса, введение спейсерных групп, через которые полипептидные цепи присоединяются к фосфазенному циклу, и способность образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, позволяют создавать на основе циклофосфазенов супрамолекулярные системы различного строения. Наличие концевых функциональных групп в полииаминоокислотных фрагментах способствует реакциям с хромофорами, биологически активными соединениями и т.д. Присоединение низкомолекулярных органических фрагментов к трифосфазенному циклу также позволяет создавать супрамолекулярные ансамбли, такие как метал-

локомплексы, дендроноподобные структуры, ионсодержащие системы и другие [4, 5].

Объемная архитектура олигоаминоокислотных производных циклотрифосфазена определяется как ориентацией спейсерных групп при атоме фосфора, так и пространственным строением фрагментов олигоаминоокислот и взаимодействиями между ними. Число работ, посвященных моделированию строения циклофосфазенов и квантово-химическим расчетам их электронных свойств, невелико. В работе [6] проведен квантово-топологический анализ электронной плотности и количественно охарактеризована химическая связь в циклофосфазенах $P_nN_nX_{2n}$ ($X = H, F, Cl; n = 2, 3, 4$) на основе волновых функций, полученных с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов методом Хартри–Фока. Анализ распределений лапласиана электронной плотности [7] и функции локализации электронов [8–10] выявил особенности пространственного электронного строения отдельных молекул и образуемого ими димера $[P_3N_3Cl_6]_2$ со взаимным расположением молекул, отвечающим кристаллической структуре (согласно Кембриджскому банку структурных данных [11]). Установлено, что молекулярный комплекс $[P_3N_3Cl_6]_2$ формиру-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-33157) и Министерства образования и науки Российской Федерации (код проекта 2.1.1.5051).

E-mail: galina@muctr.edu.ru (Попова Галина Викторовна).

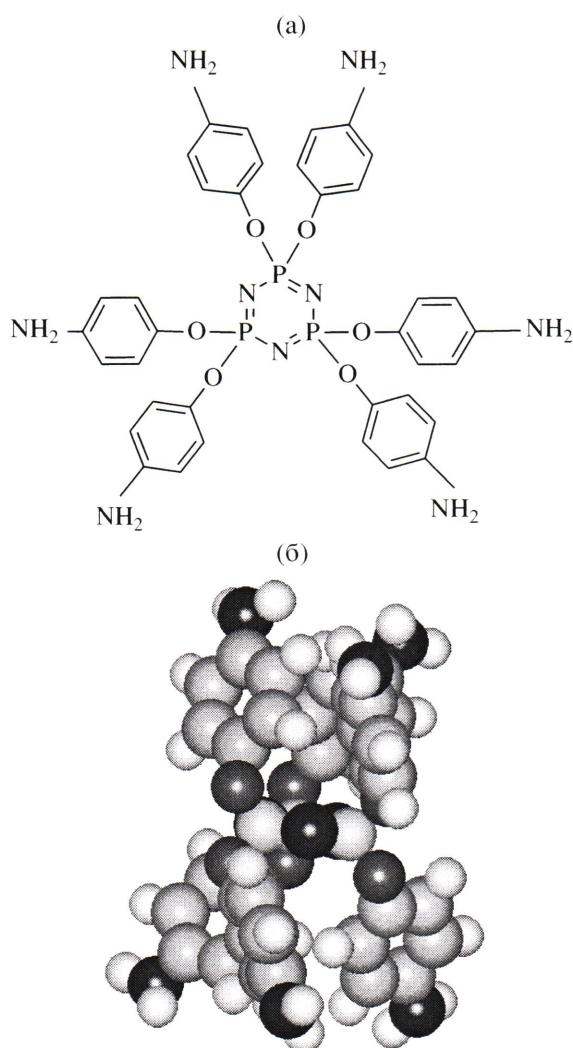


Рис. 1. Структурная формула (а) и модель перекрывающихся сфер (б) ГАТФ. Здесь и далее чёрным цветом обозначен азот, белым – водород, светло-серым – углерод, темно-серым – кислород.

ется за счет образования направленных нековалентных взаимодействий типа “ключ–замок”, при которых области локализации неподеленных электронных пар атомов N одной молекулы циклофосфазена ориентируются на области пониженной электронной плотности у атомов P другой. Эти результаты, справедливые и для других циклофосфазенов, полезны для прояснения природы взаимодействия темплат– α -спираль поливиниловых кислот.

Химическая связь в циклотрифосфазенах обсуждена в работах [12, 13]. Моделирование строения ансамблей низкомолекулярных замещенных

циклотрифосфазенов при помощи квантово-химического полуэмпирического метода AMI и метода молекулярной механики MM2 [14, 15] показало возможность их самосборки с образованием структур через неспецифическое взаимодействие между ароматическими фрагментами (“стекинг”). Данные по квантово-химическому анализу макромолекулярных производных циклотрифосфазенов в литературе отсутствуют.

Органические олигомерные поли- γ -метил-*L*-глутамат (**ПМГ**) и поли- γ -бензил-*L*-глутамат (**ПБГ**) изучены экспериментально достаточно хорошо [16–19]. Установлено, что при степени полимеризации $n > 18$ цепи ПБГ и ПМГ существуют в виде правовращающей α -спирали с шагом 5.4 Å, в которой на пять полных витков приходится 18 звеньев (спираль 18/5). α -Спираль стабилизируется внутримолекулярными водородными связями. Для более коротких цепей (менее восьми мономерных звеньев) характерна конформация β -складчатого листа, также стабилизированная водородными связями [17, 20, 21].

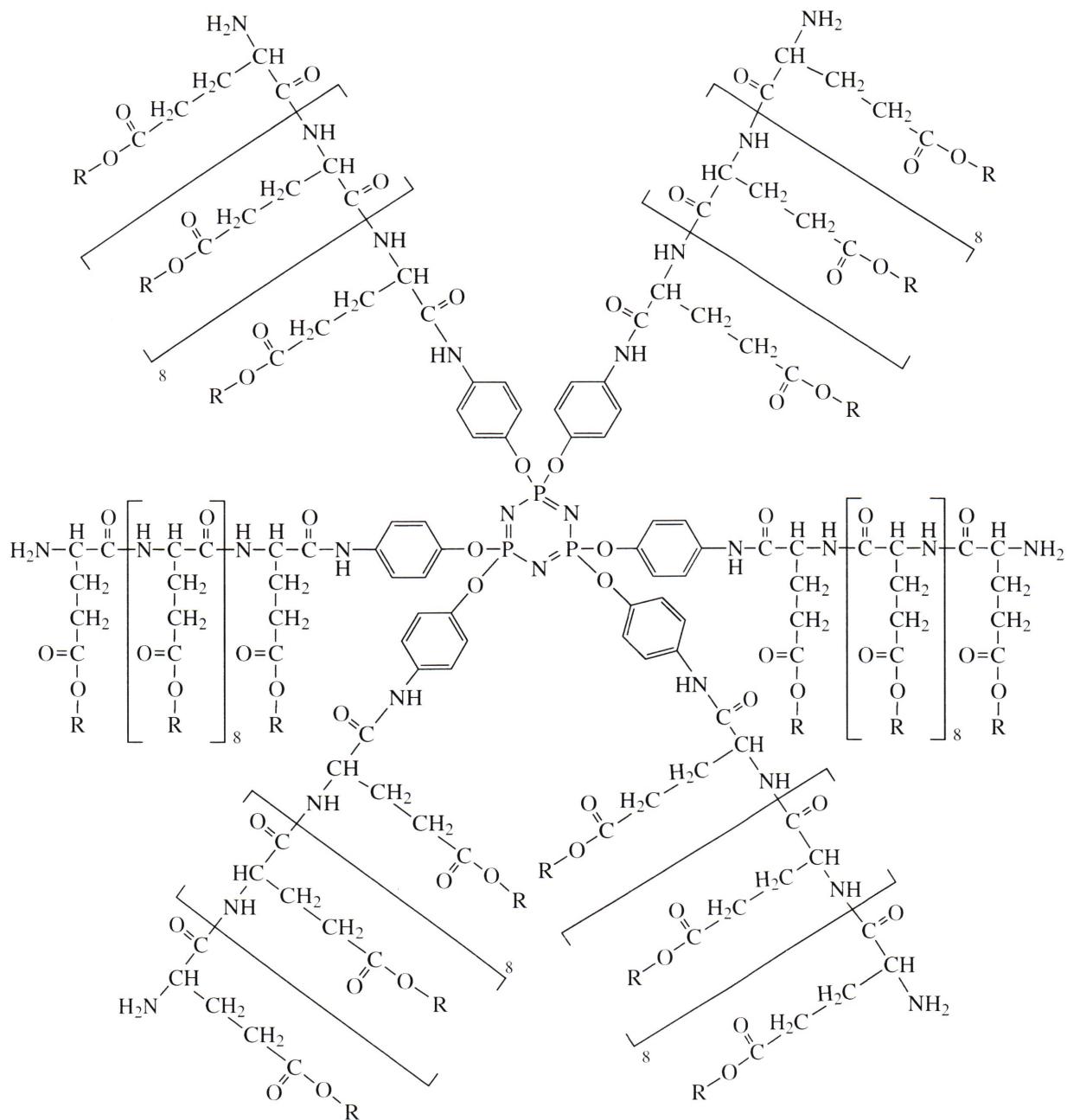
В настоящей работе представлены результаты моделирования архитектуры поли- γ -метил- и поли- γ -бензил-*L*- α -глутаматных производных циклотрифосфазена (средняя степень полимеризации отдельной полиаминокислотной цепи $n_{\text{изол}} = 6–10$) с экспериментальным подтверждением строения методами РСА, ДСК и ранее проведенного изучения методами ИК- и КД-спектроскопии [1].

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Начальным объектом молекулярного конструирования выбран гексакис-(4-аминофенокси)циклотрифосфазен (**ГАТФ**) – химический шаблон (темплат) – циклотрифосфазен со спире-серными аминофенокси-группами; его молекулярная архитектура ранее в литературе не описана. Предварительно нами была проведена систематизация структур производных циклотрифосфазена из Кембриджского Банка Структурных Данных [11] и составлена коллекция соединений, которые могут служить строительными блоками для дальнейшего молекулярного конструирования. Наиболее близким по строению к искомому темплату ГАТФ оказался гексакис-(4-фенилфенокси)циклотрифосфазен. Из фрагмента каркаса молекулы с ориентированными связями P–O–Ph с помощью программного комплекса HyperChem [22]

была построена структурная модель ГАТФ (рис. 1). Затем были построены модели олигоаминокислот: γ -метилового (рис. 2а, 2б) и γ -бензилового (рис. 2в, 2г) эфиров *L*-глутаминовой кислоты с числом звеньев от 1 до 10 и проведена оптимизация их геометрических параметров.

На следующем этапе осуществляли последовательное присоединение олигоаминокислот к темплату путем замещения атома водорода аминогруппы карбоксильной группой аминокислоты. Строение каждой из полученных структур затем оптимизировали методом MM2.



В итоге установлены геометрические параметры как отдельных олигоаминокислот, так и иммобилизованных на циклотрифосфазене систем – по 10 звеньев γ -метилового и γ -бензилово-

го эфиров *L*- α -глутаминовой кислоты при каждом из шести атомов азота ГАТФ.

Оптимизированные модели указанных соединений (рис. 3) могут служить основанием для

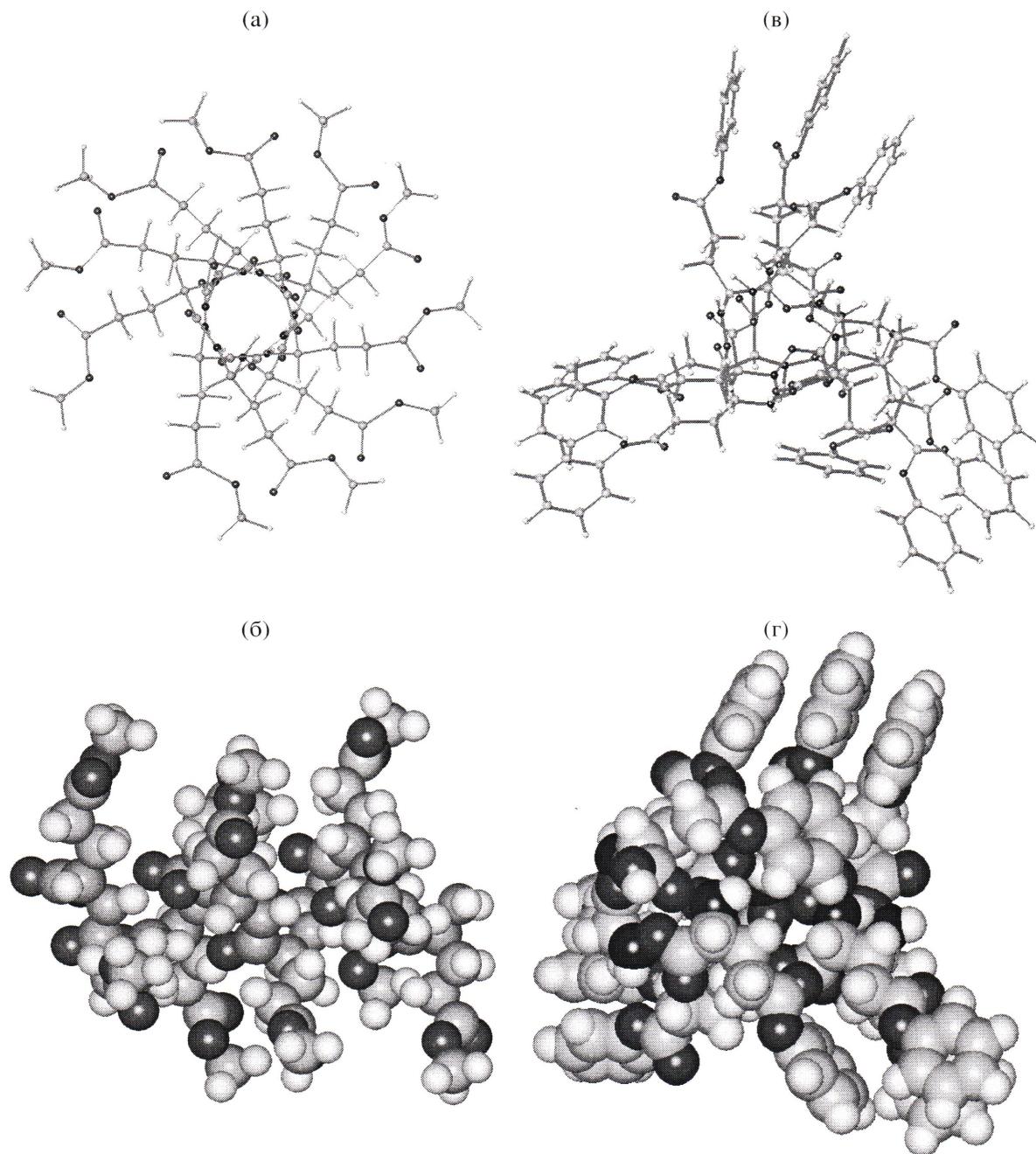


Рис. 2. Оптимизированные структурные модели молекулярных фрагментов α -спиралей γ -метилового (а, б) и γ -бензилового (в, г) эфиров *L*-глутаминовой кислоты ($n = 10$). а, в – шаростержневая, вид спереди, б, г – модели перекрывающихся сфер, вид сбоку.

прогнозирования экспериментально полученной молекулярной архитектуры циклотрифосфазен/олигоаминокислотных гибридов.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Производные циклотрифосфазена (**ЦТФ**) получали согласно методикам, описанным в работе

[1]. Общая степень полимеризации полиамино-кислотных (**ПАК**) фрагментов n составляла 36 и 60 в случае полибензилглутамата (**ЦТФ-ПБГ-1** и **ЦТФ-ПБГ-2**), 60 и 360 для полиметилглутамата (**ЦТФ-ПМГ-1** и **ЦТФ-ПМГ-2**). Полученные соединения имели очень узкое ММР ($M_w/M_n = 1.3$) [1]. Образцы представляли собой мелкодисперсные порошки.

Рентгенограммы снимали с помощью плоскокассетной камеры на приборе УРС-2 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр) с точечной коллимацией пучка. Для получения более детальной информации проводили исследования образцов с помощью дифрактометра ДРОН-3 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, изогнутый кварцевый монохроматор). Порошки запаивали в лавсановые пакеты, при этом толщина образца составляла 1.0–1.5 мм. Межплоскостные расстояния образцов вычисляли по уравнению Брэгга–Вульфа. Средний размер кристаллита l_{hkl} оценивали по формуле Селякова–Шеррера.

Термический анализ соединений проводили на ДСК-калориметре “Perkin Elmer DSC-7” со скоростью нагревания/охлаждения 20 град/мин в области –50...130°C, навеска 5–6 мг. Температуру переходов определяли как максимум соответствующих эндотермических пиков на кривой нагревания. Точность определения температуры составляла ±1°C, а теплот перехолов ±3%. ТГА-анализ образцов выполняли в динамическом режиме на установке TG-50 термоаналитического комплекса TA 4000 фирмы “Mettler”. Температурный диапазон исследований 50–300°C. Скорость нагревания составляла 10 град/мин. Точность определения температуры ±2°C. ЦТФ–ПМГ-1 и ЦТФ–ПБГ-2 оказались устойчивыми до 240–250°C, ЦТФ–ПБГ-1 и ЦТФ–ПБГ-2 разлагаются при ~130–140°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ результатов компьютерного моделирования и экспериментального изучения структуры проводили для ЦТФ–ПМГ-1 и ЦТФ–ПБГ-2 с общей степенью полимеризации $n = 60$. Анализ геометрического строения исходного темплата (ГАТФ), ПАК-фрагментов в α -спиральной конформации, не связанных с фосфазеновым циклом, и молекул ПАК/ЦТФ-гибридов показал, что в ЦТФ–ПМГ-1 каждая отдельная α -спираль ($n_{\text{изол}} = 10$) при общей степени полимеризации $n \leq 60$ имеет структуру жесткого стержня. Связки по три α -спирали в *транс*-положении фосфазенового цикла формируются за счет водородных связей и нековалентных взаимодействий (рис. 3), в то время как при $n > 60$ стержень искажается до арочной структуры.

Структуру ЦТФ–ПБГ-2 можно охарактеризовать как дендроноподобную (рис. 3б), т.е. менее

упорядоченную по сравнению с ЦТФ–ПМГ-1, что связано со сравнительно большим диаметром α -спирали ЦТФ–ПБГ-2 за счет более объемного заместителя. При этом близко расположенные аминофенокси-группы из-за пространственных затруднений не дают возможности образовывать структуру жесткого стержня из трех α -спиралей γ -бензилового эфира *L*-глутаминовой кислоты. Кроме того, взаимодействие трех соседних α -спиралей выражено в меньшей степени, чем в случае ЦТФ–ПМГ-1, что делает структуру ЦТФ–ПБГ-2 более разупорядоченной, т.е. происходит искажение α -спиральных “стержней”, связанное с взаимным влиянием заместителей при фосфазеновом цикле.

На следующей стадии проводили рентгеноструктурное исследование исходного ГАТФ и ПАК/ЦТФ-гибридов. РСА при больших углах рассеяния (от $\mathbf{q} = 0.21$ до $\mathbf{q} = 2.8 \text{ \AA}^{-1}$, $\mathbf{q} = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$) показал, что исходный ГАТФ довольно упорядочен в твердой фазе: на его рентгенограмме наблюдается более 25 узких рефлексов в области $\mathbf{q} = 0.32$ – 2.47 \AA^{-1} . С помощью ДСК для ГАТФ зафиксированы два необратимых перехода: при 170°C (плавление и переход в мезофазу, $\Delta H = -60 \text{ Дж/г}$) и при 275°C (изотропизация, тепловой эффект $\Delta H = 3.4 \text{ Дж/г}$).

Модели структур ПАК/ЦТФ-гибридов были сопоставлены с экспериментальными данными. Ранее методами кругового дихроизма (КД) и ИК-спектроскопии [1] было показано, что полиаминонокислотные фрагменты ЦТФ–ПБГ-2 и ЦТФ–ПМГ-1 имеют α -спиральную конформацию; данное наблюдение подтверждается результатами РСА: на дифрактограммах ПАК/ЦТФ-гибридов рефлексы, соответствующие β -листам ($\mathbf{q} = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$, $d = 17.9 \text{ \AA}$) [19], отсутствуют. КД- и ИК-спектры не выявили существенной разницы для ПМГ- и ПБГ-производных, тогда как квантово-химическое моделирование показывает, что структура ПБГ-производного менее упорядочена. ЦТФ–ПМГ-1 является более упорядоченным и по результатам расчета, и по данным РСА; при этом на его рентгенограмме наблюдается больше рефлексов, чем для ЦТФ–ПБГ-2 (рис. 4). Самый интенсивный максимум ($d = 4.61 \text{ \AA}$) может быть отнесен к пятой слоевой линии (с индексами 105) гексагональной структуры поли- γ -метилглутаматов, что близко к структуре чистого ПМГ [16], од-

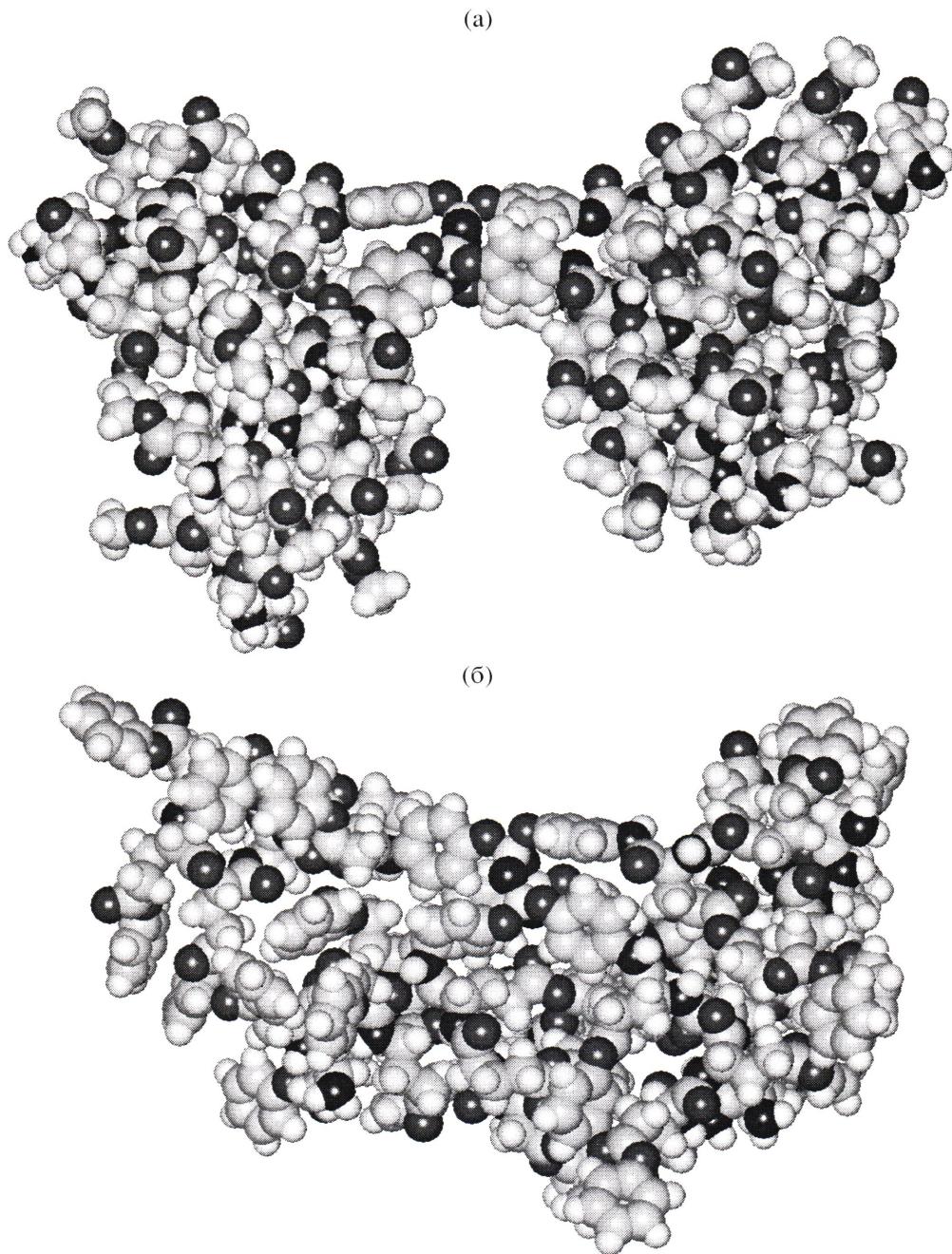


Рис. 3. Общий вид оптимизированной структуры γ -метилового (а) и γ -бензилового (б) эфиров *L*-глутаминовой кислоты, иммобилизованной на ГАТФ (α -спиральная конформация).

нако рефлексов на дифрактограмме недостаточно для точного установления структуры.

Поскольку первый рефлекс ЦТФ–ПМГ-1 ($d = 11.4 \text{ \AA}$) близок к рефлексу 100 гексагональной упаковки чистого ПМГ [16], для него можно предположить двумерную гексагональную структуру с параметром $a = 13.15 \text{ \AA}$. Высокая интенсивность рефлексов, соответствующих пятой слое-

вой линии, указывает на то, что спирали ПМГ характеризуются типом 18/5. Рассчитанный для этого соединения в направлении 100 средний размер кристаллита составляет порядка 45 \AA , кристаллит включает как минимум шесть молекул.

На дифрактограмме ЦТФ–ПБГ-2 (рис. 4) имеются аморфное гало с максимумом при $q = 1.46 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующее разупорядоченным боковым це-

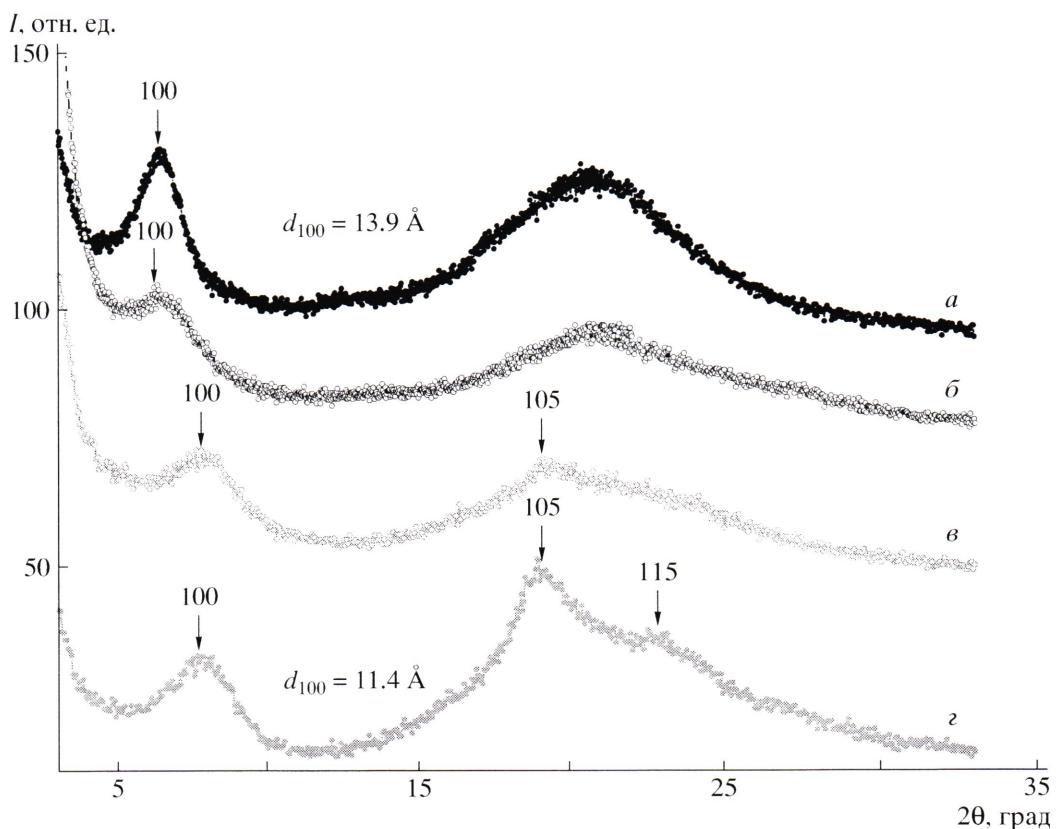


Рис. 4. Дифрактограммы полиаминокислотных производных циклотрифосфазена: *a* – ЦТФ–ПБГ-1, *б* – ЦТФ–ПБГ-2, *в* – ЦТФ–ПМГ-1; *г* – ЦТФ–ПМГ-2.

пым, и дифракционный максимум при $\mathbf{q} = 0.45 \text{ \AA}^{-1}$. Межплоскостное расстояние $d = 13.9 \text{ \AA}$ (*a* = 16 \AA) соответствует плоскости (100) двумерной гексагональной упаковки α -спиралей чистого ПБГ [19]. В области $\mathbf{q} = 0.77\text{--}0.99 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается широкий рефлекс, который представляет собой суперпозицию рефлексов 110 и 200 гексагональной упаковки [19]. Таким образом, для ЦТФ–ПБГ-2 можно предположить существование двумерной гексагональной упаковки с параметром $a = 16 \text{ \AA}$. Средний размер кристаллита, рассчитанный в направлении 100 для ЦТФ–ПБГ-2, составляет 55 \AA; следовательно, кристаллит включает как минимум пять молекул. Из найденных параметров упаковки, размеров кристаллитов исследуемых соединений, наличия слоевых линий для ЦТФ–ПМГ-1 и их отсутствия для ЦТФ–ПБГ-2 следует, что ЦТФ–ПМГ-1 более упорядочен по сравнению с ЦТФ–ПБГ-2. Это подтверждает и квантово-химический прогноз, предсказывающий структуру ЦТФ–ПБГ-2 как дендроноподобную (рис. 3б). Такое различие связано, вероятно, с тем, что влияние соседних молекул в нашем расчете не учтывали.

Для более точного прогнозирования структуры необходимо моделирование не только одиночных молекул, но и их молекулярных ансамблей.

Стабилизация α -спиральной конформации олигоаминокислот осуществляется за счет внутри- и межцепных водородных связей близко расположенных на фосфатовом цикле олигомеров, что подтверждается данными ИК- и КД-спектроскопии, опубликованными ранее [1].

При изучении температурного поведения полиаминокислотных производных ЦТФ методами ДСК и ТГА установлено, что процесс стеклования наблюдается в температурной области 0–40°C и проявляется не только при первом и втором нагревании, но и при охлаждении. Стеклование соответствует размораживанию подвижности боковых цепей, описанному для чистых полиглутаматов [17, 19].

На ДСК-кривых ЦТФ–ПМГ-1 (рис. 5) имеются два пика. Пик около 185°C может соответство-

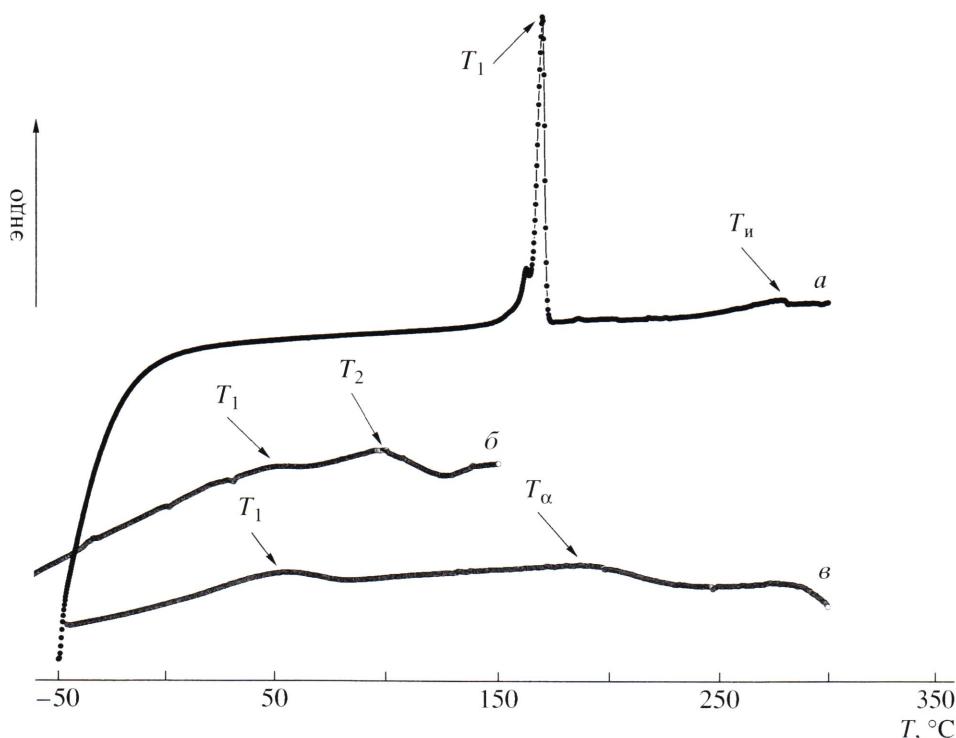


Рис. 5. ДСК-кривые исходного темплата (*a*), образцов ЦТФ–ПБГ-2 (*б*) и ЦТФ–ПМГ-1 (*в*). T_1 – температура перехода в мезофазу, T_{ii} – изотропизации, T_α – α -процесса, T_2 – температура перехода, связанного с изменением типа спирали.

вать α -релаксационному процессу (размораживание вращательного и поступательного движения стержней), характерному для чистых ПМГ [17], и испарению некоторого количества гексафторизопропанола, использованного при переосаждении [1, 2]. Пик при 287°C отвечает деструкции ПМГ-цепей. Пик около 40–50°C может соответствовать переходу в мезофазу. На ДСК-кривой ЦТФ–ПБГ-2 также наблюдаются два пика: при 49 и около 98°C. Первый пик отвечает переходу в мезофазу, на стабилизацию которой оказывает влияние стекинг-взаимодействие, т.е. неспецифическое взаимодействие между ароматическими фрагментами ПБГ-звеньев. Другой пик соответствует переходу 7/2-спирали (в которой на два витка приходится семь мономерных звеньев) в спираль 18/5 (на 5 витков 18 звеньев), что согласуется с опубликованными данными для чистого ПБГ [19, 23]. Наличие двух типов спирали также свидетельствует о меньшей упорядоченности ЦТФ–ПБГ-2 по сравнению с ЦТФ–ПМГ-1. Для ПАК-производных ЦТФ с другими степенями полимеризации ($n = 36$ для ПБГ- и $n = 360$ для ПМГ-производных) получены сходные результаты. Квантово-химическое моделирование ЦТФ–

ПБГ-1 ($n = 36$) определило его структуру как близкую к конформации жесткого стержня. Моделирование ЦТФ–ПМГ-2 ($n = 360$) не производили вследствие ограниченности вычислительных ресурсов. РСА и ДСК-данные для ЦТФ–ПБГ-1 и ЦТФ–ПМГ-2 практически совпадают с данными для соединений с $n = 60$, что подтверждает незначительное влияние степени полимеризации в указанном диапазоне $n_{\text{изол}}$ (6–10) на конформационное состояние ПАК-цепей.

Таким образом, использование структурного банка данных как основы для компьютерного моделирования упрощает прогноз объемной архитектуры макромолекулярных систем. Компьютерное моделирование, как и экспериментальные методы, показывает, что структура ПМГ-производных более упорядочена. Установлено, что в полиаминокислотных производных ЦТФ с общей степенью полимеризации $n = 60$ ПБГ- и ПМГ-цепи принимают α -спиральную конформацию; для этих соединений установлена двумерная гексагональная упаковка, в которой ПМГ- и ПБГ-спирали упаковываются подобно спиралям чистых, не связанных с фосфазенным циклом ПБГ и

ПМГ. Эндотермические пики на ДСК-кривых ПБГ/ЦТФ-гибридов соответствуют необратимому изменению типа спирали, что свидетельствует о меньшей упорядоченности этих соединений по сравнению с ПМГ/ЦТФ-гибридом. В случае ПМГ-производных таких переходов не обнаружено; для них можно выделить пики, связанные с вращательным, поступательным движением стержней и деструкцией.

Авторы выражают благодарность С.Н. Чвалуну и М.А. Щербине за плодотворное обсуждение результатов и предоставление приборной базы, а также А.А. Дунаеву, участвовавшему в работе на начальной стадии компьютерного моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alekperov D., Shiroasaki T., Sakurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H. // Polym. J. 2003. V. 35. № 5. P. 417.
2. Alekperov D., Shiroasaki T., Sakurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H. // Polym. Prepr. Jpn. 2002. V. 51. № 14. P. 3611.
3. Popova G., Kireev V., Spitsyn A., Ihara H., Shcherbinina M., Chvalun S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2002. V. 390. № 1. P. 91.
4. Schneider R., Köllner C., Weber I., Togni A. // Chem. Commun. 1999. V. 64. P. 2415.
5. Thomas K.R.J., Chandrasekhar V., Vivekanandan K., Andavan G.T.S., Nagendran S., Kingsley S., Tiekkink E.R.T. // Inorgan. Chim. Acta. 1999. V. 286. № 2. P. 127.
6. Бобров М.Ф., Попова Г.В., Цирельсон В.Г. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 682.
7. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001.
8. Silvi B., Savin A. // Nature. 1994. V. 371. № 6499. P. 683.
9. Savin A., Silvi B., Colonna F. // Can. J. Chem. 1996. V. 74. № 7. P. 1088.
10. Kohout M., Savin A. // Int. J. Quant. Chem. 1996. V. 60. № 4. P. 857.
11. КБСД <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.
12. Pendas A.M., Costales A., Luana V. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 36. P. 6937.
13. Luana V., Pendas A.M., Costales A., Carriedo G.A., Garcia-Alonso F.G. // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. № 22. P. 5280.
14. Bobrov M.F., Popova G.V., Tsirelson V.G. // Abstr. II Int. Symp. Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures. Kazan, 2002. P. 42.
15. Бобров М.Ф., Попова Г.В., Комарова А.А., Цирельсон В.Г. // Тез. Докл. II Междунар. молодежной конференции-школы по синтезу и строению супрамолекулярных соединений. Туапсе. 2004. С. 34.
16. Yael H.L. // Acta Cryst. 1953. V. 9. № 6. P. 724.
17. Watanabe J., Ono H., Uematsu I., Abe A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 11. P. 2141.
18. Elliott A., Fraser R.D., MacRae T.P. // J. Mol. Biol. 1965. V. 11. № 4. P. 821.
19. Papadopoulos P., Floudas G., Klok H.-A., Schnell I., Pakula T. // Biomacromolecules. 2004. V. 5. № 1. P. 81.
20. Elliott A., Malcolm B.R. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 3. P. 528.
21. Brown L., Trotter J.F. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 3. P. 537.
22. <http://hyper.com>
23. Watanabe J., Uematsu I. // Polymer. 1984. V. 25. № 12. P. 1711.

Computer Simulation and Structure Analysis of Polypeptide Derivatives of Cyclotriphosphazene

M. A. Vantsyan, M. F. Bobrov, G. V. Popova, V. V. Kireev, and V. G. Tzirel'son

Mendeleev University of Chemical Technology,

Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

e-mail: galina@muctr.edu.ru

Abstract—A quantum-chemical analysis and experimental investigation of the structure of poly(γ -methyl L- α -glutamate) and poly(γ -benzyl L- α -glutamate) linked with the triphosphazene ring via aminophenoxy groups were performed. The computer simulation showed that these compounds with a total degree of polymerization of amino acid sequences of $n \leq 60$ are close to the rigid-rod conformation in structure, whereas the rod is distorted to the arch architecture at $n > 60$. According to X-ray data, the α helices of polypeptide segments are arranged into two-dimensional hexagonal packing. By means of the DSC technique, the glass transition associated with the freezing-out of the mobility of side chains was revealed, transitions to the mesophase were determined, and it was established that the helix type experiences a local change characteristic of poly(γ -benzyl glutamate) derivatives of cyclotriphosphazene in the solid state.