

聚(γ -苄基-L-谷氨酸)-*b*-聚(γ -十二烷基-L-谷氨酸) 二嵌段共聚物的合成与表征^{*}

汤双凤 吴 进 蔡林君 颜竹君^{**}

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘 要 合成一种分子量分布窄、两嵌段侧链不同的新型聚(γ -苄基-L-谷氨酸)和聚(γ -十二烷基-L-谷氨酸)的二嵌段聚肽(poly(γ -benzyl-L-glutamate)-*b*-poly(γ -dodecyl-L-glutamate), PBLG-*b*-PDLG), 并研究该嵌段聚肽的分子结构、热性能及液晶性. PBLG-*b*-PDLG 的合成是利用 *N*-羧酸内酸酐(*N*-carbonyl anhydride, NCA)法, 以正己胺为引发剂, 在 0℃ 的条件下的氯仿溶液中, 先将 γ -苄基-L-谷氨酸 NCA 开环聚合获得了末端带胺基的活性 PBLG-NH₂ 沉淀后, 再以其为引发剂加入 γ -十二烷基-L-谷氨酸的 NCA 继续反应. 氢核磁共振波谱(¹H-NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)用于表征两嵌段的摩尔比、分子量及其分布, 发现嵌段聚肽的分子量分布只有 1.07 ~ 1.09. 由红外光谱(IR)的分析得知 PBLG-*b*-PDLG 的二次结构为刚直棒状的 α -螺旋结构. 利用示差扫描量热分析法(DSC)考察材料的热性质, 发现不同组成的 PBLG-*b*-PDLG 有不同的热行为, 而在 100℃ 附近都出现了微弱的热致相转变. 采用偏光显微镜观察 PBLG-*b*-PDLG 磁场取向膜的相变行为中发现其相结构不同于一般无规共聚物所呈现的胆甾液晶结构, 同时用在 PBLG-*b*-PDLG 的二氯乙烷溶致液晶溶液中观察到一般近晶相所呈现的扇形织构.

关键词 聚肽, 嵌段共聚物, *N*-羧酸内酸酐法, 聚合度分散性, 近晶相液晶

聚肽是由氨基酸经酰胺键结合形成的生物大分子, 由于分子内氢键作用, 聚肽分子链段可形成如 α -螺旋、 β -折叠等稳定的二次形态结构. α -螺旋是聚(γ -苄基-L-谷氨酸)(PBLG)最典型的结构^[1~4], 而螺旋结构及棒状形态使其成为溶致液晶的研究对象^[5~9]. 通常情况下, 分子中的手性碳使聚肽分子在形成液晶相的同时发生扭转, 所以胆甾相是聚肽体系中最常见的液晶相态. 然而近几年来, 研究者在棒状分子的分子量分布对于液晶结构的影响研究中发现, 在分子量分布较窄的情况下, PBLG 的螺旋棒状分子不仅是在固态熔融或溶液状态下都只形成近晶相, 不是形成常规的胆甾相液晶结构^[10]. 同样地在热致型聚(γ -十八烷基-L-谷氨酸)的材料中也发现, 只有在分子量分布大于 1.12 时可见由近晶相到胆甾相的液晶相转变, 而在分子量分布更窄(PDI = 1.05)的材料中只观测到近晶相, 并且直到液晶分解都不形成胆甾相^[11]. 由此说明聚肽的分子量分布对于是否形成高度有序的近晶相排列是重要的因素,

而近晶相态的结构表现是目前棒状液晶的研究热点^[12~14].

此外, 聚肽嵌段共聚物的合成同样受到关注. 由于嵌段共聚物分子拥有诸多自组装的特性, 与聚肽二次结构相互影响将赋予这种材料更多有趣的性质^[15~17]. 如在聚肽嵌段共聚物中变化其中一个嵌段的侧链化学结构将可能影响主链 α -螺旋的排列, 或者诱导材料在更大尺度上形成相分离的结构. 例如两亲性嵌段聚肽, 聚(γ -苄基-L-谷氨酸)-*b*-聚(L-谷氨酸)(PBLG-*b*-PLGA)可在水面上聚集并形成稳定的单分子膜. 由于侧链亲水性不同造成亲水性 PLGA 嵌段垂直于水平面取向, 在大范围的表面压力及 pH 值变化下仍保持分子的螺旋形态, 使这些螺旋聚集体可选择性抓取 α -氨基酸的 D-异构体^[18]. 另外, 聚(γ -苄基-L-谷氨酸)-*b*-聚(L-赖氨酸)(PBLG-*b*-PLL)嵌段聚肽则通过侧链端基的离子化, 而能够与小分子阴离子表面活性剂形成分层的离子键自组装结构. 这种具有特殊的棒-梳型纳米结构复合物为功能

^{*} 2011-12-12 收稿, 2012-01-05 修稿; 博士学科点专项科研基金新教师基金(基金号 200802461084)、国家自然科学基金(基金号 20904004)和上海青年科技启明星计划(基金号 10QA1400400)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: cyen@fudan.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11392

性小分子与生物材料之间的接口复合提供了可能性^[19]. 这些具有特殊结构的棒状分子在生物感应器、组织工程、或选择性药物输送等方面都具有潜在的应用价值.

目前最常用的聚肽合成方法是以 α -氨基酸 *N*-羧酸内酯为单体, 利用胺类或碱类引发并进行开环聚合^[20], 由于 NCA 活性聚合的机理复杂, 并且同时存在多种副反应, 容易造成链转移、链终止甚至断链等, 因此难以获得分子量可控、或分子量分布较窄的聚肽或共聚肽. 为此, 人们在聚合的改进方面做了许多工作^[21]. 例如, Deming 等^[22~25] 合成一种新型的有机金属引发剂, 得到分子量分布较窄、且分子量可控的均聚肽和共聚肽 (M_w/M_n ca. 1.3, $5.0 \times 10^2 < M_n < 5.0 \times 10^5$)^[25]. Lu 等则通过一种新型的二级胺六甲基二硅胺作为引发剂, 获得符合预期分子量和分子量分布 (M_w/M_n ca. 1.19 ~ 1.26) 的聚肽, 其产率高达 100%, 并实现了聚肽的活性聚合^[26,27]. 但 Deming 和 Lu 的方法并不能应用在氮取代的 NCAs 聚合, 例如脯氨酸 NCA, 尤其是 Deming 的体系在聚合后必须仔细除去聚肽中的金属^[28], 造成聚合物纯化上的困难. 同时, 也有研究者致力于改进传统胺引发的 NCA 聚合反应. 例如 Nikos Hadjichristidis 将高真空技术引入聚肽 NCA 聚合以避免水、氧气、二氧化碳等杂质, 实现了可控的聚肽聚合, 并获得了分子量较高、且分子组成均匀的均聚肽和共聚肽^[29]. Schlaad 等采用一级胺的盐酸盐做引发剂, 引入质子以抑制副反应的发生, 而所合成的聚肽分子量分布可达 1.03^[31]. Vayaboury 等则采用希丁克技术研究温度对于 NCA 聚合反应的影响, 发现当温度从 20℃ 降低至 0℃ 时, 活性链的数量可从 22% 增加到 99%, 并且在 0℃ 反应后补加 NCA 可使分子的质量增加, 但同时终止链的数量并没有增加. 这说明降低温度可降低终止反应的发生, 即低温使链增长的活化能壁垒降低, 抑制了副反应的发生^[32,33].

本研究合成一种新的二嵌段聚肽, 即聚(γ -苄基-L-谷氨酸)-*b*-聚(γ -十二烷基-L-谷氨酸) (poly(γ -benzyl-L-glutamate)-*b*-poly(γ -dodecyl-L-glutamate)), PBLG-*b*-PDLG). 由于一般嵌段聚肽的合成方式是通过聚合时二氧化碳排放量监测第一嵌段的反应程度, 在第一种单体反应超过 90% 之后直接加入第二种 NCA 单体溶液继续聚合^[34,35], 但用这种方式聚合无法获得完全洁净的

嵌段共聚物. 本文也采用传统的 NCA 方法, 在 Vayaboury 方法的基础上在 0℃ 低温获得末端活性的 PBLG-NH₂, 加入乙醚使之沉淀, 并纯化 PBLG-NH₂ 除去可能残余的 BLG-NCA 后, 再以其为引发剂加入 DLG-NCA 后继续聚合. 如此操作使我们成功获得了具有狭窄聚合度分散性的 PBLG-*b*-PDLG 二嵌段共聚物. 通过 ¹H-NMR, GPC 及 FTIR 考察 PBLG-*b*-PDLG 的化学结构组成, 分子量和分子量分布, 及分子的二次型态, 并通过 DSC 和偏光显微镜等观察材料的热致液晶性与溶致液晶性.

1 实验部分

1.1 实验原料

四氢呋喃、正己烷、无水甲醇、乙醚、氢氧化钠均购自于国药集团化学试剂有限公司; 三光气、正己胺购自于 Alfa Aesar 公司; 氯仿购自美国 TEDIA 公司(以戊烯为稳定剂); 试剂未经说明均为分析纯. 所用试剂使用前均须干燥和纯化, 四氢呋喃、乙醚、正己烷先用硫酸镁干燥过滤后, 加钠回流再干燥, 常压蒸馏进行纯化; 氯仿用硫酸镁干燥过夜; 正己胺加氢化钙回流进行干燥并常压蒸馏纯化后备用.

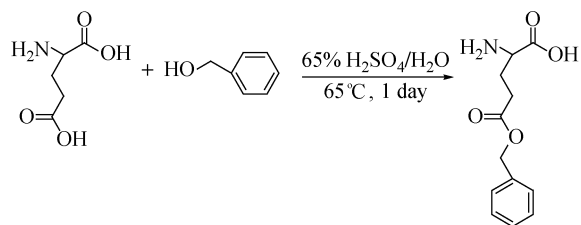
1.2 测试方法

¹H-NMR 是在 BRUKER DMX500 型核磁共振波谱仪上测试, 溶剂为氘代氯仿, 以四甲基硅(TMS)为内标, 测试时加入约 3% 的三氟乙酸, 使聚肽的 α -螺旋结构解旋^[36]; FTIR 是在 Nicole 公司 MagnaIR 550 II 型红外波谱仪上进行, 采用 KBr 压片法进行制样, 测试范围在 400 ~ 4000 cm⁻¹; GPC 是在 Waters 公司 Breeze 1525 型凝胶渗透色谱仪上测试, 以含有 0.5% (mol/L) 溴化锂的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为流动相; DSC 是采用美国 TA 公司 Q2000 型差示扫描量热仪, 升温速率为 10 K/min, 测试范围在 -20 ~ 160℃; 采用 Leica DM 2500 P 型偏光显微镜并配合 Mettler FP90 热台加热样品, 温度的观察范围在 25 ~ 160℃.

1.3 BLG 的合成

在配有搅拌子的 500 mL 烧瓶中加入 25 g 的 L-谷氨酸(0.17 mol)与 26.3 mL 的苯甲醇(0.26 mol), 在 65℃ 条件下缓慢滴加 18 mL 的 65% 的硫酸(0.17 mol); 硫酸滴加到溶液变清澈后在 65℃ 下反应 16 h, 然后升温至 70℃ 在减压条件下继续反应 3 h; 反应结束后将反应液降温至室温, 并加

入 28.56 g 碳酸氢钠(0.34 mol)水溶液使产物析出,补加少量碳酸氢钠水溶液使溶液维持在 pH = 6 静置 1 h 后,抽滤和水洗,即得到粗产物;将粗产物在水中重结晶 3 次,真空条件下 50℃ 烘干 24 h,得到纯化后的产物 γ -苄基-L-谷氨酸(BLG),合成方程式如示意图 1.



Scheme 1 Synthetic routes of γ -benzyl-L-glutamate

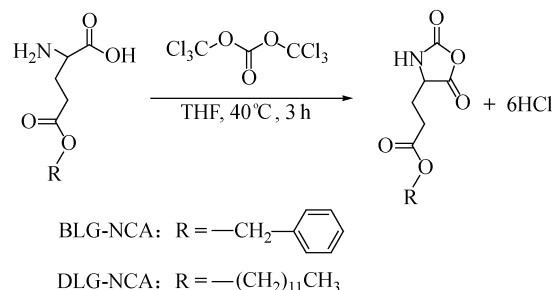
1.4 DLG 的合成

将 10 g L-谷氨酸,62 mL 十二烷醇,68 mL 叔丁醇加入配有搅拌子的 500 mL 烧瓶中,当温度升至 40℃ 时,滴加 5.4 mL 的 98% 的浓硫酸使溶液变清澈后温度升至 65℃ 反应 1 h;反应结束后,关掉热,迅速滴加 5.4 mL 的三乙胺,以中和剩余的 H_2SO_4 ;加入 17 mL 水和 24 mL 乙醇,再滴入 20.4 mL 的三乙胺,以中和生成的盐,在 45℃ 持续搅拌 0.5 h,得到粗产物沉淀后过滤;将粗产物在 65℃ 的水溶液中搅拌 20 min,过滤得到的固体沉淀用甲醇和二乙醚洗涤,真空干燥;采用异丙醇与水比例为 2:1 的混合溶剂重结晶,温度为 83℃,在 25℃ 真空干燥至恒重^[37].

1.5 BLG-NCA 与 DLG-NCA 的合成

在带搅拌子的干燥的 500 mL 反应瓶中加入 2 g (8.44 mmol) BLG 与 30 mL 四氢呋喃,放进

40℃ 的油浴锅中恒温搅拌,然后加入 1.08 g (3.66 mmol) 三光气,反应约 2 h 后至溶液变清澈后再继续反应 1 h,然后采用砂芯漏斗抽滤,往滤液中加入正己烷使 NCA 结晶析出,在 -20℃ 下冷冻保存;抽滤获得白色固体粗产物,减压干燥,重结晶 3 次以彻底除去三光气,然后充分干燥待用^[20];DLG-NCA 采用相同的方法合成,其合成方程式如示意图 2 所示.

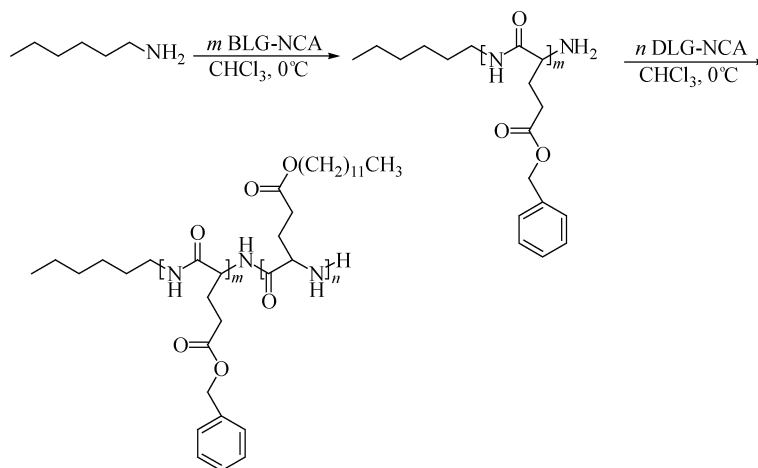


Scheme 2 Synthetic routes of BLG-NCA and DLG-NCA

1.6 PBLG-*b*-PDLG 聚合

在氩气保护的干燥希丁克瓶中加入 1.26 g 的 BLG-NCA 与 130 mL 干燥氯仿(反应溶液的浓度约 0.01 g/mL),在 0℃ 下搅拌均匀后加入 6.28 μ L 正己胺作为引发剂,并在 0℃ 下恒温聚合 3 天,BLG-NCA 与引发剂的比例为 $[B]/[I] = 100$.

PBLG 聚合结束后,以减压方式除去大部分的氯仿后再用乙醚沉淀使聚合物析出;以抽滤的方式除去溶剂得到沉淀物 PBLG-NH₂,将沉淀物减压干燥并取出少量样品进行分析.将干燥的末端带有活性胺基的 PBLG-NH₂ 作为大分子引发剂溶解于干燥的氯仿中,再加入 DLG-NCA 的氯仿



Scheme 3 Synthetic routes of poly(γ -benzyl-L-glutamate)-*b*-(γ -dodecyl-L-glutamate)

溶液继续聚合,整个聚合在 Ar 保护下、0℃ 反应 3 天;反应结束后将反应液倒入甲醇中沉淀并清洗几次后过滤,减压干燥后得到嵌段聚合物 PBLG-*b*-PDLG,合成途径如示意图 3 所示.

1.6.1 制膜

将 PBLG-*b*-PDLG 聚合物溶解于氯仿,将溶液倒置于培养皿中使溶剂在室温下挥发干燥,在容器壁上形成的聚合物薄膜经加蒸馏水浸泡后可从瓶壁上剥离获得.

1.6.2 磁场取向膜的制备

由于棒状的聚肽分子在分子长轴和短轴方向的磁化率具有各向异性,分子的长轴能够平行于磁场方向发生取向.我们将浓度 15 wt% 的 PBLG-*b*-PDLG 二氯乙烷溶液置于 5T 的磁场中,通过溶剂的挥发制备由磁场取向的单畴取向薄膜^[38].

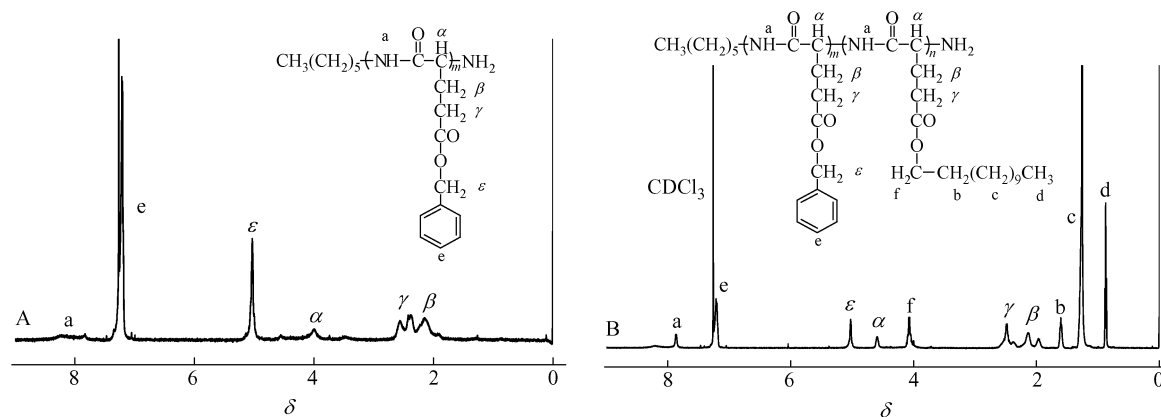


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (A) PBLG and (B) PBLG-*b*-PDLG in CDCl_3

分子量分布较均一旦结构规整.由于两个样品的成分比不同,分别命名为 PBLG₂₇-*b*-PDLG₃₀ 和

2 结果与讨论

2.1 PBLG-*b*-PDLG 的分子结构表征

利用 $^1\text{H-NMR}$ 和 GPC 对第一嵌段 PBLG-NH₂ 及 PBLG-*b*-PDLG 进行表征,PBLG 与 PBLG-*b*-PDLG 的分子结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 图谱确定,如图 1 所示.而嵌段聚肽中的 PBLG 与 PDLG 两嵌段组成比则根据 $^1\text{H-NMR}$ 图谱中 ϵ 和 f 的积分面积比获得.

用 GPC 对聚合物的分子量和分子量分布进行分析的结果如图 2 所示,第一嵌段 PBLG 的数均分子量为 6200,分子量分布只有 1.09;与第一嵌段 PBLG 的分子量相比,PBLG-*b*-PDLG 的分子量明显增大,而且分子量分布很窄,只有 1.07.由 $^1\text{H-NMR}$ 和 GPC 的结果表明,PBLG-*b*-PDLG 的

PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅,如表 1 所示.

Table 1 Composition of PBLG-*b*-PDLG copolymers

Code	DP of PBLG ^a	M_w/M_n of PBLG ^a	Percentage of PBLG ^b	DP of PDLG ^b	M_w/M_n of PBLG- <i>b</i> -PDLG ^a
(1)	27	1.08	47%	30	1.09
(2)	29	1.09	39%	45	1.07

^aBased on GPC data;^bBased on $^1\text{H-NMR}$ data

2.2 PBLG-*b*-PDLG 红外光谱分析

在固相聚肽的红外图谱中,聚肽的 α -螺旋结构 amide I 吸收峰(主链上 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征峰)在 1655 cm^{-1} ,而聚肽的 β -折叠结构 amide I 吸收峰在 1630 cm^{-1} ,故通过 amide I 的伸缩振动吸收峰来判断聚肽的二次构象^[39,40].

图 3 为 PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ 聚合物薄膜在常温下的红外光谱图,图谱中 1550 cm^{-1} 是聚肽 amide

II 吸收峰(对应 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动和 N-H 变形振动的特征峰), 1736 cm^{-1} 的吸收峰是侧链保护基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 1654 cm^{-1} 是聚肽 amide I 吸收峰.由此说明 PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ 呈现的是刚直棒状的 α -螺旋结构,即结构规整的棒状-棒状嵌段聚肽如图 4 所示.样品 PBLG₂₇-*b*-PDLG₃₀ 的红外光谱图显示出刚直棒状结构.

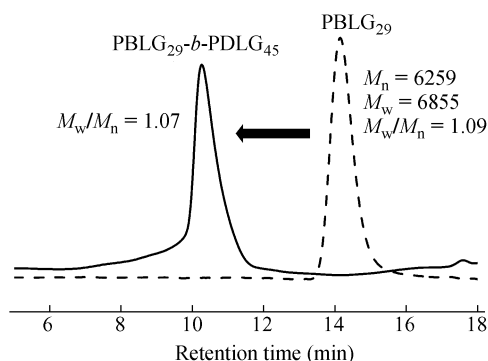


Fig. 2 Comparison of GPC spectra of PBLG₂₉ and PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ in DMF

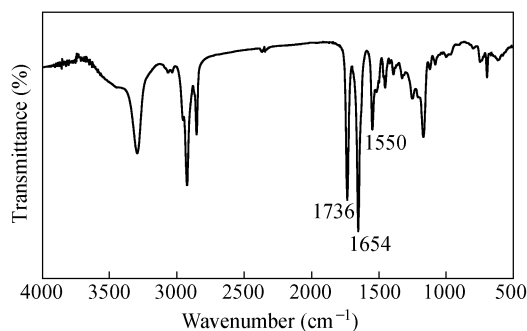


Fig. 3 FTIR spectrum of PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅

The marked wavenumbers indicate the symbolic bands in α -helical secondary structure.

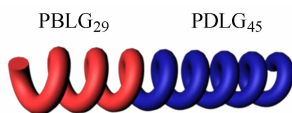


Fig. 4 Schematic representation of α -helical secondary structure of PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅

2.3 热性质分析

通过 DSC 分析两个样品的热性质,样品以 10 K/min 的加热速率从 -20°C 加热到 150°C ,而后以相同速率降温到 -20°C 以进行二次扫描. PBLG₂₇-*b*-PDLG₃₀ 和 PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ 的第二次升降温扫描曲线如图 5 所示. PBLG₂₇-*b*-PDLG₃₀ 的加热过程在 $15 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 发生了玻璃化转变的梯级,这和单纯 PBLG 的热性质相类似^[41]. 此外 PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ 则接近 PDLG 的热性质,在 -5.5°C (10.7 J/g) 存在有十二烷基链的结晶熔融峰^[42, 43]. 可看出成分组成比对于共聚物的热性质产生了影响, PDLG 嵌段较长的 PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ 样品反应了十二烷基侧链的结晶特性. 另外,两者均于在升温过程同样出现一个热量较小的一级可逆相转变

峰, PBLG₂₇-*b*-PDLG₃₀ 在 99°C (0.16 J/g), 而 PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ 出现在 101°C (0.30 J/g), 此峰判断为微弱的热致液晶相转变峰.

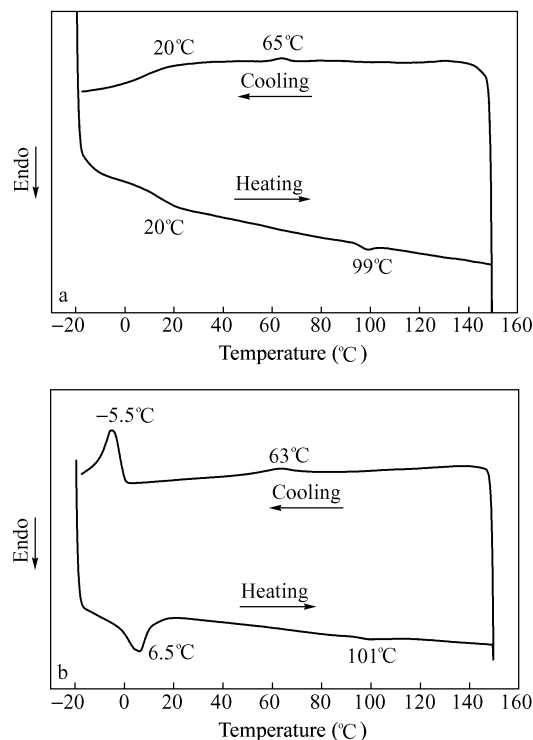


Fig. 5 DSC thermograms of (a) PBLG₂₇-*b*-PDLG₃₀ and (b) PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ (2nd scan, 10 K/min)

2.4 液晶性质的观察

针对 DSC 图中 100°C 左右的热相转变行为, 采用偏光显微镜配合热台观测 PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ 磁场取向的单轴薄膜于 100°C 前后温度下的织构变化及其分子取向. 图 6 为薄膜的偏光显微镜照片, (a) 和 (c) 为分子取向方向与起偏器方向夹角为 45° , 即明场时的情况; (b) 和 (d) 为分子取向方向与起偏器方向相同, 即暗场时的情况.

偏光显微镜观察到了条带织构, 这是由嵌段聚肽主链高度取向所造成的. 当温度从 40°C 升高至 120°C 时可看出薄膜的双折射亮度明显增加. 由于在 120°C 下材料保持明显的明暗变化说明了分子的取向仍然保持一致, 因此聚合物在 100°C 附近发生的微弱相变峰并非胆甾液晶的相变峰, 此性质明显不同于聚(γ -苄基-L-谷氨酸-*co*- γ -十二烷基-L-谷氨酸) (PBD_oLG) 无规共聚物, 其螺旋主链周围所连接的是无规性的柔性长烷基侧链, 无规侧链能够发挥如溶剂般的作用而稳定胆甾液晶的螺旋相结构^[43]. 而 PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ 嵌段共聚物可能由于聚肽主链的分子量分布较窄形

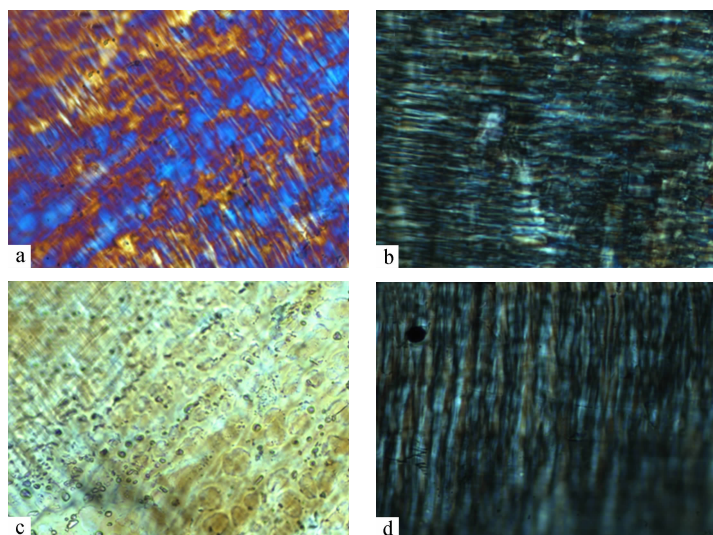


Fig. 6 Polarized optical micrographs observed for PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ at (a) 40°C in bright-field, (b) 40°C in dark-field, (c) 120°C in bright-field and (d) 120°C in dark-field

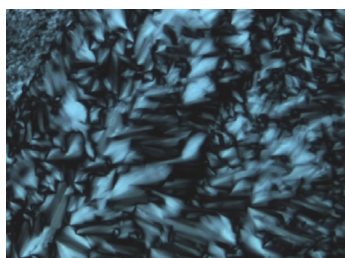


Fig. 7 Polarized optical micrograph of PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ in ethylene dichloride solution taken at ambient temperature. Clear fan-shaped texture typical of smectic phase was observed.

成结构均匀的排列、或者二嵌段的长短侧链各自聚集形成了某种自组装的结构. 这种结构限制聚肽手性分子的扭转而稳定分子的取向.

在常温下调配浓度为 20 wt% 的 PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ 二氯乙烷溶液, 并在溶致液晶相中发现扇形织构, 如图 7 所示. 这种织构也同样被观察于另一种棒状-棒状体系的聚异氰酸酯嵌段聚合物的近晶相^[44]. 如我们所预期, 在偏光显微镜下观察

到近晶织构是由于 PBLG₂₉-*b*-PDLG₄₅ 狭窄的聚合度分散性 ($PDI = 1.07 \sim 1.09$) 所造成. 这种二嵌段聚肽形成的近晶相秩序将引导分子的自组装排列, 未来我们将对其固态有序结构做进一步的考察.

3 结论

采用 *N*-羧酸内酯法在 0°C 低温下合成了分子量分布窄、且包含 2 种不同侧链的棒状-棒状形态两嵌段聚肽, 聚(γ -苄基-L-谷氨酸)-*b*-聚(γ -十二烷基-L-谷氨酸). 我们对此二嵌段共聚物的化学组成比、二次构象及热性能进行表征, 并在偏光显微镜下观察到微弱的热致液晶性, 但加热后不形成一般常规的胆甾相液晶结构. 这种分子结构规整的二嵌段聚肽在二氯乙烷溶液中形成了近晶相, 而近晶相的分子秩序所引导的自组装结构是我们未来进一步的考察重点.

REFERENCES

- 1 Pauling L, Corey R B. Proc Natl Acad Sci U S A, 1951, 37: 241 ~ 250
- 2 Doty P, Lundberg R D. J Am Chem Soc, 1956, 78: 4810 ~ 4812
- 3 Doty P, Lundberg R D. J Am Chem Soc, 1957, 79: 2338 ~ 2339
- 4 Lundberg R D, Doty P. J Am Chem Soc, 1957, 79: 3961 ~ 3972
- 5 Flory P J, Proc R. Soc London, 1956, A234: 73 ~ 89
- 6 Robinson C. Trans Faraday Soc, 1956, 52: 571 ~ 592
- 7 Yen C C, Edo S, Oka H, Tokita M, Watanabe J. Macromolecules, 2008, 41: 3727 ~ 3733
- 8 Yen C C, Taguchi Y, Tokita M, Watanabe J. Macromolecules, 2008, 41: 2755 ~ 2758
- 9 Yen C C, Taguchi Y, Tokita M, Watanabe J. Mol Cryst Liq Cryst, 2010, 516: 91 ~ 98

- 10 Yu S M, Conticello V P, Zhang G h, Kayser C, Fournier M J, Mason T L, Tirrell D A. *Nature*, 1997, 389: 167 ~ 170
- 11 Okoshi K, Sano N, Suzaki G, Tokita M, Magoshi J, Watanabe J. *Japanese J App Phys, Part 2: Letter*, 2002, 41: L720 ~ L722
- 12 Oka H, Suzaki G, Edo S, Suzuki A, Tokita M, Watanabe J. *Macromolecules*, 2008, 41: 7783 ~ 7786
- 13 Okoshi K, Suzuki A, Tokita M, Fujiki M, Watanabe J. *Macromolecules*, 2009, 42: 3443 ~ 3447
- 14 Okoshi K, Watanabe J. *Macromolecules*, 2010, 43: 5177 ~ 5179
- 15 Klok H -A, Lecommandoux S. *Adv Mater*, 2001, 13: 1217 ~ 1229
- 16 Forster S, Plantenberg T. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 688 ~ 714
- 17 Carlsen A, Lecommandoux S. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, 14: 329 ~ 339
- 18 Higashi N, Koga T, Niwa M. *Langmuir*, 2000, 16: 3482 ~ 3486
- 19 Hanski S, Houbenov N, Ruokolainen J, Chondronicola D, Latrou H, Hadjichristidis N, Ikkala O. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 3379 ~ 3384
- 20 Blout E R, Karlson R H. *J Am Chem Soc*, 1956, 78: 941 ~ 946
- 21 Richehdorf H R. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 5752 ~ 5784
- 22 Deming T J. *Nature*, 1997, 390: 386 ~ 389
- 23 Deming T. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 4240 ~ 4241
- 24 Deming T J. *Macromolecules*, 1999, 32: 4500 ~ 4502
- 25 Deming T J. *Adv Drug Delivery Rev*, 2002, 54: 1145 ~ 1155
- 26 Lu H, Cheng J. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 14114 ~ 14115
- 27 Lu H, Cheng J. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12562 ~ 12563
- 28 Hadjichristidis N. *Chem Rev*, 2009, 109(11): 5528 ~ 2278
- 29 Aliferis T, Iatrou H, Hadjichristidis N. *Biomacromolecules*, 2004, 5(5): 1653 ~ 1656
- 30 Hadjichristidis N, Iatrou H, Pispas S, Pitsikalis M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 3211 ~ 3234
- 31 Dimitrov I, Schlaad H. *Chem Commun*, 2003: 2944 ~ 2945
- 32 Vayaboury W, Giani O, Cottet H, Deratani A, Schue F. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(13): 1221 ~ 1224
- 33 Vayaboury W, Giani O, Cottet H, Bonaric S. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 1625 ~ 1637
- 34 Hayashi T, Walton A G, Anderson J M. *Macromolecules*, 1976, 10: 346 ~ 351
- 35 Minoura N, Higuchi M. *Macromolecules*, 1997, 30: 1023 ~ 1027
- 36 Duke R W, Du Pre D B, Hines W A, Samulski E T. *J Am Chem Soc*, 1976, 98(11): 3094 ~ 3101
- 37 Wasserman D, Garber J D, Meigs F M. US patent, 3 285 953 [P]. 1966-11-15
- 38 Yen C C, Tokita M, Park B, Takezoe H, Watanabe J. *Macromolecules*, 2006, 39: 1313 ~ 1315
- 39 Blout E R, Asadourian A J. *Am Chem Soc*, 1956, 78: 955 ~ 961
- 40 Miyazawa T, Blout E R. *J Am Chem Soc*, 1961, 83(3): 712 ~ 719
- 41 Papadopoulos P, Floudas G, Klok H A, Schell I, Pakula T. *Biomacromolecules*, 2004, 5(1): 81 ~ 91
- 42 Watanabe J, Ono H, Uematsu I, Abe A. *Macromolecules*, 1985, 18: 2141 ~ 2148
- 43 Watanabe J, Goto M, Nagase T. *Macromolecules*, 1987, 20: 298 ~ 304
- 44 Banno M, Wu Z Q, Nagai K, Sakurai S, Okoshi K, Yashima E. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6553 ~ 6561

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DIBLOCK
POLY(γ -BENZYL-L-GLUTAMATE)-*b*-
POLY(γ -DODECYL-L-GLUTAMATE)**

Shuang-feng Tang, Jin Wu, Lin-jun Cai, Chu-chun Yen

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Diblock copolypeptides of poly(γ -benzyl-L-glutamate)-*b*-poly(γ -dodecyl-L-glutamate) (PBLG-*b*-PDLG) were synthesized by using the ring opening polymerization of *N*-carbonyl anhydride (NCA) method. *N*-hexylamine was used as the initiator, and the reaction was successfully operated in chloroform at 0°C by adding the second NCAs sequentially after purification of the first segment of PBLG with amino terminal. The chemical contents of PBLG-*b*-PDLG were confirmed by ¹H-NMR, which exhibits signals corresponding to the two different segmental side chains. The relative molecular mass and distribution were characterized by GPC, and the molecular weight distribution of the final PBLG-*b*-PDLG can be achieved to only 1.07 ~ 1.09. The secondary structure was examined by IR spectrum, which indicated the material exhibited α -helical rod-like structure. The thermal behaviors of two block copolypeptides depend on the chemical composition, and both of them show thermotropic nature around 100°C observed by polarizing microscope. No elimination of molecular alignment in magnetic orientated film takes place when heating above 100°C, therefore the phase structure of block copolymers differs from the random one of poly(γ -benzyl-L-glutamate-*co*- γ -dodecyl-L-glutamate) exhibiting cholesteric twisting structure. The fan-shaped texture was observed in lyotropic solutions of the copolypeptide, indicating the smectic ordering existence. This appearance was believed to be contributed by its narrow molecular weight distribution.

Keywords Polypeptides, Block copolymer, *N*-carboxyanhydrides, Polydispersity, Smectic liquid crystals