

Величина аномерного эффекта в насыщенных гетероциклических соединениях, приходящаяся на один атом заместителя, равна  $\sim 0,8-1,5$  ккал/моль. Если считать, что аномерный эффект, действующий в каждом звене ПОМ, есть величина аддитивная в зависимости от числа звеньев, то аномерный эффект для пяти звеньев должен быть равен  $4-7,5$  ккал/моль и должен монотонно уменьшаться с увеличением числа звеньев в транс-положении, т. е. с переходом спиральной конформации в линейную. На рис. 1 (кривая 1) видно, что энергия полимера, рассчитанная методом ППДП/2, при уменьшении числа  $n$  вначале несколько увеличивается, потом монотонно уменьшается. Первоначальное увеличение энергии можно объяснить тем, что при переходе одного звена в *гош*-положение из транс-положения резко увеличивается энергия невалентных взаимодействий, что видно из того же рисунка (кривая 2). Энергия невалентных взаимодействий на первом этапе перекрывает аномерный эффект. При дальнейшем уменьшении числа  $n$  энергия стерических взаимодействий увеличивается слабо и аномерный эффект начинает преобладать и кривая полной энергии полимера монотонно спадает.

Расчеты методом РМХ с минимизацией экспонент атомных орбиталей дают те же результаты, что и расчеты ППДП/2.

Ростовский-на-Дону  
государственный университет

Поступила в редакцию  
14 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Дашевский, И. О. Муртазина, Итоги науки, серия химия, «Наука», 1969, стр. 6.
2. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
3. С. Намтер, Т. Кох, I. Witney, J. Appl. Polymer Sci., 1, 169, 1959.
4. Н. Тадокоро, Т. Ясумото, С. Мураками, Т. Нитта, J. Polymer Sci., 44, 266, 1960.
5. Р. Де Сантис, Е. Гиглио, А. М. Ликвори, А. Рипамонти, J. Polymer Sci., A1, 1383, 1963.
6. Э. Иллиел, Н. Аллинжер, С. Энжиал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, «Мир», 1969, стр. 419.
7. Н. С. Зефирова, Н. М. Шехтман, Успехи химии, 40, 593, 1971.
8. S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel, I. G. Csizmadia, J. Chem. Soc., B, 1971, 136.
9. Ю. А. Жданов, Р. М. Миняев, В. И. Минкин, J. Molec. Struct., 16, 357, 1973.
10. E. E. Astrup, Acta Chem. Scand., 25, 1494, 1971.
11. J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S 136, 1965.
12. R. Hoffman, J. Chem. Phys., 39, 1397, 1963.
13. Ю. А. Круляк, Г. Г. Дядюша, А. В. Курпиевич, Л. М. Подольская, Г. И. Казан, Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, «Наукова думка», 1969.

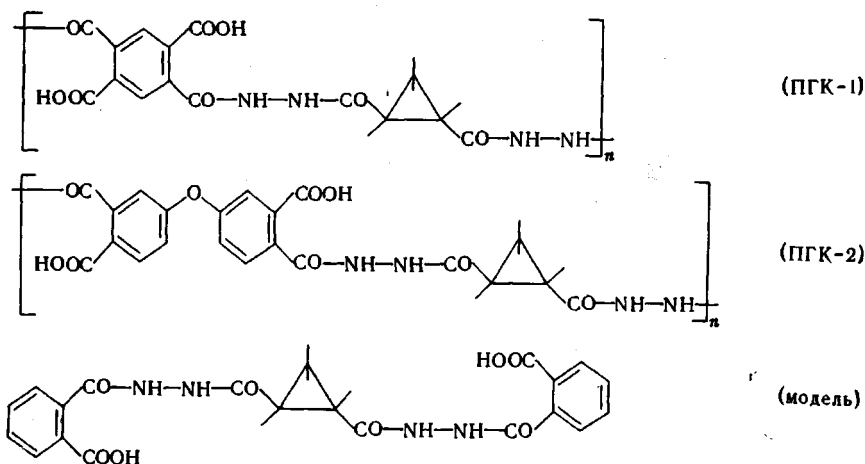
УДК 541.64+539.107

### КООПЕРАТИВНЫЙ КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД В ПОЛИГИДРАЗИДОКИСЛОТАХ

Н. Г. Илларионова, Л. С. Семенова, И. С. Лишанский,  
И. А. Барановская, А. И. Григорьев, В. Н. Никитин

Конформационные переходы клубок — компактная частица, например глобула, известны как для биологических [1], так и для синтетических полимеров [2—4], причем в случае биологических, оптически активных полимеров этот переход сопровождается характерным изменением вращательной способности. В случае синтетических оптически активных полимеров информация об изменении вращательной способности при таких конформационных переходах практически отсутствует.

Нами было изучено поведение оптически активных и рацемических полигидразидокислот следующего строения:



при изменении состава растворителя ДМФА — вода. В ДМФА исследованные полимеры, как было показано ранее [5], существуют в виде статистического клубка. При добавлении воды к раствору в ДМФА оптически активных ПГК-1, ПГК-2 и модели было обнаружено различие в характере зависимости мольного вращения  $[\Phi]$  полимеров и модели от состава растворителя (рис. 1). В случае модели  $[\Phi]$  изменяется линейно, что обусловлено равновесным характером сольватации карбонильных групп, в том

Таблица 1

Параметры дисперсии оптического вращения для ПГК-2 и модели в области 350—600 нм при 20°

Растворитель	Модель		ПГК-2	
	$\lambda_c$	$K_c \cdot 10^{-4}$	$\lambda_c$	$K_c \cdot 10^{-4}$
ДМФА	212	120	240	195
ДМФА — вода (50 : 50 об.%)	216	157	262	182

Таблица 2

Влияние состава растворителя на  $[\eta]$ , инкремент показателя преломления  $\Delta n/c$ , второй вириальный коэффициент  $A_2$  и  $\bar{M}_w$  ПГК-2

Растворитель	$[\eta]$ , дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\Delta n/c$ , мл/г	$A_2 \cdot 10^4$ , моль·мл/г <sup>2</sup>
ДМФА	0,91	70±3	0,185	18,3
ДМФА — вода (72:28 об.%)	0,39	78±8	0,172	≈0

числе связанных с асимметрическими центрами, и линейным изменением диэлектрической постоянной среды  $\epsilon$ . В растворах полимеров ПГК-1 и ПГК-2 обнаруживается резкое изменение  $[\Phi]$  в узком интервале состава смешанного растворителя (10—25 и 20—30% воды соответственно), после чего  $[\Phi]$  не меняется вплоть до высаяждения полимеров (~70 и 50% воды соответственно). Различие в поведении растворов полимеров и модели проявляется и в параметрах дисперсии оптического вращения (ДОВ) (табл. 1). Как и для растворов в чистом ДМФА [5], ДОВ ПГК-1, ПГК-2 и модели в смесях ДМФА — вода удовлетворяют одночленному уравнению Друде.

Кооперативный характер изменений, наблюдаемый на кривых 2 и 3 (рис. 1), проявляется и в характере изменений  $[\eta]$  приблизительно в том же интервале состава растворителя (рис. 2).

Изменения  $[\eta]$  и  $[\Phi]$  полностью обратимы, что указывает на отсутствие деструкции. Это подтверждается постоянством значений  $\bar{M}_w$ , определенных методом светорассеяния (рис. 3, табл. 2); последнее означает, кро-

ме того, что наблюдаемые кооперативные изменения носят внутримолекулярный характер.

Поскольку добавление воды к ДМФА резко ухудшает качество растворителя ( $A_2$  уменьшается от  $18,3 \cdot 10^{-4}$  практически до нуля, табл. 2), это может существенно сказаться на размерах макромолекулярного клубка [6, 7]. Действительно, среднеквадратичный радиус инерции  $(\overline{R^2})^{1/2}$  макромолекул ПГК-2, измеренный методом малоуглового рентгеновского рассеяния, составляет в ДМФА 70 Å, а в смеси ДМФА — вода (60:40) 37 Å;  $[\eta]$  образца меняется при этом от 0,425 до 0,175.

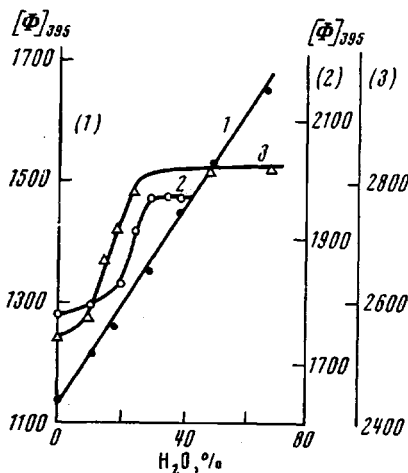


Рис. 1

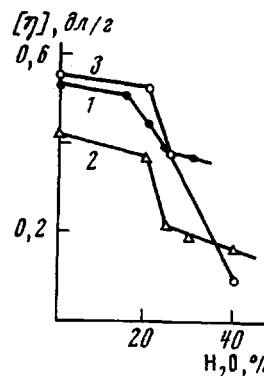


Рис. 2

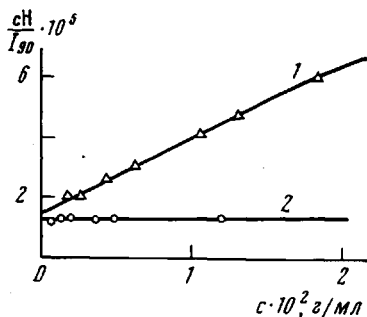


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость  $[\Phi]_{395}$  от состава растворителя ДМФА — вода для модели (1), ПГК-2 (2) и ПГК-1 (3)

Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  от состава растворителя ДМФА — вода для рацемических ПГК-1 (1) и ПГК-2 (2) и (—) — ПГК-2 с оптической чистотой 94% (3)

Рис. 3. Зависимость  $sH/I_{90}$  от  $s$  для ПГК-2 в ДМФА (1) и при ДМФА — вода = 72:28 (2) ( $H$  — оптическая постоянная,  $I_{90}$  — избыточная интенсивность рассеяния под углом  $90^\circ$ )

Сам факт уменьшения значений  $[\eta]$  и  $(\overline{R^2})^{1/2}$  при изменении состава растворителя вполне объясним ухудшением качества растворителя (переход от хорошего к идеальному), наличие же кооперативности в изменениях  $[\eta]$  и  $[\Phi]$ , а также различие в изменениях  $[\Phi]$  и параметра  $\lambda_0$  полимера и модели позволяет предположить, что кооперативные изменения, происходящие при переходе от набухшего клубка к ненабухшему, связаны с изменением локальной структуры полимеров, т. е. перераспределением конформеров. Известно, что в том случае, когда изменение состава растворителя влияет только на сольватацию растворенного вещества и  $\epsilon$  среды, зависимости  $[\Phi]$  растворов полимера и модели имеют одинаковый характер, как это отмечено для поли-*D*-(—)- $\beta$ -метил- $\epsilon$ -капролактама [8]. В случае же исследованных нами полимеров резкое изменение  $[\Phi]$  обусловлено не только изменением окружения хромофоров, но и изменением взаимодействия хромофоров с ближайшими по цепи группами в результате перераспределения конформеров.

Независимость оптического вращения полимеров от состава растворителя при большом содержании воды (плато на кривых 2 и 3, рис. 1) можно объяснить практическим сохранением постоянства среды внутри образовавшейся компактной частицы [9].

Таким образом, при исследовании свойств полигидразинокислот в смешанном растворителе ДМФА — вода обнаружено кооперативное изменение  $[\Phi]$  и  $[\eta]$  при изменении состава растворителя, которое связано вероятно, с внутримолекулярным кооперативным конформационным переходом типа клубок — компактная частица.

### Экспериментальная часть

Оптическую активность измеряли на спектрополяриметре «Perol-60» с погрешностью измерения угла вращения  $\pm 0,005^\circ$ . Измерения проводили при концентрации  $c \sim 1$  г/дл. Кривые дисперсии оптического вращения обрабатывали по одноклассному уравнению Друде  $[\Phi] = \frac{M}{100} K_c / (\lambda^2 - \lambda_c^2)$ , где  $M$  — молекулярный вес звена или мо-

дели,  $\lambda_c$  и  $K_c$  — постоянные. Вязкости измеряли в вискозиметре Уббелодде при градиентах скорости для чистых растворителей 900–1700 сек<sup>-1</sup>. В исследуемом интервале концентраций (2,2–0,3 г/дл) зависимость  $\eta_{уд}/c$  от  $c$  во всех случаях была прямолинейной. Радиусы инерции определяли методом касательных из кривых диффузного рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами, полученных на установке ДРОН-1 с фотоэлектрической регистрацией с помощью сцинтилляционного счетчика СРС-1 и счетного устройства ССД. Использовали излучение Cu ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Монохроматизацию осуществляли Ni-фильтром в сочетании с амплитудным дискриминатором. Стабильность излучения поддерживали с точностью  $\pm 1\%$ . Точность определения радиуса инерции не ниже  $\pm 10\%$ .  $M_w$  определяли методом светорассеяния на фотогониодиффузомере «Sofica» по стандартной методике [10]. Инкремент показателя преломления растворов  $\Delta n/c$  измеряли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой. Для растворов в смешанном растворителе  $\Delta n/c$  определяли после проведения равновесного диализа. Вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  вычислены из наклонов кривых концентрационной зависимости обратной избыточной интенсивности светорассеяния.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VII 1972

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Джоли, Физическая химия денатурации белков, «Мир», 1968.
2. В. А. Касакин, Н. А. Платэ, А. Б. Зезин, В. П. Сараева, Высокомолек. соед., Б13, 708, 1971.
3. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., 7, 372, 1965.
4. Е. В. Ануфриева, Ю. Л. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., А14, 1430, 1972.
5. Н. Г. Илларионова, И. С. Лишанский, В. Н. Никитин, Л. С. Семенова, Высокомолек. соед., Б16, № 3, 1974.
6. G. Schulz, H. Graubner, Z. Elektrochem., 63, 301, 1959.
7. P. Outer, C. Carr, P. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830, 1950.
8. C. Overberger, H. Jabloner, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3431, 1963.
9. И. А. Болотина, Д. С. Маркович, М. В. Волькенштейн, П. Заводский, Biochim. et biophys. acta, 132, 260, 1967.
10. В. П. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.