

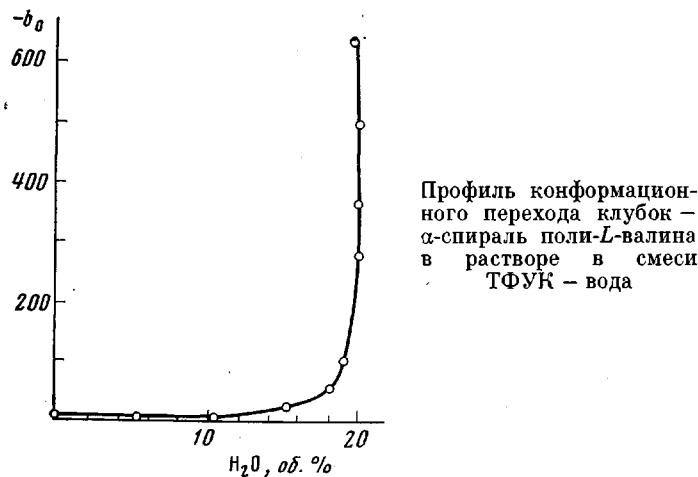
## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 211, 632, 1973.
  2. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 206, 147, 1972.
- 

УДК 541.64:539.107:532.77

## СПЕЦИФИКА КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОЛИ-*L*- ВАЛИНА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРА ИЗ РАСТВОРА

Полагают, что поли-*L*-валин (ПВал) не может находиться в  $\alpha$ -спиральной конформации из-за разветвления на  $\beta$ -углеродном атоме [1]. Однако нами показано, что при введении 20 об. % воды в раствор ПВал в трифторуксусной кислоте (ТФУК) полимер осаждается в  $\alpha$ -спиральной конформации, о чем свидетельствует положение полос поглощения амид I ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ) и амид II ( $1550 \text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектре и рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 1,52 и 5,44 Å на рентгенограмме, что характерно лишь для полипептидов, находящихся в  $\alpha$ -спиральной конформации. Факт образования  $\alpha$ -спиральной конформации типичным  $\beta$ -образующим полипептидом удивителен, поэтому в дальнейшем нами был изучен процесс формирования  $\alpha$ -спиральной конформации при введении воды в раствор ПВал в ТФУК.



Исследование процесса возникновения  $\alpha$ -спиральной конформации вблизи точки осаждения ПВал из раствора в смеси ТФУК и воды мы проводили методом дисперсии оптического вращения (ДОВ). На рисунке представлена зависимость параметра  $-b_0$ , рассчитанного из данных ДОВ по уравнению Моффита – Янга, от содержания воды в системе. Как видно, введение 19 об. % воды в раствор ПВал в ТФУК приводит к незначительному увеличению  $-b_0$ . Дальнейшее увеличение содержания воды в системе (до 20 об. %) вызывает резкое увеличение параметра  $-b_0$ . При концентрации воды в системе, равной 20 об. %, раствор начинает слегка опалесцировать. Во времени опалесценция медленно увеличивается, что сопровождается ростом  $-b_0$  до максимального значения, равного 630 и соответствующего 100 %  $\alpha$ -спирали. Понижение температуры раствора ПВал в смеси ТФУК и воды (20 об. %) приводит к исчезновению опалесценции, что сопровождается понижением степени спиральности макромолекулы.

Из изложенного следует, что структурообразование в растворе оказывает сильное влияние на конформацию полимерной цепочки. В случае растворов ПВА в смесях ТФУК и воды становится возможным фиксировать конформацию  $\alpha$ -спирали, не свойственную этому полимеру в обычных условиях.

B. A. Касаин, A. B. Зезин

Поступило в редакцию  
18 II 1974

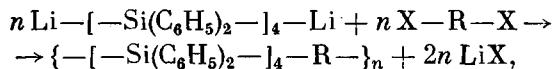
#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. Bloom, G. Fasman, C. Delose, E. R. Blout, J. Amer. Chem. Soc., 84, 458, 1962.

УДК 541.64:547.1'128

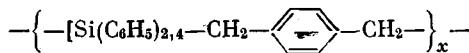
### ПОЛИМЕРНЫЕ И ОЛИГОМЕРНЫЕ ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ ОКТАФЕНИЛЦИКЛОТРЕТИСИЛАНА

Нами исследована возможность превращения  $\alpha,\omega$ -дилитиевого производного октафенилтетрасилана (ДЛП) в полимерные продукты. ДЛП, полученное по методике Гильмана [1], непосредственно использовали для проведения поликонденсации по схеме

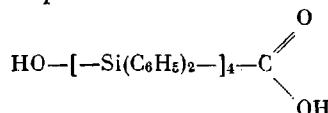


где  $\text{X}=\text{I}, \text{Cl}$ .

В качестве второго компонента в этой реакции использовали такие соединения, как  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигалоидпроизводные октафенилтетрасилана и другие бифункциональные соединения. Например, из  $n$ -дибромксилилена и ДЛП был получен полимер, имеющий следующую структуру:



Молекулярный вес этого полимера 5000, т. пл. 120°, растворим в бензоле и ТГФ. При использовании дифенилдихлорсилана был синтезирован полидифенилсилилен, ранее полученный при радиационном размыкании цикла октафенилциклотетрасилана [2]. Температура начала потери в весе этих полимеров при нагревании на воздухе составляла 250—300°. Более термостойкие полимеры были получены путем превращения ДЛП в другие бифункциональные производные. К числу таких производных относится  $\alpha,\omega$ -оксикарбоновая кислота октафенилтетрасилана, полученная при обработке ДЛП твердой двуокисью углерода (белый растворимый порошок, т. пл. 95°). Строение этого соединения подтверждено данными ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии и данными элементного анализа. Так, в спектре ЯМР (прибор Bruker-SXR с внутренним стандартом гексаметилдисилоксаном в растворе сероуглерода) обнаружены химические сдвиги, соответствующие протонам не только фенильных групп, но и протонам карбоксильных и гидроксильных групп (рисунок). На основании этих данных и данных элементного анализа строение полученного соединения может быть представлено следующим образом:



При гомополиконденсации этой оксикислоты, проводимой в расплаве при 160—170°, получен полиэфир, имеющий следующее строение элемен-