

УДК 541.64:542.952

## О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ К ФИБРОИНУ ШЕЛКА

*Л. И. Бутина, М. В. Шишкина, С. Ф. Садова,  
М. В. Корчагин*

С целью исследования механизма реакции привитой сополимеризации к фиброину шелка осуществлен синтез полиметилметакрилата (ПММА) на модельных системах аминокислота — двухвалентное железо — перекись водорода. Показано, что наиболее активными в передаче цепи являются фенольная группа ОН тирозина и индольная группа NH триптофана. Методом ИК-спектроскопии установлено наличие аминокислотных остатков в привитом ПММА.

Окислительно-восстановительная система двухвалентное железо — перекись водорода была использована для проведения привитой сополимеризации на фиброине шелка с рядом винильных мономеров: акрилонитрилом (АН), метилметакрилатом (ММА), стиролом, акриламидом (АА). Получены привитые сополимеры с различным процентом привеса (10—50%) в зависимости от концентрации компонентов окислительно-восстановительной системы, концентрации мономеров, температуры и времени прививки. Несмотря на то, что применение окислительно-восстановительной системы двухвалентное железо — перекись водорода известно давно для модификации белков (особенно кератина) методом привитой сополимеризации [1], механизм реакции до сих пор не изучен.

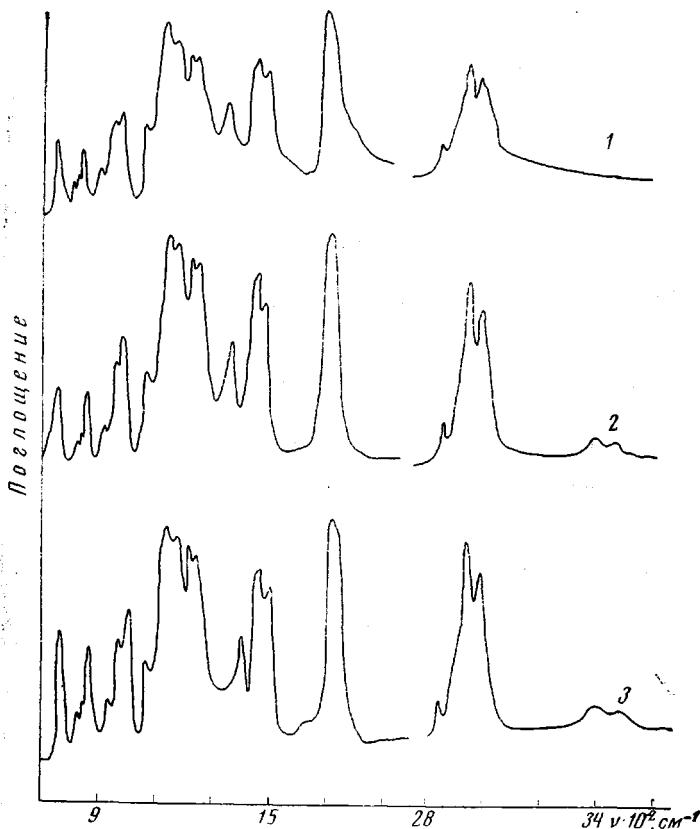
Предполагают [2], что двухвалентное железо связывается с карбоксильной группой полимера солевой связью. При взаимодействии двухвалентного железа с перекисью водорода происходит реакция  $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH$ . Образование привитого полимера имеет место в том случае, когда произошла передача цепи на макромолекулу белка. Вопрос о наиболее вероятных местах локализации свободных радикалов до сих пор фактически не изучался. Поэтому для выяснения механизма реакции привитой сополимеризации винильных мономеров к фиброину шелка была предпринята попытка осуществить синтез винильных мономеров на системах, содержащих модельные соединения:  $\alpha$ -аминокислота, окислительно-восстановительная система двухвалентное железо — перекись водорода и мономер. В качестве мономера использовали свежеперегранный ММА.

Условия проведения опытов на модельных аминокислотах были аналогичны условиям реакции привитой сополимеризации на фиброине шелка. Навеску аминокислоты брали таким образом, чтобы количество карбоксильных групп в ней было эквивалентно содержанию карбоксильных групп в 1 г волокна. Двухвалентное железо брали эквивалентно. Тщательно взвешенные навески аминокислоты и двухвалентного железа растворяли в 50 мл дистиллированной воды, добавляли расчетное количество перекиси водорода (0,008%). Реакцию проводили при 60° в течение 60 мин.

После окончания реакции осадок отфильтровывали, сушили до постоянного веса и взвешивали. Параллельно был поставлен холостой опыт без аминокислоты. В этом случае образуется осадок цвета ржавчины, хорошо растворимый в 6 н. соляной кислоте. В результате установлено, что в осадке находится гидроокись железа. Учитывая возможность образования гидроокиси железа и в модельных опытах, полученные осадки освобождали от гидроокиси железа путем обработки в 6 н. соляной кислоте.

Окончательные продукты представляли собой ПММА (рисунок). Реакция полимеризации на модельных системах была проведена с пятнадцатью аминокислотами, входящими в состав фибрина шелка, и дипептидом (глицил — глицин) (табл. 1).

Как видно из табл. 1, полимеризация ММА протекает в очень незначительной степени практически на всех аминокислотах и дипептиде, причем конверсия мономера колеблется до 6%. Несколько отличен результат, полученный на модельной системе с серином, где конверсия мономера составляет 9,66%.



ИК-спектры поглощения: исходного ПММА (1), ПММА, привитого на тирозине (2) и триптофане (3)

В присутствии модельных систем тирозин — двухвалентное железо — перекись водорода и триптофан — двухвалентное железо — перекись водорода происходит значительное образование ПММА; конверсия мономера составляет около 40%. На фибрине шелка в этих же условиях конверсия мономера равна 51,6%.

Для дополнительной проверки возможности передачи цепи за счет  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CO}-\text{NH}-$  была проведена реакция привитой сополимеризации с помощью указанной окислительно-восстановительной системы на полиамидном волокне (капрон). В условиях реакции, принятой для шелкового волокна, образование привитого сополимера не обнаружено.

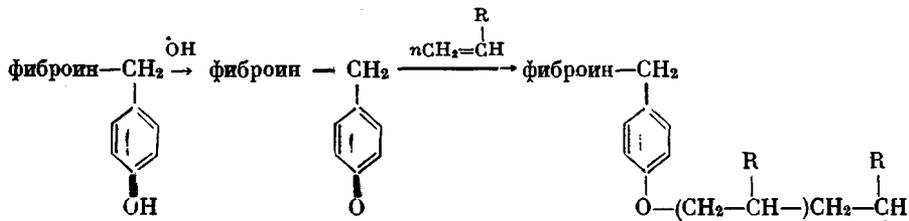
Из этих данных видно, что наиболее эффективно передача цепи происходит на фенольных группах  $\text{OH}$  тирозина и индольных группах  $\text{NH}$  триптофана, значительно менее эффективной в реакции передачи цепи от радикалов инициатора является алифатическая группа  $\text{OH}$  серина. При этом не исключается возможность передачи цепи и от алифатических групп  $\text{NH}_2$  и  $\text{SH}$  (например, аспарагиновая кислота).

Таблица 1

## Влияние природы аминокислоты на полимеризацию ММА

Аминокислота	Мол. вес	Навеска аминокислоты, г	Навеска соли Мора, г	ПММА, г	Конверсия мономера, %
Глицин	75,07	0,027	0,0704	0,0300	6,00
DL-аланин	89,09	0,032	0,0704	0,0121	2,42
DL-валин	117,15	0,042	0,0702	Следы	—
DL-серин	105,09	0,037	0,0690	0,0483	9,66
DL-аспарагиновая	133,00	0,047	0,0690	0,0418	8,36
L-аргинин HCl	174,00	0,062	0,0800	0,0057	1,14
DL-фенилаланин	165,00	0,058	0,0630	0,0216	4,32
DL-тирозин	181,00	0,064	0,0690	0,1892	37,84
Пролин	115,00	0,041	0,0700	Следы	—
DL-триптофан	204,00	0,072	0,0691	0,2105	42,10
Дипептид (глицил — глицин)	132,00	0,047	0,0700	0,0296	5,92
DL-лейцин	131,17	0,047	0,0700	0,0252	5,04
DL-треонин	119,12	0,042	0,0690	0,0279	5,58
L-глутаминовая	147,14	0,052	0,0693	Следы	—
DL-лизин HCl	146,19	0,052	0,0699	0,0061	1,12
L-гистидин HCl	155,00	0,053	0,0704	0,0127	2,54

Учитывая различное содержание аминокислот в фиброине, следует иметь в виду, что общий вклад каждой функциональной группы в реакцию привитой сополимеризации различен и определяется не только ее активностью, но и количественным содержанием в фиброине. Зная, что количественное содержание в фиброине одной из наиболее активных аминокислот — тирозина велико и составляет около 12,0%, можно предположить, что именно эта аминокислота вносит наибольший вклад в реакцию привитой сополимеризации. По-видимому, механизм реакции привитой сополимеризации на группах OH тирозина как активных центрах может быть представлен следующим образом:



Поскольку содержание триптофана в фиброине шелка мало (0,6–1,2%), то, несмотря на самую высокую активность индольных групп NH, количество привитых цепей, образованных на триптофильных остатках, не может быть значительным.

Для доказательства того, что ПММА, полученный на модельных системах, химически связан с аминокислотными остатками, были получены ИК-спектры привитого ПММА, синтезированного с помощью модельных аминокислот (глицина, аспарагиновой кислоты, серина, дипептида, тирозина, триптофана), и спектр ПММА, выделенного из привитого сополимера путем щелочного гидролиза белковой составляющей [3].

Запись ИК-спектров поглощения проведена на спектрофотометре UR-20 с целевой программой 4. Для записи спектра ПММА таблетировали с бромистым калием (0,001–0,002 г вещества на 0,200 г KBr). Спектры записывали в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>.

Характер всех спектров аналогичен и определяется поглощением ПММА, концевые группы аминокислот представлены в спектрах лишь двойной полосой валентных колебаний NH в группах NH<sub>2</sub> в области 3400 и 3500 см<sup>-1</sup> (например, на модельной аминокислоте тирозин, рисунок).

Таблица 2

## Отношение оптических плотностей максимумов NH привитого ПММА

Аминокислота	$\frac{D_1}{D}$	$\frac{D_2}{D}$	Аминокислота	$\frac{D_1}{D}$	$\frac{D_2}{D}$
Глицин	0,300	0,350	Дипептид	0,230	0,250
Аспарагиновая	0,210	0,220	Тирозин	0,150	0,120
Серин	0,230	0,260	Триптофан	0,220	0,200

Эти полосы относятся к симметричной и асимметричной формам колебаний групп NH соответственно.

Для оценки степени включения различных аминокислот в ПММА были вычислены отношения оптических плотностей каждого из максимумов NH ( $D_1$  и  $D_2$ ) к максимуму полосы  $3000\text{ см}^{-1}$  ПММА ( $D$ ), характеризующей валентное колебание C—H в фрагменте  $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}$ .

Эти отношения приведены в табл. 2, и их практически совпадающие значения указывают на отсутствие постороннего поглощения в этой области.

Московский текстильный институт  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
18 II 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Lipson, J. B. Speakman, J. Soc. Dyers and Colourists, 65, 390, 1949.*
2. *С. Ф. Садова, А. А. Конкин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 596, 1967.*
3. *С. Ф. Садова, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., Б10, 592, 1968.*