

Но в любом случае через приведенные уравнения время вводится простым способом в полученные статистическим способом зависимости характеристик поликонденсационной системы от глубины превращения.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2 XI 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. В. И. Иржак, Высокомолек. соед., A17, № 3, 1975.
3. Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Высокомолек. соед., A13, 791, 1971.

УДК 541.64:621.3.011.5

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИ-S-КАРБОБЕНЗОКСИМЕТИЛ-L-ЦИСТЕИНА

В. И. Фролов

В дополнение к ранее исследованным свойствам растворов поли-S-карбобензоксиметил-L-цистеина (ПКБМЦ) [1—4] в данной работе изучена диэлектрическая проницаемость растворов указанного синтетического полипептида.

Образцы ПКБМЦ различной степени полимеризации синтезированы Митиным и Калихевичем [3, 4]. ПКБМЦ растворяли в дихлоруксусной кислоте (ДХУК), а затем добавляли 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), доводя его содержание до необходимого ( $\sim 95,5$  или 84% соответственно). Весовая доля  $w_2$  ПКБМЦ в растворе не превышала 0,01. В этих условиях величины удельного статического диэлектрического инкремента  $\Delta\epsilon'_0/w_2 = (\epsilon'_0 - \epsilon_\infty')/w_2$  практически не зависели от  $w_2$ . Критическую частоту дисперсии  $f_{kp}$  определяли как частоту, при которой диэлектрический инкремент  $\Delta\epsilon' = \epsilon' - \epsilon_\infty'$  равен половине своего статического значения (т. е.  $\Delta\epsilon' = (\epsilon'_0 - \epsilon_\infty')/2$ ). При используемых  $w_2$  величины  $f_{kp}$  практически не отличались от полученных экстраполяции к бесконечному разбавлению. Измерения выполняли при 20° в термостатируемой ячейке цилиндрического типа, которую с помощью 75-омного разъема подключали непосредственно к измерительному мосту. Паразитный эффект при электродной поляризации, существенный при частотах ниже 30—40 кГц, и влияние последовательной индуктивности вводов ячейки при частотах выше 1—2 МГц учитывали с помощью метода [5].

Для всех исследованных растворов измеренная при переменном токе проводимость  $G$  велика и слабо зависит от частоты, т. е. в данном случае она определяется в основном величиной сквозной омической проводимости  $G_0$ , а релаксационный вклад сравнительно мал. Сквозная удельная проводимость растворов достигала  $5 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

В используемом диапазоне частот растворы ПКБМЦ как в  $\beta$ -, так и в клубкообразной форме обнаруживают единственную область диэлектрической дисперсии, которая характеризуется зависимостью величин  $\Delta\epsilon'_0/w_2$  и  $f_{kp}$  от  $M$ .

Из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 1) следует, что при образовании внутримолекулярной  $\beta$ -структурь величина  $\Delta\epsilon'_0/w_2$  убывает, а  $f_{kp}$  возрастает. Последнее не может быть объяснено уменьшением вязкости растворителя  $\eta_0$  (различие составляет  $\sim 10\%$ ,  $\eta_0 = 1,38$  и  $1,25 \text{ cP}$  соответственно). Аналогичная картина имеет место для двух других образцов.

Из рис. 2 следует убывание  $f_{kp}$  и возрастание  $\Delta\epsilon'_0/w_2$  растворов при увеличении молекулярного веса синтетических полипептидов (СП). На рис. 3 приведены теоретические зависимости  $f_{kp}$  от  $M$  (в двойном логарифмическом масштабе) для модели сплюснутого эллипсоида вращения. Результаты суммированы в таблице, в которой также приведены соответствующие

значения  $[\eta]$ ,  $\Delta\epsilon_0'/w_2$  и  $f_{kp}$  растворов ПКБМЦ ( $M=1,25 \cdot 10^5$ ) в ДХЭ+16% ДХУК (клубок).

Зависимость  $\Delta\epsilon_0'/w_2$  и  $f_{kp}$  от  $M$  как для  $\beta$ -формы, так и для клубообразной формы показывает, что в обоих случаях наблюдаемая область дисперсии связана с вращательной диффузией полярных молекул как целого. При этом  $\Delta\epsilon_0'/w_2 \sim \langle \mu^2 \rangle / M$  и  $f_{kp} = D/\pi$ , где  $\langle \mu^2 \rangle$  — средний квадрат дипольного момента макромолекулы,  $D$  — ее константа вращательной диффузии.

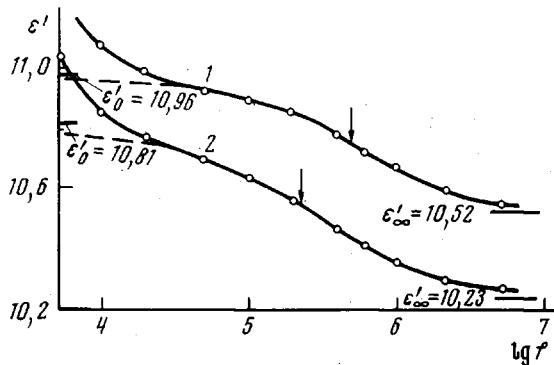


Рис. 1. Зависимость  $\epsilon'$  от  $\lg f$  раствора ПКБМЦ ( $M = 1,25 \cdot 10^5$ ) в ДХЭ + 4,5% ДХУК ( $w_2 = 0,0037 \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ ) (1) и в ДХЭ + 16% ДХУК ( $w_2 = 0,0039 \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ ) (2). Пунктир — кривые с учетом приэлектродной поляризации. Стрелками указаны  $f_{kp}$

Закономерности диэлектрического поведения клубообразных макромолекул поли- $\epsilon$ ,N-карбобензокси-L-лизина (ПКБЛ) и поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата (ПБГ) в смешанных растворителях на основе ДХУК ( $\epsilon' = 6-7$ ) были исследованы ранее [6]. Наблюдаемые величины  $\Delta\epsilon_0'/w_2 (\approx 40-50)$  были интерпретированы в терминах существования устойчивого комплекса амидных групп полипептидного остива и ДХУК в результате образования между ними водородной связи. Ожидаемая величина дипольного момента

#### Диэлектрические и вязкостные характеристики растворов ПКБМЦ в ДХЭ+4,5% ДХУК

$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta], \text{dl/g}$		$\Delta\epsilon_0'/w_2, \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$	$f_{kp}, \frac{M^2 \cdot g}{2 \cdot \pi}$
	ДХУК	ДХЭ + 4,5% ДХУК		
20	0,14	0,04	50	1,86
74	0,36	0,08	110	1,1
125	0,53	0,11	150	0,53
ДХЭ+16% ДХУК				
125	0,53	0,33	186	0,22

такого комплекса  $\mu_0 = 7-8$  дебай [6]. Оценка эффектов набухания полипептидного клубка на  $\langle \mu^2 \rangle$  эллипсоидальности формы комплекса комформационного фактора, учитывающего ориентацию амидных групп в клубке синтетического полипептида, показывает, что наблюдаемый инкремент растворов содержит кроме того вклад вследствие фиксированных на макромолекуле зарядов. (Для  $M \approx 10^5$  этот вклад в эффективный дипольный момент составляет не менее 30% от полной величины.) Последние обусловлены главным образом заряжением N-концевых аминогрупп макромолекул ( $\text{NH}_3^+$ ), хотя не исключено заряжение некоторого числа амидных групп остива вследствие их протонирования [6].

Сравнение вычисленных по формуле Онзагера для клубообразной формы ПКБМЦ эффективных дипольных моментов на монозвено (10–15 дебай/осново-моль в зависимости от  $M$ ) с соответствующими величинами для ПКБЛ и ПБГ в растворителе с  $\epsilon' = 6-7$  ( $(\langle \mu^2 \rangle / z)^{1/2} = 7,2-7,4$  дебай/осново-моль) показывает, что для ПКБМЦ эти величины близки к величинам для ПКБЛ и ПБГ.

во-моль),  $Z$  — степень полимеризации показывает, что вклад фиксированных на макромолекуле зарядов в первом случае больше. По оценке, аналогичной ранее выполненной для ПКБЛ и ПБГ [6], он составляет для ПКБМЦ с  $M=1,25 \cdot 10^5$  не менее 70% от полной величины. Это коррелирует с большей диэлектрической проницаемостью растворителя в данном случае ( $\epsilon' \approx 10$ ), которая способствует протонизации N-концевых аминогрупп и диссоциации ионных пар, образованных зарядами на макромолекуле и

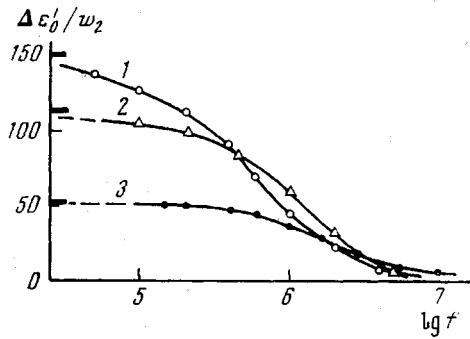


Рис. 2

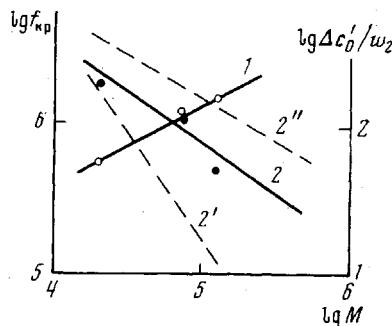


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\Delta \epsilon_0'/w_2$  от  $\lg f$  для растворов ПКБМЦ в ДХЭ + 4,5% ДХУК при  $M=20 \cdot 10^3$  (1),  $74 \cdot 10^3$  (2) и  $1,25 \cdot 10^5$  (3) и  $f_{kp}=0,53$  (1),  $1,1$  (2) и  $1,86 M_{24}$  (3)

Рис. 3. Зависимость  $\lg \Delta \epsilon_0'/w_2$  (1) и  $\lg f_{kp}$  (2) от  $\lg M$  для ПКБМЦ в ДХЭ + 4,5% ДХУК. Теоретические зависимости  $\lg f_{kp}$  от  $\lg M$  для модели сплюснутого эллипсоида при вращении вокруг короткой (2') и длиной осей (2'')

противоионами, увеличивая таким образом их количество и эффективную величину. Заметим, что Флори и Шиммель [7] показали пренебрежимую малость вклада амидных диполей в полный электрический момент цвяттер-ионной полипептидной цепи (в водных растворах), где основную роль играет момент, обусловленный зарядами на концах молекулы ( $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COO}^-$  соответственно).

Весьма сильная зависимость  $\Delta \epsilon_0'/w_2$  от  $M$ , превосходящая ожидаемую от нецвяттер-ионной полипептидной цепи [6, 8], также отражает влияние заряжения N-концевых аминогрупп, вклад которых в полный дипольный момент макромолекул возрастает при увеличении  $M$ . Заметим, что появление зарядов в боковой цепи может давать вклад в наблюдаемые эффекты лишь в той мере, в какой подвижность боковой цепи коррелирована с подвижностью полипептидного острова, поскольку наблюдаемая область дисперсии связана с движением макромолекул как целого.

Бирштейн и Птицын теоретически обосновали пластинчатую модель внутримолекулярной  $\beta$ -структур [4], в которой полипептидная цепь сворачивается сама на себя, и ее размеры с ростом  $Z$  возрастают пропорционально  $\sqrt{Z}$ , а толщина  $\sim 20$  Å. Дипольный момент молекул, обладающих совершенной пластинчатой  $\beta$ -структурой, расположен в плоскости пластины, и диэлектрически активным является вращение вокруг короткой оси  $a_1$ . Моделируя макромолекулу сплюснутым эллипсоидом вращения с отношением осей  $p=a_1/a_2=20/4\sqrt{Z}$ , по формуле Куна [9] для константы вращательной диффузии

$$D_1 = \frac{3kT}{16\pi\eta_0 a_1^3} \cdot \frac{p^4}{1-p^2} \left\{ -1 + \frac{1}{p\sqrt{1-p^2}} \arctg \frac{\sqrt{1-p^2}}{p} \right\},$$

получаем величины  $f_{kp}=D_1/\pi$ , меньшие экспериментальных и более быстро убывающие с ростом  $M$  (прямая 2', рис. 3). Если у макромолекулы из-за несовершенства  $\beta$ -структур существуют дипольный момент вдоль корот-

кой оси, так что вращение вокруг перпендикулярной ей длиной оси  $a_2$  будет диэлектрически активным, то вычисления по формуле Куна [9] для соответствующей константы вращательной диффузии

$$D_2 = \frac{3kT}{16\pi\eta_0 a_1^3} \cdot \frac{p^4}{1-p^4} \left\{ 1 + \frac{1-2p^2}{p\sqrt{1-p^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1-p^2}}{p} \right\}$$

приводят к величинам  $f_{kp2} = D_2/\pi$  (прямая 2'', рис. 3), превышающим экспериментальные.

Сопоставление наблюдаемых и вычисленных значений  $f_{kp}$  может указывать на несовершенство внутримолекулярной  $\beta$ -структурь, что согласуется с теоретическими оценками Птицына и сотр. [10].

Увеличение  $f_{kp}$  при образовании  $\beta$ -структурь (рис. 1) отражает увеличение константы вращательной диффузии макромолекул при их глобуляризации.

Уменьшение  $\Delta\varepsilon_0'/w_2$  при переходе от растворов с содержанием 16% ДХУК (клубок) к растворам с содержанием ~4,5% ДХУК (глобула) связано с уменьшением  $\langle \mu^2 \rangle$  макромолекул как вследствие уменьшения вклада в полный момент фиксированных зарядов N-концевых аминогрупп, так и вследствие частичной компенсации амидных диполей при их антипараллельном расположении в  $\beta$ -структуре.

Приведенные результаты подтверждают высказанное ранее предположение [6] о заряжении N-концевых аминогрупп полипептидной цепи как причины наблюдаемого завышения эффективных дипольных моментов клубкообразных макромолекул СП. Кроме того, они показывают, что явления, наблюдавшиеся для растворов СП в растворителях умеренной полярности, содержащих сильную органическую кислоту, приближаются по физической сути к тем, которые имеют место для цвиттер-ионных полипептидных цепей в сильно полярном растворителе — воде [7].

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, Б. З. Волчек, Н. Г. Илларионова, В. Н. Калихевич, О. З. Короткина, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, А. В. Пуркина, В. Е. Эскин, Биофизика, 10, 346, 1965.
2. Е. В. Ануфриева, И. А. Болотина, Б. З. Волчек, Н. Г. Илларионова, В. И. Калихевич, О. З. Короткина, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, А. В. Пуркина, В. Е. Эскин, Биофизика, 10, 918, 1965.
3. Н. Г. Илларионова, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, Молек. биол., 1, 802, 1967.
4. Е. В. Ануфриева, Т. М. Бирштейн, И. А. Болотина, Л. Л. Бирштейн, В. Е. Эскин, В. И. Фролов, Н. Г. Илларионова, В. И. Калихевич, О. З. Короткина, Ю. В. Митин, О. Б. Птицын, А. В. Пуркина, Б. З. Волчек, J. Polymer Sci., C16, 3533, 1968.
5. Л. Л. Бирштейн, В. И. Фролов, Ж. органич. химии, 8, 452, 1972.
6. Л. Л. Бирштейн, В. И. Фролов, Высокомолек. сэд., A17, 234, 1975.
7. Р. J. Flory, R. R. Schimmel, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6807, 1967.
8. K. Nagai, J. Ishikawa, Polymet J., 2, 416, 1971.
9. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebni. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
10. А. К. Крон, О. Б. Птицын, А. М. Скворцов, Б. К. Федоров, Молек. биол., 1, 576, 1967.

УДК 541.64:547.1'128

#### ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИМИНОЭФИРОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, А. А. Симонова,  
Л. А. Хлудова

В настоящей работе исследована возможность получения кремнийорганических полимеров на основе иминоэфиров кремнийорганических дикарбоновых кислот.