

УДК 541.64:539.149

ЗАВИСИМОСТЬ КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ  
ПОЛИМОЧЕВИНЫ  
НА ОСНОВЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА *L*-ЛИЗИНА  
ОТ СРЕДЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРА

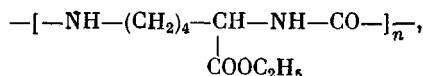
Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Рогожин С. В.,  
Даванков В. А., Сенцова Т. Н., Курганов А. А.,  
Тимофеева Г. И., Давидович Ю. А.

Исследование вискозиметрических и оптических свойств растворов полимочевины на основе этилового эфира *L*-лизина показало, что в зависимости от среды синтеза макромолекулы полимочевины могут принимать различную конформацию — неупорядоченную или спиральную с различной степенью спирализации.

Оптически активные полимочевины на основе природных диаминокарбоновых кислот представляют собой интересный объект для исследования, так как обладают комплексом свойств, присущих как природным, так и обычным синтетическим полимерам. По своему химическому составу они близки к биополимерам (полипептидам), но способ соединения аминокислотных звеньев в макромолекулах позволяет отнести их к такому известному классу синтетических полимеров, как полимочевины.

Недавно мы сообщили [1] о синтезе ряда оптически активных полимочевин на основе алкиловых эфиров природных диаминокарбоновых кислот, в частности цистина, орнитина и лизина. Подобные полимеры, имеющие высокую молекулярную массу и обладающие пленко- и волокнообразующими свойствами, ранее не были известны.

Целью настоящей работы явилось изучение гидродинамических и оптических свойств растворов трех образцов полимочевины



синтезированных в среде различных растворителей.

Образцы полимочевины получены методом миграционной сополимеризации оптически активных этилового эфира *L*-лизина и дизоцианата на его основе в среде аprotонных органических растворителей — диметилсульфоксиде (ДМСО), N,N-диметилацетамиде (ДМАА) и гексаметилфосфортриамиде (гексаметаполе, ГМП) — образцы 1, 2 и 3 соответственно. Сополимеризацию проводили по методике [1] при температуре 20° и концентрации исходных мономеров 0,67 моль/л. Выход полимера 99,5–99,7%.

Исследования проводили на фракциях, полученных фракционированием полимеров методом распределения между двумя жидкими фазами в системе тетрахлорэтан — фенол — гептан [2]. Вязкости растворов фракций и нефракционированных полимеров измеряли в ДМСО, ГМП и трифтормукусной кислоте (ТФК) при 25±0,05° в модифицированном вискозиметре Уббелоде. Двойной графической экстраполяцией  $\eta_{\text{спл}}/c$  и  $\ln \eta_{\text{отн}}/c$  на бесконечное разбавление находили характеристические вязкости  $[\eta]$ . Предварительно была проверена возможность влияния скорости сдвига на значения  $[\eta]$ . Установлено, что увеличение времени истечения чистого растворителя более чем вдвое не оказывает влияния на величину  $[\eta]$  даже для самых высокомолекулярных фракций. Средневесовые молекулярные массы  $M_w$  рассчитывали из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [3].

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики фракций трех образцов полимочевины

Фракция, №	[η], дЛ/г			$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$ , см <sup>3</sup> /г·гмоль	Степень поли- меризации $x_w$
	в ДМСО	в ГМП	в ТФК			
Образец 1 (синтез в среде ДМСО)						
I-10	0,25	0,29	0,26	11	27,3	56
II-9	0,32	0,50	0,32	16	23,3	82
I-9	0,36	0,63	0,40	22	19,7	112
II-8	0,39	—	0,44	24	19,6	122
II-7	0,45	0,70	0,52	29	18,6	148
I-8	0,47	0,73	—	30	18,6	153
I-7	0,51	0,80	—	33	18,3	168
I-5	0,56	0,92	—	42	16,5	214
II-4	0,67	1,07	—	49	15,0	250
I-3	0,76	1,26	1,00	72	12,8	367
II-3	0,79	1,39	1,15	80	12,6	408
I-2	0,83	1,46	—	80	12,6	408
II-2	0,84	—	—	82	12,3	418
II-1	1,00	—	—	110	10,9	560
Образец 2 (синтез в среде ДМАА)						
I-11	0,26	0,36	0,31	16	42,5	82
I-12	0,27	0,51	0,38	21	32,8	107
II-10	0,32	0,63	0,46	26	28,0	133
II-9	0,48	—	—	30	24,5	153
II-6	0,62	—	—	43	19,2	220
II-5	0,71	—	—	47	18,1	240
I-3	0,92	1,65	1,00	57	16,1	290
II-2	1,00	—	—	62	15,0	320
I-1	1,13	2,00	1,15	70	11,8	357
Образец 3 (синтез в среде ГМП)						
II-10	0,11	0,20	0,20	10	58,0	51
II-8	0,25	—	0,26	18	37,3	92
I-6	0,26	0,43	0,34	18	35,8	92
II-7	0,30	0,50	0,38	20	34,0	102
I-5	0,35	0,55	0,48	23	31,3	117
II-6	0,40	0,62	0,50	25	28,8	128
II-5	0,53	—	—	33	23,2	168
II-4	0,59	—	—	33	21,3	194
II-3	0,62	—	—	40	19,5	204
II-2	0,68	1,15	0,74	43	18,8	220
II-1	0,82	1,45	0,87	53	16,5	270

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики трех образцов полимочевины

Образец, №	Среда сопо- лимеризации	[η], дЛ/г			$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
		в ДМСО	в ГМП	в ТФК	
1	ДМСО	0,57	1,10	0,65	48
2	ДМАА	0,64	1,20	0,76	42
3	ГМП	0,39	0,68	0,47	25

Опыты проводили на ультрацентрифуге Г-120 (фирма «МОМ», Венгрия) в ДМСО при  $25 \pm 0,1^\circ$  и скорости вращения ротора 50 000 об/мин. Удельный парциальный объем  $v$  и плотность растворителя  $\rho_0$  определяли пикнометрически. Все три образца имеют в ДМСО практически одинаковые значения  $v=0,834; 0,836$  и  $0,835$  см<sup>3</sup>/г. Поэтому для расчета  $\bar{M}_w$  взято среднее значение  $v=0,835$  см<sup>3</sup>/г и плотность ДМСО  $\rho_0=1,087$  г/см<sup>3</sup>. Экстраполяцией значений  $1/\bar{M}^{max}$ , полученных для конечных концентраций в диапазоне 0,5–1,2 г/дл, на бесконечное разбавление находили истинное значение  $\bar{M}_w$  и второй вириальный коэффициент  $A_2$ .

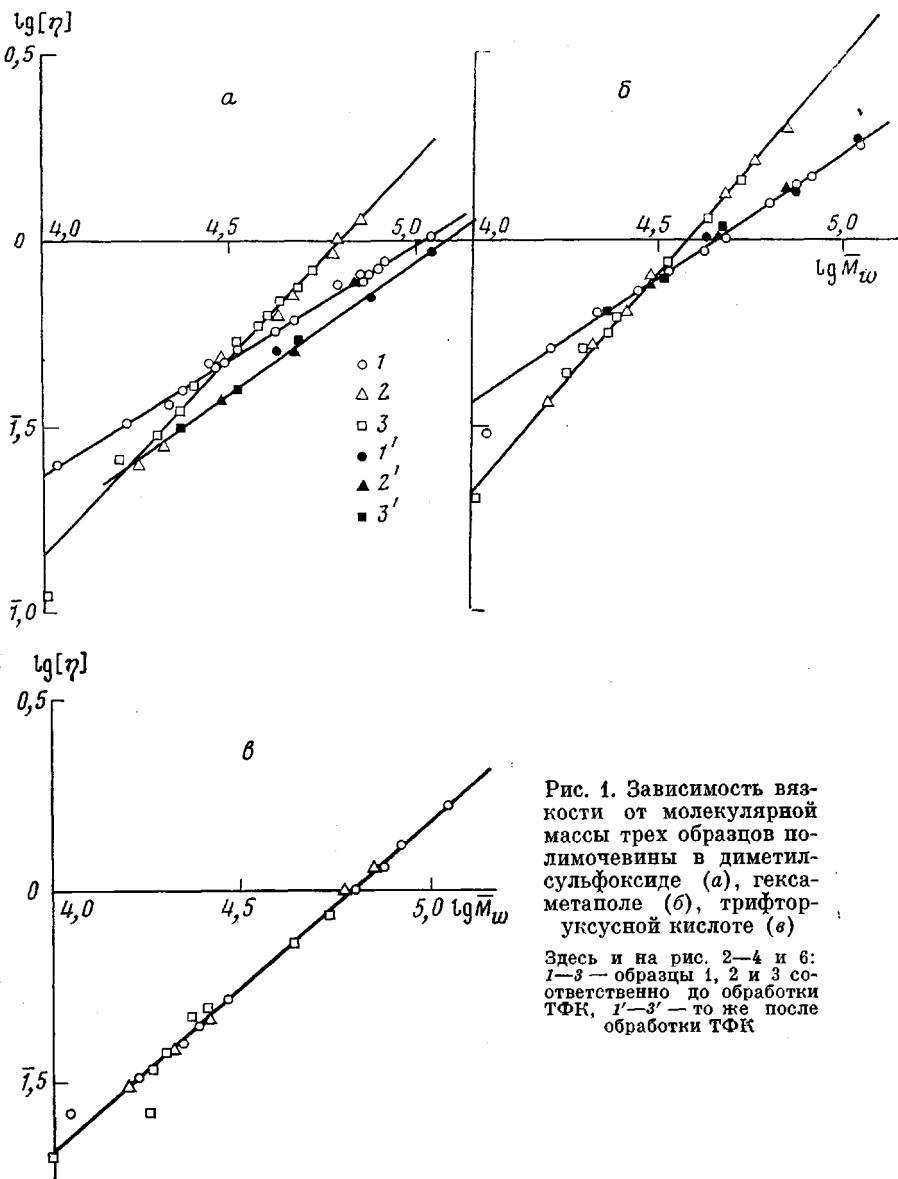


Рис. 1. Зависимость вязкости от молекулярной массы трех образцов полимочевины в диметилсульфоксиде (а), гексаметаполе (б), трифторуксусной кислоте (в)

Здесь и на рис. 2-4 и 6:  
 1-3 — образцы 1, 2 и 3 соответственно до обработки ТФК, 1'-3' — то же после обработки ТФК

Оптические свойства растворов трех образцов полимочевины исследовали на автоматическом спектрополяриметре J-20. Измерены дисперсия оптического вращения растворов в различных растворителях: ДМСО, ГМП, DMAA+3% LiCl\*, ТФК, гексафторизопропаноле (ГФИП) в области 290–500 нм и круговой дихроизм в ГФИП в области 200–250 нм.

Молекулярно-массовые характеристики фракций приведены в табл. 1 (римские цифры перед номером фракции соответствуют двум параллельным фракционированиям).

В табл. 2 приведены молекулярные параметры исследованных образцов полимочевины.

Все образцы полимочевины обладают достаточно высокими значениями  $[\eta]$  и  $M_w$ , имеют хорошие пленко- и волокнообразующие свойства и могут представить практический интерес.

На основании измеренных значений  $[\eta]$  и  $M_w$  фракций определены параметры  $K_\eta$  и  $a$  в уравнении  $[\eta] = K_\eta M^a$  в ДМСО, ГМП и ТФК (табл. 3, рис. 1).

Как видно из рис. 1 и табл. 3, значение показателя степени  $a$  уравнения Марка – Хаувинка для образца 1 в ДМСО и ГМП значительно ниже, чем для образцов 2 и 3, и находится в пределах 0,5–0,8, характерном для гауссовых непроницаемых клуб-

\* Осажденная полимочевина в DMAA без LiCl не растворяется.

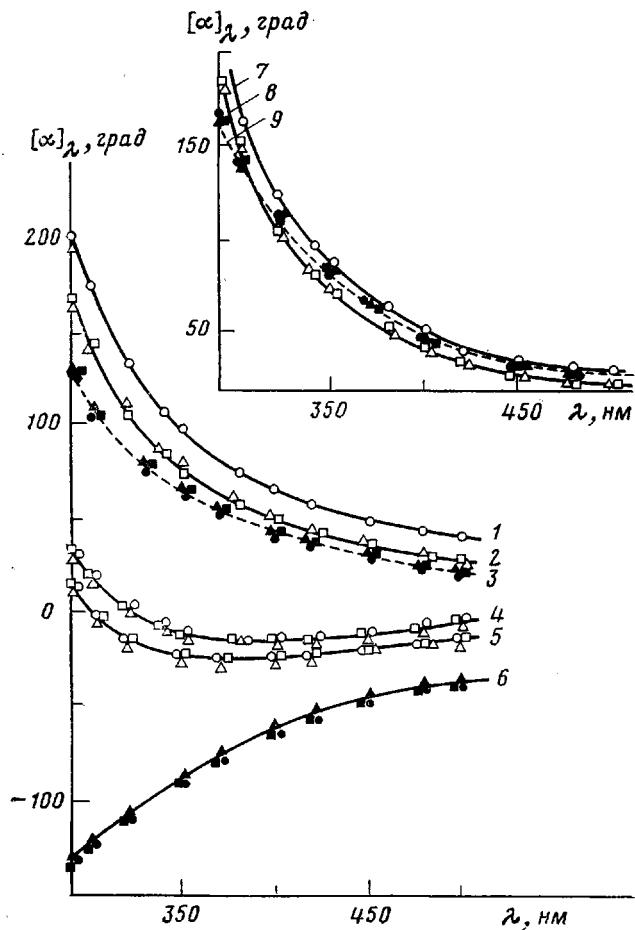


Рис. 2. Дисперсия оптического вращения растворов образцов полимочевины в гексаметаполе (1–3), в ДМАА + +3% LiCl (4), в гексафторизопропаноле (5), в ТФК (6), в ДМСО (7–9)

ков в неидеальных растворителях [4]. В то же время для образцов 2 и 3 в этих же растворителях  $\alpha > 1$ , что указывает на более жесткую вытянутую структуру их макромолекул. И только при измерении  $[\eta]$  в ТФК значения параметров  $K_\eta$  и  $\alpha$  одинаковы для всех трех образцов.

Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что поведение в растворе макромолекул полимочевины, синтезированной в среде ДМСО, с одной стороны, и в ДМАА и ГМП – с другой, различно, что может быть обусловлено как различным химическим строением цепи, например соединением аминокислотных остатков по принципу «голова – голова» или «голова – хвост», так и различной конформацией полимерной цепи, формирующейся в процессе синтеза в указанных растворителях.

Наличие карбонильных атомов кислорода и амидных NH-групп в полимерной цепи должно способствовать образованию внутримолекулярных или межмолекулярных водородных связей, а присутствие асимметрических центров в каждом звене цепи полимочевины дает основание полагать, что эти связи могут приводить к реализации упорядоченных конформаций типа спиралей. Естественно, что к полимочевине, как оптически активному полимеру, применимы те же методы исследования конформаций, что и к типичным биополимерам, в первую очередь поляриметрия, позволяющая определить тип конформации, количественно оценить степень спирализации, отличить левовинтовую спираль от правовинтовой.

Таблица 3

Параметры уравнения Марка – Хаувинка для исследованных образцов полимочевины

Образец, №	Среда сополимеризации	Значения $K$ и $a$ для растворителей *					
		ДМСО		ГМП		ТФК	
		$K \cdot 10^5$	$a$	$K \cdot 10^5$	$a$	$K \cdot 10^5$	$a$
1	ДМСО	90,5	0,60	65,0	0,68	6,8	0,87
		28,6	0,70	65,0	0,68		
2	ДМАА	0,91	1,05	0,42	1,17	6,8	0,87
		28,6	0,70	65,0	0,68		
3	ГМП	0,91	1,05	0,42	1,17	6,8	0,87
		28,6	0,70	65,0	0,68		

\* В числителе — до обработки ТФК, в знаменателе — после обработки ТФК.

Кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ) растворов исследованных образцов полимочевины в разных растворителях в области 290–500 нм приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что экспериментальные точки, соответствующие образцам 2 и 3, описываются одними и теми же кривыми (кривые 2 и 8 для ГМП и ДМСО), но отличаются от ДОВ образца 1 в этих же растворителях (кривые 1 и 7). В то же время совпадение кривых ДОВ для всех трех образцов, предварительно обработанных ТФК, которая, как известно, разрушает водородные связи [5] (кривые 3 и 9 для ГМП и ДМСО), снимает предположение о различном химическом строении полимерной цепи исследованных образцов полимочевины. Совпадают также кривые в ТФК, ДМАА+3% LiCl и в ГФИП (кривые 4–6). Таким образом, особое поведение образца 1 в ДМСО и ГМП, проявляющееся и в спектрах ДОВ, и в зависимости  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$ , обусловлено особенностями конформации его цепей, сформировавшихся в процессе синтеза.

Примечательно, что первоначальная кривая 8 образцов 2 и 3 не совпадает с кривой 9 для этих же образцов в том же растворителе после обработки полимеров ТФК. Это особенно заметно на рис. 3 и 4. То же самое наблюдается при измерении ДОВ образца 1 в ГМП до и после переосаждения его из ТФК (кривые 1 и 3). Неидентичность кривых ДОВ полимеров, высаженных непосредственно из реакционной среды и переосажденных из ТФК, указывает на возможность сохранения макромолекулой конформаций, сформировавшихся в предыдущем растворителе, но метастабильных для заменившего его растворителя.

Исключительно важным для понимания исследованных систем было бы установление типа конформации, формирующейся в процессе синтеза полимочевины в среде различных растворителей. С этой целью мы провели обработку кривых ДОВ исходных образцов полимочевины по известным уравнениям Друдэ [6, 7] и Моффита [8–10].

Для нормальной дисперсии оптического вращения, если эффект определяется наличием в полимере асимметрических атомов, ДОВ выражается формулой Друдэ

$$[m]_\lambda = \frac{3}{n^2 + 2} \frac{\bar{M}_w}{100} [\alpha]_\lambda = a_0 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

при длинах волн  $\lambda$ , не слишком близких к полосе поглощения атомов или групп, соседних с асимметрическим атомом. В этом случае имеем

$$\text{прямую в координатах } [m]_\lambda = f\left(\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}\right)$$

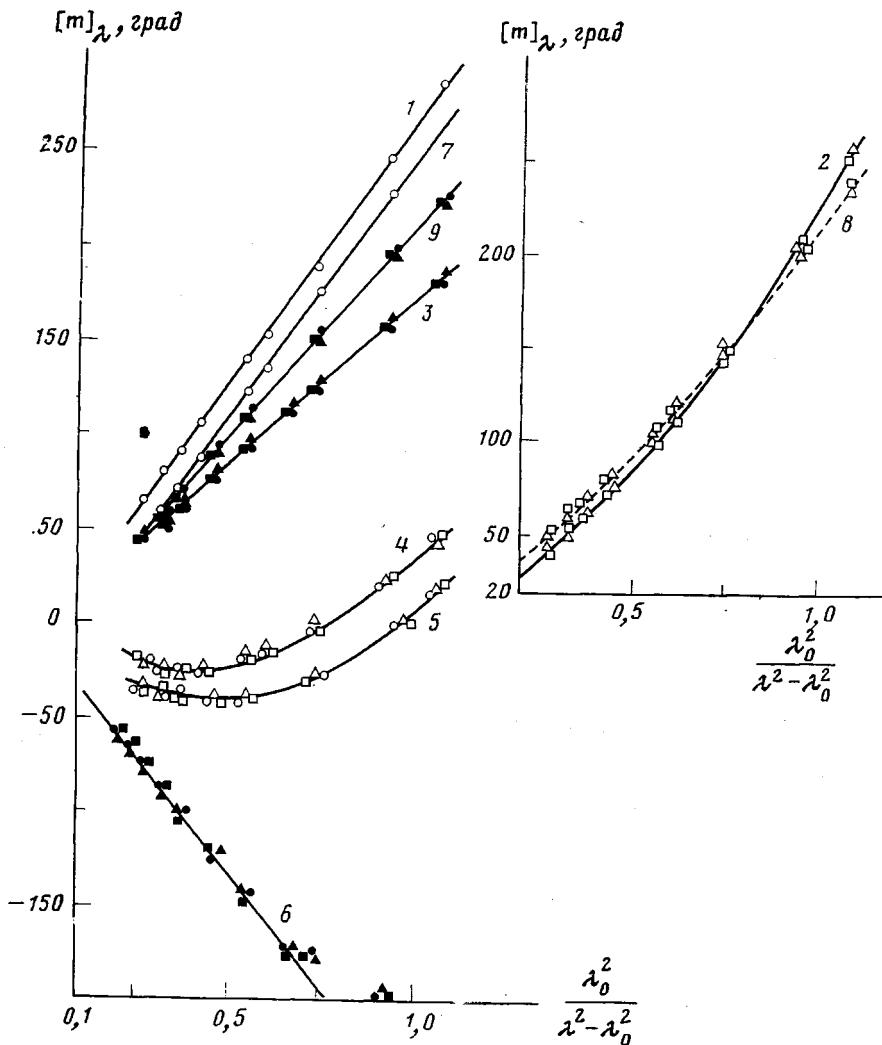


Рис. 3. Диаграмма Друдэ дисперсии оптического вращения растворов трех образцов полимочевины

При образовании каких-либо упорядоченных внутримолекулярных структур, например  $\alpha$ -спиралей, характер оптической активности меняется. Моффит [8] предложил полуколичественное выражение для ДОВ макромолекул, содержащих спиральные участки

$$[m]_{\lambda} = \frac{3}{n^2 + 2} \frac{M_0}{100} [\alpha]_{\lambda} = a_0 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + b_0 \frac{\lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)},$$

где  $n$  — показатель преломления среды;  $M_0$  — молекулярная масса звена полимерной цепи;  $[\alpha]_{\lambda}$  — удельное оптическое вращение при длине волны  $\lambda$  ( $\text{нм}$ ) в градусах;  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $\lambda_0$  — константы.

Второе слагаемое, пропорциональное квадрату переменной в формуле Друдэ, отражает вклад спиральных участков в оптическое вращение. Если ДОВ подчиняется уравнению Моффита, то в координатах  $[m]_{\lambda} \frac{\lambda^2 - \lambda_0^2}{\lambda_0^2} = f \left( \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \right)$  имеем прямую, отсекающую отрезок ординаты, равный  $a_0$ , а тангенс угла наклона прямой определяет коэффициент  $b_0$ , чь величине можно рассчитать степень спирализации, если из-

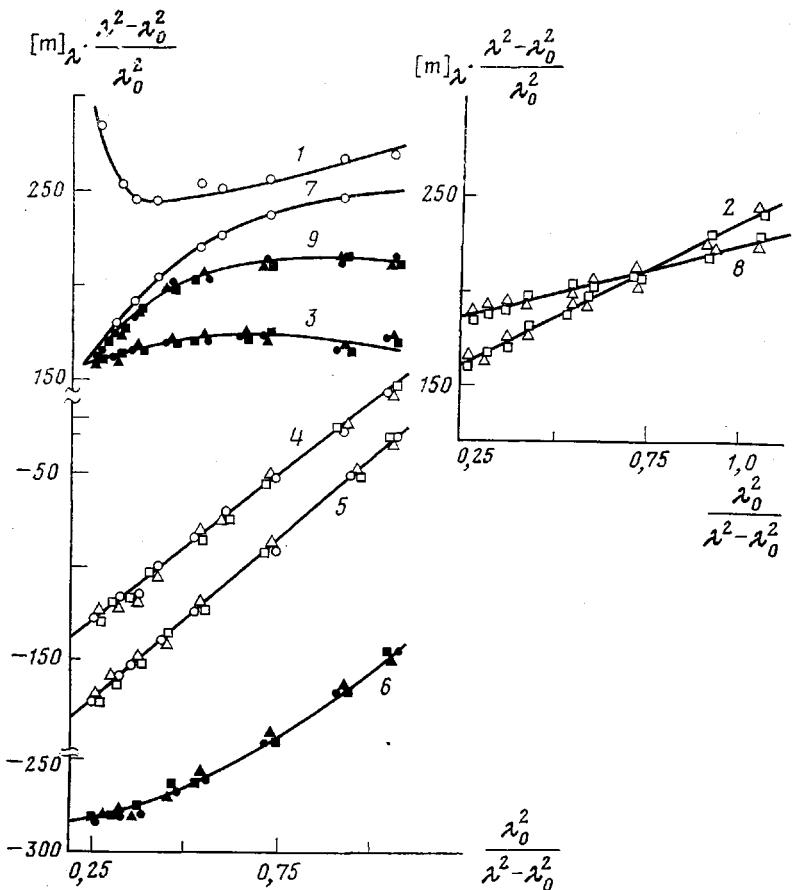


Рис. 4. Диаграмма Моффита дисперсии оптического вращения растворов образцов полимочевины

вестны параметры спирали. Значение  $\lambda_0$  длины волны света, при которой наблюдается максимум поглощения оптически активного хромофора, было найдено нами из измерений кругового дихроизма растворов исследованных образцов в ГФИП в диапазоне длин волн 200–250 нм. Величина  $\lambda_0=208$  нм является общей для всех трех образцов и использована нами в последующих расчетах, в том числе и для ДМСО, ГМП и ТФК, где непосредственно измерить  $\lambda_0$  не представляется возможным, так как максимум поглощения этих растворителей лежит вблизи максимума поглощения полимочевины.

Как видно из рис. 3, уравнению Друдэ подчиняется ДОВ всех трех образцов в ТФК (прямая 6), в которой макромолекулы полимочевины находятся заведомо в конформации клубка, всех трех образцов, предварительно обработанных ТФК и растворенных затем в ДМСО и ГМП (прямые 9 и 3), и образца 1 в ДМСО и ГМП (прямые 7 и 1). По-видимому, во всех этих случаях ДОВ определяется лишь наличием оптически активного хромофора, и макромолекулы находятся в неупорядоченной конформации типа статистического клубка.

ДОВ образцов 2 и 3 в ДМСО и ГМП (кривые 8 и 2), а также растворов всех трех образцов в DMAA+3% LiCl (кривая 4) и в ГФИП (кривая 5) не подчиняется уравнению Друдэ, зато в координатах Моффита (рис. 4) дает четкую линейную зависимость (прямые 8, 2, 4, 5), что указывает на наличие спиральных участков в полимерных цепях. Если произвольно принять количественные характеристики спиральных участ-

стков макромолекул полимочевины близкими к характеристикам  $\alpha$ -спиралей (для которых  $b_0 = -600$  при 100%-ной спирализации [11]), то экспериментально полученные значения  $b_0$  можно использовать для определения относительного процента спирализации полимочевины в различных растворителях (табл. 4).

Следует отметить, что в противоположность полиаминокислотам *L*-ряда, которые образуют правовитковую спираль (отрицательные значения  $b_0$ ), спиральные участки макромолекул полимочевины на основе этилового эфира *L*-лизина характеризуются положительным значением коэффициента  $b_0$ .

Таблица 4  
Относительная степень спирализации  $A$  макромолекул полимочевины  
в разных растворителях

Образец, №	Среда со- полимери- зации	Растворитель, в котором измеряли ДОВ							
		ДМСО		ГМП		ДМАА+3% LiCl		ГФИП	
		$b_0$	$A, \%$	$b_0$	$A, \%$	$b_0$	$A, \%$	$b_0$	$A, \%$
1	ДМСО	—	0	—	0	+158	26	+174	29
2	ДМАА	+50	8	+120	20	+158	26	+174	29
3	ГМП	+50	8	+120	20	+158	26	+174	29

Из представленных в табл. 4 результатов расчета следует, что макромолекулы образца 1 находятся в процессе синтеза в среде ДМСО преимущественно в конформации статистического клубка, а макромолекулы образцов 2 и 3, синтезированных в среде ДМАА и ГМП, обладают частичной спирализацией. Как показали изложенные выше результаты исследования влияния растворителей на ДОВ и гидродинамические свойства, перекрестная замена растворителя не может разрушить конформацию, сформировавшуюся в процессе синтеза: ДМСО не может разрушить спиральную конформацию, сформировавшуюся в среде ГМП; в свою очередь, в ГМП не может сформироваться спиральная конформация, характерная для макромолекул в этом растворителе, если полимер синтезирован в среде ДМСО. По-видимому, конформационная перестройка полимера далеко не всегда автоматически следует за смесью растворителя.

В свете выводов о наличии спирализации макромолекул образцов 2 и 3, синтезированных в среде ДМАА и ГМП, можно более четко трактовать результаты изучения зависимости вязкости от молекулярной массы (рис. 1, табл. 3). Известно, что для жестких вытянутых палочек, моделируемых вытянутыми эллипсоидами вращения, по расчетам Симха показатель степени  $a$  уравнения Марка – Хаувинка равен 1,8. При исследовании зависимости  $[\eta] = f(\bar{M}_v)$  фракций поли- $\gamma$ -бензил-*L*-глутамата в растворителях, благоприятствующих 100%-ной  $\alpha$ -спирализации (хлороформ с примесью формамида, ДМФ, *m*-крезол, дихлорэтан, пиридин), было установлено полное совпадение экспериментального значения  $a$  с теоретическим. При исследовании тех же фракций в дихлоруксусной кислоте, полностью разрушающей  $\alpha$ -структурную, было получено  $a=0,87$ , т. е. величина, характерная для гидродинамики статистических клубков [12, 13].

Величина  $a$  в ДМСО и ГМП для образца 1 (0,60 и 0,68 соответственно) подтверждает наш вывод, что макромолекулы образца 1 находятся в этих растворителях в конформации статистического клубка и к ним могут быть применены все выводы гауссовой статистики. Для образцов 2 и 3 в этих же растворителях  $a > 1$ , но ниже того значения (1,8), которое характерно для неразрушенных спиралей, т. е. уже по величине  $a$

можно судить, что макромолекулы образцов 2 и 3, непосредственно выделенных после синтеза, частично спирализованы. После обработки фракций трифторуксусной кислотой зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  становится общей для всех трех образцов как в ДМСО (рис. 1, а), так и в ГМП (рис. 1, б). При этом в ДМСО она отвечает несколько иным параметрам  $K_\eta$  и  $a$  (табл. 3), в то время как в ГМП экспериментальные точки, соответствующие вязкости фракций, предварительно обработанных ТФК, попадают на зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  для образца 1.

В ТФК параметры  $K_\eta$  и  $a$  для всех образцов также одинаковы (рис. 1, в, табл. 3) и  $a=0,87$  совпадает со значением  $a$  для поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамата в дихлоруксусной кислоте. Следовательно, только после разрыва водородных связей, ответственных за образование спирали, конформация макромолекул всех трех образцов становится одинаковой и идентичной конформации макромолекул образца 1, синтезированного в ДМСО. Увеличение показателя степени  $a$  в ДМСО от 0,6 до 0,7 для образца 1 после обработки фракций ТФК, связано, очевидно, с тем, что в процессе синтеза в среде ДМСО условия образования системы водородных связей существенно иные, чем при растворении в том же растворителе, что сказывается на плотности клубка. Равновесную конформацию в ДМСО макромолекулы приобретают только при растворении обработанных ТФК полимеров. Равновесная конформация в ГМП, очевидно, устанавливается гораздо быстрее, чем в ДМСО, поэтому зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  до и после обработки фракций образца 1 трифторуксусной кислотой совпадает. Такой же экспериментальный факт наблюдали авторы работы [13] при измерении вязкости фракций поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамата в ДМФ до и после обработки дихлоруксусной кислотой.

Таким образом, изучение оптических и гидродинамических свойств образцов полимочевины на основе этилового эфира  $L$ -лизина, синтезированных в различных средах, показало, что макромолекулы могут принимать различные конформации в зависимости от среды синтеза и того растворителя, в котором проводили изучение свойства полимера,— от статистического клубка (все образцы в ТФК; все образцы, предварительно обработанные ТФК и растворенные затем в ДМСО и ГМП; образец 1 в ДМСО и ГМП) до спиральной конформации с различной степенью спирализации (образцы 2 и 3 в ДМСО и ГМП; все образцы в DMAA+ +3% LiCl и в ГФИП).

Постепенный переход клубок — спираль нам удалось наблюдать при измерении  $[\eta]$  и ДОВ растворов образца 1 в ДМСО при добавлении к нему неполярного растворителя — бензола. Оказалось, что при увеличении содержания бензола до 24 об.% значение  $[\eta]$  увеличивается с 0,57 до 0,98 дL/g, а кривая ДОВ смещается вверх (рис. 5). Построение зависимости  $[m]_x$  от  $\lambda$  в координатах Друдэ и Моффита показывает, что происходит инверсия кривых в этих координатах: криволинейная зависимость по Друдэ (кривая 2') превращается в прямолинейную в координатах Моффита (прямая 2''). Из наклона прямой можно оценить степень спирализации при том же предположении о свойствах спирали, которое было сделано выше. Значение  $b_0=+177$  соответствует ~30%-ной спиральной конформации. Другими словами, возрастание  $[\eta]$  и оптической активности с увеличением содержания неполярного растворителя свидетельствует о формировании спиральных участков. Следовательно, макромолекулы образца 1, находящиеся в процессе синтеза в среде ДМСО в конформации статистического клубка, могут в определенных условиях принимать спиральную конформацию. При дальнейшем увеличении содержания бензола до 39 об.% начинается осаждение полимера, вязкость снова падает и кривая ДОВ смещается вниз.

Изучение температурной зависимости  $[\eta]$  растворов трех образцов полимочевины в ДМСО (рис. 6) показало, что эта зависимость имеет сложный вид. Такое поведение — вначале уменьшение  $[\eta]$ , а затем по

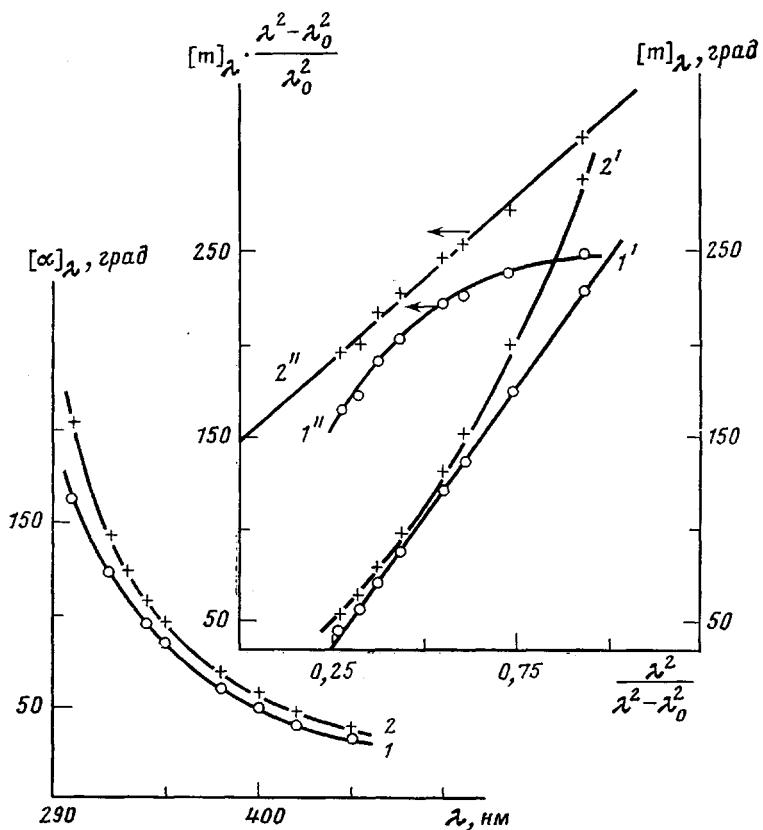


Рис. 5. Дисперсия оптического вращения раствора образца 1 в ДМСО ( $1-1''$ ), в диметилсульфониде + 24 об.% бензола ( $2-2''$ )  
 $1, 2$  — кривые оптической активности,  $1', 2'$  — ДОВ в координатах Друда,  
 $1'', 2''$  — ДОВ в координатах Морфита

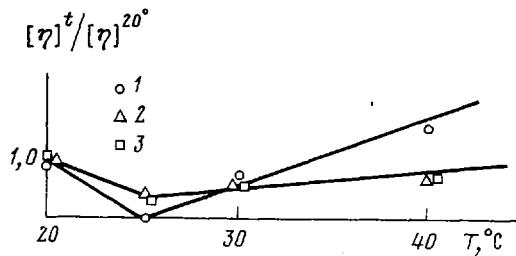


Рис. 6. Температурная зависимость характеристической вязкости в ДМСО образцов полимочевины 1–3

мере повышения температуры, рост  $[\eta]$  — известно для растворов полипептидов и других полимеров, где возможны конформационные переходы с изменением температуры [14–16]. Например, подобную картину наблюдал Фасман [14] при исследовании сополимеров глутаминовой кислоты и лейцина в водных растворах, в которых с ростом температуры спираль вначале плавится,  $[\eta]$  падает, а затем происходит упорядочение внутримолекулярной структуры и  $[\eta]$  возрастает. Более резкое изменение  $[\eta]$  раствора образца 1 в ДМСО с изменением температуры свидетельствует о более радикальных перестройках конформации его макромолекул по сравнению с образцами 2 и 3, макромолекулы которых уже содержат спиральные участки, и с повышением температуры происходит

только увеличение их содержания, сопровождающееся более медленным ростом [η].

Таким образом, при синтезе полимочевины в среде аprotонных растворителей формируются макромолекулы с различной конформацией: в среде ДМСО формируется преимущественно статистический клубок, в среде ДМАА и ГМП – частично спирализованная конформация. Эти конформации разрушаются при обработке полимочевины трифторуксусной кислотой. При изменении температуры или природы растворителя происходят конформационные переходы. Все эти факты сближают поведение в растворе полимочевины с поведением синтетических полипептидов, что крайне интересно с теоретической и практической точек зрения.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Сенцова, В. И. Бугаева, Ю. А. Давидович, С. В. Рогожин, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 232, 332, 1977.
2. A. Gordienko, Faserforsch. und Textiltechn., 4, 499, 1953.
3. W. J. Archibald, J. Appl. Phys., 18, 362, 1947.
4. В. Н. Цвятков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
5. J. T. Yang, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., 79, 761, 1957.
6. P. Drude, Lehrbuch der Optik, Ed. S. Hirzel, Leipzig, 1906.
7. W. Heller, J. Phys. Chem., 62, 1569, 1958.
8. W. Moffit, J. Chem. Phys., 25, 467, 1956.
9. D. Fitts, J. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2650, 1956.
10. W. Moffit, D. Fitts, J. Kirkwood, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 42, 596, 1956.
11. P. Urnes, P. Doty, Advances Protein Chem., 16, 402, 1961.
12. P. Doty, A. Holtzer, J. Bradbury, E. Blout, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4493, 1954.
13. P. Doty, J. Bradbury, A. Holtzer, J. Amer. Chem. Soc., 78, 947, 1956.
14. G. Fasman, Nature, 193, 681, 1962.
15. А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., A9, 2459, 1967.
16. A. Dondos, Makromolek. Chem., 147, 123, 1971.

---

#### DEPENDENCE OF THE CONFORMATION OF MACROMOLECULES OF POLYUREA ON THE BASE OF ETHYL ESTER OF L-LYSINE ON THE MEDIUM OF THE POLYMERIZATION

Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Rogozhin S. V., Davankov V. A.,  
Sentzova T. N., Kurganov A. A., Timofeeva G. I., Davidovitch Yu. A.

#### Summary

It has been shown by the viscometric and optical study of the solutions of polyurea on the base of ethyl ester of L-lysine that the macromolecules of polyurea can have different conformations: varying from disordered to helical with various degree of spirality depending on the reaction medium during the synthesis.

---