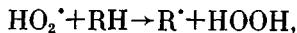


без которой антиоксидант не оказывал бы влияния на скорость окисления полимера, и реакция прямого взаимодействия антиоксиданта с кислородом, протекающая, по-видимому, по схеме



и сопровождающаяся реакциями с полимером, некоторые из которых, например



инициируют цепную реакцию его окисления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсуева Е. С. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1961, № 11, с. 1966.
2. Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 5, с. 352.
3. Богаевская Т. А., Тюленева Н. К., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 181.
4. Юшкевичюте С. С., Шляпников Ю. А. Тр. АН ЛитССР, серия Б, 1969, т. 3 (58), с. 153.
5. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С., Громов Б. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 9, с. 1409.
6. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 361.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3.X.1980

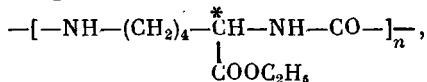
УДК 541.64:535.5

#### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА *L*-ЛИЗИНА

Акопян Г. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И.,  
Даванков В. А., Курганов А. А.

Недавно [1] на основе алкиловых эфиров природных диаминокарбоно-ых кислот был получен ряд оптически активных полимочевин. В случае миграционной сополимеризации этилового эфира *L*-лизина и его  $\alpha,\omega$ -дизоцианата установлено [2], что формирующиеся макромолекулы имеют конформацию статистического клубка, если синтез осуществляется в ДМСО, но частично спирализованы, если в качестве среды синтеза используется ДМАА.

Цель данной работы — выяснение возможности и обратимости конформационного перехода спираль — клубок полимочевины



строения полученной на основе *L*-лизина.

Была изучена зависимость оптической активности и гидродинамических свойств узких фракций полимочевины от температуры и состава растворителя. Указанные свойства растворов наиболее чувствительны к конформационным переходам макромолекул.

Исходный полимер, полученный в ДМАА при 20° по методике [1], расфракционирован методом распределения между двумя жидкими фазами [3] в системе тетрахлоратан — фенол — *n*-гептан.  $M_w$  каждой фракции рассчитывали из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [4] в 2,2,2-трифторэтаноле (ТФЭ) при температуре ротора 25±0,1°. Вязкости растворов фракций изменили с помощью модифицированного вискозиметра Уббелоде в интервале 25–80°

в ТФЭ, а также в его смесях с трифторуксусной кислотой (ТФК) при 25°. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  находили двойной графической экстраполяцией  $\eta_{\text{уд}}/c$  и  $\lg \eta_{\text{отн}}/c$  на бесконечное разбавление. Удельную оптическую активность  $[\alpha]_D$  растворов в тех же растворителях и температурных условиях определяли с помощью поляриметра фирмы Перкин – Эльмер при D-линии натрия ( $\lambda=589$  нм).

Известно [5–7], что переход спираль — клубок у полипептидов происходит в узком интервале изменения состава растворителя, температуры раствора, а также (в случае макромолекул, несущих ионогенные группы) pH раствора. Такой же эффект кооперативного конформационного перехода наблюдали и для ряда синтетических полимеров пептидной природы [8–10].

Как следует из рис. 1, для растворов высокомолекулярных фракций полимочевины в ТФЭ при переходе от 40 до 60° резко изменяется опти-

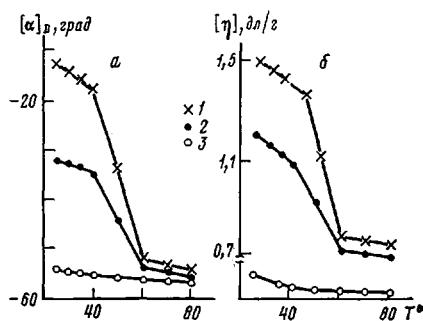


Рис. 1. Зависимость оптической активности (а) и вязкости (б) от температуры для фракции полимочевины с  $M_w = 65\ 000$  (1), 50 000 (2), 25 000 (3)

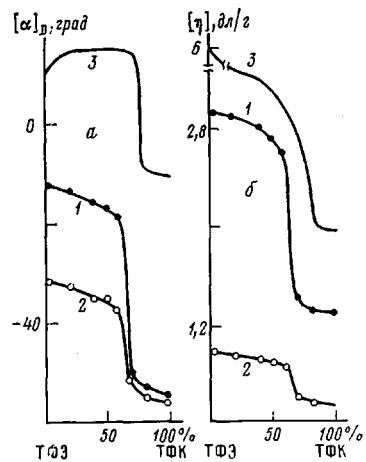


Рис. 2. Изменение оптической активности (а) и вязкости (б) при вариации состава растворителя фракций полимочевины с  $M_w = 55\ 000$  (1), 29 000 (2), 3 — для поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата [5]

ическая активность раствора и падает его вязкость. Лишь для фракции с низкой ММ ( $M_w=25\ 000$ ), для которой спиральная конформация, по-видимому, не реализуется, изменение оптической активности и характеристической вязкости с температурой незначительно и плавно.

Еще более четкую картину изменения оптических и гидродинамических свойств растворов полимочевины наблюдали при переходе от ТФЭ к его смесям с ТФК при достижении содержания последней 60–70% (рис. 2).

Указанные резкие изменения свойств растворов полимочевины совершенно аналогичны эффектам, сопровождающим плавление спирали полипептидов и полинуклеотидов [5, 11–13], и, очевидно, объясняются одними причинами.

Кроме того, мы оценили энергию плавления спирали полимочевины по уравнению аналогичному известному уравнению Аррениуса и получили  $E \approx 20–30$  кДж/моль, что приблизительно соответствует энергии плавления спирали полипептидов [11].

Отсутствие явления обратимой ассоциации макромолекул, которое могло бы быть альтернативным объяснением наблюдавшихся изменений свойств растворов полимочевины, доказано нами измерением ММ одной из фракций полимочевины в ТФЭ при 25 и 60°: найденные значения  $M_w$  составили 55 000 и 57 000 соответственно. Кроме того, доказано отсутствие деструкции полимочевины при обработке ее ТФК.

В определенных условиях конформационный переход спираль — клубок для макромолекул полимочевины является обратимым процессом. Так, растворы полимочевины в ТФЭ, нагретые до 80° (т. е. выше температуры плавления спиралей) и затем вновь охлажденные до 25°, полностью восстанавливают свою первоначальную вязкость и оптическую активность.

Таким образом, нелинейность зависимости характеристической вязкости и оптической активности растворов полимочевины, полученной на основе L-лизина, от температуры и природы растворителя находит логичное объяснение в рамках представлений о кооперативном и обратимом конформационном переходе спираль — клубок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сенцова Т. Н., Бугаева В. И., Давидович Ю. А., Рогожин С. В., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 2, с. 335.
2. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Рогожин С. В., Даванков В. А., Сенцова Т. Н., Курганов А. А., Тимофеев Г. И., Давидович Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 41.
3. Gordienko A. Faserforsch. und Textiltechn., 1953, B, 4, № 10, S. 499.
4. Archibald W. J. J. Appl. Phys., 1947, v. 18, № 1, p. 362.
5. Blout E. R., Doty P., Yang J. T. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 3, p. 749.
6. Doty P., Wada A., Yang J. T., Blout E. R. J. Polymer Sci., 1957, v. 23, № 104, p. 851.
7. Wada A. Mol. Phys., 1960, v. 3, № 5, p. 409.
8. Нестеров Л. Е., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Сушко Л. М., Рябоконь Л. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2459.
9. Overberger C. G., Jabloner H. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 21, p. 3431.
10. Fetter L. J. J. Polymer. Sci., 1972, v. 10, № 8, p. 577.
11. Doty P., Yang J. T. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 2, p. 498.
12. Fresco J. R. Tetrahedron, 1961, v. 13, № 1—3, p. 185.
13. Yang J. T. Tetrahedron, 1961, v. 13, № 1—3, p. 143.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

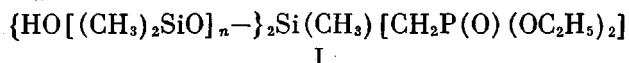
Поступила в редакцию  
13.X.1980

УДК 541.64:547.1'.128

#### КОНДЕНСАЦИЯ $\alpha,\omega$ -ДИОКСИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ С МЕТИЛ-[3-(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)ПРОПИЛ] ДИЭТОКСИСИЛАНОМ

*Жданов А. А., Курашева Н. А., Кутейникова Л. И.*

Ранее [1] нами был описан синтез  $\alpha,\omega$ -диоксидиметилсилоксанов, содержащих фосфор в органическом радикале, следующего строения:



Однако при использовании соединения I в полимеризационно-обменной реакции с гексаметилциклотрисилюксаном (ГМЦТС) и в реакции конденсации было установлено, что за счет развития побочной реакции по этокси-группам у атома фосфора образуются нерастворимые полимеры.

В настоящей работе было продолжено исследование по синтезу аналогичных  $\alpha,\omega$ -диоксидиметилсилоксанов, содержащих фосфор в органическом радикале, но с фенильными заместителями у атома фосфора.

По известной методике [2] был синтезирован метил-[3-(дифенилфосфиил)пропил]диэтоксисилилан, который подвергали взаимодействию с  $\alpha,\omega$ -диоксидиметилсилоксаном (с  $n=5$ ) при мольном соотношении 1 : 2

