

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 1

УДК 678.01:53

ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЛИЗКИХ ЗАРЯЖЕННЫХ ГРУПП В СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ

T. M. Бирштейн, O. B. Птицын, E. A. Соколова

Внутримолекулярные взаимодействия в молекулах полиэлектролитов могут быть разделены на два класса: взаимодействия ближнего порядка между группами, расположеннымными близко друг к другу по цепи, и взаимодействия дальнего порядка [1—4] между далекими в среднем группами, сближающимися при флуктуационном изгибании цепи. Взаимодействия ближнего порядка в молекулах полиэлектролитов оказывают двоякое влияние на их свойства — они уменьшают степень ионизации ионизуемых групп [5—9] и изменяют статистические веса различных конформаций мономерных единиц [10—12]. При этом оба указанных эффекта взаимосвязаны, что должно приводить к существованию механохимических явлений на молекулярном уровне [13]. В настоящей работе будет рассмотрено влияние взаимодействия ближнего порядка на степень ионизации (кривые потенциометрического титрования) и конформации молекул стереорегулярных полиэлектролитов типа $(-\text{CH}_2 - \text{CHR} -)_n$ с учетом ближнего порядка в таких молекулах, установленного ранее [12, 14—17].

Статистическая сумма молекулы полиэлектролита с учетом взаимодействия соседних и ближайших несоседних ионизуемых групп имеет вид (в пренебрежении краевыми эффектами)

$$Z = \sum_{\{\varepsilon\}} \sum_{\{\Omega\}} \prod_{k=1}^n a_{\varepsilon_k} u_{\varepsilon_k \varepsilon_{k+1}}(\Omega_{k+1}) v_{\varepsilon_k \varepsilon_{k+2}}(\Omega_{k+1}, \Omega_{k+2}) \quad (1)$$

где ε_k — состояние ионизации k -й ионизуемой группы (ноль, если она не заряжена, и минус, если она заряжена *), Ω_k — конформация k -й мономерной единицы, определяющая расположение k -й ионизуемой группы относительно $(k-1)$ -й, a_{ε_k} — активность k -й группы, находящейся в состоянии ионизации ε_k ,

$$\begin{aligned} u_{\varepsilon_k \varepsilon_{k+1}}(\Omega_{k+1}) &= e^{-(E_{\varepsilon_k \varepsilon_{k+1}}(\Omega_{k+1})) / kT} \\ v_{\varepsilon_k \varepsilon_{k+2}}(\Omega_{k+1}, \Omega_{k+2}) &= e^{-(E_{\varepsilon_k \varepsilon_{k+2}}(\Omega_{k+1}, \Omega_{k+2})) / kT} \end{aligned} \quad (2)$$

$E_{\varepsilon_k \varepsilon_{k+1}}(\Omega_{k+1})$ — энергия взаимодействия k -й и $(k+1)$ -й групп, $E_{\varepsilon_k \varepsilon_{k+2}}(\Omega_{k+1}, \Omega_{k+2})$ — энергия взаимодействия k -й и $(k+2)$ -й групп, а n — степень полимеризации.

Статистическая сумма (1) описывает макромолекулу полиэлектролита как «двойную кооперативную систему» в том смысле, что состояния иони-

* В настоящей работе мы считаем заряды всех групп одинаковыми по величине и знаку. Для определенности будем рассматривать поликислоту.

зации ионизуемых групп зависят от состояний ионизации соседних (и ближайших несоседних) ионизуемых групп, и конформации мономерных единиц зависят от конформаций соседних мономерных единиц. Статистическая сумма учитывает также взаимозависимость состояний ионизации ионизуемых групп и конформаций мономерных единиц. Ранее взаимодействия ближнего порядка в молекулах полизелектролитов рассматривались либо без учета конформационных степеней свободы [5—9], либо в предположении о независимости конформаций соседних мономерных единиц [10].

Рассматривая каждый сомножитель в правой части уравнения (1) как элемент $G_{\epsilon_k \epsilon_{k+1} \Omega_{k+1}; \epsilon_k \epsilon_{k+2} \Omega_{k+2}}$ матрицы G порядка $4f$, где f — число конформаций мономерной единицы, и вводя, как обычно, циклические условия, получаем (ср. [14, 18]).

$$Z = \text{Spur}(G^n) = \lambda^n \quad (3)$$

где λ — максимальное собственное число матрицы

$$G = \begin{pmatrix} a_{--}U_{--}V_{--} & a_{--}U_{--}V_{-0} & a_{--}U_{-0}V_{--} & a_{--}U_{-0}V_{-0} \\ a_0 U_{0-}V_{0-} & 0 & a_0 U_{0-}V_{00} & 0 \\ a_0 U_{00}V_{0-} & 0 & a_0 U_{00}V_{00} & a_0 U_{00}V_{00} \end{pmatrix} \quad (4)$$

(элементы нумеруются в порядке $--, -0, 0-, 00$). $U_{\epsilon_k \epsilon_{k+2}}$ и $V_{\epsilon_k \epsilon_{k+2}}$ — матрицы порядка f , элементы которых равны соответственно $u_{\epsilon_k \epsilon_{k+1}}(\Omega_{k+1}) \times \delta_{\Omega_{k+1} \Omega_{k+2}}$ (δ — символ Кронекера) и $v_{\epsilon_k \epsilon_{k+2}}(\Omega_{k+1}, \Omega_{k+2})$, а 0 — нулевая матрица порядка f . Факторы u_{00} и v_{00} определяются внутримолекулярными взаимодействиями в незаряженных макромолекулах [12, 14—17, 19], а факторы u_{--} и v_{--} — также взаимодействиями соответственно соседних и ближайших несоседних заряженных групп, описываемыми кулоновским потенциалом $E_e(r) = q^2/\varepsilon r$, где q — заряд электрона, r — расстояние между взаимодействующими заряженными группами, а ε — локальная диэлектрическая проницаемость неоднородной среды, в которой находятся взаимодействующие заряженные группы (часть силовых линий между близкими заряженными группами идет через растворитель).

Для оценки значений локальной диэлектрической проницаемости воспользуемся экспериментальными данными по первой (K_1) и второй (K_2) константам диссоциации двухосновных кислот и оснований. Как известно [20], $K_1/K_2 = 4 \exp[q^2/kT\varepsilon(r)r]$, где $\varepsilon(r)$ — функция зависящая от диэлектрических проницаемостей электролита и растворителя и от толщины молекулы электролита в [21, 22].

Как показывает рис. 1, эффективные значения ε , вычисленные нами по этому уравнению из экспериментальных данных по K_1/K_2 двухосновных электролитов, удовлетворительно описываются единой кривой $\varepsilon(r)$, сравнительно близкой к теоретической кривой [22] при $b \sim 6 \text{ \AA}$, что является вполне разумным значением. Снятые с эмпирической кривой значения $\varepsilon(r)$ позволяют построить график зависимости энергии электростатического отталкивания близко расположенных заряженных групп в цепи по формуле $E(r) = q^2/\varepsilon(r) \cdot r$ (рис. 2).

Рис. 2 показывает, что при малых r $E(r)$ увеличивается с уменьшением r значительно быстрее, чем $1/r$. Данные рис. 2 используются ниже для оценки энергий взаимодействия между близкими заряженными группами в макромолекулах (в предыдущих работах эти энергии оценивались без учета зависимости $\varepsilon(r)$).

Мономерные единицы незаряженных изотактических цепей типа $(-\text{CH}_2 - \text{CHR} -)_n$ имеют конформации, характеризующиеся углами внутреннего вращения, близкими к $(0^\circ, +120^\circ)$ (1) и $(-120^\circ, 0^\circ)$ (2) [12, 14, 16, 17, 19], а синдиотактических цепей — углами, близкими к $(0^\circ, 0^\circ)$ (1) и $(-120^\circ, -120^\circ)$ (2) [12, 15, 16]. Остальные скрещенные конформации практически запрещены из-за стерического отталкивания массивных

групп цепи, так как они отвечают сближению какой-либо пары массивных групп на расстояние $\approx 2,5 \text{ \AA}$. Рассмотрим, как изменяются эти результаты, если R-группы заряжены. В изотактических цепях $r(0^\circ, 120^\circ) = r(-120^\circ, 0^\circ) \approx 5,2 \text{ \AA}$ (если расстояние от заряда от главной цепи $d = 2,14 \text{ \AA}$). Только $r(-120^\circ, 120^\circ) \approx 6,0 \text{ \AA}$ превышает $r(0^\circ, 120^\circ)$, что, согласно рис. 2, дает выигрыш энергии $\approx 0,4 \text{ ккал/моль}$, который не может компенсировать

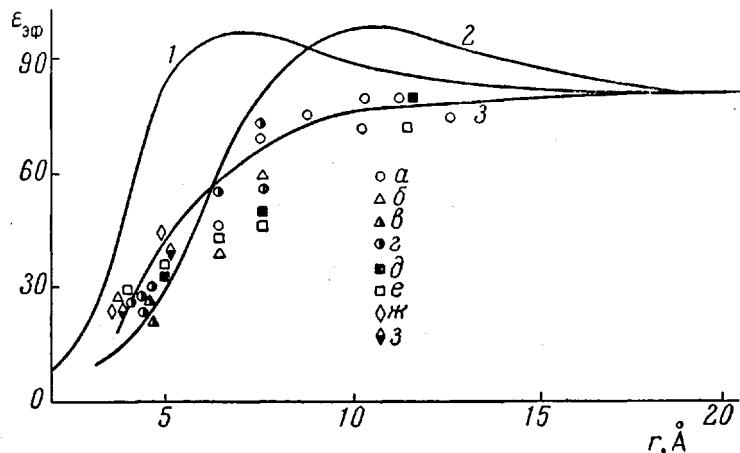


Рис. 1. Зависимость локальной диэлектрической проницаемости ϵ от расстояния между взаимодействующими группами:

1 — теоретическая кривая [22] при толщине молекулы $b = 4,0 \text{ \AA}$; 2 — то же при $b = 6,0 \text{ \AA}$; 3 — эмпирическая, построенная по экспериментальным данным для K_1/K_2 дикарбоновых кислот (a — [24—26, 31], b — [23, 27—30]), замещенных дикарбоновых кислот (c — [23], d — [24—26, 31]), диаминов (e — [23], f — [32], g — [33]), и замещенных диаминов (h — [33]). Данные работы [23, 27—30] совпадают и при построении эмпирической кривой по методу наименьших квадратов учитывались соответствующее число раз

стericескую невыгодность этой конформации. В синдиотактических цепях $r(0^\circ, 0^\circ) \approx 4,3 \text{ \AA}$, а $r(-120^\circ, -120^\circ) \approx 6,0 \text{ \AA} = r_{\max}$, что соответствует выигрышу энергии $\sim 1,7 \text{ ккал/моль}$. Скрепленные конформации $(0^\circ, 120^\circ)$ и $(-120^\circ, 0^\circ)$ ($r = 5,2 \text{ \AA}$ и выигрыш энергии по сравнению с $(0^\circ, 0^\circ) \sim -1,3 \text{ ккал/моль}$) остаются запрещенными из-за стерического отталкивания; это же относится ко всем остальным скрепленным конформациям, для которых $r < 4,3 \text{ \AA}$. Таким образом, вопреки мнению Лифсона [10], электростатические взаимодействия заряженных групп не изменяют типа конформаций мономерных единиц. Однако увеличение отталкивания R-групп при их зарядке может изменять точные значения углов, отвечающих данному типу конформаций. Действительно, проведенные для синдиотактического поливиниламина оценки показывают, что при изменении углов $(0^\circ, 0^\circ)$ до значений $(-30^\circ, -30^\circ)$ r увеличивается от 3,5 до $4,4 \text{ \AA}$, а E_e уменьшается от $> 4,7$ до $2,4 \text{ ккал/моль}$, что превышает проигрыш, обусловленный несоблюдением принципа скрепленных связей.

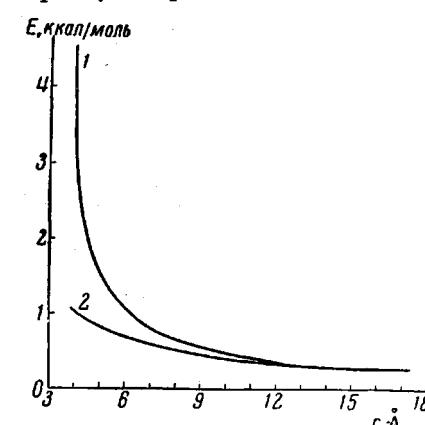


Рис. 2. Зависимость энергии электростатического отталкивания E близко расположенных заряженных групп от расстояния между ними r по уравнению $E(r) = q^2/er$:

1 — $E = E(r)$ (кривая 3, рис. 1),
2 — $E = 80$

Расстояния между ближайшими несоседними заряженными группами, определяющие корреляцию между конформациями соседних мономерных

Расстояния между ионизуемыми группами в молекулах типичных полиэлектролитов

d, Å	Изотактические молекулы				Синдиотактические молекулы			
	r ⁽¹⁾ , Å	r ⁽¹¹⁾ , Å	r ⁽¹²⁾ , Å	r ⁽²¹⁾ , Å	r ⁽¹⁾ , Å	r ⁽²⁾ , Å	r ⁽¹¹⁾ , Å	r ⁽¹²⁾ , Å
1,54	4,4	5,6	2,5	7,5	3,6	5,0	5,0	6,2
2,14	5,2	6,3	2,5	8,5	4,3	6,0	5,0	7,0
4,27	8,5	9,2	2,5	12,0	7,4	9,5	5,0	10,2

единиц в заряженных цепях, приведены в таблице. Из этих расстояний и рис. 2 следует, что в изотактических макромолекулах энергии электростатического отталкивания $E_e = E_{\perp\perp} - E_{\infty}$ равны $E_e^{(11)} = E_e^{(22)} \approx 1 \text{ ккал/моль}$, $E_e^{(21)} = 0,6 \text{ ккал/моль}$, а $E_e^{(12)} \gg kT$. Изменение углов внутреннего вращения на «стыках» спиральных участков (ср. [17, 19]) уменьшает $E_e^{(12)}$, однако электростатическое взаимодействие все же вносит большой вклад в энергию деспирализации цепи и тем самым увеличивает средние размеры макромолекулы. В синдиотактических макромолекулах $E_e^{(11)} \approx 1,7 \text{ ккал/моль}$, $E_e^{(12)} = E_e^{(21)} \approx 0,8 \text{ ккал/моль}$, а $E_e^{(22)} \approx 1,1 \text{ ккал/моль}$. Таким образом, последовательность (22), т. е. $(-120^\circ, -120^\circ; -120^\circ, -120^\circ)$, весьма невыгодная стерически (см. [15, 16]), остается невыгодной и с учетом электростатического взаимодействия, а чередование конформаций 1 и 2, т. е. $(0^\circ, 0^\circ)$ и $(-120^\circ, -120^\circ)$ становится энергетически более выгодным, чем последовательность одних конформаций 1. Пользуясь уравнением для средних квадратичных размеров синдиотактических макромолекул [15], получаем, что электростатическое взаимодействие близких заряженных групп приводит к увеличению средних размеров цепей $(\bar{h}^2)^{1/2}$ более чем в 2 раза (при полной зарядке). Это не противоречит установленной на опыте близости размеров незаряженной и заряженной на $1/3$ молекул атактической полиакриловой кислоты в θ -растворителях [34], так как уравнение работы [15] дает $\bar{h}_{\alpha=1/3}^2 \approx \bar{h}_{\alpha=0}^2$ (если грубо считать [13], что в частично заряженных цепях средняя энергия взаимодействия группы $\bar{E} = E_{\infty} + \alpha^2 E_e$, где α — степень ионизации).

Кривая потенциометрического титрования полиэлектролита в отсутствие взаимодействий дальнего порядка (т. е. при больших ионных силах раствора [7]) определяется уравнением:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln a_-} \right)_{a_0} = \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln a_-} \right)_{a_0}, \quad (5)$$

а $\text{pH} = \text{pK}_a + \log (a_- / a_0)$, где pK_a — отрицательный десятичный логарифм собственной константы ионизации ионизуемой группы без учета взаимодействия с другими группами. Расчеты зависимости pH от α по уравнениям (4) и (5) были проведены на электронной счетной машине Института химической физики АН СССР*.

При расчетах предполагалось, что как в заряженных, так и в незаряженных цепях мономерные единицы изотактических молекул могут иметь лишь конформации $(0^\circ, 120^\circ)$ (1) и $(-120^\circ, 0^\circ)$ (2), а мономерные единицы синдиотактических молекул — конформации $(0^\circ, 0^\circ)$ (1) и $(-120^\circ, -120^\circ)$ (2). В изотактических молекулах принималось $u_{00}^{(1)} = u_{00}^{(2)} = 1$; $v_{00}^{(11)} = v_{00}^{(22)} = 1$. Расчеты проводились при $v_{00}^{(21)} = 1$ [14, 19] и $v_{00}^{(12)} = 0,05$, $0,10$ и $0,20$, что отвечает средней энергии деспирализации незаряженной цепи соответственно 900 , 700 и 500 ккал/моль . В синдиотактических молекулах принималось $u_{00}^{(1)} = 1$; $v_{00}^{(11)} = 1$. Предполагалась также $u_{00}^{(2)} = 1$;

* Авторы сердечно благодарят С. Л. Каменномостскую и А. А. Милютину за выполнение этой работы.

$v_{00}^{(12)} = v_{00}^{(21)} = 1$; $v_0^{(22)} = 0$ [15, 16]. Энергии электростатического взаимодействия между соседними и ближайшими псесоседними заряженными группами вычислялись по кривой на рис. 2 для расстояний заряженных групп от цепи $d = 1,54 \text{ \AA}$, $2,14 \text{ \AA}$ и $4,27 \text{ \AA}^*$ в случае изотактических макромолекул и $d = 1,54 \text{ \AA}$ и $4,27 \text{ \AA}$ в случае синдиотактических макро-

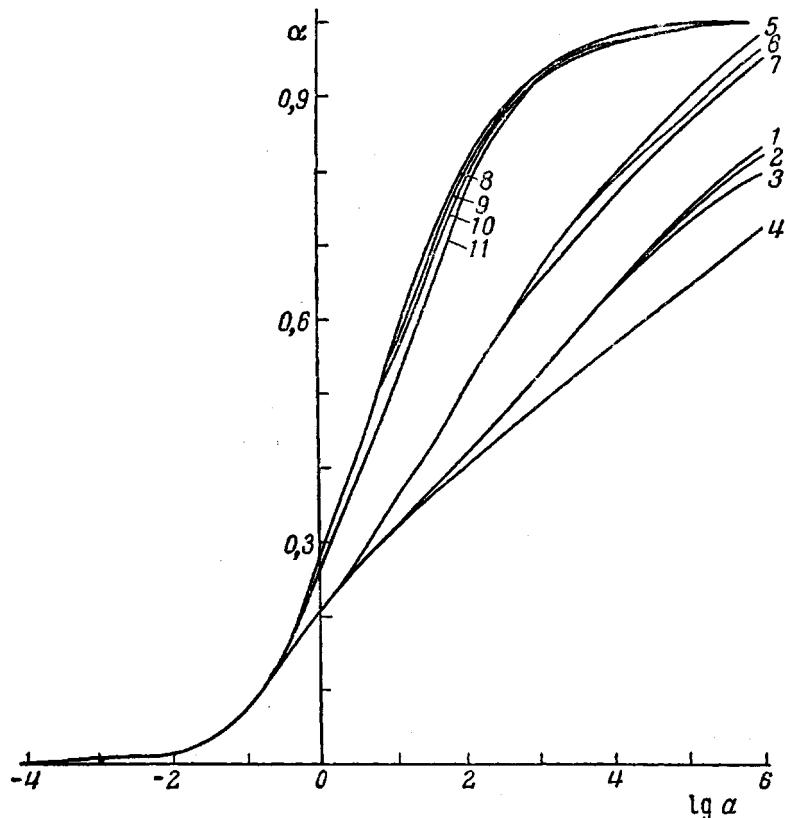


Рис. 3. Теоретические кривые титрования для стереорегулярных макромолекул:

1—3 — изотактическая цепь с $d = 1,54 \text{ \AA}$ и $d = 0,05$; $0,10$ и $0,20$; 5—7 — то же с $d = 2,14 \text{ \AA}$; 8—10 — то же с $d = 4,27 \text{ \AA}$; 4 — синдиотактическая цепь с $d = 1,54 \text{ \AA}$; 11 — то же с $d = 4,27 \text{ \AA}$

молекул; валентные углы считались тетраэдрическими. Предполагалось также, что $u_{-0} = u_{0-} = u_{00}$ и $v_{-0} = v_{0-} = v_{00}$.

Результаты расчетов приведены на рис. 3. Видно, что кривые титрования различаются для изотактических и синдиотактических молекул. Значение $\Delta pK = pK_{(\alpha=1/2)} - pK$ для синдиотактических молекул несколько больше значений ΔpK для изотактических молекул (так, для $d = 4,27 \text{ \AA}$ $\Delta pK_{\text{изо}} = 0,7$, $\Delta pK_{\text{синд}} = 1,0$). Это позволяет использовать потенциометрическое титрование как метод исследования микротактичности полимерных молекул [11]. Для статистически свернутых изотактических молекул рассчитанные кривые титрования мало чувствительны к величине v_{00}^{12} , т. е. к длине регулярного спирального участка, и практически совпадают с кривыми титрования вытянутых спиральных молекул ($v_{00}^{12} = 0$). Для статистически свернутых синдиотактических молекул рассчитанная кривая титрования является промежуточной между кривыми титрования ре-

* Эти расстояния примерно отвечают реальной структуре соответственно поливиниламина, полиакриловой кислоты и поливинилпиридина.

гулярной плоской цепи и регулярной цепи с чередующимися конформациями мономерных единиц (0° , 0°) и (-120° , -120°), т. е. спиралей 4_1 . Так при $d = 4,27 \text{ \AA}$ ДрК плоской цепи равно 1,8, спирали 4_1 0,8, а нерегулярной цепи 1,0.

Следует подчеркнуть, что вычисленные выше кривые титрования не учитывают экранирующего действия противоионов. Поэтому приведенные нами расчеты энергий взаимодействия соседних и ближайших несоседних заряженных групп и соответствующих величин ДрК носят характер верхних оценок. Можно думать, что из-за экранирующего действия противоионов вклад в ДрК взаимодействий более далеких групп будет сравнительно мал. В заключение отметим, что влияние противоионов на кривые титрования, вообще говоря, не сводится к изменению значений ДрК при сохранении формы кривых. Теоретический учет этого влияния требует прямого вычисления зависимости строения окружающей макромолекулу ионной «шубы» от степени диссоциации, что может быть проведено на основании существующих теорий связывания противоионов молекулами полиэлектролитов.

Выводы

1. Электростатические взаимодействия между соседними и ближайшими несоседними заряженными группами в молекулах полиэлектролитов можно оценить, исходя из экспериментальных данных о первых и вторых константах диссоциации двухосновных кислот и оснований, в соответствии с которыми при малых расстояниях между заряженными группами цепи энергия их электростатического отталкивания возрастает значительно быстрее, чем $1/r$.

2. Оценки энергий электростатического отталкивания в стереорегулярных (изо- и синдиотактических) полиэлектролитах типа $(-\text{CH}_2 - \text{CHR}-)_n$ показывают, что взаимодействие заряженных групп не может изменить типа конформаций мономерных единиц, а влияет лишь на статистические веса различных последовательностей этих конформаций. В результате электростатические взаимодействия ближнего порядка увеличивают размеры как изо-, так и синдиотактических макромолекул.

3. Проведенные при помощи электронной счетной машины расчеты кривых титрования стереорегулярных полиэлектролитов показывают, что в синдиотактических молекулах величина ДрК, характеризующая взаимодействие близких заряженных групп, больше, чем в изотактических.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1084, 1961.
2. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1251, 1961.
3. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1401, 1961.
4. А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 4, 1235, 1962.
5. R. Marcus, J. Chem. Phys., 58, 621, 1954.
6. F. Haggis, S. Rice, J. Chem. Phys., 58, 725, 733, 1954.
7. A. Katchalsky, J. Mazig, P. Spitznick, J. Polymer Sci., 23, 513, 1957.
8. S. Lifson, J. Chem. Phys., 26, 727, 1957.
9. S. Lifson, B. Kaufman, H. Lifson, J. Chem. Phys., 27, 1356, 1957.
10. S. Lifson, J. Chem. Phys., 29, 89, 1958.
11. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 463, 1960.
12. Т. М. Бирштейн, Ю. А. Готлиб, О. Б. Птицын, J. Polymer Sci., 52, 77, 1961.
13. Т. М. Бирштейн, В. Н. Воробьев; О. Б. Птицын, Биофизика, 6, 524, 1961.
14. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., 29, 1048, 1959.
15. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 628, 1960.
16. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, Makromolek. Chem., 39, 238, 1960.
17. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед. 5, 279, 1963.
18. G. Newell, E. Montroll, Rev. Mod. Phys., 25, 353, 1953.

19. P. Corradini, G. Allegra, Atti Acad. naz. Lincei Cl. Sci. fis. mat., e nat., 30, 516, 1961.
 20. N. Bjerrum, Z. Phys. chem., 106, 219, 1923.
 21. J. Kirkwood, F. Westheimer, J. Chem. Phys., 6, 506, 1938.
 22. F. Westheimer, J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 6, 513, 1938.
 23. G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta, 16, 522, 1933.
 24. H. Landolt, R. Börnstein, Phys. Chem. Tab. Erg. II b, Berlin, 1935.
 25. W. Jones, J. Soper, J. Chem. Soc., 1936, 133.
 26. C. Ingold, H. Mohrheum, J. Chem. Soc., 1935, 951.
 27. R. Gane, C. Ingold, J. Chem. Soc., 1931, 2158.
 28. H. Sims, J. Amer. Chem. Soc., 48, 1251, 1926.
 29. W. German, A. Vogel, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1546, 1936.
 30. I. Speakman, J. Chem. Soc., 1940, 855.
 31. H. Landolt, R. Börnstein, Phys. Chem. Tab. Erg. III c, Berlin, 1935.
 32. C. Tanford, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5348, 1957.
 33. Ch. Bertsch, W. Fernelius, B. Block, J. Phys. Chem., 62, 444, 1958.
 34. P. Flory, J. Osterheld, J. Chem. Phys., 26, 114, 1957.
-

THEORY OF POLYELECTROLYTE SOLUTIONS
V. SHORT RANGE INTERACTION OF CHARGED GROUPS IN STEREOREGULAR
POLYELECTROLYTES

T. M. Birshtein, O. B. Ptitsyn, E. A. Sokolova

S u m m a r y

The electrostatic interaction of neighbour and next-but — neighbour charged groups in molecules of stereoregular (*iso-* and syndiotactic) polyelectrolytes of the type $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ where R is a charged group has been evaluated. The calculation was made on the basis of the Coulomb potential (without accounting for the screening action of the counter ions), the value of the effective dielectric constant for the interaction of two charges near each other in a single molecule being determined from the first and second ionization constants of the bolaform electrolytes. The results show that interaction of the charged groups cannot change the conformation of the monomeric units of the chains in question, but affect only the statistical weight of the various sequences of these conformations. This leads to the circumstance that short range interaction increases the size both of the *iso-* and of the syndiotactic macromolecules. Calculation of the titration curves of stereoregular polyelectrolytes showed that these curves differ for isotactic and syndiotactic chains, the ΔpK value characterizing the short range charged group interaction, being less in the former than in the latter.