

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

№ 9

1974

УДК 541.64:539.107

РАСЧЕТ РЕГУЛЯРНЫХ КОНФОРМАЦИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ
ИЗОТАКТИЧЕСКИХ ВИНИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ ПРИВЕСКАМИ ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНА,
ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА, ПОЛИСТИРОЛА

В. П. Панов, В. В. Гусев, В. П. Евдаков

На основе аддитивного приближения с использованием атом-атомных потенциалов рассчитаны регулярные конформации изотактических цепей поли-2-винилпирдида, поли-4-винилпирдида, полистирола, вычислены параметры молекулярных спиралей и ориентация боковых привесков. Выяснена роль внутримолекулярных взаимодействий в отборе регулярных конформаций в кристалле и показана необходимость учета эффекта упаковки и электростатических взаимодействий для цепей с плоскими ароматическими привесками и изотактической конфигурацией.

Конформации кристаллических изотактических винильных полимеров широко изучались методом рентгеновской дифракции; для фрагментов некоторых асимметрических цепей представлены конформационные карты, построенные с помощью атом-атомных потенциалов [1–4]. Типичной конформацией изотактических винильных цепей с небольшими боковыми привесками является спираль 3_1 (три мономерных единицы на один виток спирали). Из винильных полимеров с ароматическими привесками наиболее детально изучена кристаллическая структура изотактического полистирола (ПС) [1, 2, 5], которая подтверждена расчетами дихроизма полос поглощения в поляризационных спектрах ориентированных пленок кристаллического изотактического α -дейтерированного ПС [6]. Известны тип спирали (3_1), период идентичности ($6,65 \text{ \AA}$), конформационные параметры макромолекулы. По данным рентгеноструктурного анализа изотактический поли-2-винилпирдиин (П-2ВП) имеет спиральную конформацию макромолекул (тип не установлен) с периодом идентичности $6,5$ – $6,7 \text{ \AA}$ [7, 8]. Сведения о конформационной структуре ближайшего структурного аналога П-2ВП – поли-4-винилпирдина (П-4ВП) отсутствуют, что вызвано сложностью получения полимера со стереорегулярной конфигурацией асимметрических атомов углерода. В данной работе расчетный метод теоретического конформационного анализа применен к установлению регулярных конформаций изотактических цепей П-2ВП, П-4ВП, ПС и выяснению роли внутримолекулярных взаимодействий в отборе регулярных конформаций в кристалле.

Метод расчета

Использован метод расчета конформаций, основанный на механической модели молекулы. Предполагалось, что конформационная потенциальная энергия является аддитивной функцией парных взаимодействий валентно несвязанных атомов [3, 4]. Конформационную потенциальную энергию фрагментов изотактических винильных цепей рассматриваемых полимеров представляли в виде суммы независимых вкла-

дов, характеризующих невалентные взаимодействия между всеми парами атомов $U_{\text{н.в.}}$, деформацию валентных углов $U_{\text{деф.}}$, торсионную энергию $U_{\text{вр.}}$, электростатическую энергию $U_{\text{эл.}}$. Устойчивая конформация фрагментов макромолекулы определялась минимумом ее энергии напряжения в функции внутримолекулярных независимых геометрических параметров. Выбор потенциалов невалентного взаимодействия атомов был ограничен потенциалами Леннард – Джонса с двумя наборами параметров взаимодействия: Скотта и Шерага [9] и Галактионова [4] (последние рассчитаны исходя из констант потенциалов «б-эксп» Дашевского [4]). Потенциалы Скотта и Шерага [9] наиболее обоснованы и дают хорошее согласие с экспериментом [4].

Квантовохимические расчеты указывают на значительные по величине избыточные заряды на атомах молекулы пиридина [10–17]. Учет электростатических взаимодействий во фрагментах цепей П-2ВП и П-4ВП осуществляли классическим способом по закону Кулона в монопольном приближении с эффективной величиной диэлектрической постоянной $\epsilon_{\text{аф}}$. Зарядовое распределение ($\pi+\sigma$) на атомах пиридиновых остатков взято в соответствии с результатами расчета Эмсли [16] (вводили поправку за замещение протона у C^1 атома кольца), где наблюдалось наилучшее согласие с опытными данными по дипольному моменту, химическим сдвигам протонов, потенциалам ионизации пиридина. Наибольшая неопределенность возникала при выборе избыточных зарядов на атомах С и Н основной цепи П-2ВП и П-4ВП. Исходили из результатов квантовохимических расчетов молекул α - и γ -пиколина [15], этилпиридинина, этилбензола [18, 19] с учетом поправок на замещение протонов и полагая суммарный заряд мономерной единицы равным нулю. На рис. 1 приведены значения избыточных зарядов (в единицах заряда электрона) на атомах мономерных единиц макромолекул П-4ВП и П-2ВП (из-за малости значений зарядов на атомах цепи следует ожидать небольшой погрешности в суммарной величине энергии электростатических взаимодействий). Конформации фрагментов цепи ПС рассчитывали без учета электростатических взаимодействий.

Торсионную энергию вращения вокруг связей С–С основной цепи учитывали при помощи потенциала Питцера с константой, равной величине барьера внутреннего вращения в этапе ($U_0=3 \text{ ккал/моль}$).

Торсионная энергия боковых привесков в функции углов исключена из рассмотрения. В молекуле толуола с подобной симметрией вращения C_{2v} торсионный барьер отсутствует [20, 21].

Деформацию валентных углов в цепи (α , β и γ) учитывали по закону Гугка. Величина угловой константы при атоме С выбрана равной $30 \text{ ккал/моль}\cdot\text{рад}^2$, что находится в соответствии с выбранными потенциалами невалентного взаимодействия. Отклонения валентных углов отсчитывали от тетраэдрического значения.

Из многочисленных данных по геометрической структуре пиридина [22–25] и его производных [25–27] следует, что длины валентных связей С–С и С–Н ($1,34$ – $1,39 \text{ \AA}$), а также валентные углы ($120\pm4^\circ$) имеют близкие значения. На этом основании длины связей С–С и С–Н принятые разными и пиридиновыми привескам приписаны значения геометрических параметров фенильного остатка в ПС ($l_{\text{C-C}}=1,38$, $l_{\text{C-H}}=1,08 \text{ \AA}$, валентные углы по 120°). Исходя из результатов кристаллографического исследования γ -пиколина, 4- этилпиридинина, этилбензола [26, 27], длина связи между асимметрическим атомом углерода цепи и ароматическим остатком взята равной $1,52 \text{ \AA}$.

Для описания пространственной структуры регулярных конформаций П-2ВП, П-4ВП и ПС (при фиксированном положении атомов в боковых привесках) достаточно шести конформационных параметров: двух торсионных углов цепи (τ , ψ), трех валентных углов (α , β , γ), угла вращения боковых привесков (λ) (рис. 1). Необходимость введения валентных углов α и β в число независимых геометрических параметров вызвана существенной зависимостью периода идентичности от величины этих углов. Три валентных угла С–С–С при В-углеродных атомах принятые равными. Оставшиеся три зависимых угла Н–С^B–С рассчитывали по формуле

$$\cos(\angle \text{H}-\text{C}^{\text{B}}-\text{C}) = \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2}$$

Четыре зависимых угла Н–С–С при А-углеродных атомах цепи определяли по формуле

$$\cos(\angle \text{H}-\text{C}^{\text{A}}-\text{C}) = -\cos \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\gamma}{2}$$

В качестве отсчетной модели выбрана структура с транспланарной конформацией атомов углерода скелетной цепи ($dd\dots$). Углу $\lambda=0$ соответствует расположение ароматического привеска в плоскости, образованной атомами Н^B, G^B и C¹, т. е. перпендикулярно плоскости зигзага. Отсчет торсионных углов вели по часовой стрелке.

Область устойчивых значений торсионных углов отыскивали построением конформационных карт. Устойчивые регулярные конформации изотактических цепей П-2ВП, П-4ВП и ПС находили минимизацией конформационной энергии фрагмента цепи из четырех мономерных единиц в функции шести независимых геометрических параметров (τ , ψ , λ , α , β , γ). Использовали тактику поиска минимума функции мно-

тих переменных, которая описана в работе [28]; расчет заканчивали, когда разность энергий между двумя последовательными итерациями составляла менее 0,02 ккал/моль. По установленным значениям торсионных и валентных углов вычисляли па-

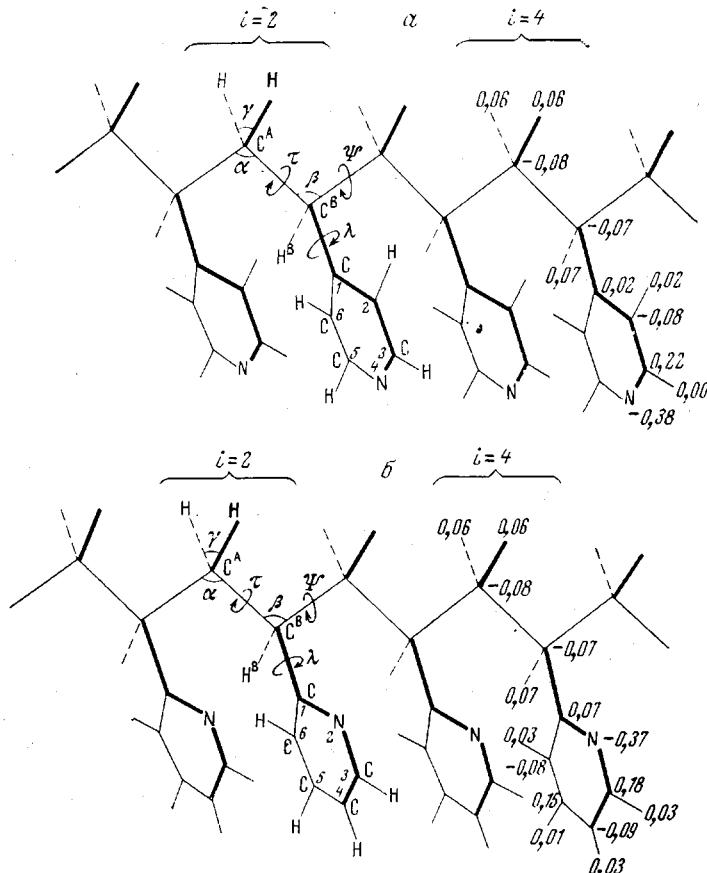


Рис. 1. Схема фрагментов цепей П-4ВП (а) и П-2ВП (б). Цифры на схеме — значения избыточных электронных зарядов на атомах мономерной единицы

раметры [29]. Ориентацию боковых привесков описывали в соответствии с работой Збиндена [6] углом θ_3 , который образует ось привеска с осью спирали и углом θ_4 между нормалью к кольцу и осью спирали.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны конформационные карты фрагмента цепи из трех мономерных единиц П-4ВП (мономерные единицы с единственным набором конформационных параметров), построенные с потенциалами разной силы. Карты симметричны относительно диагонали. Форма потенциальной поверхности не проявляет специфичности к параметрам взаимодействия и природе полимера. Подобные картины потенциальной поверхности наблюдались в случае П-2ВП и ПС (карты не приведены). На картах имеется три минимума, глубина которых существенно зависит от выбора параметров взаимодействия в потенциалах. Наиболее глубокий минимум на картах с потенциалами Скотта и Шерага характеризует структуру цепи с конформацией заметно искаженного зигзага. Нужно отметить, что минимум в данной области отсутствует на конформационной карте мономерной единицы простейшего полимера винильного ряда — изотактического полипропилена [30], что вызвано введением неоправданно жестких обогащенных потенциалов $\text{CH}_3 \dots \text{CH}_3$. Два других более пологих минимума соответст-

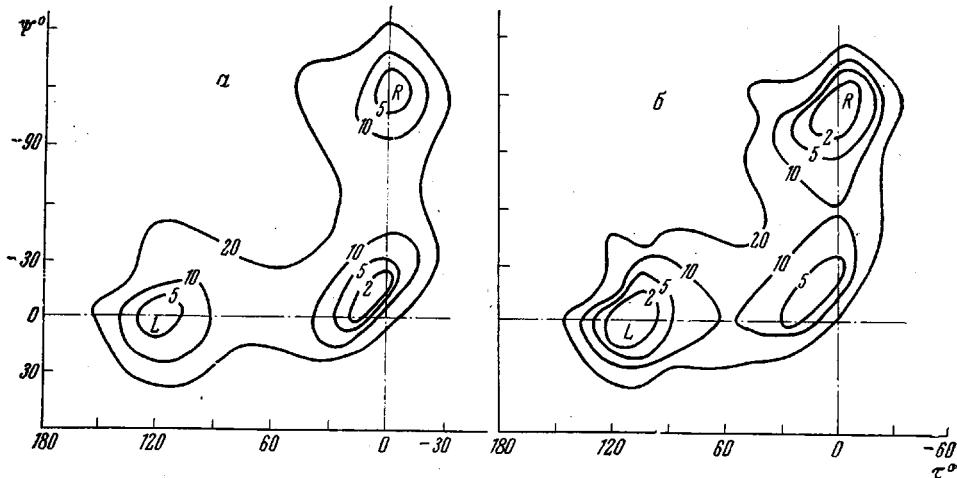


Рис. 2. Конформационные карты фрагмента цепи П-4ВП из трех мономерных остатков в функции углов внутреннего вращения цепи (углы τ , ψ имеют равные значения для всех мономерных единиц; углы $\alpha=\beta=114$, $\gamma=110$ и $\lambda=0^\circ$):

а — потенциалы Скотта и Шерага [9]; *б* — потенциалы с константами взаимодействия, рассчитанными Галактионовым [4]. Цифры у кривых — значения энергии (ккал/моль) трех мономерных единиц

вуют правой *R* и левой *L* спирали. Преобразование энантиоморфных спиралей возможно через промежуточную форму искаженного зигзага. В пределах эквипотенциали 20 ккал/моль трех мономерных единиц (при заданной ориентации боковых привесков $\lambda=0$) других минимумов на картах не обнаружено. Те же минимумы, но иной глубины, проявляются на конформационной карте П-4ВП с коэффициентами, рассчитанными Галактионовым, исходя из потенциалов «б-эксп» [4].

Результаты расчета регулярных конформаций изотактических цепей П-2ВП, П-4ВП и ПС суммированы в таблице. Коды конформаций даны в *транс*-(*T*) и *гош*-(*G*⁺ и *G*⁻) терминах, однако последние не несут абсолютного смысла, так как отклонения торсионных углов от идеальных значений 0, 120 и -120° в ряде случаев достигают значительной величины. Геометрические параметры регулярных конформаций мало чувствительны к силе потенциалов, тогда как заселенность конформаций, напротив, резко меняется. Расчет с параметрами взаимодействия Галактионова указывает, что спиральные конформации свободных макромолекул П-4ВП (*TG*⁻ и *G*⁺*T*) типа 3₁ предпочтительны. Расчет с потенциалами Скотта и Шерага (без учета электростатических взаимодействий) во всех случаях приводит к более стабильной структуре искаженного зигзага (*TT*) независимо от природы полимера (отклонения углов τ и ϕ от идеальных значений $\sim 8^\circ$) *.

Причина столь сильного различия в устойчивости конформационных форм в зависимости от силы потенциалов связана с нереальным значением r_0 в случае С...С взаимодействий в потенциалах с коэффициентами Галактионова, а также неоправданно малой величиной притяжения в области равновесных расстояний между валентно несвязанными атомами.

В этом отношении попытку преобразования потенциалов Дащевского [4] к виду 6–12 следует считать неудачной. На стабильность искаженной *TT*-конформации по отношению к энантиоморфным спиралям *G*⁺*T* и *TG*⁻ не оказывает влияния природа привеска. Устойчивость искаженной *TT*-структуры связана с особенностью их пространственного строения.

* Контрольный расчет двух конформаций П-4ВП — искаженного зигзага и спирали 3₁ с параметрами атом-атомных потенциалов Дащевского [4] типа «б-эксп» — привел к идентичному результату (более предпочтительна конформация искаженного зигзага).

Результаты расчета регулярных конформаций изотактических П-4ВП, П-2ВП и ПС

Полимер	Код конформации	Углы, град						ΔE , ккал/моль мономерных единиц	Параметры спирали					Ориентация * привеска	
		τ	ψ	λ	α	β	γ		θ , град	K	d , Å	c , Å	Тип	θ_3	θ_4
Потенциалы Скотта и Шерага без учета электростатических взаимодействий															
П-4ВП	$(TT)_4$	-6,8	-8,2	-1,0	113,6	110,5	110,1	0	-	-	-	-	-	-	-
	$(TT)_3$	6,7	-8,3	-0,2	113,4	110,5	110,2	0	-	-	-	-	-	-	-
	$(G+T)_4$	119,6	4,8	-3,0	111,9	110,7	110,7	1,58	121,4	2,96	2,13	6,31	3 ₁ - L	68,7	34,8
	$(G+T)_3$	119,8	5,0	-3,1	112,0	110,8	110,8	1,52	121,6	2,98	2,13	6,31	3 ₁ - L	68,7	34,8
	$(TG^-)_4$	-3,6	-117,5	2,3	111,8	110,9	110,8	1,60	118,8	3,03	2,12	6,41	3 ₁ - R	68,8	36,8
	$(TG)_3$	-3,2	-117,3	1,7	112,0	111,0	110,8	1,50	118,5	3,04	2,12	6,44	3 ₁ - R	68,8	36,2
	$(G+G^+)_4$	116,0	125,0	-53,5	116,6	113,2	110,7	2,76	171,7	2,10	1,89	3,97	2 ₁ - L	88,0	32,8
	$(G-G^-)_4$	-125,7	-115,0	47,4	116,0	112,6	109,3	2,82	172,6	2,08	1,88	3,91	2 ₁ - R	86,4	29,0
П-2ВП	$(TG^+)_4$	11,1	113,5	-19,1	116,3	111,9	110,3	3,00	118,3	3,04	2,23	6,78	3 ₁ - L	73,4	18,4
	$(G-T)_4$	-113,6	-11,9	15,2	115,2	112,2	119,6	3,02	118,8	3,03	2,23	6,76	3 ₁ - R	74,5	17,4
	Потенциалы Галактионова без учета электростатических взаимодействий														
	$(TT)_4$	9,8	-13,2	0,4	114,5	110,65	108,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-
	$(TG^-)_4$	-11,8	-117,9	-0,8	113,6	110,9	108,4	0	118,6	3,03	2,13	6,45	3 ₁ - R	69,2	36,2
	$(G-G)_4$	-125,1	-114,4	45,4	118,7	113,1	106,9	3,67	173,0	2,08	1,95	4,98	2 ₁ - R	72,8	17,7
	$(G-T)_4$	-113,3	-10,4	16,2	117,1	113,0	107,7	2,54	120,0	3,00	2,25	6,75	3 ₁ - R	72,8	17,7
	Потенциалы Скотта и Шерага с учетом электростатических взаимодействий ($\epsilon_{\text{эф}} = 1$)														
	$(TT)_4$	-7,0	-9,0	-0,1	113,5	110,5	110,2	0,0	-	-	-	-	-	-	-
	$(TG^-)_4$	-3,7	-117,5	2,5	111,9	110,8	110,7	0,74	118,9	3,03	2,13	6,45	3 ₁ - R	68,8	36,8
	$(G-G^-)_4$	-125,8	-116,4	47,4	115,4	113,0	108,9	2,18	172,0	2,10	1,86	3,91	2 ₁ - R	86,4	29,0
	$(G-T)_4$	-112,7	-12,4	14,7	115,0	112,0	109,5	2,15	118,0	3,05	2,23	6,80	3 ₁ - R	74,5	17,4
ПС	Потенциалы Скотта и Шерага без учета электростатических взаимодействий														
	$(TT)_4$	6,5	-7,7	-0,5	113,4	110,1	110,3	0	-	-	-	-	-	-	-
	$(G+T)_4$	119,6	5,0	-3,5	111,8	110,6	110,6	1,88	121,5	2,96	2,13	6,30	3 ₁ - L	68,7	34,8
	$(TG)_4$	-4,6	118,0	3,4	112,0	110,8	110,8	1,88	119,7	3,00	2,13	6,40	3 ₁ - R	68,8	36,8
	Потенциалы Скотта и Шерага с учетом электростатических взаимодействий ($\epsilon_{\text{эф}} = 1$)														
	$(TT)_4$	7,5	-9,0	0	114,1	109,8	110,4	1,53	-	-	-	-	-	-	-
	$(G+T)_4$	118,9	5,5	-3,2	112,0	110,5	110,8	0	120,9	2,98	2,13	6,35	3 ₁ - L	68,7	34,8
	$(TG^-)_4$	-3,9	-117,9	2,5	112,1	110,4	110,6	0,08	119,4	3,02	2,12	6,40	3 ₁ - R	69,4	36,2
	Потенциалы Скотта и Шерага														
ПС	$(TT)_4$	6,4	-9,0	0,8	113,3	110,5	109,9	0	-	-	-	-	-	-	-
	$(TT)_3$	7,7	13,0	0,8	110,8	110,8	110,1	0,62	-	-	-	-	-	-	-
	$(TT)_4$	0	0	-0,7	112,2	112,2	107,6	11,18	-	-	-	-	-	-	-
	$(G+T)_4$	119,5	4,6	-3,6	111,9	110,9	110,8	1,70	121,2	2,96	2,13	6,30	3 ₁ - L	69,2	34,6
	$(TG^-)_4$	-3,8	117,6	2,5	111,8	110,7	110,7	1,68	119,0	3,02	2,12	6,43	3 ₁ - R	68,8	36,2

* Обозначения взяты в соответствии с работой [6]. θ_3 — угол, образуемый осью привеска с осью спирали, θ_4 — угол между нормалью к колычу и осью спирали.

Плоское строение ароматических циклов в случае искаженной *TT*-конформации приводит к компактной структуре, которая наиболее выгодна с точки зрения внутримолекулярного притяжения боковых остатков. Все типы невалентных взаимодействий (за исключением взаимодействия атомов H, вклад которых ничтожен) дают вклад в энергию притяжения. Энергия притяжения каждого атома C или N (кроме C_i) с атомами соседнего ароматического привеска составляет в среднем 0,5–0,7 ккал/моль, атома H – 0,15–0,25 ккал/моль. Следует подчеркнуть, игнорирование внутримолекулярного притяжения в изотактических винильных полимерах с ароматическими привесками (расчет с коэффициентами Галактионова) предполагает большую устойчивость искаженной *TT*-структурь в этих полимерах по сравнению с типичным представителем асимметрических винильных цепей с алифатическим привеском – изотактическим полипропиленом. Фактором, снижающим устойчивость конформации искаженного зигзага в П-2ВП, П-4ВП и ПС, является отталкивание соседних атомов C_i ароматических остатков, величина которого значительно слабее отталкивания групп CH₃...CH₃ в той же конформации в полипропилене. Таким образом, спецификой асимметрических винильных цепей с ароматическими привесками и изотактической конфигурацией является возможность образования внутримолекулярных компактных структур. Учитывая указанное, становится понятной непренебрежимо малая роль межмолекулярных взаимодействий на отбор регулярных конформаций в кристалле. Отсюда утверждение, что кристаллические структуры изотактических винильных цепей соответствуют минимуму энергии внутримолекулярных взаимодействий [3], не следует считать строго выполнимым. При объяснении влияния внутримолекулярных взаимодействий на отбор кристаллических конформаций цепи изотактического ПС спираль З_i как наиболее выгодная с точки зрения внутримолекулярных взаимодействий постулировалась бездоказательно. Реализация макромолекул изотактического ПС в кристаллическом состоянии в форме энантиоморфных спиралей З_i [7, 8] указывает на необходимость учета эффектов упаковки на отбор конформаций. Низкая симметрия цепей ПС в конформации искаженного зигзага будет затруднять их упаковку. Вследствие межмолекулярных взаимодействий в кристалле роль внутримолекулярного притяжения как определяющего фактора повышенной устойчивости *TT*-конформации будет уменьшена. Более крутое дно потенциальной ямы искаженной конформации зигзага по сравнению со спиральными конформациями G⁺T и TG⁻ цепей ПС свидетельствует об ее энтропийном проигрыше в свободной энергии. Все перечисленные факторы при их совместном действии могут быть причинами, затрудняющими кристаллизацию ПС в конформации искаженного зигзага. Минимизация гипотетической плоской *транс*-конформации ($\tau=\phi=0$) цепи ПС при $\alpha=\beta$ по валентным углам и λ привела к сильно перегруженной структуре с избыточной энергией напряжения, намного превосходящей разумные энергетические эффекты, связанные с упаковкой макромолекул.

В то время как роль межмолекулярной упаковки цепей ПС, по-видимому, является решающей в выборе регулярных конформаций G⁺T и TG, в случае П-2ВП и П-4ВП роль упаковки, по-видимому, менее значительна. Вследствие электростатического отталкивания близко расположенных пиридиновых привесков в конформации искаженного зигзага (почти параллельное расположение векторов дипольных моментов пиридиновых колец) устойчивость последней формы существенно падает. При учете электростатических взаимодействий при $\epsilon=1$ в случае П-2ВП спиральные конформации G⁺T и TG⁻ типа З_i становятся более предпочтительными. В П-4ВП ($\epsilon_{\text{зф}}=1$) разность в энергии напряжения спиральных конформаций (G⁺T и TG⁻) и искаженного зигзага упала вдвое. Та же тенденция к уменьшению стабильности искаженной *TT*-конформации сохраняется и при электростатических взаимодействиях с $\epsilon_{\text{зф}}=4$. Можно полагать, что спиральные конформации G⁺T и TG⁻ цепей П-2ВП и П-4ВП в кристалличес-

ском состоянии будут более устойчивы, чем соответствующие конформации в ПС. Электростатические взаимодействия в П-2ВП и в П-4ВП фактически не сказываются на геометрии регулярных конформаций (незначительно увеличивается угол раствора между соседними пиридиновыми кольцами в конформации искаженного зигзага).

Не обнаружено специфического влияния строения привесков и на геометрию соответствующих регулярных конформаций изотактических П-2ВП, П-4ВП и ПС: параметры спиралей, ориентация ароматических остатков близки, что указывает на возможную адекватность кристаллических структур данных полимеров по типу упаковки, параметрам элементарной ячейки. Рентгенодифракционные измерения кристаллического образца изотактического П-2ВП подтверждают идентичность спиральных конформаций макромолекул с изотактическим ПС по периоду идентичности [7, 8]. Расчет ориентации в конформации TG^- цепи изотактического ПС находится в хорошем согласии с данными рентгеновской дифракции [5] (таблица, $\theta_3^{\text{эксп}} = 71^\circ$, $\theta_4^{\text{эксп}} = 34^\circ$). Сходство в углах θ_3 и θ_4 для энантиоморфных спиралей G^+T и TG^- -цепей ПС, П-2ВП и П-4ВП предполагает близкое значение величин дихроичного отношения полос одного типа колебаний в поляризационных спектрах ориентированных кристаллических образцов полимеров. К сожалению, экспериментальные доказательства сходства в дихроизме данных полимеров отсутствуют. Единственная попытка наблюдения дихроизма в ориентированных пленках изотактического П-2ВП не увенчалась успехом [31].

Геометрия регулярных конформаций изотактических винильных цепей менее чувствительна к выбору потенциалов, чем энергия напряжения. Расчет конформаций фрагментов цепи П-4ВП с константами Галактионова показал, что последние почти не сказываются на параметрах спиралей и ориентации привесков (таблица). Анализ регулярных конформаций, найденных при минимизации фрагмента цепи П-4ВП из трех мономерных единиц, свидетельствует о хорошем согласии в геометрических параметрах конформаций и соответственно в параметрах спиралей и ориентации пиридиновых остатков.

Минимизация конформаций G^+T и TG^- фрагмента цепи П-4ВП при исключении торсионных потенциалов не привела к заметному изменению геометрии конформаций. Устойчивость спиральных форм обеспечивается взаимодействиями валентно несвязанных атомов; роль эффекта ориентации связей в стабилизации спиралей З₄, по-видимому, преувеличена [3].

Наблюдаются небольшие расхождения в экспериментальных и расчетных значениях параметров спиралей для изотактических П-2ВП и ПС (в параметрах K – число мономерных единиц в одном витке и c – период идентичности). Для оценки доли энергетического эффекта упаковки, связанного с приведением K и c к идеальным значениям, в расчет введены фиктивные потенциалы в форме Гука: $U_1 = \frac{1}{2}C_1\Delta K^2$ и $U_2 = \frac{1}{2}C_2\Delta c^2$, где ΔK – отклонение параметра от теоретического значения, равного трем (спираль З₄), и Δc – расхождение экспериментального и рассчитанного значения периода идентичности ($c^{\text{эксп}} = 6,65 \text{ \AA}$); C_1 и C_2 – упругие постоянные (при ΔK и $\Delta c = 0$, возмущения $U_1 = U_2 = 0$). Минимизация по независимым конформационным параметрам показала, что при заметных изменениях торсионных и валентных углов (значения углов ψ и α возрастают на 7 и 3 соответственно) увеличение энергии напряжения укладывается в разумные эффекты упаковки макромолекул (менее 0,9 ккал/моль звена).

Независимо от конформации цепи отталкивание атомов боковых привесков в П-2ВП, П-4ВП и ПС приводит к увеличенным значениям валентных углов α групп CH_2 по сравнению с углами β . Наименьшая разница в значениях углов α и β наблюдается в предпочтительных спиральных конформациях G^+T и TG^- ; наибольшая – в сильно перегруженных структурах $G^+G^+(G-G^-)$, $TG^+(G-T)$ (таблица).

При $\lambda=0$ (как отмечалось ранее) не обнаружено иных минимумов на конформационных картах в пределах эквипотенциалей 20 ккал/моль, кроме указанных. Минимизация потенциальной конформационной энергии фрагмента цепи П-4ВП с набором диад TG^+ , $G-T$, G^+G^+ и G^-G^- по независимым геометрическим параметрам привела к двум парам энантиоморфных спиралей с высоким значением энергии напряжения и различной локальной ориентацией пиридиновых остатков (отклонения от значения 0° достигают $\sim 20^\circ$ в TG^+ , $G-T$ и $\sim 50^\circ$ в G^+G^+ и G^-G^- -конформациях). Последнее является характерной чертой перегруженных структур П-4ВП. Результатом отталкивания привесков в спиральных конформациях $G-T$ и TG^+ (тип 3₁) является значительное увеличение периода идентичности ($\sim 6,8 \text{ \AA}$). Конформации G^+G^+ и G^-G^- дают левую и правую спирали типа 2₁ с параллельным расположением пиридиновых остатков через звено и разделенных на 4 \AA . В регулярных конформациях $TG^+(G-T)$ и $G^+G^+(G^-G^-)$ наблюдается максимальное отклонение торсионных и валентных углов от идеальных значений. Учет электростатических взаимодействий для перегруженных структур слабо влияет на их относительную устойчивость.

Институт биофизики МЗ СССР

Поступила в редакцию
26 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, Makromolek. Chem., 35, 94, 1960.
2. R. Miller, L. Nielson, J. Polymer Sci., 56, 643, 1961.
3. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
4. Итоги науки, серия «Химия», Высокомолекулярные соединения, Теоретические аспекты конформаций макромолекул, под ред. А. И. Китайгородского, 1969.
5. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Nuovo cimento, 15, Suppl. 1, 68, 1960.
6. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.
7. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, D. Dall'Asta, Makromolek. Chem., 37, 160, 1960.
8. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, D. Dall'Asta, J. Polymer Sci., 51, 487, 1961.
9. R. A. Scott, H. A. Sheraga, J. Chem. Phys., 45, 2091, 1966.
10. R. D. Brown, M. Hefferman, Austral. J. Chem., 12, 554, 1959.
11. B. Bak, L. Hansen, R. Andersen, J. Molec. Spectr., 2, 368, 1958.
12. J. N. Murrell, V. M. S. Gil, Trans. Faraday Soc., 60, 248, 1964.
13. A. Veillard, G. Berthier, Theor. Chim. Acta, 4, 347, 1966.
14. E. Clementi, J. Chem. Phys., 46, 12, 1967.
15. Б. К. Кондратов, Ж. физ. химии, 42, 1597, 1968.
16. J. W. Emsley, J. Chem. Soc., A, 1968, 1387.
17. T. Yonezawa, H. Kato, M. Kato, Theor. Chim. Acta, 13, 125, 1969.
18. V. A. Crawford, J. Chem. Soc., 1953, 2058.
19. J. Haya Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 369, 1955.
20. H. D. Rudolph, H. Dreizler, Z. Naturforsch., A22, 940, 1967.
21. K. O. Ongham, S. J. Strickler, J. Chem. Phys., 53, 4313, 1970.
22. B. Bak, L. Hansen, R. Andersen, J. Chem. Phys., 22, 2013, 1954.
23. B. Bak, L. Hansen, R. Andersen, J. Molec. Spectr., 2, 361, 1958.
24. C. Rerat, Acta Crystallogr., 15, 427, 1962.
25. J. Russel, S. Wallwork, Acta Crystallogr., B27, 2457, 1971.
26. R. Desiderato, J. C. Terry, J. Heterocycl. Chem., 8, 617, 1971.
27. M. L. Hackert, R. A. Jacobson, Acta Crystallogr., B27, 1958, 1971.
28. M. Bicson, S. Lifson, Tetrahedron, 23, 769, 1967.
29. T. Shimanouchi, S. Mizushima, J. Chem. Phys., 23, 4, 1955.
30. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, J. Polymer Sci., 58, 1191, 1962.
31. A. Shizuo, J. Sci. Hiroshima Univ., 29, A-11, 97, 1965.