

УДК 539.107:541.64

## НЕРЕГУЛЯРНЫЕ КОНФОРМАЦИИ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

**В. П. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин,  
В. П. Евдаков**

На основе аддитивного приближения с использованием атом — атом потенциалов рассчитаны нерегулярные конформации изо- и синдиотактических фрагментов цепи поли-4-винилпиридина (П-4ВП), а также наиболее устойчивые конформации атактического П-4ВП для *dddl*; *ddld*; *dldd*; *dlll* — независимых тетрад асимметрических центров. Установлено, что спиральные участки одного знака вращения тип  $3_1$  для изоконфигурации и тип  $2_1$  для синдиоконфигурации асимметрических центров являются наиболее устойчивыми, сочетаются без каких-либо энергетических нагрузок, а спиральные участки противоположного вращения удачно сопрягаются через «буферную» структуру *транс*-зигзага. Показано, что конформационные структуры гетеротактического П-4ВП могут быть построены из блоков регулярных конформаций фрагментов цепи. Предложена модель ориентации макромолекул нестереоспецифического П-4ВП, в которой за дихроизм ответственны участки цепи с синдиотактической последовательностью асимметрических центров в конформации *транс*-зигзага.

Поскольку поли-4-винилпиридин (П-4ВП) со стереорегулярной конфигурацией цепей до настоящего времени не получен, основные усилия исследователей были направлены на изучение свойств и структуры атактического полимера. Характеристика микротактической структуры образцов П-4ВП, полученных радикальной полимеризацией, впервые была дана методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  [1]. Показано, что на долю синдиотактических триад *dld* падает  $\sim 50\%$  изотриад *ddd* —  $\sim 10\%$  и гетеротриад —  $\sim 40\%$  (*ddl*). Методом ИК-спектроскопии анализировались структурные особенности атактического П-4ВП в блоке [2]. Обнаружен значительный дихроизм полос поглощения в поляризационных спектрах ориентированных образцов П-4ВП. С использованием результатов расчета регулярных конформаций П-4ВП в работе [2] дана ориентировочная оценка доли участков макромолекул П-4ВП с синдиотактической последовательностью асимметрических центров (*dl*) в конформации планарного *транс*-зигзага. Сведения о конформационных структурах атактического П-4ВП в литературе отсутствуют. В данной работе метод теоретического конформационного анализа на основе попарно аддитивной схемы атом — потенциалов использован для предсказания возможных конформационных состояний макромолекул П-4ВП с различными наборами асимметрических центров *d* и *l*. Ранее показано, что изотактические цепи П-4ВП могут принимать регулярные конформации правой и левой спирали типа  $3_1$ , а также конформацию искаженного *транс*-зигзага [3, 4]. Регулярными конформационными структурами П-4ВП с синдиотактической конфигурацией являются молекулярные спирали  $2_1$  и планарная *транс*-конформация цепей.

Необходимые сведения по методу расчета, выбору и обоснованию структурно-аналитических параметров макромолекулы П-4ВП (длины валентных связей, валентные углы, торсионные и упругие константы, константы невалентного взаимодействия, зарядовое распределение на атомах цепи и ароматических колец) представлены в [3, 4]. При выборе констант невалентного взаимодействия в данной работе мы ограничива-

лись потенциалами Скотта — Шерага [5]. Независимо от конфигурации асимметрических центров моделью для отсчета торсионных углов служила *транс*-планарная структура скелета цепи. На рис. 1 изображен фрагмент цепи из четырех мономерных единиц в конфигурации *ddld* с *транс*-расположением связей основной цепи (отсчет торсионных углов в основной цепи  $\tau_i$ ,  $\psi_i$  и боковых привесках  $\lambda_i$  вели по часовой стрелке); атомы С на рисунке не обозначены. В представленной модели значения углов  $\tau_i$ ,  $\psi_i$ ,  $\lambda_i$  равны  $0^\circ$  (при  $\lambda_i=0$  ароматические кольца расположены в плоскости, образованной атомами  $\text{H}^a$ ,  $\text{C}^a$  и  $\text{C}^b$  и перпендикулярной плоскости зигзага). Независимыми геометрическими параметрами служили все

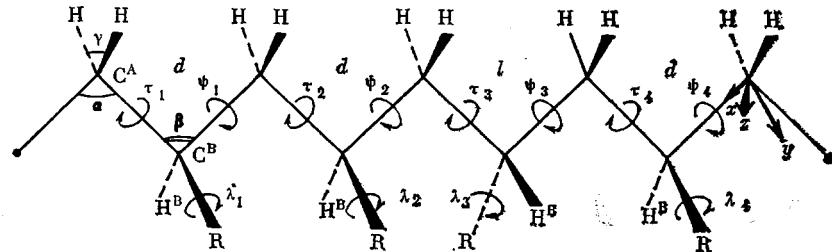


Рис. 1. Схема фрагмента цепи поли-4-винилпиридина из четырех мономерных единиц с *ddld*-конфигурацией асимметрических центров, где R — пиридиновый остаток

торсионные углы  $\tau_i$ ,  $\psi_i$ ,  $\lambda_i$ , где  $i=1-4$ . Валентные углы  $\alpha$  и  $\beta$  в скелете цепи фиксировали равными  $114^\circ$ , а дополнительные углы  $\gamma$  принимали равными  $111^\circ$ , что соответствует наиболее оптимальным значениям валентных углов в предпочтительных регулярных конформациях изо- и синдиотактических цепей П-4ВП. Коды конформаций мономерных единиц описывали в *транс*- (*T*) и *гош*-терминах (*G<sup>+</sup>* и *G<sup>-</sup>*), которым соответствуют следующие идеальные значения торсионных углов:  $T=0^\circ$ ;  $G^+=120^\circ$ ;  $G^-=-120^\circ$ .

Из конформационных карт фрагментов изотактических виниловых цепей с ароматическими привесками (поли-4-винилпиридина, поли-2-винилпиридина и полистирола) следует, что переход  $3_1$ -левой спирали в  $3_1$ -правую спираль и обратно ( $3_1L \rightleftharpoons 3_1R$ ) легко осуществим через конформацию искаженного *транс*-зигзага ( $Z_{iso}$ ) [3]. В работах [6—9] была дана оценка внутримолекулярных взаимодействий первого и второго порядков в изотактических цепях типа  $-(\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$  (в частности, полистирола), однако структура искаженного *транс*-зигзага не была обнаружена. В используемом подходе при анализе возможных конформаций изотактического полистирола [6, 8] фактически не учитывалось пространственное строение фенильных колец и связанное с ним внутримолекулярное притяжение ароматических привесков (стэкинг-взаимодействие). В результате, основываясь на убеждении, что предпочтительные конформации цепей изотактического полистирола ограничиваются равноволновыми структурами левой и правой спиралей  $3_1$ , авторы работ [7, 8] были вынуждены заключить, что участок левой спирали может следовать за участком правой спирали  $3_1R-3_1L(G-TTG^+)^*$ , тогда как обратный переход  $(TG^+) \rightarrow (G-T)$  чрезвычайно невыгоден. Однако второй стык не был исключен при оценке размеров цепи, так как полагалось, что при сравнительно небольших вариациях углов внутреннего вращения и валентных углов можно достичь значительного уменьшения энергии напряжения, а деспирализация цепи повысит ее энтропию. Наличие устойчивой искажен-

\* В нашем случае определение правой спирали согласуется с понятием правового винта.

Таблица 1

## Нерегулярные конформации стереорегулярных фрагментов цепи П-4ВП

Конфигурация	Нод конформации	Углы, град												$\Delta E, \text{ ккал/моль}$	$\Delta E, \text{ ккал/моль}$	Блоки регулярных конформаций
		$\tau_1$	$\psi_1$	$\tau_2$	$\psi_2$	$\tau_3$	$\psi_3$	$\tau_4$	$\psi_4$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$			
ddd	$G^+TG^+TTG-TG^-$	121	-4	124	11	20	-112	-7	-140	6	-25	-24	12	0,0	$3_iL-Z_i-3_iR$	
ddd	$TG-TTTG^+T$	1	-117	2	-10	12	0	119	0	-5	-1	-8	8	0,1	$3_iR-Z_i-3_iL$	
ddd	$TG-TG-TTG^+T$	-3	-120	8	-119	-3	0	122	2	-4	-3	-2	5	0,5	$3_iR-3iL$	
dld	$G^+TTG^+TTT$	120	3	3	98	1	8	8	1	8	5	5	10	0,0	$2_iL-Z_s$	
dld	$G^+TTG^+G+TTT$	120	2	2	129	124	-10	0	-3	9	2	5	10	0,0	$2_iL-Z_s$	
dld	$TG-G-TTTT$	-3	-125	-125	-7	-2	6	7	8	4	10	-4	-6	0,1	$2_iR-Z_s$	

ной *транс*-конформации изотактической цепи виниловых полимеров с фенильными и пиридиновыми привесками снимает эти затруднения, поскольку любые встречи спиральных участков могут быть осуществлены через промежуточную «буферную» структуру. Попутно следует отметить, что игнорирование конформации искаженного *транс*-зигзага изотактического полистирола неизбежно приведет к завышенным расчетным значениям среднеквадратичных размеров макромолекулярных цепей.

Макромолекулы изотактического П-4ВП не проявляют оптической активности в растворе и, следовательно, должны включать равные доли спиральных участков левого и правого вращения. Нами был проведен анализ возможных нерегулярных конформаций фрагмента цепи П-4ВП с ddd-d набором асимметрических центров. Непосредственная встреча левой ( $TG^+$ ) и правой ( $G-T$ ) спиралей типа  $3_i$  стерически запрещена, так как в месте их стыка при значениях торсионных углов  $G^+G^-$  наблюдается сильное перекрывание атомов пиридиновых колец, а также атомов цепи и привесок. При минимальных энергетических затратах возможна встреча правой и левой спиралей ( $G-T$ ) – ( $TG^+$ ) (табл. 1).

В выгодной конформации  $G^+T G^+TTG-TG^-$  ( $3_iL-Z_i-3_iR$ ) реализуется встреча левого и правого спиральных участков через небольшой отрезок цепи (диаду) в искаженной *транс*-конформации. Таким образом, в изотактической цепи роль участка цепи в конформации искаженного *транс*-зигзага как «буфера» между левыми и правыми спиралью очевидна. С малой энергией напряжения стыкуются спиральные структуры с искаженной *транс*-конформацией независимо от места стыка (например,  $TG-TTTG^+T$ ). В перечисленных предпочтительных конформациях отклонения торсионных углов главной цепи от идеальных значений  $T$ ,  $G^+$  и  $G^-$  малы, и углы  $\tau_i$ ,  $\psi_i$  сохраняют значения, типичные для регулярных конформеров (наибольшие отклонения наблюдаются в месте стыка и составляют менее  $20^\circ$ ). Углы  $\lambda_i$ , ответст-

венные за осевую ориентацию боковых привесков, также близки к идеальным значениям. Малые разности энергий между устойчивыми нерегулярными конформациями изотактической цепи предполагают небольшое число мономерных единиц в регулярных участках цепи.

В синдиотактических цепях П-4ВП (*ddl*) непосредственная встреча левого и правого спиральных участков типа  $2_1$  также приводит к огромным энергиям напряжения. Стык  $2_1L$ - и  $2_1R$ -спиралей характеризуется торсионными углами  $G^+G^+ - G^-G^-$  и сопровождается сильным перекрыванием атомов цепи и привесков. Энергетически выгодно сочленение  $2_1R$ - и  $2_1L$ -спиралей с конформацией плоского *транс*-зигзага независимо от последовательности их расположения вдоль цепи (табл. 1). Низкие значения энергии напряжения конформаций  $G^+TTG^+G^+TTT$  и  $TG^-G^-TTTT$  позволяют считать, что отрезок цепи в конформации плоского *транс*-зигзага может служить промежуточной структурой при встрече спиральных участков. При этом место стыка спиралей в синдиотактической цепи должно включать как минимум два мономерных остатка в *транс*-конформации ( $Z_1$ ). Сопоставление разностей энергий напряжения между устойчивыми конформациями цепей П-4ВП с изо- и синдиотактической конфигурацией асимметрических центров позволяет полагать, что статистические суммы цепей с разной стереоконфигурацией будут близкими по величине, т. е. не следует ожидать резких различий в макроСвойствах цепей различной конфигурации.

Случайное чередование *d*- и *l*-асимметрических центров в цепи макромолекулы приводит к атактическому полимеру, не обладающему регулярным строением. Нами для диагностики возможных конформаций макромолекул атактического П-4ВП анализировались четыре фрагмента цепи с независимыми тетрадами асимметрических атомов углерода в скелете: *ddll*; *ddld*; *dlld*; *dlll* (рис. 1).

В табл. 2 представлены значения торсионных углов и разностей энергий напряжения наиболее устойчивых конформаций участка цепи с конфигурацией *ddld*. Данную тетradу асимметрических центров можно расчленить на две перекрывающиеся последовательности — изодиаду (*dd*) и синдиотриаду (*ddl*). Каждый выделенный отрезок цепи сохраняет характерные для него конформационные структуры в рассматриваемом фрагменте цепи. Результаты расчета указывают на возможность непосредственной встречи спиральных участков одного знака ( $3_1$  —  $2_1$ ) и спиралей любого знака с *транс*-зигзагом. С невысокой энергией напряжения ( $\Delta E \approx 1,2$  ккал/моль мономерных единиц) возможна непосредственная встреча  $3_1R$ - и  $2_1L$ -спиралей, тогда как обратный переход чрезвычайно невыгоден. Качественно новые конформационные формы не появляются: конформации цепи строятся из блоков устойчивых структур конфигурационно однородных отрезков (наибольшие отклонения торсионных углов цепи от идеальных значений наблюдаются в местах стыка). Небольшие вариации наблюдаются в значениях торсионных углов боковых привесков  $\lambda_i$ , которые, однако, приближаются к равновесным значениям составных структур при включении в общую потенциальную функцию в качестве переменных валентных углов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

В следующем конфигурационном наборе *dddl* можно выделить два перекрывающихся участка: с изо- (*ddd*) и синдио (*dl*) — последовательностью асимметрических центров. В атактическом П-4ВП, полученном радиальной полимеризацией, доля триад *ddd* в цепи невелика и составляет по данным ЯМР  $^{13}\text{C} \sim 10\%$  [1]. Конформации фрагмента цепи с конфигурацией асимметрических центров *dddl* будут строиться из структур, специфических для *ddd*- и *dl*-участков цепи. В табл. 2 представлены результаты расчета наиболее стабильных конформаций фрагмента макромолекулы с конфигурацией асимметрических центров *dddl*. Наиболее глубоким минимумом потенциальной энергии обладает структура *транс*-зигзага атомов углерода цепи. Отклонения углов  $\tau_i$  и  $\phi_i$  от идеальных значе-

Предпочтительные конформации фрагмента цепи с различными наборами асимметрических центров

Таблица 2

Код конформации	Углы, град													$\Delta E$ , ккал/ моль. ж.ед	Блоки регу- лярных конформаций
	$\tau_1$	$\psi_1$	$\tau_2$	$\psi_2$	$\tau_3$	$\psi_3$	$\tau_4$	$\psi_4$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$			
<i>dddl</i> -Конфигурации															
<i>TTTTTTT</i>	0	-12	10	-8	12	3	2	-3	0	-7	-12	-21	0	$Z_i-Z_s$	
<i>G+TG+TG+TTG+</i>	121	4	123	4	120	-6	-2	118	-2	0	1	-9	0,55	$3_1L-2_1L$	
<i>TG-TG-G-TG-G-T</i>	-2	-118	8	-120	-6	-125	-124	-1	15	0	-7	-9	0,6	$3_1R-2_1R$	
<i>G+TG+TG+TTT</i>	121	4	122	3	118	-8	-2	2	-2	-1	4	-8	0,55	$3_1L-Z_s$	
<i>TG-TG-TTTT</i>	-3	-121	8	-117	-2	7	8	0	-18	-5	0	-18	0,65	$3_1R-Z_s$	
<i>TTTTTG-G-T</i>	2	-10	14	-13	8	-119	-123	-2	8	-1	-7	-7	0,9	$Z_i-2_1R$	
<i>ddld</i> -Конфигурации															
<i>TTTTTTTT</i>	1	-14	12	7	1	-6	-8	-2	8	1	-8	-23	0	$Z_i-Z_s$	
<i>G+TG+TTG+G+T</i>	121	7	119	-9	7	106	121	-6	-2	8	-2	-14	0,6	$3_1L-2_1L$	
<i>TG-TG-G-TTG-</i>	-1	-120	-1	-128	-120	10	2	119	1	-7	3	-8	0,75	$3_1R-2_1R$	
<i>G+TG+TTTTT</i>	119	6	119	-8	-2	0	-1	3	0	8	-2	-43	0,15	$3_1L-Z_s$	
<i>TG-TTTTTT</i>	0	-116	2	6	1	-7	-8	-4	-4	-3	-7	-22	0,7	$3_1R-Z_s$	
<i>TTTTTG+G+T</i>	1	-9	12	2	2	121	121	1	0	-7	-12	-16	0,8	$Z_i-2_1L$	
<i>TTTG-G-TTG-</i>	1	-12	12	-122	-123	3	3	-118	2	-5	2	-4	0,85	$Z_i-2_1R$	
<i>dldl</i> -Конфигурации															
<i>TTTTTTTT</i>	2	4	6	4	-16	-7	-5	1	13	-4	-11	-23	0	$Z_s-Z_i-Z_s$	
<i>G+TTG+TG+G+T</i>	119	-2	-5	117	4	126	124	0	-3	-7	-4	-14	0,65	$2_1L-3_1L-2_1L$	
<i>TG-G-TG-TTG-</i>	-4	-121	-120	-5	-117	10	2	-118	0	-2	3	-4	0,65	$2_1R-3_1R-2_1R$	
<i>TG-G-TTG+G+T</i>	-5	-121	-114	14	-6	123	129	1	-16	0	-8	-8	0,6	$2_1R-Z_i-2_1L$	
<i>TTTG+TG+G+T</i>	0	-3	-4	116	4	126	123	0	-2	-6	-4	-12	0,65	$Z_s-3_1L-2_1L$	
<i>TTTG-TTG-</i>	-1	2	0	-6	-118	8	-2	-121	5	-4	12	-4	0,15	$Z_s-Z_i-2_1R$	
<i>TTTTTG+G+T</i>	0	0	0	14	-6	118	123	4	9	2	-2	23	0,35	$Z_s-Z_i-2_1L$	
<i>TTTG+TTTT</i>	0	-2	-1	116	3	3	0	1	3	-2	1	-7	0,25	$Z_s-3_1L-Z_s$	
<i>TTTG-TTT</i>	1	3	1	-7	-120	6	-1	-1	6	-3	9	-5	0,1	$Z_s-3_1R-Z_s$	
<i>ddll</i> -Конфигурации															
<i>TTTTTTTT</i>	1	7	11	3	3	5	15	-1	6	0	-7	-15	0	$Z_i-Z_s-Z_i$	
<i>G+TG+TTG+TG+</i>	119	5	119	-9	-3	118	4	123	0	3	-4	-6	0	$3_1L-2_1L-3_1L$	
<i>TG-TG-G-TG-T</i>	0	-120	-1	-126	-127	0	-120	2	16	-8	-8	-3	0,2	$3_1R-2_1R-3_1R$	
<i>G+TG+TTTG-T</i>	121	7	120	-7	0	-2	-120	1	0	4	-5	7	0,55	$3_1L-Z_s-3_1R$	
<i>TTTTTG+TG+</i>	0	-9	13	-2	-6	117	4	111	3	-5	-7	-3	0,05	$Z_i-Z_s-3_1L$	
<i>TG-TTTTTT</i>	-1	-117	2	0	0	5	-14	0	-9	1	-4	-11	0,1	$3_1R-Z_s-Z_i$	
<i>TG-TTTTG-T</i>	0	-116	3	5	4	2	-120	-5	-14	3	-9	9	0,3	$3_1R-Z_s-3_1R$	
<i>TTTG-G-TG-T</i>	1	-13	8	-120	-126	-2	-116	6	5	-4	-5	4	0,5	$Z_i-2_1R-3_1R$	
<i>TTTG-G-TT</i>	1	-13	9	-119	-120	7	-13	6	4	-4	-1	-9	0,7	$Z_i-2_1R-Z_i$	

ний не превышает  $\pm 12^\circ$ , что хорошо согласуется с результатами расчетов регулярных форм цепи стереоспецифического П-4ВП. Таким образом, в случае атактического П-4ВП геометрия конформаций мономерных единиц не претерпевает аномальных изменений, и структура полимера может быть представлена последовательностями регулярных конформаций отдельных стереоспецифических блоков цепи. Возможные сочленения регулярных конформаций в скелете можно продемонстрировать на примере пространственных форм  $G^+TG^+TG^+TTG^+$  и  $TG-TG-TG-G-T$ . В первой конформации осуществляется встреча  $3,L$ - и  $2,R$ -спиралей, во второй — соответствующих правых спиралей. Подобное преобразование энергетически выгодно, так как не вызывает никаких стерических затруднений. Непосредственная встреча спиральных участков  $3,L$  и  $2,R$  противоположного вращения запрещена вследствие  $G^+G^-$ -перекрывания; обратный стык возможен с невысокой энергией напряжения. Конформеры  $G^+TG^+TG^+TTT$  и  $TG-TG-TTTT$  гармонически передают встречу  $3,L$ - и  $3,R$ -спиральных форм изофрагмента цепи с планарным зигзагом синдиофрагмента. В конформации  $TTTTG-G-T$  выгодно сопрягаются искаженный транс-зигзаг изо-последовательности цепи с синдио-спиралью  $2,R$ , и в этом случае отсутствует перекрывание атомов (торсионные углы имеют значения, близкие к идеальным). Низкие значения энергий напряжения конформеров  $TG-TG-TTTT$  и  $TTTTG-G-T$  указывают на независимый от типа спиралей переход (изо- $3$ , или синдио- $2$ ,) к транс-форме.

Двух разобранных конфигурационных структур в принципе достаточно для предсказания конформационных состояний гетеротактического П-4ВП с иными наборами асимметрических центров. Выявленные закономерности в построении конформаций в полной мере проявляются и в случае фрагментов с конфигурациями  $ddd$  и  $ddl$ . Первый фрагмент можно разбить на два синдио-участка с противоположными стереохимическими последовательностями асимметрических центров  $dl$  и  $ld$ . Второй фрагмент отражает столкновение изо-последовательностей асимметрических центров с зеркальноотраженными конфигурациями  $dd$  и  $ll$ .

Для набора  $ddd$  встреча конформационных структур, типичных для синдио-конфигураций, осуществляется через  $ll$ -участок цепи, который характеризуется собственными конформациями: искаженным транс-зигзагом и спиралями  $3,L$  и  $3,R$  (табл. 2). В конформации  $G^+TTG^+TG^+G^+T$  легко проследить трансформацию  $2,L$ -спирали с  $dl$ -конфигурацией в  $2,L$  с  $ld$ -конфигурацией через отрезок спирали  $3,L$  с конфигурацией  $ll(G^+T)$ . Установленная закономерность непосредственной встречи спиралей одного знака вращения здесь также выполняется. В конформационном анализе фрагмента цепи с конфигурацией  $ddd$  необходимо учитывать возможность реализации структур с устойчивыми значениями торсионных углов, характерных для спиралей изо-диады  $ll$ . Иллюстрацией сказанного могут служить конформеры  $TTG^+TTT$  и  $TTTG-TTT$ . Выгодны конформации  $TTG^+TG^+G^+T$ ;  $TTTG-TTG^-$ ;  $TTTTG^+G^+T$ ; все они могут быть описаны столкновением структур отдельных стереорегулярных единиц без каких-либо существенных искажений последних. При переходе от  $ll$ -изо-диады к  $ld$ -синдио-диаде возможна встреча  $3,L$  левой и  $2,R$  правой спиралей: обратный стык запрещен вследствие  $G^-G^+$ -перекрывания. Отмеченные закономерности проявляются и при отборе устойчивых конформаций фрагмента цепи с  $ddll$ -конфигурацией (табл. 2). Не вызывает сомнений возможное сочленение спиралей одного знака; спиральные участки независимо от типа спирали и знака вращения встречаются с транс-формой при минимальных энергетических затратах.

Конформационный анализ всех исследованных фрагментов цепей П-4ВП независимо от их конфигурации указывает на особую роль небольших отрезков цепи в транс-конформации как «буфера» между спиральными формами разного знака вращения.

Рассмотренные фрагменты цепей с независимыми наборами конфигураций асимметрических центров могут реализовываться в конформациях *транс*-зигзага, причем с очень близкими энергиями напряжения ( $\Delta E \leq 0,15$  ккал/моль мономерных единиц). Включение в полную потенциальную функцию гуковской составляющей энергии, обязанной деформации валентных углов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , не привело к существенным изменениям в за-селенности конформационных состояний. Абсолютные значения энергии напряжения конформеров, естественно, упали, торсионные углы стали ближе к идеальным значениям, однако относительная устойчивость конформаций сохранялась.

Электростатические взаимодействия при  $\epsilon_{\text{ср}}=4$  не оказывают существенного влияния на геометрию конформационных структур, однако за-

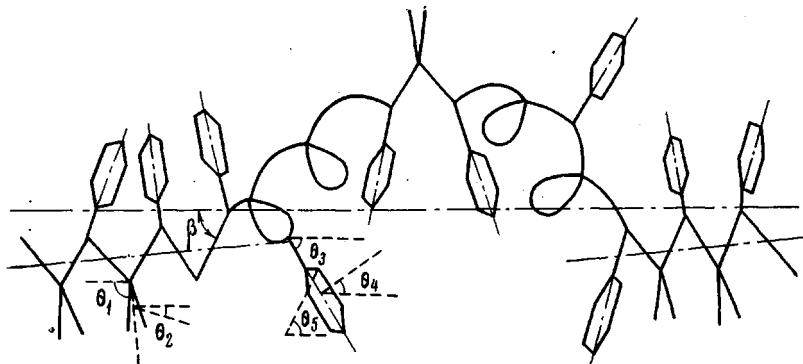


Рис. 2. Схема отрезка ориентированной цепи атактического поли-4-винилпиридина с различными структурными элементами. Углы ориентации групп  $\text{CH}_2$  и пиридиновых привесок:

$\theta_1$  — угол между осью макромолекулы и биссектрисой угла  $\text{CH}_2$ -группы;  $\theta_2$  — угол между осью цепи и нормалью к плоскости  $\text{CH}_2$ -группы;  $\theta_3$  — угол между осью цепи и осью привеска;  $\theta_4$  — угол между осью цепи и нормалью к кользу;  $\theta_5$  — угол между осью цепи и прямой, лежащей в плоскости кольца перпендикулярно его оси

метно снижают устойчивость тех из них, которые имеют *транс*-расположение соседних мономерных единиц (параллельное расположение диполей пиридиновых колец обуславливает сильное электростатическое отталкивание), т. е. спирализация цепей увеличивается.

Таким образом, выявленные закономерности в построении пространственных структур цепи нестереорегулярного П-4ВП позволяют предсказывать конформации макромолекул П-4ВП любой заданной последовательности асимметрических центров.

Попытаемся установить связь дихроизма ИК-полос поглощения ориентированных образцов П-4ВП со структурой и ориентацией макромолекул полимера. Ранее [2] был обнаружен значительный дихроизм отдельных полос поглощения в ИК-спектрах, ориентированных прокаткой образцов П-4ВП, полученного радикальной полимеризацией. Предполагая, что за дихроизм ответственны только участки цепи с синдиотактической последовательностью асимметрических центров в конформации плоского *транс*-зигзага, а остальные структурные единицы дают изотропный вклад в дихроизм, была дана оценка доли таких участков при параметре ориентации  $S=0,48$ . Анализ нерегулярных конформаций П-4ВП подтверждает данную каноническую модель ориентации. Если считать, что моменты перехода отдельных видов колебаний пиридинового кольца направлены по его оси или нормали к плоскости кольца, а колебания  $\text{CH}_2$ -группы — вдоль биссектрисы валентного угла и нормали к плоскости группы, то наибольшей величины дихроизма следует ожидать для ориентированных синдио-участков цепи П-4ВП в конформации планарного *транс*-зигзага, поскольку данная структура характеризуется углами ориентации пириди-

новых привесков и  $\text{CH}_2$ -групп относительно оси цепи, равными 0 или  $90^\circ$  (моменты перехода параллельны или перпендикулярны оси цепи). Данная конформация помимо высокой устойчивости (и, следовательно, высокой доли ее в радикальном П-4ВП) представляет наиболее вытянутую форму цепи из всех возможных конформаций полимера, т. е. наилучшим образом удовлетворяет условию осевой ориентации. Вследствие ориентирующего эффекта в процессе прокатки образца полимера оси цепей будут располагаться преимущественно вдоль направления прокатки, и доля участков цепей в  $TT$ -конформации будет возрастать за счет вырождения

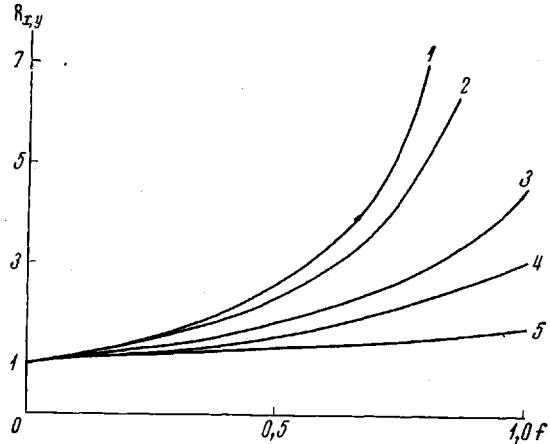


Рис. 3. Зависимость дихроичного отношения  $R_{x,z}$  от доли отрезков цепи с синдиотактической последовательностью асимметрических центров в конформации плоского *транс*-зигзага  $f$  при различных параметрах ориентации  $S$ , характеризующих наклон синдио-участков относительно оси ориентации:

1 —  $\beta=0^\circ$  ( $S=0$ ); 2 —  $\beta=10^\circ$  ( $S=0,031$ ); 3 —  $\beta=20^\circ$  ( $S=0,142$ );  
4 —  $\beta=25^\circ$  ( $S=0,244$ ); 5 —  $\beta=39^\circ$  ( $S=0,625$ )

спиральных структур [10, 11]. На рис. 2 дано схематическое изображение отрезка ориентированной цепи атактического П-4ВП, включающего различные структурные элементы, с указанием углов ориентации ( $i=1-5$ ) относительно оси цепи.

В случае совершенной осевой ориентации при случайному расположению макромолекул по отношению к вращению вокруг оси цепи дихроичное отношение дается простым выражением [9]  $R_{x,z}=2 \operatorname{ctg}^2 \theta$  ( $\theta$  — угол момента перехода с осью цепи). Экстремальные значения  $R_{x,z}$  будут иметь ИК-полосы поглощения группы в *транс*-конформации синдио-участков цепи. Чтобы оценить вклады других структур в суммарное значение  $R_{x,z}$ , были проанализированы все рассчитанные конформации цепи с независимыми тетрадами асимметрических центров. За ось ориентации принимали линию, проходящую через  $\text{C}^A$ -углеродные атомы  $\text{CH}_2$ -групп цепи в конформации плоского *транс*-зигзага. Исходя из значений углов ориентации  $\theta_i$ , были вычислены значения  $R_{x,z}$  при произвольном параметре ориентации  $S=0,48$  по формуле 39 (гл. V [10]) для полос поглощения всех  $\text{CH}_2$ -групп и пиридиновых колец. Анализ значений  $R_{x,z}$  различных конформационных структур фрагментов цепи свидетельствует о том, что в достаточном приближении суммарный вклад конформаций, за исключением плоского *транс*-зигзага, можно рассматривать как изотропный. При осях синдио-участков цепи в  $TT$ -конформации, совпадающих с осью макромолекулы, дихроизм полос поглощения может быть рассчитан по известному соотношению [13]

$$R_{x,z} = \frac{f \cos^2 \theta + \frac{1}{3}(1-f)}{\frac{1}{2}f \sin^2 \theta + \frac{1}{3}(1-f)},$$

где  $f$  — доля участков цепи в  $TT$ -конформации. Это уравнение не в полной мере отражает реальное состояние полимера, так как не учитывает реальность конформации *транс*-зигзага (наблюдаются небольшие отклонения углов  $\tau_i$ ,  $\psi_i$ ,  $\lambda_i$  от  $0^\circ$ ), иссовершенство ориентации синдио-участков, ответственных за диахроизм. Если принять, что все синдио-участки в  $TT$ -конформации расположены под средним углом  $\beta$  к оси цепи, то диахроичное отношение примет следующий вид [14]:

$$R_{x,z} = \frac{f \cos^2 \theta + S + 1/(1-f)}{1/2 f \sin^2 \theta + S + 1/(1-f)},$$

где  $S = 2 \sin^2 \beta / (2 - 3 \sin^2 \beta)$  — параметр ориентации, характеризующий наклон синдио-отрезков цепи в конформации *транс*-зигзага к оси цепи. С использованием данного уравнения построено семейство кривых  $R_{x,z} = f(f)$  (рис. 3) для различных значений углов наклона  $\beta$ . Легко заметить, что значение диахроичного отношения  $R_{x,z}$  очень чувствительно к значению параметра ориентации: незначительное увеличение  $S$  приводит к существенному падению диахроичного отношения, особенно при большой доле *транс*-участков. Для структурного анализа ориентированных образцов П-4ВП и других виниловых атактических полимеров с ароматическими боковыми группами с помощью полученного уравнения достаточно знать средний угол наклона  $\beta$  участков в конформации *транс*-зигзага, который может быть оценен теоретически для достаточно длинных фрагментов цепей методами конформационной статистики при заданной микротактической структуре полимера или определен экспериментально.

Авторы выражают благодарность В. А. Кабанову за участие в обсуждении результатов данной работы.

Институт биофизики

Поступила в редакцию  
2 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., A15, 443, 1973.
2. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин, Л. А. Казарин, Ю. Э. Кирш, Ж. прикл. спектроскопии, 21, 862, 1974.
3. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., A16, 2107, 1974.
4. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., A16, 2544, 1974.
5. R. A. Scott, H. A. Sheraga, J. Chem. Phys., 45, 2091, 1966.
6. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 5, 279, 1963.
7. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
8. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
9. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, J. Polym. Sci., 58, 1191, 1962.
10. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.
11. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. теор. физики, 25, 649, 1955.
12. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 78, 879, 1951.
13. А. Эллиот, Инфракрасные спектры и структура полимеров, «Мир», 1972.
14. M. Beer, Proc. Roy. Soc., A236, 136, 1956.