

УДК 541.64:539(199+2)

РАСЧЕТ РЕГУЛЯРНЫХ КОНФОРМАЦИЙ
ИЗО- И СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНИЙХЛОРИДАВ. П. Панов, В. И. Дубровин, В. В. Гусев,
В. П. Евдаков

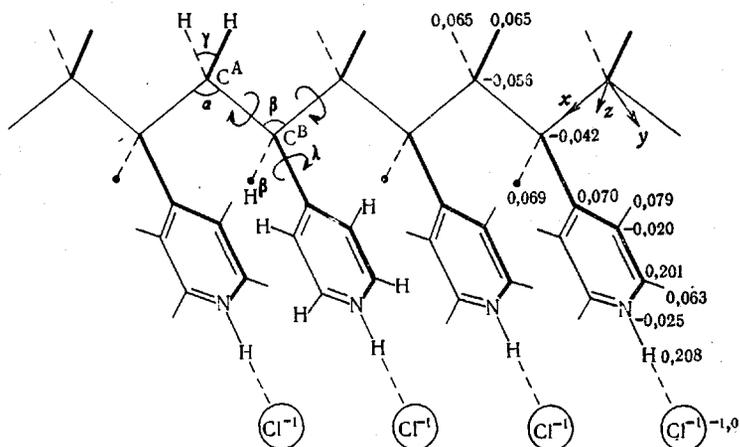
На основе аддитивного приближения с использованием атом-атом потенциалов рассчитаны регулярные конформации изолированных цепей изо- и синдиотактического поли-4-винилпиридинийхлорида (П-4ВПХ). Конформационный анализ П-4ВПХ помимо обычных типов взаимодействий включал кулоновское взаимодействие поликатиона с противоионами. Электростатические взаимодействия играют существенную роль в отборе устойчивых конформаций изотактического П-4ВПХ, а в случае синдиотактического П-4ВПХ эффект менее значителен.

Ранее на основе потенциалов взаимодействий валентно несвязанных атомов были рассчитаны регулярные и нерегулярные конформации изо-[1], синдио-[2] и атактического [3] поли-4-винилпиридина (П-4ВП). Цепи изотактического П-4ВП характеризуются регулярными конформациями правой (*R*) и левой (*L*) спиралей типа Z_1 , а также конформацией искаженного *транс*-зигзага (Z_i). Регулярными конформационными структурами П-4ВП с синдиотактической конфигурацией являются молекулярные спирали Z_1 и планарная *транс*-конформация (Z_s).

Протонирование П-4ВП (кватернизация атомов азота пиридиновых остатков) приводит к заряженной форме полимера, поведение которого во многом будет определяться электростатическим отталкиванием положительно заряженных пиридиновых остатков и притяжением между поликатионом и противоионами. Анализ невозмущенных размеров полианионов показал [4], что эти два типа взаимодействий приводят к противоположным эффектам. Резкие изменения конформационных свойств П-4ВП при протонировании макромолекул [5] были отмечены методами потенциометрического титрования, вискозиметрии и ПМР. Сведения о конформационной структуре макромолекул поли-4-винилпиридинийхлорида (П-4ВПХ) в литературе отсутствуют. В данной работе представлены результаты расчета регулярных конформаций изолированных цепей изо- и синдиотактического П-4ВПХ. Конформационный анализ П-4ВПХ помимо обычных типов взаимодействий включал кулоновское взаимодействие поликатиона с противоионом.

При расчете устойчивых конформаций изо- и синдиотактического П-4ВПХ в рамках модели атом-атом потенциалов мы исходили из ряда структурно-аналитических параметров, подобранных для виниловых полимеров с ароматическими привесками (длины валентных связей, валентные углы, торсионные, упругие и константы невалентного взаимодействия) [1-3].

Ниже представлена схема фрагмента цепи П-4ВПХ с *изо*-конфигурацией (*dddd*) (в случае синдио - *dldl*) асимметрических центров.



Расстояния N—N и H...Cl приняты равными 0,95 и 2,0 Å, исходя из данных рентгеноструктурного анализа кристаллического пиридинийхлорида [6]. Выбор констант невалентного взаимодействия ограничен потенциалами типа «6-12» с параметрами Скотта — Шераги [7]. Наибольшая неопределенность возникла при выборе значений избыточных зарядов на атомах и значений эффективной диэлектрической постоянной (учет влияния среды). Избыточные заряды ($\pi + \sigma$) пиридиновых остатков взяты из данных квантовохимического расчета иона пиридиния по методу ППДП-2 [8] (ввели поправку на замещение протона у γ -углеродного атома кольца). В указанной работе наблюдали удовлетворительное согласие результатов расчета с опытными данными по дипольному моменту, химическим сдвигам протонов, потенциалам ионизации пиридина. Суммарный заряд мономерной единицы принимали равным +1, а на ионе хлора соответственно -1 (заряды даны в единицах заряда электрона). Взаимодействия ионов хлора с атомами цепи и привесков также рассчитывали в монополярном приближении по закону Кулона. Ионы хлора располагали по оси пиридиновых остатков на равновесном расстоянии от водородного атома. Предварительный расчет показал, что отклонения иона Cl от оси приводят к значительному увеличению энергии напряжения вследствие электростатического отталкивания атомов, поэтому в последующих расчетах положение Cl не меняли.

Изотактический поли-4-винилпиридинийхлорид. Из конформационного анализа изотактического П-4ВП следует [1], что при введении в общую потенциальную энергию термов, обусловленных электростатическим взаимодействием атомов ($\epsilon_{\text{эф}}=1$ и 4), наблюдается понижение устойчивости конформации искаженного *транс*-зигзага, вследствие кулоновского отталкивания атомов соседних пиридиновых привесков (почти параллельное расположение векторов дипольных моментов пиридиновых колец). Понижение устойчивости конформации сопровождается отклонением торсионных углов от значений, присущих плоскому *транс*-зигзагу (вариации торсионных углов τ и ψ достигают 7—9°). Электростатические взаимодействия сделали более предпочтительными спиральные конформации изотактического П-4ВП, при этом геометрические параметры цепи сохраняли свои значения.

Расчет конформаций изотактического П-4ВПХ без электростатических взаимодействий атомов (что соответствует модели бесконечно разбавленных растворов при полном электростатическом экранировании зарядов) показал, что устойчивость искаженной *транс*-формы, ее геометрические параметры претерпевают незначительные изменения по сравнению с конформационными характеристиками непротонированной формы П-4ВП.

Включение электростатики в конформационную энергию с учетом взаимодействия поликатиона с противоионами Cl^{-1} (таблица) снижает устойчивость конформации Z_i тем сильнее, чем ниже значение эффективной диэлектрической постоянной. При $\epsilon_{\text{эф}}=4$ разность энергий напряжения искаженной *транс*-формы и спиральных конформаций Z_i составляет 3,3 ккал/моль·м.ед. Отклонения углов внутреннего вращения τ и ψ в

скелете цепи от идеальных значений достигают $\sim 15^\circ$, т. е. степень искажения конформации возрастает (в П-4ВП при учете электростатических взаимодействий атомов торсионные углы имели значения $6-7^\circ$).

Для исследования влияния среды на отбор конформационных состояний макромолекул П-4ВПХ рассчитано значение потенциальной энергии конформаций цепи при $\epsilon_{эф}=1$. Значение торсионных углов τ и ψ в искаженном *транс*-зигзаге при максимальном значении энергии электроста-

Устойчивые регулярные конформации изо- и синдиотактического поли-4-винилпиридинийхлорида

Конформация	Углы, град						ΔE , ккал/ /моль· ·м.ед.
	τ	ψ	λ	α	β	γ	
Изо- тактический П-4ВПХ							
Без учета электростатических взаимодействий							
Z_i	-7	+8	0	113	110	110	0
3_iR	-4	-117	3	112	111	111	1,6
С учетом противоионов при $\epsilon_{эф}=1$							
Z_i	14	-17	6	114	111	109	3,7
3_iL	119	6	-2	113	111	110	0
С учетом противоионов при $\epsilon_{эф}=4$							
Z_i	13	-15	2	113	111	109	3,3
3_iL	119	5	-2	112	111	110	0
3_iR	-4	-116	4	112	111	110	0
Без учета противоионов при $\epsilon_{эф}=4$							
Z_i	13	-9	0	115	111	109	3,4
3_iL	118	6	-2	112	110	109	0
3_iR	-3	-115	3	112	110	110	0
Синдиотактический П-4ВПХ							
С учетом противоионов при $\epsilon_{эф}=4$							
Z_s (планарный)	0	0	-5 3	111	111	110	1,7
Z_s	1	2	-1 1	113	109	110	1,5
2_iL	114	3	-1 0	112	110	110	0
2_iR	-5	-125	-5 3	112	112	110	0
Без учета противоионов при $\epsilon_{эф}=4$							
Z_s	1	2	-1 -1	113	110	109	1,6
2_iL	114	3	-1 0	112	110	110	0
2_iR	-5	-125	-5 3	112	112	110	0

тического взаимодействия достигали еще более высоких значений (16°); геометрия спиральных пространственных форм практически не изменялась, так как углы внутреннего вращения имели значения, близкие к значениям, характеризующим спиральные конформации 3_iR и 3_iL изо- тактического П-4ВП. Таким образом, можно ожидать, что параметры молекулярных спиралей П-4ВП и П-4ВПХ близки и будут слабо зависеть от электрических свойств молекул растворителей. Нами рассчитаны энергии напряжения конформаций П-4ВПХ при исключении взаимодействий поликатиона с противоионами Cl^{-1} , т. е. в условиях, приближающихся к бесконечно разбавленным растворам полимера. Устойчивость конформационных форм, их геометрическая структура при этом остались прежними. Наблюдалось небольшое увеличение энергии напряжения конформации Z_i ; валентные углы достигли значений 115° , а торсионные — уменьшались.

Результаты расчета указывают на значительные внутренние перенапряжения в конформации Z_i изотактического П-4ВПХ как при учете взаимодействий поликатиона с ионами хлора, так и без учета последних, что вызвано большим значением электростатического отталкивания диполей колец в П-4ВПХ по сравнению с непротонированной формой П-4ВП. Электростатические взаимодействия играют существенную роль в отборе устойчивых конформаций изотактического П-4ВПХ, однако влияние ионов хлора на дифференциацию конформационных состояний протонированного П-4ВП менее значительно. Абсолютные значения энергии электростатического отталкивания атомов в цепи изотактического П-4ВПХ падают при учете взаимодействий их с противоионами независимо от конформационной структуры макромолекул.

Синдиотактический поли-4-винилпиридинийхлорид. В непротонированной форме синдиотактического П-4ВП электростатические взаимодействия не оказывают заметного влияния на устойчивость пространственных форм: конформация плоского *транс*-зигзага и спиральные конформации типа Z_i имеют близкие энергии напряжения [2]. В случае полиэлектролита устойчивость спиралей и плоского зигзага различна, более предпочтительны спиральные конформации (таблица).

При анализе пространственных форм П-4ВПХ помимо *транс*-зигзага, двух спиралей Z_iR и Z_iL , рассматривали также конформацию идеального *транс*-зигзага при $\alpha = \beta$ и $\tau = \psi = 0$, как наиболее приемлемую конформацию с точки зрения эффектов упаковки. Минимизацию полной потенциальной функции в последнем случае проводили только по углам внутреннего вращения привесков $\lambda_{a,i}$ и валентному углу α . Сопоставляя результаты расчета конформаций идеального и слегка искаженного зигзага протонированного П-4ВПХ (таблица), можно отметить, что отклонения углов $\lambda_{a,i}$ от идеальных значений весьма малы (несколько больше в случае идеального планарного зигзага). Разность энергии плоской и слегка искаженной формы (Z_s) много меньше эффектов упаковки, т. е. в кристалле отклонения атомов цепи П-4ВПХ от конформации плоского зигзага минимальны.

Независимо от взаимодействия противоионов с полиэлектролитом в П-4ВПХ спираль Z_i более устойчива (при $\epsilon_{эф} = 4$ разность энергии $\Delta E \approx 1,5$ ккал/моль·м.ед) и не претерпевают сколько-нибудь заметных геометрических искажений. Без учета электростатических взаимодействий атомов цепи поли-4-винилпиридина с противоионами Cl^- относительная устойчивость конформаций *транс*-зигзага и спиралей Z_i практически сохранилась при увеличении абсолютных значений энергии напряжения конформаций (та же, что и в случае учета всех взаимодействий). Следует отметить, что абсолютные значения энергий напряжения предпочтительных регулярных изо- и синдиотактических цепей П-4ВПХ сопоставимы по значению (некоторое предпочтение можно отдать конформациям синдиотактического П-4ВПХ).

При протонировании атактического П-4ВП (60% синдио-, 30% гетеротриад [9]) в ЯМР-спектре последнего наблюдается слабопольный сдвиг резонансных сигналов протонов невозмущенных пиридиновых колец (колец не несущих избыточного положительного заряда), что связано с уменьшением диамагнитного экранирования протонов кольцевыми токами [5, 10]. Согласно оценке диамагнитного экранирования протонов П-4ВП в рамках модели наведенных токов, дополнительные химические сдвиги α - и β -протонов колец П-4ВП в конформации Z_s составляют 0,6 и 0,3 м.д. соответственно (δ -шкала). Химические сдвиги α - и β -протонов пиридиновых колец П-4ВП в конформации Z_iL (или Z_iR) не чувствительны к эффектам кольцевых токов. Учитывая большую устойчивость спиральных конформаций Z_i синдиотактического П-4ВПХ по сравнению с конформацией искаженного зигзага при той же величине тока, можно полагать, что слабопольный сдвиг резонансных сигналов α - и β -протонов невоз-

мущенных колец протонированного П-4ВП связан со смещением конформационного равновесия в сторону образования большей доли синдио-участков с конформациями 2_1L и 2_1R .

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

Институт биофизики
МЗ СССР

Поступила в редакцию
12 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., *A16*, 2107, 1974.
 2. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., *A16*, 2544, 1974.
 3. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., *A17*, 87, 1975.
 4. G. Allegra, S. Brüchner, V. Crescenzi, Europ. Polymer J., *8*, 1255, 1972.
 5. Ю. Э. Кириш, О. П. Комарова, Г. М. Луковкин, Europ. Polymer J., *9*, 1405, 1973.
 6. C. Rerat, Acta Crystallogr., *15*, 427, 1962.
 7. R. A. Scott, H. A. Sherada, J. Chem. Phys., *45*, 2091, 1966.
 8. J. M. Emsley, J. Chem. Soc., *A*, 1968, 1387.
 9. Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кириш, Высокомолек. соед., *A15*, 443, 1973.
 10. В. П. Панов, Е. Д. Воронцов, В. П. Евдаков, Ж. прикл. спектроскопии, *22*, 111, 1975.
-