

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1979

УДК 541.64:539.199

РЕГУЛЯРНЫЕ КОНФОРМАЦИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Дубровин В. И., Панов В. П.

Методом атом-атомных функций (с учетом невалентных, торсионных, электростатических взаимодействий и деформаций валентных углов) исследованы конформационные состояния макромолекул поли-*N*-винилпирролидона. В случае синдиотактических цепей предпочтительны конформации плоского транс-зигзага и спиралей 2_1L и 2_1R . Особенностью цепей поливинилпирролидона с изотактической конфигурацией квазисимметрических центров является возможность реализации двух рыхлых спиралей с большим радиусом витка (zL и zR) наряду со спиралями 3_1L и 3_1R , характерными для разнообразных виниловых полимеров типа $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$. Оценены барьеры и пути конформационных переходов макромолекул поливинилпирролидона. Показано, что конформационные превращения не влияют существенно на форму пирролидонового цикла. Определенное влияние на иерархию конформационных состояний поливинилпирролидона оказывают электростатические взаимодействия в цепи.

Благодаря ценным свойствам поли-*N*-винилпирролидон (ПВП) нашел широкое использование в фармацевтической промышленности в качестве кровезаменителя и дезинтоксикатора [1, 2]. Поливинилпирролидон в стереорегулярной форме до настоящего времени не был получен, поэтому основные усилия исследователей были направлены на изучение атактического полимера [1–14]. Разнообразными физико-химическими методами исследовали термодинамические свойства ПВП в ряде растворителей [3, 4], взаимодействие полимера с иодом [5], комплексообразование с ионами металлов [6], водородное связывание с молекулами растворителей [7, 8], поведение полимера на поверхности сорбента [9–11], гидродинамические свойства макромолекул ПВП в растворе [8, 12]. Сравнительно обширная информация накоплена о строении, геометрии низкомолекулярных модельных соединений: α -пирролидона, *N*-метилпирролидона, *N*-этилпирролидона, *N*-винилпирролидона, а также их отдельных производных [1, 5, 8, 13, 15–22]. Сведения о стереохимической и конформационной структуре ПВП в литературе отсутствуют. В настоящей работе в рамках аддитивной модели межатомных взаимодействий проведен конформационный анализ фрагментов изолированных цепей ПВП с изо- и синдиотактической конфигурацией квазисимметрических центров, а также двух низкомолекулярных аналогов: α -пирролидона и *N*-метилпирролидона.

Конформационную энергию исследуемых объектов представляли в виде суммы вкладов, характеризующих невалентные и электростатические взаимодействия между всеми парами атомов, деформации валентных углов, торсионную энергию. Устойчивую конформацию молекулы определяли минимумом ее потенциальной энергии в функции внутримолекулярных независимых геометрических параметров. Невалентные взаимодействия описывали потенциалами Леннард – Джонса с константами Скотта – Шераги [23]. При расчетах низкомолекулярных аналогов ПВП применяли также потенциалы Букингема с параметрами Дашевского [24]. Электростатические взаимодействия избыточных зарядов на атомах рассчитывали в монопольном приближении по закону Кулона при значении эффективной диэлектрической постоянной $\epsilon_{\text{eff}}=4$. Парциальные заряды на атомах молекул α -пирролидона, *N*-метилпирролидона и фрагментов цепей ПВП подбирали, исходя из зарядового

распределения в молекуле N-метилацетамида [25] с некоторой коррекцией на образование пирролидонового цикла и замещение атомов водорода. Суммарный заряд мономерной единицы ПВП принят равным нулю. Значения избыточных зарядов (в единицах заряда электрона) на атомах мономерной единицы ПВП приведены на рис. 1. Деформацию валентных углов учитывали в гуковском приближении. Величину угловой константы при тетрагональном атоме углерода выбрали равной 30, при атоме азота – 50, при атоме углерода карбонильной группы – 70 ккал/моль·рад² в соответствии с используемыми потенциалами певалентного взаимодействия [23]. Отклонения валентных углов отсчитывали от тетрагонального или тригонального значений, исходя из гибридизации атома в вершине соответствующего угла. Торсионную энергию вращения вокруг связей C–C основной цепи и связей C₃–C₄ и C₄–C₅ пирролидоновых циклов рассчитывали при помощи потенциала Питцера

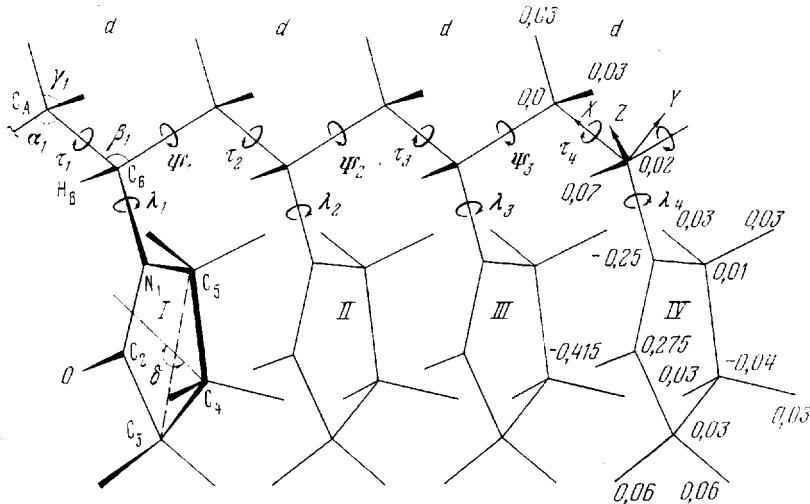


Рис. 1. Схема фрагмента изотактической цепи ПВП из четырех мономерных единиц с обозначением варьируемых торсионных и валентных углов

с константой $U_0=3$ ккал/моль [26]. Торсионную составляющую потенциальной энергии, обусловленную вращением боковых привесков в функции углов λ_i , исключили из рассмотрения. В молекуле N-метилпирролидона с подобной симметрией вращения C_{3v}–C_{2v}, торсионный барьер отсутствует [19]. Барьеры вращения вокруг связей C₂–C₃ и N₁–C₅ также приняли равными нулю [23]. Из многочисленных данных по дифракции рентгеновых лучей соединений с пирролидоновым циклом [27–31] взяли следующие значения длин химических связей в пирролидоновых остатках: $l_{N_1-C_2}=1,35$, $l_{C_2-O}=1,22$, $l_{C_2-C_3}=1,52$, $l_{C_3-C_4}=l_{C_4-C_5}=1,54$, $l_{C_5-N_1}=l_{N_1-C_5}=1,47$, $l_{C-H}=1,08$, $l_{N_1-H}=0,9$ Å. Длины связей C–C и C–H в основной цепи ПВП приняты равными соответственно 1,54 и 1,08 Å.

На рис. 1 представлена схема фрагмента изотактической цепи ПВП в конформации плоского транс-зигзага с обозначением варьируемых торсионных и валентных углов. Согласно общепринятой терминологии [32, 33] относительно обозначений соседних квазисимметрических центров, приняли для углеродных атомов основной цепи, боковые группы которых расположены над плоскостью рисунка, *d*-конфигурацию, а под плоскостью – *l*-конфигурацию. Изотактическую цепь ПВП описывали как двухатомную, синдиотактическую – как четырехатомную. Необходимость введения валентных углов α и β в число варьируемых геометрических параметров вызвана существенной зависимостью периода идентичности молекулярных спиралей от величины этих углов. Дополнительные κ и β углы определяли по формулам [34]. Исходной структурой для отсчета торсионных углов как в случае изотактического, так и синдиотактического ПВП служил плоский транс-зигзаг с $\tau_i=\psi_i=0^\circ$. Углом $\lambda_i=0^\circ$ соответствует расположение боковых остатков, при котором атомы O и H_B находятся на кратчайшем расстоянии. Отсчет углов τ_i , ψ_i и λ_i вели по часовой стрелке, если смотреть вдоль связей C_A–C_B (C_B–C_A) при движении к началу координат (углы τ_i и ψ_i) и вдоль связей N₁–C_B от атома N₁ к C_B (углы λ_i) (как для *d*, так и *l*-центра). Области устойчивых значений торсионных углов τ_i и ψ_i отыскивали построением конформационных карт. Устойчивые регулярные конформации фрагментов изо- и синдиотактических цепей с числом мономерных единиц $n=4\text{--}16$ находили минимизацией конформационной энергии соответствующего фрагмента по выбранным независимым геометрическим параметрам, модифицированным методом градиентного спуска. Поиск путей конформационной изомерии макромолекул ПВП осуществляли методом существенной переменной

[35]. Параметры молекулярных спиралей вычисляли по формулам [36]. Использовали специально разработанную программу расчета конформаций линейных полимерных цепей типа $-(CR_1R_2-CR_3R_4)_n$, где $n=1-30$, а R_1, R_2, R_3, R_4 – любые радикалы с числом атомов до 20. Оптимизацию потенциальных функций молекул α -пирролидона и N-метилпирролидона осуществляли при варьировании всех независимых валентных углов цикла и двугранного угла δ , характеризующего неплоские искажения цикла при выходе атома C_4 из плоскости.

Согласно результатам расчета, предпочтительные конформации молекул α -пирролидона и N-метилпирролидона характеризуются неплоскими формами цикла. Геометрические параметры молекулярной конформации α -пирролидона находятся в хорошем согласии с результатами расчета Лифсона с соавторами [15], которые варьировали потенциальную функцию молекулы по валентным связям, валентным и торсионным углам.

На рис. 2 изображены потенциальные кривые молекулы α -пирролидона в функции двугранного угла δ , которые были получены последовательным изменением угла δ с минимизацией потенциальной функции по всем остальным переменным. Минимуму потенциальной функции молекулы α -пирролидона соответствует значение угла $\delta=17^\circ$ при использовании потенциалов Скотта – Шераги [23] и $\delta=23^\circ$ – при использовании потенциалов Дащевского [24]. Независимо от вида и параметров потенциалов невалентного взаимодействия наблюдается низкое значение барьера при переходе через плоскую структуру цикла ($0,2-0,4$ ккал/моль), что будет обуславливать высокую подвижность метиленовой группы при атоме C_4 с амплитудой колебаний вплоть до $\pm 30^\circ$. Электростатические взаимодействия не оказывают заметного влияния на потенциальную кривую $U=f(\delta)$. Потенциальные кривые $U=f(\delta)$ для молекулы N-метилпирролидона практически полностью совпадают с кривыми для α -пирролидона.

В кристаллических соединениях с пирролидоновым циклом следует ожидать плоских структур последнего, так как эффект молекулярной упаковки значительно превышает энергию уплощения цикла. Действительно, согласно данным рентгеноструктурного анализа, производные α -пирролидона имеют плоскую конформацию цикла [27–31]. Неплоские формы цикла, в принципе, могут проявиться в «перегруженных» конформационных структурах ПВП или в процессе конформационных переходов в полимере, которые сопровождаются сильным отталкиванием атомов.

В конформационных расчетах фрагментов цепи ПВП локальные координаты атомов цикла, кроме специальных случаев, принимали соответствующими минимуму потенциальной функции молекулы N-метилпирролидона при фиксированном значении $\delta=0^\circ$.

Изотактический ПВП. Предварительный анализ пространственных структур ПВП с изотактической конфигурацией цепи показал, что наиболее устойчивые регулярные конформации реализуются при равных значениях одноименных торсионных углов, т. е. $\tau_1=\tau_2=\dots=\tau_i$, $\psi_1=\psi_2=\dots=\psi_i$, $\lambda_1=\lambda_2=\dots=\lambda_i$, что характерно для двухатомных цепей, примером которых являются любые виниловые изотактические полимеры [32–34]. Из расче-

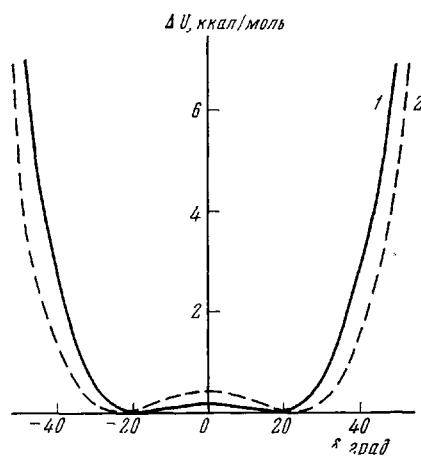


Рис. 2. Изменение конформационной энергии молекулы α -пирролидона при выходе атома C_4 из плоскости цикла (без учета электростатических взаимодействий):
1 – потенциалы Скотта – Шераги,
2 – потенциалы Дащевского

тов конформаций фрагментов изотактического ПВП с различным числом мономерных единиц установлено, что наименьшее влияние эффекта обрыва цепи на геометрические параметры и устойчивость пространственных структур при минимальном числе звеньев наблюдалось на фрагменте цепи из четырех мономерных единиц. На рис. 3 представлена конформационная карта фрагмента изотактической цепи из четырех мономерных единиц ПВП (мономерные единицы имеют единый набор конформационных параметров), построенная без учета электростатических взаимодействий при $\lambda=0^\circ$ и тетраэдрических значениях валентных углов цепи. На карте имеются четыре минимума потенциальной функции (в отличие от конформационных карт изотактических виниловых полимеров с ароматическими

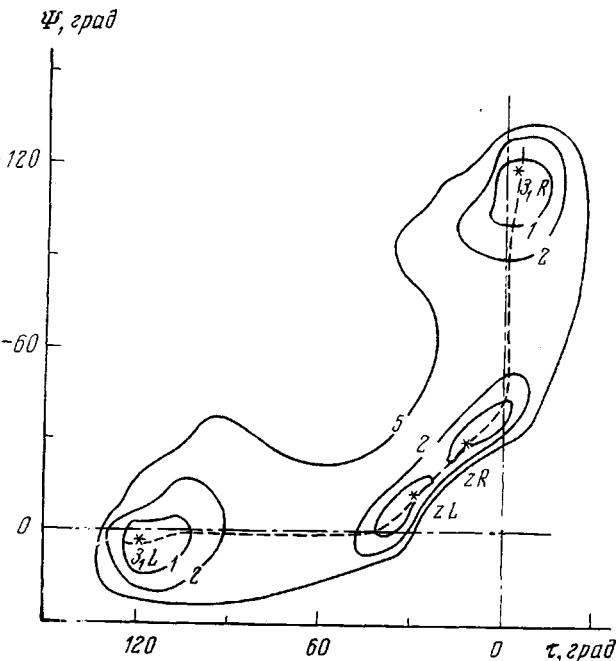


Рис. 3. Конформационная карта фрагмента цепи изотактического ПВП из четырех мономерных единиц ($\lambda_i=0^\circ$, $\alpha=\beta=109,5^\circ$, без учета электростатических взаимодействий)

привесками [34], содержащих три потенциальных минимума, которым соответствуют две равноэнергетические спирали 3_L , 3_R и искаженный транс-зигзаг). Наиболее глубоким минимумам на конформационной карте изотактического ПВП отвечают слабо выраженные рыхлые левая (z_L) и правая (z_R) спирали с большим периодом идентичности и радиусом внутренней полости около 3 Å, происхождение которых обвязано объемности несимметричных пирролидоновых привесков. Двум другим менее глубоким, но наиболее пологим минимумам могут быть приведены в соответствие структуры правой и левой спиралей с числом мономерных единиц в одном витке, близким к трем. В пределах эквипотенциали 5 ккал/моль·м.ед других минимумов на карте не обнаружено. Пунктирной линией показан путь конформационных превращений макромолекулы изотактического ПВП ($3_L \rightleftharpoons z_L \rightleftharpoons z_R \rightleftharpoons 3_R$), который оценивали методом оврагов с минимизацией потенциальной функции по торсионным углам для каждого значения существенной переменной. Энергетический профиль оврага изображен на рис. 4 в виде функции $\Delta U=f(t)$, где $t=t_0 + \sum_i \Delta t_i$ — совокупная конфор-

мационная координата; t_0 — начальное значение координаты t , выбранное нами для удобства так, что точке пересечения пути перехода с диагональю конформационной карты соответствует значение $t=180^\circ$; Δt_i — конечное приращение совокупной конформационной координаты, вычисляемое как корень квадратный из суммы квадратов приращений торсионных углов τ_i , ψ_i , λ_i , участвующих в конформационном переходе, т. е. $\Delta t_i = \sqrt{\Delta\tau_i^2 + \Delta\psi_i^2 + \Delta\lambda_i^2}$.

При конформационном переходе $3_zL \rightleftharpoons zL$ существенной переменной является угол τ , а при переходе $zR \rightleftharpoons 3_zR$ — угол ψ . Оба перехода сопровождаются некоторым отклонением угла λ от нулевого значения (до 15°). Высота барьеров указанных переходов несколько ниже 3 ккал/моль вследствие

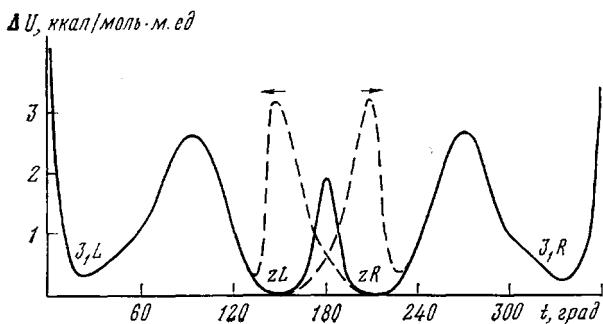


Рис. 4. Энергетическая диаграмма конформационных состояний изотактического ПВП

вклада, обусловленного значительным притяжением атомов соседних пирролидоновых циклов. На величину барьеров не оказывают влияния неплоские деформации циклов вплоть до $\delta=20^\circ$. Переход $3_zL \rightleftharpoons 3_zR$ осуществляется через промежуточные структуры слабо выраженных спиралей zL и zR . Конформационный переход $zL \rightleftharpoons zR$ вызывает в равной степени изменения углов τ и ψ и сопровождается существенным отклонением угла λ (до 30°). Значительный поворот пирролидоновых остатков при переходе $zL \rightleftharpoons zR$ связан с сильным отталкиванием («зацеплением») протонов метиленовых групп при атомах C_5 с протонами групп CH_2 цепи, в результате чего положения прямого ($zL \rightarrow zR$) и обратного ($zR \rightarrow zL$) переходов не совпадают (на рис. 4 они показаны пунктирной линией; стрелки указывают на направления переходов). Учет конформационной свободы цикла (изменение осевой ориентации привесков, деформация циклов) практически нивелирует отталкивание атомов водорода метиленовых групп цикла и цепи, при этом положения прямого и обратного переходов совмещаются, а барьер перехода $zL \rightleftharpoons zR$ резко падает. Поскольку трансформация рыхлых спиралей zL и zR друг в друга сопровождается изменением всех торсионных углов τ , ψ , λ , а также неплоскими деформациями циклов, она может быть описана только совокупной конформационной координатой. При учете деформаций валентных углов α и β следует ожидать дальнейшего снижения барьера перехода $zL \rightleftharpoons zR$.

В таблице представлены геометрические параметры, параметры спиралей, разности энергий регулярных конформаций ПВП. Существенное влияние на иерархию конформационных состояний макромолекулы изотактического ПВП оказывают электростатические взаимодействия. Вследствие электростатического отталкивания избыточных зарядов, фиксированных на атомах соседних пирролидоновых циклов, рыхлые спирали zL и zR становятся менее предпочтительными. Геометрические параметры регулярных конформаций изотактического ПВП малочувствительны к электростатическим взаимодействиям. Валентные углы варьируют от структуры к

структуре незначительно. Наблюдается слабая тенденция увеличения угла α и уменьшения угла β в конформациях zL и zR с $\lambda_i=180^\circ$. Независимо от ориентации привесков устойчивость и параметры спиралей 3_1L и 3_1R сохраняются практически неизменными, тогда как в случае рыхлых спиралей zL и zR возможно лишь одно расположение пирролидоновых циклов, которому отвечает кратчайшее расстояние между атомами Нв и О ($\lambda_i=0^\circ$). Значения барьеров переходов $3_1L \rightleftharpoons zL$ и $zR \rightleftharpoons 3_1R$ при значениях $\lambda=0$ и 180° совпадают. Переход $zL \rightleftharpoons zR$ в структурах с $\lambda=180^\circ$ требует больших энергетических затрат. Параметры молекулярных спиралей 3_1 изотакти-

Предпочтительные регулярные конформации поли- N -винилпирролидона *

Конформация	Углы, град						ΔU , ккал/моль·м.ед	Параметры спирали [36]			
	τ	ψ	λ	α	β	γ		θ , град	$k = \frac{360^\circ}{\theta}$	$d, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
Изотактический ПВП											
zL	27	-10	6	111	110	112	0,0	26	13,8	1,5	20,7
	28	-9	5	111	109	112	1,0	26	13,7	1,5	20,6*
zR	6	-30	-3	110	110	112	0,0	28	13,0	1,6	20,9
	5	-31	-3	111	109	112	0,9	30	12,1	1,8	22,1
3_1L	119	6	1	111	110	112	0,3	121	3,0	2,1	6,3
	120	6	2	111	110	112	0,2	122	2,9	2,1	6,2
3_1R	-6	-118	-2	111	110	112	0,2	120	3,0	2,1	6,3
	-6	-118	-2	111	111	112	0,0	120	3,0	2,1	6,3
Синдиотактический ПВП											
z_s	-6	6	-1	1	112	108	112	0,0	-	-	-
	-8	8	-1	1	113	108	112	0,0	-	-	-
2_1L	117	6	4	6	112	111	112	0,6	174	2,1	3,7
	120	8	4	6	112	111	112	0,4	168	2,1	3,6
2_1R	-6	-118	-5	-4	112	111	112	0,8	173	2,1	3,7
	-9	-122	-6	-3	113	111	112	0,6	165	2,2	3,5

* Нижняя строка с учетом электростатических взаимодействий при $\varepsilon_{\text{оф}}=4$.

ческих цепей ПВП и виниловых полимеров с ароматическими привесками близки [24, 32–34].

По аналогии с другими виниловыми полимерами в кристаллическом состоянии изотактический ПВП, по-видимому, будет характеризоваться молекулярными спиралями типа 3_1 . Вследствие низкой симметрии и низкой компактности слабовыраженных спиралей zL и zR кристаллизация изотактического ПВП с конформацией цепей, присущей этим рыхлым спиралям, сомнительна.

Синдиотактический ПВП. Повторяющийся элемент синдиотактической цепи любого винилового полимера состоит из двух мономерных единиц, отсюда общее число независимых геометрических параметров для описания регулярных конформационных структур равно девяти. Предварительный анализ пространственных структур синдиотактического ПВП показал, что наименьшее влияние эффекта обрыва цепи на геометрические параметры и устойчивость конформаций при минимальном числе звеньев наблюдалось на фрагменте макромолекулы полимера из пяти мономерных единиц. Установлено также, что предпочтительные регулярные конформации реализуются с набором торсионных углов, удовлетворяющих равенствам: $\tau=\tau_{2j-1}=\psi_{2j}$, $\psi=\psi_{2j-1}=\tau_{2j}$, $\lambda_1=\lambda_3=\dots=\lambda_{2j-1}$, $\lambda_2=\lambda_4=\dots=\lambda_{2j}$ для $j=1, 2, \dots, k$, где k – число повторяющихся элементов синдиотактической цепи. В последующих конформационных расчетах ПВП с синдиотактической конфигурацией квазисимметрических центров исходили из фрагментов, состоящих из пяти мономерных единиц, использовали условие равенства соответствующих торсионных углов [32, 33, 37], что значительно сократило длительность процедуры поиска минимумов потенциальной функции.

ции. Поиск устойчивых конформаций синдиотактической цепи ПВП и путь ее конформационных переходов осуществляли аналогично процедурам, принятым для изотактического полимера. Из конформационной карты, построенной при фиксированных значениях углов внутреннего вращения боковых привесков и тетраэдрических валентных углах в скелете цепи, были найдены области существования двух спиральных структур 2_1L и 2_1R и плоского транс-зигзага z_s . Эти конформации типичны для всех исследованных ранее синдиотактических цепей винилового ряда [24, 32, 33, 37]. Существенной переменной при конформационном переходе $2_1L \rightleftharpoons z_s$ является угол τ , а при переходе $z_s \rightleftharpoons 2_1R$ — угол ϕ . Эти переходы не оказывают заметного влияния на изменение осевой ориентации пирролидоновых привесков; так, отклонение углов λ_1 и λ_2 от нулевых значений не превышает 10° , а барьеры переходов составляют ~ 3 ккал/моль. Геометрические параметры и параметры спиралей предпочтительных регулярных конформаций синдиотактического ПВП, разности их энергий представлены в таблице. Торсионные углы τ и ϕ , характеризующие конформации остова цепи, близки к идеальным значениям (отклонения не превышают 10°). Электростатические взаимодействия практически не влияют на иерархию конформационных состояний макромолекулы синдиотактического ПВП, поскольку углы между векторами дипольных моментов соседних привесков близки к 90° . Регулярные конформации синдиотактического ПВП были рассчитаны с различными возможными осевыми ориентациями привесков вблизи областей устойчивых значений торсионных углов: $\lambda_{2j-1} = \lambda_{2j} = 0^\circ$, $\lambda_{2j-1} = \lambda_{2j} = 180^\circ$; $\lambda_{2j-1} = 0^\circ$, $\lambda_{2j} = 180^\circ$; $\lambda_{2j-1} = 180^\circ$, $\lambda_{2j} = 0^\circ$. Структуры с положением привесков, отвечающих значениям λ_{2j-1} или λ_{2j} около 180° , менее выгодны и характеризуются большими искажениями. Так, регулярные конформации синдиотактической цепи ПВП при $\lambda_{2j-1} = \lambda_{2j} = 180^\circ$ имеют избыток потенциальной энергии более 2 ккал/моль·м.ед, а отклонения торсионных углов от идеальных значений достигают 20° .

Неплоские деформации пирролидоновых циклов ($\delta = 20^\circ$) не оказывают существенного влияния ни на геометрию спиралей, ни на их относительную устойчивость.

Конформационные энергии регулярных структур изо- и синдиотактических цепей сопоставимы. При учете электростатических взаимодействий энергия предпочтительной изо-спирали 3_1L превышает энергию синдиотизага z_s всего лишь на 0,7 ккал/моль·м.ед.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт технологии кровезаменителей
и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
9 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. П. Сидельковская, Химия N-винилпирролидона и его полимеров, «Наука», 1970.
2. A. Van Garsse, Rev. Med. Liege, 31, 394, 1976.
3. T. Takagishi, K. Imajo, K. Nakagami, N. Kuroki, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 31, 1977.
4. Б. А. Голендер, З. Г. Сагдиева, Ш. Фузайлов, С. А. Тащмухамедов, Высокомолек. соед., B18, 688, 1976.
5. N. Kaneniwa, A. Ikekawa, Chem. Pharm. Bull., 22, 2990, 1974.
6. H. G. Biedermann, W. Graf, Chemiker-Ztg, 98, 208, 1974.
7. H. Rockelmann, H. Sillescu, Z. Phys. Chem., 92, 263, 1974.
8. W. G. Rotshild, J. Amer. Chem. Soc., 94, 8676, 1972.
9. A. T. Clark, I. D. Robb, R. Smith, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 72, 1489, 1976.
10. R. Levy, C. W. Francis, J. Colloid Interface Sci., 50, 445, 1975.
11. E. Killmann, M. Von Kuzenko, H. J. Strasser, K. Winter, Angew. Chemie, 13, 415, 1974.
12. L. Gargallo, Makromolek. Chem., 177, 233, 1976.
13. D. D. Eley, M. J. Hey, B. L. Winteringham, J. Solution Chem., 5, 787, 1976.
14. B. Chaufer, B. Sebille, C. Quivoron, Europ. Polymer J., 11, 683, 1975.
15. A. Warschel, M. Levitt, S. Lifson, J. Molek. Spectrosc., 33, 84, 1970.
16. J. A. Schellman, S. Lifson, Biopolymers, 12, 315, 1973.
17. A. P. Volosov, V. A. Zubkov, T. M. Birshtein, Tetrahedron, 31, 1259, 1975.

18. А. П. Волосов, В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, Ж. структ. химии, 16, 324, 1975.
19. D. P. Mc Dermott, H. L. Strauss, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5124, 1972.
20. T. Konno, H. Meguro, K. Tuzimura, Tetrahedron Letters, 1975, 1305.
21. E. J. Lien, J. T. Chou, G. A. Guadauskas, Spectrosc. Letters, 5, 293, 1972.
22. R. F. W. Hopmann, J. Phys. Chem., 78, 2341, 1974.
23. R. A. Scott, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 45, 2091, 1966.
24. Теоретические аспекты конформаций макромолекул, под ред. А. И. Китайгородского, 1969.
25. Е. М. Попов, В. З. Плетнев, Г. М. Липкинд, С. Ф. Архипова, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 33.
26. J. Dale, Tetrahedron, 22, 3373, 1966.
27. A. L. Ball, R. Desiderato, G. R. Freeman, Cryst. Struct. Commun., 2, 565, 1973.
28. A. Kalman, G. Argay, F. Cser, Acta Crystallogr., B32, 2672, 1976.
29. L. Fanfani, A. Nunzi, P. F. Zanazzi, A. R. Zanzari, Acta Crystallogr., B30, 127, 1974.
30. P. J. Clarke, P. J. Pauling, T. J. Petcher, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, 774.
31. R. Dahlbom, P. G. Jonsson, J. Pharmacy and Pharmacol., 27, 544, 1975.
32. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
33. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
34. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. П. Ефдаков, Высокомолек. соед., А16, 2107, 1974.
35. V. G. Dashevsky, A. A. Lugovskoy, J. Molec. Struct., 12, 39, 1972.
36. T. Miyazawa, J. Polymer Sci., 55, 215, 1961.
37. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин, В. П. Ефдаков, Высокомолек. соед., А16, 2544, 1974.

THE REGULAR CONFORMATIONS OF POLYVINYL PYRROLIDONE

Dubrovin V. I., Panov V. P.

Summary

The conformational states of poly-N-vinylpyrrolidone macromolecules are investigated using the atom-atom functions method (taking into account the non-valent, torsional electrostatic interactions and the deformations of valent angles). For syndiotactic chains the conformations of planar trans-zigzag and spirals 2,L and 2,R are preferable. The peculiarity of the polyvinylpyrrolidone chains with the isotactic configuration of quasyasymmetrical centers, is the possibility to realize two loose spirals with the big turn radius (zL and zR) together with the spirals 3,L and 3,R characteristic for the various vinyl polymers of the $-\text{CH}_2-\text{CHR}$ type. The barriers and paths of the conformational transitions of the polyvinylpyrrolidone macromolecules are estimated. It was shown that the conformational transformations have no essential influence upon the shape of pyrrolidinic cycle. The electrostatic interactions in chain make a certain effect on the hierarchy of the conformational states of polyvinylpyrrolidone.