

В. М. Асланян

**Влияние длины цепи на оптическую активность спиральных полимеров**

(Представлено чл.-корресп. АН Армянской ССР Н. М. Кочаряном 14/VIII 1961)

Хорошо известно, что растворы нуклеиновых кислот и полипептидов обладают очень большой оптической активностью, значительно превышающей оптическую активность, обусловленную мономерными звеньями и, в большинстве случаев, отличающейся от нее по знаку. Эта аномально высокая оптическая активность обязана спиральной структуре соответствующих макромолекул в нативном состоянии. Она определяется <sup>(1)</sup> взаимодействиями между одинаковыми группами, так как только эти взаимодействия дают вклад в аномальную дисперсию оптической активности, в то время как взаимодействия между различными группами приводят к обычной друдевской дисперсии. Аналогичная оптическая активность наблюдалась и в растворах изотактических поли- $\alpha$ -олефинов <sup>(2)</sup>, где она объясняется присутствием в растворе макромолекул с частичными спиральными конформациями, свернутыми в основном в одном направлении. Спиральное содержание молекул с малым числом звеньев  $N$  весьма чувствительно к  $N$  <sup>(3,4)</sup>, а потому существенно зависит от полидисперсности. Однако для монодисперсных полимеров линейная интерполяция наблюдаемых оптических активностей между значениями, соответствующими полной  $\alpha$ -спирали и хаотическому клубку, не может давать правильного значения спирального содержания для образца с малым  $N$ . До сих пор не выяснен вопрос о том, сколько звеньев должен содержать спиральный отрезок, чтобы его вклад в оптическое вращение был бы таким же, как и вклад равного количества мономерных звеньев бесконечно длинной спиральной цепочки. Поэтому представляет особый интерес определение, во-первых, роли мономерных звеньев, расположенных на концах коротких спиральных участков и, во-вторых, как далеко распространяется близкое действие, т. е. взаимодействие с ближайшими мономерными единицами в спирали. Разрешение этих вопросов необходимо для теоретической интерпретации данных по оптической активности спиральных олигомеров <sup>(5,6)</sup>, а также для изучения естественной вращательной способности частично спирали-

зованных цепей (полипептиды в области перехода спираль—клубок (1) и поли- $\alpha$ -олефины в растворе (2)).

Естественно, что оптическая активность, приходящаяся на мономерную единицу, определяется силами близкого действия — взаимодействиями мономерных единиц, расположенных недалеко друг от друга вдоль цепи (мы ограничивались первыми и вторыми соседями вдоль цепочки). В предлагаемой работе получены значения оптической активности, отнесенные на мономерное звено как в коротких цепях, так и в бесконечно длинных, с учетом лишь сил близкого действия. В наших расчетах мы пользовались классическим вариантом теории поляризуемости Кирквуда-Волькенштейна (8), которая основывается на предположении, что отдельным связям в молекуле могут быть приписаны собственные тензоры поляризуемости. Эта теория дает следующее выражение для гирации (эллипсоиды поляризуемости считаются аксиально симметричными  $\alpha_{i1} \neq \alpha_{i2} = \alpha_{i3}$ ):

$$g = \frac{\pi}{3\lambda} \sum_{i,k} (\alpha_{i1} - \alpha_{i2})(\alpha_{k1} - \alpha_{k2}) \frac{(\vec{R}_{ik}[\vec{k}1, \vec{i}1])}{R_{ik}^3} \times \\ \times \left\{ \frac{3}{R_{ik}^2} (\vec{R}_{ik} \vec{k}1)(\vec{R}_{ik} \vec{i}1) - (\vec{i}1, \vec{k}1) \right\}, \quad (1)$$

где  $R_{ik}$  есть расстояние между взаимодействующими эллипсоидами поляризуемости  $i$  и  $k$ .  $\vec{i}1$  и  $\vec{k}1$  — единичные векторы, направленные вдоль осей эллипсоидов. Для полимерной цепочки, свернутой в спираль, мы учитываем далеко не все взаимодействия, а только взаимодействия с ближайшими соседями. Если положить, что макромолекула состоит из одних и тех же мономерных звеньев, т. е.  $\alpha_{i1} = \alpha_{k1}$ ,  $\alpha_{i2} = \alpha_{k2}$  и считать порядок близкого действия равным  $p$  (число взаимодействующих соседей в каждом направлении), то для среднего значения тензора гирации получим

$$g = \frac{\pi}{3\lambda} (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \sum_i \sum_{k=i-p}^{i+p} \frac{(\vec{R}_{ik}[\vec{k}1, \vec{i}1])}{R_{ik}^3} \times \\ \times \left\{ \frac{3}{R_{ik}^2} (\vec{R}_{ik} \vec{i}1)(\vec{R}_{ik} \vec{k}1) - (\vec{i}1, \vec{k}1) \right\}. \quad (2)$$

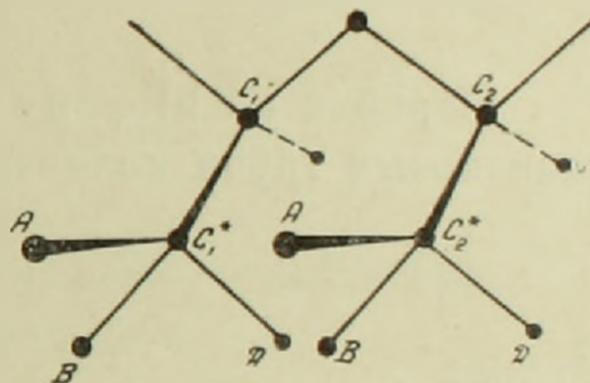
Выражение (2) позволяет вычислять гирацию, отнесенную к мономерному звену. Уже из общих соображений очевидно, что

$$\frac{g_n}{g_\infty} = 1 - \frac{b}{n}, \quad (3)$$

где  $g_n$  — гирация, отнесенная на мономерное звено в спирали из  $n$  звеньев,  $g_\infty$  — гирация мономерного звена в бесконечной спирали, а

$b$  — некоторый параметр спирали, существенно зависящий от порядка близкого действия. Очевидно, что чем больше  $b$ , тем дальше распространяются граничные эффекты и тем больше звеньев должно быть в регулярной спирали, чтобы оптическая активность на мономерное звено была бы практически такой же, как и в бесконечной спирали. Расчет  $b$  был проведен для спирали  $Z_1$ , т. е. для спирали, в которой на каждый виток приходится три мономерных звена; однако полученные результаты качественно справедливы и для других типов спиралей. Примем, что если осуществляется конфигурация, характеризуемая углами внутреннего вращения  $(0,120)$ , мы имеем дело с правой спиралью, а  $(-120,0)$  — левой. Возможность существования макромолекул, закрученных в одном направлении, связана с присутствием асимметричных групп в боковых цепях, что находится в полном согласии с расчетами, проведенными в данной работе. В самом деле, если в боковых цепях не имеется асимметричных групп, то расстояния между группами в правой и левой спиральях одинаковы, а следовательно и одинаковы энергии взаимодействия между группами, т. е. вероятности закручивания вправо и влево равны. Тогда в такой макромолекуле число отрезков правых спиралей будет равно числу отрезков левых и ее оптическая активность будет равна нулю.

Поэтому мы рассматриваем модель изотактической макромолекулы, в боковых цепях которой имеются асимметричные атомы углерода (фиг. 1). Как видно из табл. 1, расстояния между атомами такой модели не одинаковы для правой и левой спиралей, почему и может идти речь о преимущественном направлении закручивания.



Фиг. 1.

Модель выбрана таким образом, что плоскость  $CC^*A$  перпендикулярна плоскости основной цепочки, а связи  $C^*B$  и  $C^*D$  лежат в параллельной плоскости. Вращение вокруг связи  $CC^*$  не рассматривается. Длины всех связей в модели для простоты приняты за единицу, а все углы считаются тетраэдрическими.

Пользуясь соотношением (2) для  $p=1$ , мы получаем, что для взаимодействий одинаковых групп (взаимодействие различных групп связано с обычной дисперсией — см. выше — и здесь не рассматривается)

$$S_{II} = -S_{A}, \quad (4)$$

где  $S_{II}$  и  $S_{A}$  — геометрические факторы для каждого парного взаимодействия в (2). Пользуясь условием (4), получаем,

$$\frac{g_n}{g_\infty} = 1 - \frac{2}{n}, \quad (5)$$

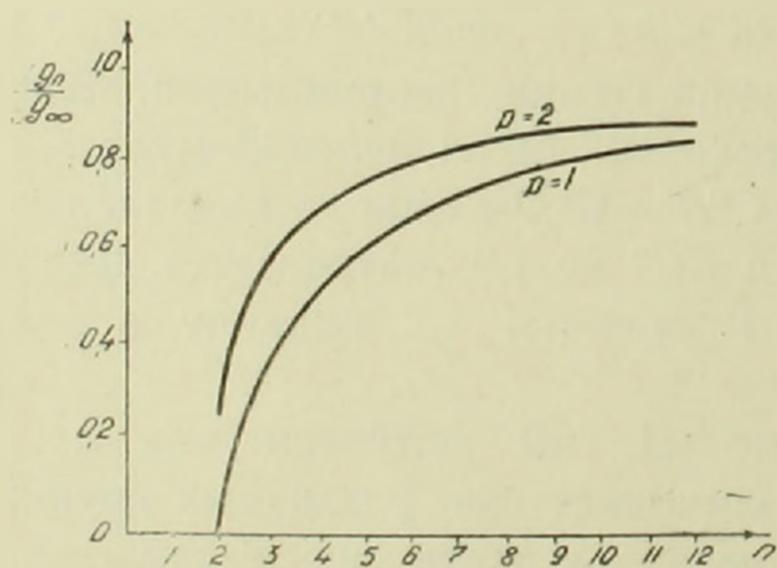
т. е. в первом приближении  $b=2$ .

I \ II	Конфиг.	A	B	D
	A	II Λ	$2\sqrt{\frac{10}{3}}$ $2\sqrt{\frac{10}{3}}$	$2\sqrt{2}$ $4\sqrt{\frac{2}{3}}$
B	II Λ	$2\sqrt{\frac{14}{3}}$ $2\sqrt{\frac{10}{3}}$	4 $2\sqrt{2}$	$2\sqrt{\frac{14}{3}}$ $2\sqrt{\frac{14}{3}}$
D	II Λ	$4\sqrt{\frac{2}{3}}$ $2\sqrt{2}$	$2\sqrt{2}$ $2\sqrt{2}$	$2\sqrt{2}$ 4

Перейдя ко второму приближению ( $p=2$ ), для взаимодействия одинаковых групп получаем соотношения

$$\begin{aligned} S_{\text{III}} &= -S_{\text{AA}}, \\ S_{\text{IIA}} &= S_{\text{AII}} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Отсюда



Фиг. 2.

$$\frac{g_n}{g_\infty} = 1 - \frac{2 + \frac{5}{2}a}{1+a} \frac{1}{n}, \quad (7)$$

т. е.

$$b = \frac{2 + \frac{5}{2}a}{1+a},$$

где  $a = \frac{S_{\text{III}}}{S_{\text{II}}}$ , является параметром,

характеризующим спираль и легко может быть вычислено.

На фиг. 2 приведены графики кривых (5) и (6). Интересно, что во втором приближении кривая  $\frac{g_n}{g_\infty}$  становится более крутой, чем в первом. Это обусловлено тем, что поправка второго порядка для граничного звена компенсирует в некоторой степени влияние первого

неспирального соседа, чем и определяется более резкое стремление кривой к насыщению. Очевидно, что при  $n = 12$  кривая практически достигает насыщения. Это означает, что при наличии спирали, состоящей из четырех витков, граничными эффектами можно пренебречь при вычислении оптической активности, отнесенной на мономерное звено спирали.

В общем случае порядок близкодействия может быть определен из экспериментальных данных по оптической активности спиральных олигомеров (5, 6). Естественно, что и олигомеры должны подчиняться соотношению (3), где  $b = b(p)$ , так что  $p$  может быть определено из экспериментальных значений  $b$ .

Отметим, что результаты предлагаемой работы находятся в хорошем согласии с работой Рича и Тиноко (9) по влиянию длины спирали на гипохромический эффект.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность М. В. Волькенштейну, Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицыну за обстоятельную дискуссию.

Физико-техническая лаборатория  
Академии наук Армянской ССР

#### Վ. Մ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ

### Շղրայի երկարության ազդեցությունը սպիրալ պոլիմերների օպտիկական ակտիվության վրա

Առաջարկվում է սեսուիթյուն, որը հնարավորություն է տալիս որոշելու 1) կարճ սպիրալ հատվածների վերջում տեղավորված մոնոմերային օղակների դերը և 2) որքան հեռու է տարածվում մոտազգեցությունը, այսինքն մոտակա մոնոմերային միավորների փոխազդեցությունը սպիրալում, որով պայմանավորված է մակրոմոլեկուլի մոնոմերային օղակին վերադրվող օպտիկական ակտիվությունը: Այս հարցերի լուծումը շատ էական է սպիրալային օլիգոմերների օպտիկական ակտիվության համար ստացված տեսական տվյալների մեկնարանության համար, ինչպես նաև մասնակի սպիրալային շղթաների բնական պատողական ընդունակության ուսումնասիրության համար (պոլիպեպտիդներ սպիրալ կծիկ անցման տիրույթում և պոլի- $\alpha$ -օլեֆինները-լուծույթում): Աշխատանքում ստացված են մոնոմերային օղակին վերադրվող դիրացիայի արժեքները, ինչպես կարճ սպիրալներում ( $g_n$ ), այնպես էլ անվերջ երկարներում ( $g_\infty$ ), ( $n$ -ը օղակների թիվն է սպիրալում):

Հաշվումները կատարված են կիրկվուզ-Վոլկենշտեյնի բևեռացվելիություն մոտավորության տեսությամբ իզոտակտիկ մոլեկուլների համար, որոնք ունեն անսահման ասիմետրիկ ատոմներ կոդային շղթաներում: Առանց խնդրի ընդհանրության սահմանափակման քննարկվել է  $Z_1$  սպիրալը: Տվյալ մոդելի համար ցույց է տրված առավելագույն ոլորման հնարավորությունը մի ուղղությամբ: Ուսումնասիրված է  $g/g_\infty$  կորի ընթացքը I և II մոտավորության հարցը համապատասխանաբար հավասար է 1 և 2): II մոտավորության կորը ավելի արագ է ձգտում հագեցման, դա պայմանավորված է ներքանով, որ II մոտավորության մեջ ուղղումը որոշ չափով կոմպենսացնում է առաջին ոչ սպիրալ հարևանի ազդեցությունը: Գրաֆիկից հետևում է, որ երբ  $n = 12$ , այսինքն 4 փաթույթանի սպիրալի համար սահմանային էֆեկտները կարելի է արհամարել:

Յույց է տրվում նաև մոտազգեցության կարգը որոշելու հնարավորությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Ч И Т А Ч Ы М Ы С Л Я Т

- <sup>1</sup> В. Моффитт, Д. Фиттс, Дж. Курквуд, Proc. Nat. Acad. Sci, 43, 8, 723, 1957.  
<sup>2</sup> П. Пино, Г. Лоренци, Л. Лардиси, Chimica e Industria, 42, 7, 712, 1960. <sup>3</sup> П. Доти, Дж. Янг, J. Am. Chem. Soc., 78, 496, 1956. <sup>4</sup> К. Нагаи, J. Chem. Phys., 34, 3, 887, 1961. <sup>5</sup> М. Гудман, Е. Шмитт, J. Am. Chem. Soc., 81, 5507, 1959. <sup>6</sup> М. Гудман, Е. Шмитт, Д. Ифантис, J. Am. Chem. Soc., 82, 3483, 1960. <sup>7</sup> П. Доти, Coll. Czechoslov. Commun., special issue. 22, 5. 1957. <sup>8</sup> М. В. Волькенштейн, - Молекулярная оптика, ГТТИ, 1959. <sup>9</sup> А. Рич, И. Тиноко, J. Am. Chem. Soc., 82, 24, 649, 1960.