

В.М. Комаров,
В.С. Копытин,
* В.М. Мисин
** С.С. Никулин

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт биохимической физики
им. Н.М.Эмануэля РАН

**Воронежская государственная
лесотехническая академия им. К.А.Тимирязева

АПРИОРНЫЕ ОЦЕНКИ КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

УДК 532.61:539.199:541.6

На основе модели изолированной макромолекулы Ландау и Лифшица с привлечением результатов компьютерного моделирования (пакет программ HyperChem) и разработанной авторами процедуры расчета параметров теоретической модели были рассчитаны конформационные характеристики поли (*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний) хлорида (ПДМДААХ). Проведено сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными для наиболее близких по строению с ПДМДААХ веществ (поливинилпирролидон, поли-*L*-пролин, полиизобутилмалеинимид).

Катионный полиэлектролит поли (*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний) хлорид (ПДМДААХ) является высокоэффективным поверхностно-активным веществом и обладает высокой сорбирующей и комплексообразующей способностью, что позволяет широко его использовать в промышленности в качестве флокулянта [1,2,3] и для эффективного связывания и извлечения полианионов. Нетоксичный, обладающий биологической активностью ПДМДААХ также используется в качестве действующего вещества в дезинфекантах [4].

Поэтому изучение конформационного поведения макромолекул ПДМДААХ представляет интерес в общенаучном аспекте, например, для установления связи флокулирующей способности или биологической активности ПДМДААХ с оптимальными конформационными характеристиками цепи.

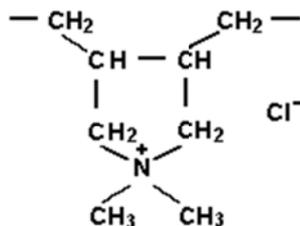


Рис. 1. ПДМДААХ

Конформационные характеристики молекул, имеющих цепочечное строение, определяют физико-химические, физико-механические свойства полимеров. В свою очередь эти свойства полимеров определяют эксплуатационные характеристики материалов на их основе, биологическую активность

полимеров и т.д. Знание конформационных характеристик макромолекул позволит целенаправленно их регулировать, например, введением в макромолекулу тех или иных сомономеров с целью решения конкретных медико-биологических, технических, экологических и других проблем.

Цель данной работы – априорные оценки конформационных характеристик типичного представителя высокомолекулярных катионных полиэлектролитов (ВКП) – ПДМДААХ. Это связано с тем, что в настоящее время не имеется достаточно экспериментальных данных о реологических, оптических и других свойствах этого ВКП.

Метод исследования конформационных характеристик.

ПДМДААХ относится к жесткоцепным полимерам, молекулы которых по своим свойствам в растворах занимают положение, промежуточное между абсолютно жесткими (палочкообразными) молекулами и типичными гибкоцепными полимерами, обнаруживая некоторые черты сходства как с первыми, так и со вторыми. Исследование жесткоцепных полимеров связано с большими, чем для гибкоцепных полимеров, экспериментальными трудностями и недостаточной разработанностью

теоретических представлений.

Наиболее близки по строению с ПДМДААХ является поливинилпирролидон, поли - N - замещенные малеинимиды (например, полиизобутилмалеинимид), поли-L-пролин. Пятичленные циклы

полиизобутилмалеинимида и поли-L-пролина встроены в основную цепь, как и у ПДМДААХ. У поливинилпирролидона пятичленный цикл не встроен в основную цепь, а является боковым заместителем.

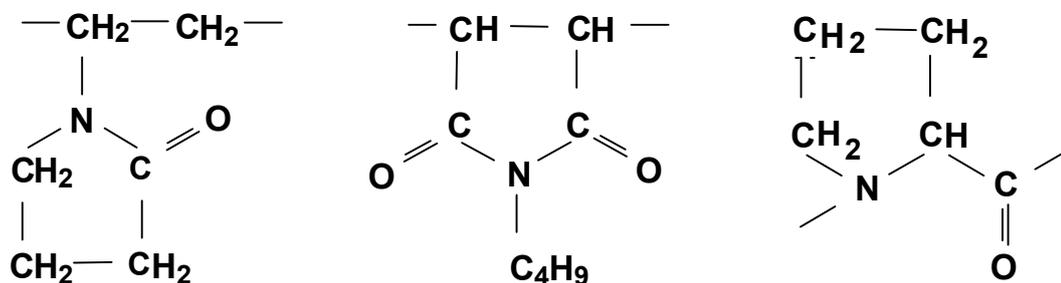


Рис 2. Поливинилпирролидон, полиизобутилмалеинимид, поли-L-пролин.

Макромолекулы этих полимеров относятся к полулестничным структурам. Пятичленные циклы, жестко связанные с основной цепью молекулы, исключают возможность вращения вокруг каждой второй связи основной цепи для полиизобутилмалеинимида и вокруг каждой четвертой связи для ПДМДААХ.

Для расчета конформационных свойств цепных макромолекул используется математическое моделирование, а в последние годы и методы компьютерной химии. Большинство используемых в настоящее время методов расчета конформационных характеристик макромолекул основано на различных моделях, предложенных для бесконечно больших и (или) гибких макромолекул [5-8]. Однако, использование этих моделей для математического моделирования конформаций реальных макромолекул, имеющих конечные размеры, а также жестких цепей, например, биополимеров, может приводить к существенным погрешностям в полученных результатах.

Математическое моделирование конформаций ПДМДААХ проводили на основе модели изолированной макромолекулы, предложенной Ландау и Лифшицем [9]. Эта модель является одной из наиболее подходящих для моделирования конформационных свойств жестких и коротких цепей (олигомеров). На основе последней модели нами были разработаны модели цепной молекулы конечной длины (ЦМКД) в растворе и на поверхности раздела двух фаз. Кроме того, была предложена процедура расчета параметров моделей, определяющих конформационные характеристики цепных молекул [10,11].

Для изучения характеристик малоисследованной геометрической структуры ПДМДААХ использовали пакет программ компьютерной химии HyperChem (версия 5.0 фирмы Hypercube Inc. и Autodesk Inc.). В этот пакет программ включены метод молекулярной механики (ММ) и несколько вариантов полуэмпирического квантово-механического метода молекулярных орбиталей (МО). В работе использовали улучшенный вариант метода молекулярных орбиталей - AM1.

Полученные результаты.

Основными конформационными характеристиками макромолекул являются моменты функции распределения расстояния между ее концами, а также радиуса инерции. В работах [8,10] приводятся аналитические выражения для четных моментов функции

распределения расстояний между концами и среднего квадрата радиуса инерции изолированных цепных молекул.

Так, например, средний квадрат расстояния между концами $\langle r^2 \rangle$ и средний квадрат радиуса инерции $\langle s^2 \rangle$ для изолированной цепи определяются следующими уравнениями:

$$\langle r^2 \rangle = \left(\frac{a}{kT} \right)^2 \left[\frac{kTL}{a} - 1 + \exp\left(-\frac{kTL}{a}\right) \right] \quad (1)$$

$$\langle s^2 \rangle = \frac{aL}{3kT} \left\{ 1 - \frac{3a}{kTL} \left[1 - 2\frac{a}{kTL} + 2\left(\frac{a}{kTL}\right)^2 - 2\left(\frac{a}{kTL}\right)^2 \exp\left(-\frac{kTL}{a}\right) \right] \right\}$$

где a – локальная жесткость, равная удельной свободной энергии изгиба макромолекулы на единицу кривизны, которая зависит только от химического строения цепи; $L = nl$ – контурная длина цепной молекулы; l – длина повторяющегося элемента цепи; n – степень полимеризации; T – температура; k – постоянная Больцмана.

Локальную жесткость a можно рассчитать через потенциальные кривые внутреннего вращения [10]. Однако, это является достаточно трудоемким методом. Более простым является [10] расчет параметра жесткости через характеристики молекулярной структуры изолированных макромолекул в θ -растворителях, например, с использованием в уравнении (2) предельного характеристического отношения

$$a = 0,5kTl(C_\infty + 1) \quad (2)$$

$$C_\infty = \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{nl^2} \right)_\theta$$

где

Из литературных данных [12-14] по формуле (2) ранее были рассчитаны значения локальных жесткостей ряда синтетических полимеров, а также некоторых полипептидов, полисахаридов и производных целлюлозы. Например, жесткость 1 моля повторяющихся звеньев для натурального каучука была равна 7, полиоксипропилена – 6,1, производных целлюлозы от 50 до 100 кДж [15].

Для макромолекул, для которых неизвестно значение C_∞ , можно, в частности, использовать данные по характеристической вязкости $[\eta]$ в θ -растворителях, которая связана со средним квадратом расстояния между концами цепи известным уравнением [6]:

$$\langle r^2 \rangle_\theta = \left(\frac{[\eta]M}{\Phi} \right)^{2/3} \quad (3)$$

где M – молекулярная масса полимера; постоянная Φ равна $2,86 \cdot 10^{21}$, если $[\eta]$ измерена в дл/г.

Приравняв (1) и (3) и решая полученное уравнение, определяем

значение $\frac{kTL}{a}$, и затем величину a .

Предложенный подход был ранее использован при определении характеристических размеров аминокислот n – алканового ряда для предсказания их биологической активности [16]. Для этих соединений обнаружено, что вычисленное на основе экспериментальных данных по характеристической вязкости наиболее вероятное расстояние между концами цепи совпадало по величине с длиной цепи, обладающей максимальной антиаритмической и анальгетической активностью этого олигомера. Полученные положительные результаты работы позволили предложить изложенный выше подход при рассмотрении в данной работе конформационных свойств ПДМДААХ.

Теоретические предпосылки.

Предварительная апробация возможностей применения пакета HyperChem для оценки конформационного анализа рассматриваемого соединения, для получения априорной информации, которую можно было бы распространить на другие соединения, была проведена на достаточно полно изученном полиоксиэтилене.

Конформационные характеристики полиоксиэтилена определяли для молекул с числом звеньев 1-15 для жесткой цепи (ТТТ- конформация) и наиболее устойчивой конформации (ТГТ- конформация).

При оптимизации геометрической структуры полиоксиэтилена получены характеристики спирали (γ_2), совпадающие с литературными данными, и получен период идентичности 18.5 \AA^0 близкий к общепринятому в литературе значению 19.3 \AA^0 . Также получены зависимости общей энергии и энергии, приходящейся на одно звено, от длины цепи. Если учесть особенности полимеров, в которых энергия изгиба имеет большое значение, можно с большой долей достоверности предположить, что разность энергий ТТТ- и ТГТ - конформаций близка к энергии изгиба $\Delta G_{\text{изг}}$.

С ростом длины цепи полиоксиэтилена величина $\Delta G_{\text{изг}}/n$ увеличивалась и для числа звеньев n , больших 7. Эта величина асимптотически приближалась к постоянному значению, равному величине 2.1 кДж/моль (метод ММ) и 5 кДж/моль (метод МО). Постоянство этой величины, то есть линейная зависимость $\Delta G_{\text{изг}}$ от n , является общепринятым представлением о переходе макромолекулы из олигомера в полимер. Определенная из экспериментальных результатов в θ - условиях [6] свободная энергия изгиба цепи полиоксиэтилена на повторяющееся звено, рассчитанная на основе модели Ландау и Лифшица, была равна 6.1 кДж/моль [14]. Таким образом, метод АМ1 дал более близкие к полученным из имеющихся в литературе экспериментальных

данных значения $\frac{\Delta G_{\text{изг}}}{n}$. Поэтому в

дальнейшем именно метод АМ1 был использован при расчете конформационных характеристик ПДМДААХ.

Результаты, полученные при оптимизации геометрии ПДМДААХ, показали, что в минимуме стерической энергии макромолекула имеет спиральную конформацию 11_2 , что близко к спиральной конформации полиизобутиленмалеинида и поли- L-пролина (5_1) [13]. При этом период идентичности был равен 53.91 \AA^0 , длина повторяющейся единицы цепи l была равна 4.90 \AA^0 и угол внутреннего вращения $\phi = 65^\circ$.

Полученные нами для структуры цепи ПДМДААХ результаты использованы при расчете ее характеристических размеров, а также для определения величины сегмента Куна.

Из данных по характеристической вязкости получено значение среднего квадрата расстояния между концами реальной цепи в θ - условиях - $\langle r^2 \rangle_\theta$, а также величина параметра заторможенности δ , характеризующего термодинамическую гибкость цепи [6]:

$$\delta = \left(\frac{\langle r^2 \rangle_\theta}{\langle r^2 \rangle_{\text{св}}} \right)^{0.5} \quad (4)$$

Здесь $\langle r^2 \rangle_{\text{св}}$ - квадрат расстояния между концами цепи с фиксированными длинами связи и валентными углами, но без заторможенности вращения (цепь со свободным вращением). Для ПДМДААХ получено значение $\delta = 2.58$, что близко к величине $\delta = 2.48$ для сходного по структуре поливинилпирролидона. При расчете $\langle r^2 \rangle_\theta$, использовали данные для характеристической вязкости [17], так как показатель a в уравнении Марка-Хаувинка, $[\eta] = kM^a$, близкий к значению 0.5 (0.51) [17,18], и коэффициент набухания α , рассчитанный из второго вириального коэффициента [19], величина которого близка к 1, свидетельствуют о том, что молекулы ПДМДААХ находятся в растворе NaCl практически в θ - условиях. Таким

образом, атомы хлора оказывают незначительное влияние на конформационные характеристики ПДМДААХ, поэтому их влияние в дальнейшем не учитывалось.

Тогда предельное характеристическое отношение:

$$C_{\infty} = \frac{\langle r^2 \rangle_{\theta}}{\langle r^2 \rangle_{св}} \cdot \frac{\langle r^2 \rangle_{св}}{nl^2} = \delta^2 \cdot \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (5)$$

равно 14.7, а локальная жесткость a в модели Ландау и Лифшица – 14.9кТ.

При расчетах угол, дополнительный до валентного - θ , принимался равным 68° .

Учитывая, что a связана с длиной сегмента Куна A уравнением:

$$a = 0,5kTA \quad (6)$$

получим для A значение $29.8A^0$.

Величина сегмента Куна для полимеров с близкой к ПДМДААХ структурой была равной $27 A^0$, $36.6 A^0$ и $40 A^0$ для поливинилпирролидона, поли-N-изобутилмалеинимида и поли-L-пролина соответственно. Это свидетельствует о том, что молекулы ПДМДААХ являются достаточно жесткими.

Используя полученные значения l и a и уравнения (1) и (2) для различного числа повторяющихся звеньев было рассчитано отношение $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$, которое является количественной характеристикой отличия олигомера и полимера (таблица 1).

Известно, что для жесткой палочкообразной макромолекулы величина $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$ равна 12, а для длинных и гибких цепей близка к 6 [5]. Видно, что отношение $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$ отличается от величины 6 на 5% при степени полимеризации n , большей 100. Это свидетельствует о том, что при расчете конформационных свойств с использованием моделей, разработанных для бесконечно больших цепей [5-8], полученные результаты будут иметь погрешность порядка 5%.

Таблица 1. Зависимость $\langle r^2 \rangle$, $\langle s^2 \rangle$ и $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$ от степени полимеризации ПДМДААХ n

n	$\langle r^2 \rangle$	$\langle s^2 \rangle$	$\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$
10	1030	117	8.80
20	2480	322	7.70
30	3940	549	7.18
40	5400	783	6.90
50	6860	1020	6.73
60	8320	1260	6.60
70	9780	1500	6.52
80	11200	1740	6.44
90	12700	1980	6.41
100	14200	2230	6.37
200	28800	4650	6.19
300	43400	7080	6.13
400	58000	9520	6.09
500	72600	12000	6.07
600	87200	14400	6.06
700	102000	16800	6.05
800	116000	19200	6.05
900	131000	21700	6.04
1000	146000	24100	6.04

Таким образом, используя экспериментальные результаты о размерах макромолекул в θ -растворителях, полученные методами вискозиметрии или рассеяния света, можно оценить конформационные свойства макромолекул на основе математических моделей с привлечением методов компьютерной химии.

Выводы.

В работе рассчитаны тип спирали, период идентичности и длина повторяющегося элемента ПДМДААХ.

Полученные результаты о стереохимической структуре использованы для расчета предельного характеристического отношения и параметра жесткости модели Ландау и Лифшица, а также сегмента Куна для изученного полимера.

Рассчитаны средний квадрат расстояния между концами и средний квадрат радиуса инерции, а также их отношение, характеризующее гибкость полимерной цепи, для различной степени полимеризации.

Установлена степень полимеризации, при которой происходит переход ПДМДААХ из олигомера в полимер, начиная с которой можно использовать для расчетов его свойств хорошо разработанные модели, предложенные для бесконечно больших систем.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А.// Катионные полиэлектролиты ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов. Особенности процессов образования, свойства и применение. Нальчик. Кабардино-Балкарский гос.университет.1997. С.181.
2. Вережников В.Н., Никулин С.С., Пояркова Т.Н. и др.// Журнал прикладной химии. 10. Т 74. Вып. 7. С. 1191.
3. Saidkhanov S.S., Kokorin A.I., Savinov E.N., Volkov A.I., Parmon V.N.// J. Molec. Catal. 1983. V.21. P.365.
4. Федорова Л.С., Цвирова И.М., Мисин В.М. и др.// Дезинфекционное дело. 2000. № 4. С. 40.
5. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. // М–Л.: изд-во АН СССР, 1969. С 466.
6. Бирштейн Т. М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. // М.: Мир. 1969. С.391.
7. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. //М.: Мир. 1971. С.440.
8. Де Жен П. Идеи “скейлинга” в физике полимеров. // М.: Мир. 1982. С.368.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.// М.: Наука. 1976. ч. 1. С.516.
10. Комаров В.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук.: 28.06.82. М.: 1982. С.132.
11. Копытин В.С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук.: 28.10.87. М.: 1987. С.200.
12. Справочник по химии полимеров. // Киев.: Наукова думка.1971. С/536.
13. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. // Л.: Наука.1986. С.380.
14. Дашевский В. Г. Органическая химия. Теоретические аспекты конформаций макромолекул. //М.: ВИНТИ. 1975. С.192.
15. Комаров В.М., Копытин В.С., Корнюшко В.Ф., Зубов О.В.Статистическая механика олигомеров. Влияние конформации на свойства олигомеров в растворителе и на границе раздела двух фаз. Деп. в ВИНТИ. 26.02.99, № 622-В99.
16. Борисова Е. Я., Комаров В. М., Лукашова Л. А.и др.// Доклады АН СССР 1990. Т. 314. №2. С. 375-378.
17. Verezhnikov V.N., Nikulin S.S., Misin V.M., Pojarkova T.N. // Russian Pol. News, 1999. V4. N4. P.36.
18. Wyroba A.//Polym.tworz. 1978. V23. N3. P.86
19. Гладкова Г.А., Дубровина Л.В., Брагина Т.П. и др.// Высокомол.соед. Серия А. 1996.Т. 38. №7. С.1216.