

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 7

УДК 678.01:53

КОНФОРМАЦИИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ИЗОТАКТИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Т. М. Бирштейн, П. Л. Луизи

В течение ряда последних лет Пино с сотрудниками [1—4], а также другими авторами [5, 6] были получены при помощи катализаторов Циглера — Натта и исследованы полимеры оптически активных α -олефинов, имеющие структуру $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, где R — привесок, содержащий асимметрический атом углерода C*. Молекулярная вращательная способность в расчете на мономер [M] изотактических фракций таких полимеров более чем на порядок превышает молекулярную вращающую способность аналогичных низкомолекулярных соединений.

Наблюдаемый эффект был объяснен [4] на основе предположения, что изотактические молекулы поли- α -олефинов в растворе состоят из отрезков спиралей, соответствующих кристаллической структуре, причем преобладающими являются спирали одного направления закручивания. Расчет значений [M], проведенный [4] при помощи полуэмпирического метода [7], показал, что при заданной абсолютной конфигурации асимметрического атома углерода в привеске число наиболее вероятных поворотных изомеров в привеске различно для мономерных единиц, находящихся в конформациях правой и левой спиралей Z_1 (углы внутреннего вращения связей $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ и $-\text{CHR}-\text{CH}_2-$ $(0, 120^\circ)$ или $(-120, 0^\circ)$). При этом наблюдаемая оптическая активность соответствует по знаку величине, рассчитанной для той из спиральных конформаций мономерных единиц, которой отвечает большее число поворотных изомеров в привеске, т. е. меньшая свободная энергия. Сравнение экспериментальных значений [M] с рассчитанными [4] показало, что подавляющее число мономерных единиц должно находиться в конформациях, соответствующих спиралям одного направления закручивания. В то же время различие свободных энергий для конформаций мономерных единиц, отвечающих левой и правой спиральям, сравнительно мало [4]. Так для поли-(S)-3-метил-1-пентена, поли-(S)-4-метил-1-гексена и поли-(R)-3,7-диметил-1-октена число наиболее вероятных поворотных изомеров в привеске для двух спиральных конформаций цепи отличается в два раза, чему соответствует разность свободных энергий (в расчете на мономерную единицу) ~ 400 кал/моль. Наблюдаемая молекулярная вращательная способность этих полимеров приблизительно равна величине, рассчитанной для спиралей одного знака. Для поли-(S)-5-метил-1-гептена число поворотных изомеров в привеске равно 5 и 4 для левой и правой спиралей соответственно, так что разность свободных энергий составляет всего ~ 100 кал/моль, тогда как наблюдаемая величина [M] соответствует $\sim 70\%$ спиралей одного знака.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование конформационной структуры изотактических поли- α -олефинов, содержащих асимметрические атомы в привеске. При этом мы покажем, что небольшая разность свободных энергий для конформаций мономерных единиц, отвечающих правой и левой спиральям, достаточна для обеспечения в статистически свернутых макромолекулах существенного преобладания спиральных отрезков одного знака закручивания. Будут рассчитаны также средние размеры рассматриваемых молекул.

Непосредственные расчеты потенциальной энергии различных конформаций макромолекул показали [8—14], см. также [15], что в соответствии с предположением Птицына и Шаронова [16] в свободных макромолекулах имеется одномерный ближний порядок, соответствующий одномерному дальнему порядку в кристаллических цепях [8, 10, 11—14]. Эти расчеты показали также [9, 12—14, 16], что, как это предполагалось Воль-

кенштейном [18—20], основным механизмом статистического свертывания молекул является поворотная изомеризация. При этом конформации соседних мономерных единиц макромолекул зависят друг от друга, различным последовательностям конформаций соседних мономерных единиц соответствует различная энергия, так что молекулы представляют собой кооперативные системы.

Таким образом, молекулы изотактических полимеров типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, кристаллизующихся в виде спиралей, в растворе должны состоять из отрезков правых и левых спиралей, которые в общем случае характеризуются углами внутреннего вращения $(\varphi_1, \varphi_2)_n$ и $(-\varphi_2, -\varphi_1)_n$. Средние длины спиральных участков, т. е. конформационная структура молекул, полностью определяются конформационной статистической суммой

$$Z = \sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_n} e^{-U(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_n)/kT}, \quad (1)$$

где $U(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_n)$ — свободная энергия макромолекулы, в которой первая мономерная единица имеет конформацию Ω_1 , вторая — Ω_2 и т. д., а суммирование производится по всем парам значений Ω_i ($i = 1, 2, \dots, n$). С учетом корреляции между конформациями соседних мономерных единиц энергия цепи имеет вид

$$\dot{U}(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_n) = \sum_{k=1}^n U(\Omega_{k-1}, \Omega_k). \quad (2)$$

Расчет статистической суммы может быть проведен (см., например, [21]) при помощи матричного метода модели Изинга. Введя матрицу G с элементами

$$g_{\alpha\beta} = e^{-U(\Omega_{k-1}^{(\alpha)}, \Omega_k^{(\beta)})/kT}, \quad (3)$$

равными вкладу в статистическую сумму мономерной единицы в конформации $\Omega^{(\beta)}$, следующей за мономерной единицей в конформации $\Omega^{(\alpha)}$, и используя циклические условия, получаем при $n \gg 1$

$$Z = \text{Spur } G^n \simeq \lambda_{\max}^n, \quad (4)$$

где λ_{\max} — старший корень матрицы G . В рассматриваемом нами случае, когда возможны две конформации каждой мономерной единицы, нумеруемые индексами 1 и 2

$$\lambda_{\max} = g_{11}(1 + r - q), \quad (5)$$

где

$$q = \frac{g_{11} - g_{22}}{2g_{11}}, \quad r = \sqrt{\frac{(g_{11} - g_{22})^2}{4g_{11}^2} + \frac{g_{12}g_{21}}{g_{11}^2}}. \quad (6)$$

Среднее число v_α последовательных мономерных единиц, имеющих конформацию $\Omega^{(\alpha)}$, т. е. среднее число мономерных единиц в регулярном α -спиральном участке, равно

$$v_\alpha = \frac{w_\alpha}{w_{\alpha\beta}} \quad (\beta \neq \alpha). \quad (7)$$

Здесь w_α — средняя доля мономерных единиц в конформации $\Omega^{(\alpha)}$, $w_{\alpha\beta}$ — средняя доля пар мономерных единиц, имеющих конформации $\Omega^{(\alpha)} \Omega^{(\beta)}$. Учитывая, что (см., например [15])

$$w_{\alpha\beta} = \frac{\partial \ln \lambda_{\max}}{\partial \ln g_{\alpha\beta}} \quad (8)$$

и

$$w_\alpha = w_{\alpha 1} + w_{\alpha 2}, \quad (9)$$

получаем по формулам (5) и (6)

$$w_1 = \frac{r+q}{2r}, \quad w_2 = \frac{r-q}{2r}, \quad (10)$$

$$v_1 = \frac{1+r-q}{r-q}, \quad v_2 = \frac{1+r-q}{r+q}. \quad (11)$$

Для исследования конформационной структуры цепи введем параметры

$$g = \frac{g_{22}}{g_{11}} = e^{-(U_{22}-U_{11})/kT}, \quad p = \frac{\sqrt{g_{12} \cdot g_{21}}}{\sqrt{g_{11} \cdot g_{22}}} = e^{-(U_{12}+U_{21}-U_{11}-U_{22})/2kT}. \quad (12)$$

Величина g равна отношению вкладов в статистическую сумму для мономерных единиц, принадлежащих к регулярным спиральным участкам с различным направлением закручивания. В дальнейшем мы будем без ограничения общности считать $g \leq 1$, т. е. нумеровать индексом 1 более выгодную спиральную конформацию. В случае, когда молекула не содержит асимметрических атомов, правая и левая спирали являются эквиэнергетическими, так что $g_{11} = g_{22}$, $g = 1$ и, как и следовало ожидать, система содержит равное число мономерных единиц в спиралах обоего знака $w_1 = w_2 = 1/2$. Статистическая сумма такой молекулы характеризуется единственным параметром p , являющимся мерой кооперативности цепи и, следовательно, мерой нарушения одномерного ближнего порядка в цепи. Средние числа мономерных единиц в регулярных спиральных участках цепи равны в этом случае [13, 22]

$$v_1 = v_2 = (1+p)/p. \quad (13)$$

Значение $p \approx 0,1-0,2$ для изотактического полипропилена было определено теоретически [9, 12, 13], путем расчета энергий пар мономерных единиц, находящихся в различных конформациях. Было показано [13, 17], что эта величина находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по средним квадратичным размерам молекул в θ -растворителях.

Зависимость от g при различных значениях p доли w_1 мономерных единиц, находящихся в спиральной конформации с меньшей свободной энергией, приведена на рис. 1. Видно, что при заданном значении g доля энергетически выгодных спиралей тем больше, чем сильнее кооперативность, т. е. чем меньше p . При отсутствии кооперативности, когда конформации соседних мономерных единиц независимы, $p = 1$, так что $r = (1+g)/2$, и, учитывая, что $q = (1-g)/2$, получаем обычную формулу $w_1 = 1/(1+g)$, $w_2 = g/(1+g)$. При $p = 0$, когда каждая молекула представляет собой спираль одного знака, имеем при $g = 1$ $w_1 = w_2 = 1/2$ и при $g < 1$ $w_1 = 1$, $w_2 = 0$. Для значений параметра p , определенных ранее для изотактического полипропилена, $p \approx 0,1-0,2$, w_1 резко возрастает при уменьшении g , так что уже при $g = 0,8$ ($U_{22} - U_{11} \approx 100$ кал/моль) 80–90% мономерных единиц находятся в спиральных конформациях одного направления закручивания.

Таким образом, взаимозависимость конформаций соседних мономерных единиц обусловливает существенное преобладание спиралей одного знака уже при малых разностях энергий между конформациями мономерных единиц, соответствующих правым и левым спиралям. Это преобладание спиралей одного знака объясняет наблюдаемую Пино и его сотрудниками [4] большую оптическую активность изотактических поли- α -олефинов. В случае поли-(S)-3-метил-1-пентена, поли-(S)-4-метил-1-гексена и поли-(R)-3,7-диметил-1-оксена величина g согласно приближенной оценке [4] равна $1/2$ и измеренные значения $[M]$ близки к рассчитанным для спиралей

одного знака в полном согласии с теорией. Исследованные фракции этих полимеров соответствуют, по-видимому, почти чисто изотактическим молекулам. Для оценки степени изотактичности поли-(S)-5-метил-1-гептена и поли-(S)-6-метил-1-октена, когда измеренные значения $[M]$ существенно меньше рассчитанных, необходимо строго рассчитать величину g , т. е. различие свободных энергий мономерных единиц, находящихся в правых и левых спиральях.

На рис. 2 приведена зависимость от g средних чисел мономерных единиц в регулярных спиральных участках при различных значениях p

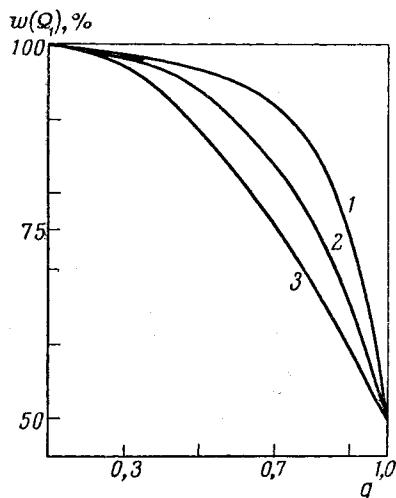


Рис. 1

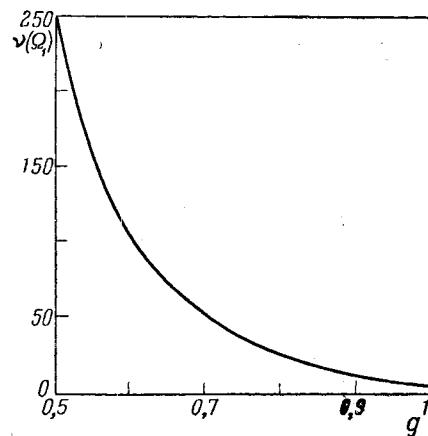


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания w_1 спиралей одного знака закручивания от $g = g_{22}/g_{11}$ при различных значениях параметра кооперативности $p = \sqrt{g_{12} \cdot g_{21}} / \sqrt{g_{11} \cdot g_{22}}$:
 $1 - p = 0,1; 2 - p = 0,2; 3 - p = 0,3$

Рис. 2. Зависимость средних чисел v_1 мономерных единиц в регулярных спиральных участках цепи от $g = g_{22}/g_{11}$ ($p = 0,1$)

(формулы (11), (6) и (12)). Видно, что при уменьшении g происходит перераспределение мономерных единиц между спиральными участками, участки спиралей одного знака удлиняются за счет участков спиралей другого знака. Для выяснения вопроса о том, насколько такое изменение конформаций должно сказываться на термодинамической гибкости молекул, мы рассчитали значение среднего расстояния между их концами \bar{h}^2 . При этом предполагалось, что конформации мономерных единиц отвечают правой и левой спиральям S_1 , т. е. характеризуются углами внутреннего вращения $\Omega^{(1)} = (0, 120^\circ)$, $\Omega^{(2)} = (-120, 0^\circ)$, валентные углы считались тетраэдрическими. Расчет производился по формулам [17, 22] (см. также [15])

$$\bar{h}^2 = \frac{4}{3} Nl^2 \left[\frac{2\Delta_{33}(I-W)}{D(I-W)} - 1 \right], \quad (14)$$

где $N = 2n$ — число звеньев в цепи, l — длина звена, $\Delta_{33}(I-W)$ — алгебраическое дополнение элемента 33 матрицы $I-W$, $D(I-W)$ — определитель этой матрицы, I — единичная матрица 6-го порядка, $W = -(\Lambda / \lambda_{\max}) V^{-1} S V$ — гиперматрица второго порядка, $\Lambda = V^{-1} G V$ — диагональная матрица второго порядка, S — диагональная гиперматрица второго порядка, элементами которой являются матрицы вращения $S^{(1)}$ и $S^{(2)}$, представляющие собой матрицы перехода между системами координат,

связанными с соседними мономерными единицами. Матрица $S^{(1)}$ соответствует конформации $\Omega^{(1)}$, матрица $S^{(2)}$ — конформации $\Omega^{(2)}$. Системы координат связывались с мономерными единицами так, чтобы оси Z были направлены по прямой, соединяющей атомы углерода двух соседних метиленовых групп.

В результате расчета оказалось, что

$$\bar{h}^2 = \frac{8}{3} Nl^2 \frac{r - qr + q^2}{r^2 - q^2}, \quad (15)$$

где r и q определяются формулами (6). При $g_{11} = g_{22}$ эта величина переходит в определенную ранее [23] для изотактических молекул, в которых отсутствуют асимметрические атомы в привеске

$$(\bar{h}^2)' = \frac{8}{3} \frac{Nl^2}{p}. \quad (16)$$

Рис. 3. Зависимость $(\bar{h}^2 / \bar{h}'^2)^{1/2}$ от содержания спиралей одного знака закручивания:

$1 - p = 0,1; 2 - p = 0,3$

Отметим, что величина \bar{h}^2 , определяемая формулой (15), может быть представлена также через средние длины спиральных участков или через средние доли пар мономерных единиц в различных конформациях. Из формул (15), (7), (10) и (11) находим эквивалентные друг другу выражения

$$\begin{aligned} \frac{\bar{h}^2}{2Nl^2} &= \frac{2}{3} (v_1 + v_2 - 2) = \frac{2}{3} \left(\frac{v_1}{w_1} - 2 \right) = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{w_{12}} - 2 \right) = \\ &= \frac{1}{3} \frac{w_{11} + w_{22}}{w_{12} + w_{21}}. \end{aligned} \quad (17)$$

На рис. 3 представлена зависимость $(\bar{h}^2 / \bar{h}'^2)^{1/2}$ от содержания w_1 спиралей одного знака закручивания, рассчитанная по формулам (6), (10) и (15) при различных значениях p . Видно, что размеры молекул мало чувствительны к перераспределению мономерных единиц между правыми и левыми спиральями. Даже когда спирали одного знака содержат 90% всех мономерных единиц, что обусловливает оптическую активность, близкую к активности чисто спиральных молекул в кристалле, размеры молекул лишь в 1,5 раза превосходят размеры молекул с равным содержанием спиралей обоих знаков. Таким образом, наблюдаемая большая оптическая активность изотактических поли- α -олефинов в растворе оказывается совместимой со значительной термодинамической гибкостью таких молекул.

Выводы

1. Показано, что взаимозависимость конформаций соседних мономерных единиц в изотактических молекулах, содержащих асимметрический атом углерода, обуславливает существенное преобладание спиральных конформаций одного знака закручивания уже при малых разностях энергий между конформациями, соответствующими правой и левой спиралью. Это объясняет наблюдаемую оптическую активность поли- α -олефинов в растворе.

2. Расчет среднего квадрата расстояния между концами таких молекул показывает, что большая оптическая активность оказывается совместимой со значительной термодинамической гибкостью молекул.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pino, G. I. Lorenzi, L. Lardicci, Chimica e industria, **42**, 712, 1960.
2. P. Pino, G. P. Lorenzi, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4745, 1960.
3. П. Пино, Ж. Лоренци, Л. Лардиччи, Ф. Циарделли. Высокомолек. соед., **3**, 1597, 1961.
4. P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, G. Montagnoli, Makromolek. Chem., **61**, 207, 1963.
5. W. Bailey, E. Yates, J. Organ. Chem., **25**, 1800, 1960.
6. S. Nozakura, S. Takeuchi, H. Yuki, S. Murahashi, Bull. Chem. Soc., Japan, **34**, 1673, 1961.
7. J. H. Brewster, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 5475, 1959.
8. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, Makromolek. Chem., **39**, 238, 1960.
9. P. Corradini, G. Allegra, Rend. Acad. Naz. Lincei, **30**, 516, 1961.
10. P. De Santis, E. Giglio, A. M. Liguori, A. Ripamonti, Nuovo cimento, **26**, 616, 1962.
11. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, J. Polymer Sci., **58**, 1191, 1962.
12. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., **5**, 279, 1963.
13. G. Allegra, P. Ganis, P. Corradini, Makromolek. Chem., **61**, 225, 1963.
14. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., **6**, 1234, 1964.
15. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, Физматгиз, Л., 1964.
16. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., **27**, 2762, 1957.
17. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., **5**, 1675, 1963.
18. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, **78**, 879, 1951.
19. М. В. Волькенштейн, Ж. физ. химии, **26**, 1072, 1952.
20. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
21. Т. Хилл, Статистическая механика, Изд. ин. лит., 1960.
22. Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, J. Polymer Sci., **52**, 77, 1961.
23. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физ., **29**, 1048, 1959.

CONFORMATION OF OPTICALLY ACTIVE ISOTACTIC MACROMOLECULES

T. M. Birshstein, P. L. Luizi

Summary

The conformation of poly- α -olefins with an asymmetric atom in the side chain has been investigated. It has been shown that the small difference in the free energy of monomeric units corresponding to the left and right helices is sufficient to account for the considerable prevalence of the one sense spiralization. Such prevalence explains the very high optical activity of poly- α -olefins in solution, observed by Pino and his coworkers. Calculation of the end to end distances shows that a very high optical activity is compatible with the considerable thermodynamical flexibility of the molecules.