ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) IX № 3
1967

УДК 678.744 : 678.01 : 53/54

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОНФОРМАЦИИ ЦЕПЕЙ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб

За последние годы были произведены расчеты внутримолекулярных взаимодействий для ряда макромолекул различной структуры [1, 2]. Во всех рассмотренных случаях оказалось, что конформации цепей в кристаллах соответствуют минимуму внутримолекулярной потенциальной энергии. Настоящая работа посвящена расчету внутримолекулярных взаимодействий в молекулах изотактического и синдиотактического полиметилметакрилата (ПММА). Рентгенографическое исследование изотактического ПММА показало [3, 4], что кристаллическая конформация его цепей отвечает спиральной структуре с 5 мономерными единицами в периоде идентичности, равном 10,55 Å. В работе [3] авторы сделали вывод, что в периоде идентичности содержатся 2 витка, т. е. изотактический ПММА кристаллизуется в виде спирали 5_2. Детальное сопоставление рентгенограмм изотактического ПММА с оптической дифракционной картиной для моделей полимерной цепи, проведенное недавно Ликуори с сотрудниками [4], привело, однако, к выводу, что спираль имеет структуру 5_1, т. е. содержит один виток в периоде. При этом угол $C—CH_2—C$ главной цепи оказывается раскрытым до 123°, второй угол главной цепи равен 110°, эфирная боковая группа выведена на 35° из плоскости привеска.

Согласно результатам работы [3], рентгенограммы синдиотактического ПММА полностью совпадают с рентгенограммами изотактического ПММА, откуда авторы делают вывод, что синдиотактический ПММА также кристаллизуется в виде спирали, причем спираль в этом случае имеет структуру 10_4 при периоде идентичности 21,10 Å (в периоде идентичности синдиотактического полимера должно содержаться четное число мономерных единиц).

Недавно Ликуори с сотрудниками [5] были исследованы рентгенограммы полимера, представляющего собой смесь изо- и синдиотактических молекул ПММА в соотношении 2 : 1, закристаллизованных совместно. Оказалось, что в этом случае структура изотактических цепей близка к спирали 5_1, наблюдаемой [4] для изотактических полимеров, а синдиотактические цепи имеют структуру, обладающую плоскостью скольжения, в которой все метильные группы лежат по одну, а все эфирные группы — по другую сторону от плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения и проходящей через ось молекулы. Возникает вопрос: определяется ли и в этом случае структура синдиотактических цепей внутримолекулярными взаимодействиями?

Метод расчета

При расчете внутримолекулярной потенциальной энергии цепи ПММА учитывались все взаимодействия валентно не связанных атомов, зависящие от одного, двух и трех последовательных углов внутреннего вращения. Были использованы полуэмпирические выражения для потенциальной энергии взаимодействия атомов и групп (см. таблицу). Для вычисления взаимодействий C.... C применяли потенциальную функцию, предложенную Бартеллом [6]; для CH_3.... CH_3 применяли потенциал Мезона и Кривого [7]. Взаимодействие O.... O описывалось потенциалом

Потенциалы взаимодействия некоторых атомов и групп

Взаимодействующие группы	Потенциал взаимодействия, *ккал/моль*
H.....H	$3{,}7164\cdot10^3\exp\{-3{,}0708r\}-$ $-89{,}52\ r^{-6}$
F.....F (O.....O)	$7{,}20\cdot10^3r^{-9{,}99},\ 1{,}7\leqslant r\leqslant2{,}3$ Å $1{,}057\cdot10^5\exp\{-4{,}608r\}-$ $-125{,}10r^{-6},\ r\geqslant2{,}3$Å
CH_3.....CH_3	$2{,}390\cdot10^4r^{-7{,}37},\ r\leqslant3{,}2$Å $2{,}739\cdot10^5\exp\{-3{,}329r\}\ 2{,}942\cdot$ $\cdot10^3r^{-6},\ r\geqslant3{,}2$Å
C....C	$3{,}012\cdot10^5r^{-12}-327{,}20r^{-6}$
C....H	$(3{,}347\cdot10^4\exp\{-1{,}5354r\}-$ $-589{,}0)r^{-6}$
C....CH_3	$(2{,}879\cdot10^5\exp\{-1{,}6645r\}-$ $-1235)\,r^{-6}$
H...CH_3	$3{,}1905\cdot10^4\exp\{-3{,}1999r\}-$ $-2089r^{-6}$
O...H	$1{,}982\cdot10^4\exp\{-3{,}8395r\}-$ $-497{,}61r^{-6}$
O...C	$(1{,}785\cdot10^5\exp\{-2{,}304r\}-$ $-202{,}2)r^{-6}$

Мезона и Кривого [8] для взаимодействия F..... F, ввиду близости ван-дер-ваальсовых радиусов F и O. Взаимодействия H... H описывались выражением для потенциальной энергии, предложенным Хиршфельдером и Линнетом [9] *.

Непосредственные данные о значениях валентных углов в цепи ПММА отсутствовали до последнего времени, поэтому по аналогии с данными для близких по структуре молекул полиизобутилена валентные углы в ПММА предполагались равными 114°. При расчете хода потенциальной кривой в области минимума потенциальной энергии, отвечающей спиральной конформации 5_1 для изотактического ПММА, были использованы результаты работы [4] и рассмотрены: 1) цепь с валентным углом 114° в главной цепи и 2) цепь с валентными углами 123 и 110°, соответствующая работе [4]. При расчетах предполагается, что привесок находится в плоской *цис*-конформации, так что связи C=O и O—CH_3 затеняют друг друга [11]. Рассмотрен случай, когда плоскость привеска нормальна к плоскости, примыкающих к привеску C—C — связей главной цепи, а связь C=O направлена в сторону CH_3-группы, находящейся в α положении

* Хотя потенциал Хиршфельдера и Линнета соответствует взаимодействию свободных атомов H, а не атомов H связей C—H [2], мы использовали этот потенциал для сопоставления результатов проведенных нами расчетов с результатами работы 10 для полиизобутилена. Вносимая при этом ошибка не существенна, так как в области минимумов потенциальной энергии взаимодействия H... H не имеют места, а взаимодействия H... C или H... CH_3 в основном определяются вкладами массивных атомов или групп.

(рис. 1). Наряду с этим рассмотрены повороты привеска на углы ±60° от этого положения. Вычисления производили на электронной счетной машине «Минск-14» для наборов значений углов внутреннего вращения через 30°, а в области минимумов потенциальной энергии — через 10°. При расчете использовали стандартные значения длин связей, валентный угол O—C=O принимался равным 125°, остальные валентные углы в привесках считались тетраэдрическими.

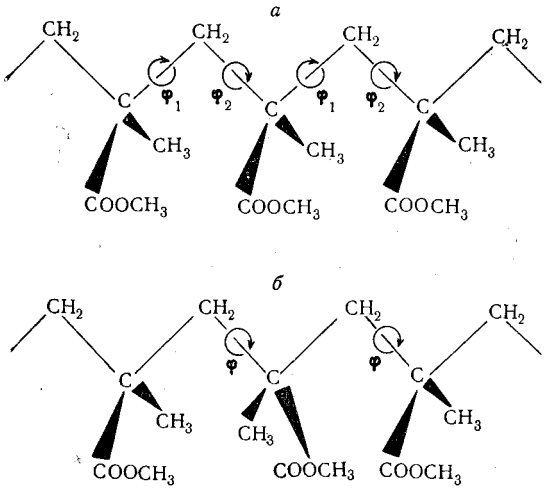

Рис. 1. Углы внутреннего вращения внутри мономерной единицы (*а*) изотактического и (*б*) синдиотактического ПММА

Предварительно нами был проведен расчет потенциальной энергии для полиизобутилена. Полученные положения минимумов потенциальной энергии согласуются со значениями, приведенными в [10].

Результаты

Изотактический ПММА. На рис. 2 приведена потенциальная энергия взаимодействия валентно не связанных атомов в изотактическом ПММА в расчете на одну мономерную единицу как функция углов внутреннего вращения φ_1 и φ_2 около связей $-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-$ и $-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)$ — соответственно (рис. 1, *а*) для цепочки с конформацией $(\varphi_1, \varphi_2)_n$. Валентный угол главной цепи в этом расчете принят равным 114°. Из результатов, приведенных на рисунке, следует, что минимум потенциальной энергии внутреннего вращения изотактического ПММА отвечает $\varphi_1 = 10°$, $\varphi_2 = 140°$ и энергии взаимодействия в расчете на мономерную единицу 17 *ккал/моль*. Вычисленным значениям углов φ_1 и φ_2 соответствует [2] спираль с углом поворота на одну мономерную единицу $\vartheta = 144°10'$ и периодом $d = 2{,}2$ Å, тогда как рентгенографические исследования [3] дают спираль 5_2 с $\vartheta = 144°$ и $d = 2{,}11$ Å. Учет энергии взаимодействия электронных облаков связей, примыкающих к оси вращения («эффект скрещенных связей») [2], увеличивает эту энергию на 1 *ккал/моль*. Учет электростатического взаимодействия дипольных групп приводит к повышению потенциальной энергии еще на $\sim 0{,}7$ *ккал/моль*. При оценке диполь-дипольного взаимодействия различных групп в цепи предполагается, что дипольному моменту каждой связи можно сопоставить пару эффективных зарядов $\pm e$, равных по величине (μ / r) и расположенных на концах связи, где μ и r — известные значения

величины дипольного момента и длины связи соответственно [12]. Затем рассматривается сумма кулоновских взаимодействий всех эффективных зарядов между собой. При поворотах привеска на углы, не превышающие $\mp 60°$ от начального положения, в котором плоскость привеска перпендикулярна плоскости примыкающих к привеску С—С-связей главной цепи, потенциальная энергия стерического взаимодействия возрастает.

Из рис. 2 видно также, что побочный минимум потенциальной энергии отвечает углам внутреннего вращения $\varphi_1 = -10°$, $\varphi_2 = 90°$ и значению потенциальной энергии 30 *ккал/моль*. Этому минимуму соответствует спиральная конформация цепи с периодом $d = 2{,}04$ Å и углом поворота

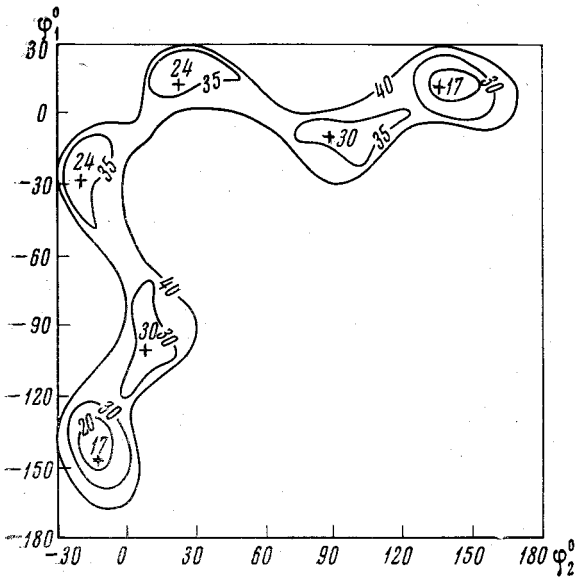

Рис. 2

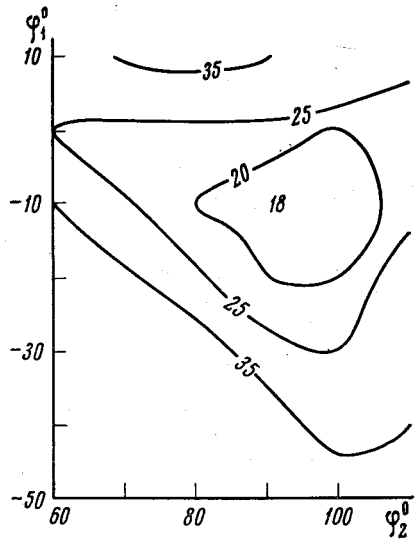

Рис. 3

Рис. 2. Потенциальная энергия изотактического ПММА (*ккал/моль*) как функция углов внутреннего вращения φ_1 и φ_2 (валентный угол $\alpha = 114°$)

Рис. 3. Потенциальная энергия изотактического ПММА (*ккал/моль*) как функция углов внутреннего вращения φ_1 и φ_2 (валентные углы при CH_21 и $C(CH_3)$ $(COOCH_3)$-группах равны 123 и 110° соответственно)

на мономерную единицу $\vartheta = 86°$. Эту конформацию можно приближенно сопоставить спиральной структуре 5_1 [4, 13]. В работе [4] приведены значения валентных углов у групп CH_2 и $C(CH_3)$ $(COOCH_3)$ для цепи, находящейся в конформации 5_1, равные 123 и 110° соответственно.

Мы провели расчет потенциальной энергии взаимодействия валентно не связанных атомов вблизи минимума при указанных выше значениях валентных углов (рис. 3). Минимуму потенциальной энергии в этом случае отвечают $\varphi_1 = -10°$, $\varphi_2 = 90°$ и энергия $\sim 17{,}9$ *ккал/моль*. Этому минимуму соответствует спиральная конформация с периодом $d = 2{,}08$ Å и углом поворота на мономерную единицу $\vartheta = 80°30'$, а рентгенографические исследования [4] дают спираль 5_1 с $\vartheta = 72°$ и $d = 2{,}11$ Å. В связи с сильным отклонением одного из валентных углов от равновесного тетраэдрического угла необходим учет потенциальной энергии деформации валентных углов. Оценка этого вклада проведена с помощью соотношения [14, 15]: $E_\alpha = 50\ (\alpha - \alpha_0)^2$ *ккал/моль* (углы — в радианах), где α — валентный угол, $\alpha_0 = 109°30'$. Учет энергии, обусловленной искажением валентных углов, приводит к увеличению потенциальной энергии в минимуме на ~ 3 *ккал/моль*. Диполь-дипольное взаимодействие дает вклад

$\sim$0,8 *ккал/моль*, а эффект скрещенных связей $\sim$1,7 *ккал/моль*. Расчет потенциальной энергии в минимуме при различных поворотах плоскости ($COOCH_3$) привеска вокруг С—С-связи показывает, что наиболее выгодным является поворот привеска на угол 30°, приводящий к снижению потенциальной энергии на 1,3 *ккал/моль*.

Таким образом, в молекулах изотактического ПММА, содержащих подве массивные боковые группы в каждой мономерной единице, так же

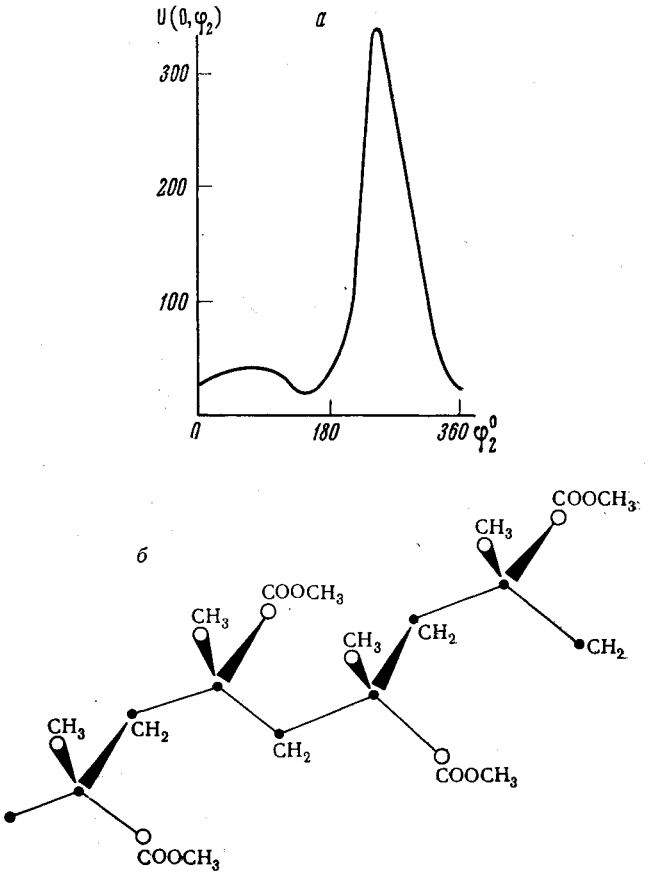

Рис. 4. Потенциальная энергия (*ккал/моль*) синдиотактического ПММА с последовательностью углов внутреннего вращения $[(0, \varphi)\ (0, -\varphi)]_{n/2}$ (*а*) и конформация, соответствующая минимуму энергии (*б*). Для простоты изображен случай (0, 120°) (0, —120°)

как и в полиизобутилене, существуют два близких минимума потенциальной энергии. Согласно нашим расчетам, более устойчивым является минимум, отвечающий конформации 5_2, тогда как экспериментальные данные свидетельствуют скорее в пользу наличия в кристалле структуры 5_1. Следует учесть, однако, что различие в энергиях этих конформаций сравнительно невелико ($\sim$2 *ккал/моль* при энергиях конформации $\sim$20 *ккал/моль*) и в общем лежит в пределах точности исходных данных (потенциалов), принятых при расчете. Полученные данные находятся в соответствии с работой [13], согласно которой в растворе изотактического ПММА возможно сосуществование двух конформаций, отвечающих спиралям 5_1 и 5_2.

Синдиотактический ПММА. На рис. 4 приведена потенциальная энергия взаимодействия валентно не связанных атомов в синдиотактическом ПММА в расчете на одну мономерную единицу как функция

угла внутреннего вращения (рис. 1, *б*) для структуры $[(0, \varphi)(0, -\varphi)]_{n/2}$. Валентный угол главной цепи принят равным 114°. Из рисунка видно, что минимуму потенциальной энергии внутреннего вращения синдиотактического ПММА отвечает угол $\varphi = +150°$ и энергия 19,5 *ккал/моль*. Поворот привеска на угол 30° незначительно снижает энергию стерического взаимодействия (~0,5 *ккал/моль* сравнительно с начальным положением). Поворот привеска на большие углы до $\mp 60°$ от начального положения приводит к возрастанию энергии взаимодействия несвязанных атомов. Подобная структура синдиотактической цепи имеет плос-

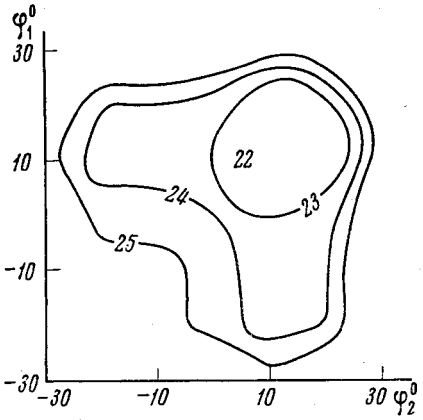

Рис. 5

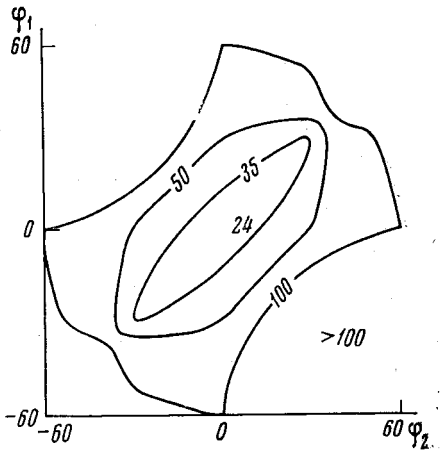

Рис. 6

Рис. 5. Потенциальная энергия (*ккал/моль*) синдиотактического ПММА с последовательностью углов внутреннего вращения $[(\varphi_1, \varphi_1)\ (\varphi_2, \varphi_2)]_{n/2}$

Рис. 6. Потенциальная энергия (*ккал/моль*) синдиотактического ПММА с последовательностью углов внутреннего вращения $(\varphi_1, \varphi_2)_n$

кость скольжения, причем все метильные группы лежат по одну, а все эфирные — по другую сторону от плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения и проходящей через ось молекулы. Минимуму потенциальной энергии отвечает конформация, в которой поворот около связи CH_2—C (CH_3) ($COOCH_3$) осуществляется в таком направлении, что взаимное расположение связей C—C главной цепи и C—$COOCH_3$ привеска близко к *транс*-расположению.

При этом метильные группы соседних мономерных единиц оказываются сближенными на расстояние меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, и последовательные метильные группы образуют компактную линейную структуру (рис. 4, *б*). Наличие протяженных гидрофобных участков может быть особенно существенным для молекул полиметакриловой кислоты, отличающихся от молекул полиметилметакрилата лишь заменой эфирной группы $-CH_3$ на атом H. Экспериментальные данные показывают [16—20], что полиметакриловая кислота в водных растворах обладает компактной структурой, обусловленной взаимодействием гидрофобных групп. Можно полагать, что в статистически свернутых молекулах полиметакриловой кислоты в водном растворе также возникают протяженные гидрофобные участки, слипание которых друг с другом обуславливает компактность структуры. Полученная структура синдиотактической цепи близка к обнаруженной рентгенографически в синдиотактических цепях в совместном кристалле из синдио- и изотактических цепей [5]. Однако, согласно данным [5], поворот около связи CH_2—C (CH_3) ($COOCH_3$) главной цепи осуществляется так, что в *транс*-конформации

находятся не связи C—C и C—$COOCH_3$, а связи C—C и C—CH_3. При этом соседние группы $COOCH_3$ оказываются сближенными. Согласно нашим данным, такой структуре отвечает энергия ~ 200 *ккал/моль*.

Кроме того, произведен расчет потенциальной энергии для синдиотактических цепей с последовательностями углов внутреннего вращения $[(\varphi_1, \varphi_1)(\varphi_2, \varphi_2)]_{n/2}$ и $(\varphi_1, \varphi_2)_n$ *. Для синдиотактических цепей такого типа минимуму потенциальной энергии отвечают почти плоские *транс*-конформации с энергиями 22 и 24 *ккал/моль* для цепей $[(\varphi_1, \varphi_1)(\varphi_2, \varphi_2)]_{n/2}$ и $(\varphi_1, \varphi_2)_n$ соответственно. Минимумов, отвечающих другим возможным стабильным конформациям, не обнаружено (рис. 5 и 6).

Полученные результаты показывают, что конформации синдиотактической цепи в совместном кристалле из синдио- и изотактических цепей [5] определяются в основном внутримолекулярными взаимодействиями. Можно думать, что такая структура может реализоваться и в чисто синдиотактических кристаллах.

Другой возможной конформацией синдиотактической цепи, согласно нашим расчетам, является плоская *транс*-цепочка.

Выводы

1. Произведен расчет потенциальной энергии внутреннего вращения цепей изотактического и синдиотактического ПММА.
2. Минимуму потенциальной энергии изотактического ПММА отвечают конформации, близкие к спиралям 5_1 и 5_2.
3. Показано, что минимуму потенциальной энергии синдиотактического ПММА отвечают структура, обладающая плоскостью скольжения ([5]), и гипотетическая структура, близкая к *транс*-цепи.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 28 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
2. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд. «Наука», 1964.
3. J. Stroupe, R. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2341, 1958.
4. V. M. Coiro, P. De Santis, A. M. Liquori, L. Mazzarella, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 600.
5. A. M. Liquori, O. Anzino, V. M. Coiro, D. Alagni, P. De Santis, M. Savino, Nature, **206**, 358, 1965.
6. L. Bartell, J. Chem. Phys., **32**, 827, 1960.
7. E. Mason, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 5808, 1955.
8. J. Amdur, E. Mason, J. Chem. Phys., **23**, 415, 1955.
9. J. Hirschfelder, J. Linnet, J. Chem. Phys., **18**, 130, 1950.
10. P. De Santis, E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ripamonti, J. Polymer Sci., **A1**, 1383, 1963.
11. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд. иностр. лит., 1957.
12. J. W. L. Fordham, J. Polymer Sci., **39**, 321, 1959.
13. D. Alagni, M. P. De Santis, A. M. Liquori, M. Savino, J. Polymer Sci., **2B**, 925, 1964.
14. F. H. Westheimer, Steric effects in organic chemistry, Chap. 12, N. Y., 1956.
15. А. И. Китайгородский. Докл. АН СССР, **137**, 116, 1961.
16. A. Silberger, J. Elliassaf, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., **23**, 259, 1957.
17. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, К. Л. Болевский, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 33.

* Хотя структура $(\varphi_1, \varphi_2)_n$ отвечает изотактической цепи или цепи с симметричными привесками, рассмотрение ее для синдиотактической цепи ПММА, возможно, имеет смысл, поскольку в обоих массивных привесках ближайшими к цепи являются атомы углерода.

18. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., **7**, 372, 1965.
19 Е. В. Ануфриева, Т. М. Бирштейн, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 468.
20. A. M. Liquori, G. Barone, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, V. Vitaglio, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 588.

INTRAMOLECULAR INTERACTIONS AND CHAIN CONFORMATION OF STEREOREGULAR PMMA

F. P. Grigor'eva, T. M. Birstein, Yu. Ya. Gotlib

Summary

It have been calculated potential energy of internal rotation of chains of isotactic and syndiotactic polymethylmethacrylate. Minimum of potential energy of isotactic PMMA corresponds to nearly 5_1 and 5_2 helixes. Minimum for syndiotactic PMMA corresponds to the structure with gliding plane and to the one close to trans-chain.