

УДК 539.107:541.64

РАСЧЕТЫ КОНФОРМАЦИЙ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ
МАКРОМОЛЕКУЛ В КРИСТАЛЛАХ

*М. М. Вороновицкий, В. Г. Дашибский, И. О. Умарова,
Е. Г. Шаргунов*

Стереорегулярные макромолекулы имеют в кристалле спиральные конформации. Если известны внутренние параметры, характеризующие конформацию — углы вращения в главной цепи $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ и валентные углы $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ — то параметры спирали d (проекция мономерной единицы на ось спирали), θ (угол поворота при переходе от одной мономерной единицы к последующей) и ρ (средний радиус спирали) могут быть найдены по формулам, приведенным в работах [1—3].

Обычно при расчетах конформаций макромолекул ограничиваются рассмотрением только углов вращения $\varphi_1, \varphi_2, \dots$, считая, что валентные углы сохраняют значения, близкие к идеальным [4—8]. В работе [9] уже принимали во внимание неравноценность валентных углов главной цепи по-

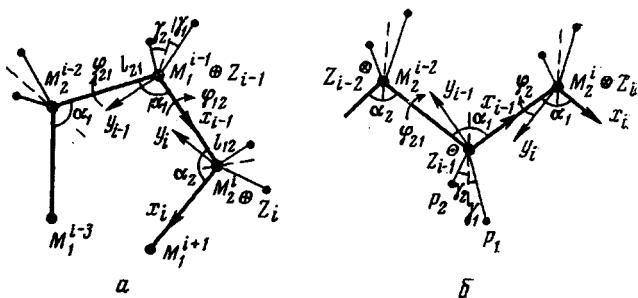


Рис. 1. Двухатомная цепь. Локальная система координат для цисоидной (a) и трансоидной конформации (b)

лиметилметакрилата; но лишь в двух недавних работах [10, 11] была продемонстрирована большая роль вариаций валентных углов в определении координат атомов макромолекул.

Рассмотрим регулярную макромолекулу как многоатомную цепочку и выясним, какие внутренние параметры описывают ее конформацию. На рис. 1 приведена двухатомная цепь типа $(-M_1 - M_2 -)_n$. Такая цепь моделирует все винильные макромолекулы с одноатомными привесками, а также полиальдегиды. Если считать валентные связи жесткими, то шесть независимых параметров $\varphi_{12}, \varphi_{21}, \alpha_1, \alpha_2, \gamma_1$ и γ_2 с достаточно хорошей точностью описывают геометрию двухатомной цепи (формулы, которые приведены ниже, справедливы для любых цепей). Небольшое упрощение состоит лишь в том, что валентный угол, образуемый связями привесков (или связями C—H), лежит в плоскости, перпендикулярной ближайшей плоскости главной цепи. Если X — одноатомный привесок в $(i-1)$ -м узле,

а главная цепь состоит из атомов углерода, то, полагая, что плоскость НСХ делит угол ССС пополам, легко находим угол ХСС = $\arccos \cdot [\cos(\alpha_i/2) \cos \gamma_i]$ и аналогичные соотношения для других углов. Многоатомные боковые привески требуют введения дополнительных внутренних параметров, что практически не усложняет процедуру вычисления потенциальной функции, но делает задачу поиска оптимальной структуры более трудной.

Цель работы — поиск минимума потенциальной энергии макромолекул по внутренним геометрическим параметрам — углам вращения и валентным углам. Как правило, потенциальная функция содержит не один, а несколько локальных минимумов, и для предсказания конформации макромолекулы в кристалле требуется найти самый глубокий из них. Форма потенциальных ям в некоторых случаях играет важную роль, поскольку ею определяется энтропийный фактор; не принимая во внимание форму ям, нельзя понять явление конформационного полиморфизма. Метод оврагов [12], применяемый в данной работе, позволяет «обойти» потенциальную поверхность, обнаружить важнейшие локальные экстремумы и оценить форму потенциальных ям.

Вычисление потенциальной функции. Внутреннюю энергию макромолекулы в атом-атомном приближении можно представить в виде [3]

$$U = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n f(r_{ij}) + \sum_i (C_i/2) (\Delta\alpha_i)^2 + (U_0/2) \sum_i (1 + \cos 3\varphi_i), \quad (1)$$

где $f(r_{ij})$ — потенциалы взаимодействия валентно не связанных атомов i и j , находящихся на расстоянии r_{ij} один от другого; $\Delta\alpha_i$ — отклонения валентных углов от идеальных значений ($109,5^\circ$ для тетраэдрического атома углерода); φ_i — углы внутреннего вращения; C_i — упругие постоянные валентных углов (в полимерах винильного ряда все они принимаются равными $3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{рад}^{-2}$) и U_0 — эмпирическая постоянная, принимаемая равной $3 \text{ ккал}/\text{моль}$ для вращения вокруг связей С—С. Отсчет двугранных углов φ_i проводится от цисоидной конформации (т. е. $\varphi_i = 0$ для рис. 1, a), как это делалось в работах итальянской школы [4, 5, 13]. В выражении (1) суммирование потенциалов $f(r_{ij})$ проводится по всем s атомам макромолекулы, в том числе для валентных связей. Вклады валентных связей можно и не исключать из расчета, поскольку они не меняются при деформациях молекулы, однако абсолютные значения энергии в этом случае не имеют смысла.

Для описания невалентных взаимодействий будем использовать потенциалы

$$f(r) = -Ar^{-6} + B \exp(-Cr), \quad (2)$$

где A , B и C — эмпирические постоянные, значения которых приведены в работах [3, 14].

Потенциальная функция (1) может быть вычислена, если известны координаты атомов. Пусть m — номер звена спирали, x — вектор независимых параметров, $x = \alpha_1, \varphi_1, \alpha_2, \varphi_2, \dots, \alpha_k \varphi_k$, где $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ — валентные углы и $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k$ — углы вращения, которые повторяются во всех мономерных единицах; мономерная единица содержит k узлов (k атомов главной цепи) и в каждый узел входит k_i атомов. Выразив координаты атомов в локальных системах, связанных со своими узлами (рис. 1), преобразуем их с помощью матриц A

$$A_i = \begin{pmatrix} -\cos \alpha_i & \sin \alpha_i & 0 \\ \sin \alpha_i \cos \varphi_i & -\cos \alpha_i \cos \varphi_i & -\sin \varphi_i \\ \sin \alpha_i \sin \varphi_i & -\cos \alpha_i \sin \varphi_i & \cos \varphi_i \end{pmatrix} \quad (3)$$

п векторов B

$$B = \begin{pmatrix} l \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

(l — длина связи в главной цепи) к первому узлу нулевого звена. Запомнив это преобразование и обозначив

$$Q = A_1 A_2, \dots, A_k = \prod_{s=1}^k A_s, \quad (5)$$

$$C = B_k + A_1 B_{k-1} + A_1 A_2 B_{k-2} + \dots + A_1 A_2, \dots, A_{k-1} B_1 = \sum_{i=1}^k \prod_{s=1}^i A_s B_{k-i}, \quad (6)$$

пайдем $r_i^{(m)}$ — координаты i -го атома m -го звена (при этом мы занумеровали атомы каждого звена подряд)

$$r_i^{(m)} = Q^m r_i^{(s)} + \sum_{l=0}^{m-1} Q^l C \quad (7)$$

Рассмотрим часть потенциальной энергии, соответствующую парным взаимодействиям нашей n -звенной цепи. Обозначим ее U_n и включим только такие слагаемые, которые не зависят от n (понятно, что в U_n не входят ни торсионные вклады, ни энергии деформаций валентных углов). Тогда

$$U_n = \sum_{m=0}^n \sum_{i < j}^k f(|r_i^{(m)} - r_j^{(m)}|) + \sum_{m>j}^n \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k f(|r_i^{(m)} - r_j^{(s)}|), \quad (8)$$

где $|r_i - r_j|$ — расстояние между концами векторов r_i и r_j ; $f(r)$ — парные потенциалы типа (2); k — число атомов в мономерной единице, $K = \sum_{i=1}^k k_i$.

Заметим, что, согласно формуле (7)

$$r_i^{(m)} - r_j^{(m)} = Q^m (r_i^{(0)} - r_j^{(0)}) \quad (9)$$

и для $m > s$

$$r_i^{(m)} - r_j^{(s)} = Q^s \left[\left(Q^{m-s} r_i^{(0)} + \sum_{l=0}^{m-s} Q^l C \right) - r_j^{(0)} \right] \quad (10)$$

и так как Q^m и Q^s — матрицы поворота, то

$$|r_i^{(m)} - r_j^{(m)}| = |r_i^{(0)} - r_j^{(0)}|, \quad |r_i^{(m)} - r_j^{(s)}| = |r_i^{(m-s)} - r_j^{(0)}| \quad (11)$$

Тогда формулу (8) можно переписать в следующем виде:

$$U_n = n \sum_{i < j}^k f(|r_i^{(0)} - r_j^{(0)}|) + \sum_{m=1}^n (n-m) \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k f(|r_i^{(m)} - r_j^{(0)}|) \quad (12)$$

Заметим, что при использовании этого выражения время вычисления U_n растет пропорционально n .

Если в некоторой области в пространстве переменных $\alpha_1, \phi_1, \dots, \alpha_k, \phi_k$ существует предел U_n при $n \rightarrow \infty$, то, вычисляя U_n для достаточно боль-

ших n , можно считать, что расчеты проведены для бесконечной цепочки. Доказательство существования предела U_n дано в приложении.

Поиск оптимальных конформаций макромолекул с двумя существенными параметрами. В этом разделе мы остановимся на применении метода оврагов к исследованию потенциальных поверхностей двухатомных цепей, пространственная структура которых определяется главным образом, двумя существенными параметрами — двумя углами вращения. При этом, наряду с традиционными конформационными картами, будут приведены результаты оптимизации потенциальных функций по многим переменным и показана существенная роль деформаций валентных углов.

Изотактический поливинилхлорид* (ПВХ). Конформационная карта изотактического ПВХ, рассчитанная для фиксированных валентных углов $\alpha_1 = \alpha_2 = 114,6^\circ$, приведена на рис. 2. При этом α_i — это угол $\text{CCC}(\text{CH}_2)$, α_2 — $\text{CCC}(\text{CHR})$, где R — боковой заместитель; φ_1 — двугранный угол $\text{CH}_2-\text{CHR}-\uparrow-\text{CH}_2-\text{CHR}$, φ_2 — угол $\text{CHR}-\text{CH}_2-\uparrow-\text{CHR}-\text{CH}_2$. Как указывалось в [3], конформационные карты изотактических виниловых полимеров имеют плоскость симметрии $\varphi_2 = 2\pi - \varphi_1$, однако в случае неодинаковых валентных углов вырождение по симметрии снимается.

На рис. 2 видны три минимума, один из которых находится в центре и соответствует плоскому зигзагу, а два других близки к сочетанию гош-транс- и транс-гош-конформаций и удовлетворяют принципу скрещенных связей [15]. Значения энергии приведены в $\text{ккал}/\text{моль}$ на мономерную единицу, причем из формулы (1) исключены валентные связи.

Машинные эксперименты показали, что с точностью, соответствующей точности констант в (1), для $n = 30$ U_n не отличается от U_∞ для точек со значениями $U_n < 70$ (т. е. для точек, энергия которых не более, чем на $50 \text{ ккал}/\text{моль}$ превышает энергию глобального минимума). Возможно, это условие определяет некоторое R и область $D(R)$ с соответствующей сходимостью (см. приложение). При построении конформационной карты были вычислены значения U_5 для φ_1, φ_2 с интервалами 20° ; затем для некоторых точек были найдены U_{25} и карта была соответствующим образом скорректирована (построение сетки U_{25} занимает слишком много времени).

Для отыскания векторов x_n , соответствующих минимумам U_n , использовали метод оврагов [12]. Счет показал, что для оврагов с одинаковыми начальными точками и одинаковыми константами оврага, но с $n_1 = n$ и $n_2 = n + 5$, траектории близки (рассчитывали $n = 5, 10, 15$ в окрестностях минимумов и вдалеках от минимума областях).

Для точек, лежащих на овраге, после 10–20 шагов U_n было меньше $70 \text{ ккал}/\text{моль}$ на мономерную единицу.

Опишем процесс поиска минимумов. Пущенный на функции U_5 из произвольной начальной точки овраг в произвольно выбранном направлении с шагом 0,1 и пробой на отношение 0,9 примерно за 20 шагов выходил на низкие значения функции U_5 . При этом он начинал идти в основном по двум существенным переменным — φ_1 и φ_2 (напомним, что рассматривалась шестимерная задача: независимыми геометрическими параметрами являлись $\alpha_1, \alpha_2, \varphi_1, \varphi_2$ и γ_1, γ_2 — углы НСН и НCR; последние два параметра, как показали расчеты, являются наименее существенными).

Овраг прошел три локальных минимума разной глубины ($U_5 = 23,4, 22,2$ и $21,2 \text{ ккал}/\text{моль}$). Движение по оврагу в сечении по двум существенным переменным показано на рис. 3 (поскольку траектории оврагов показали, что отклонение от симметрии $\varphi_2 = 2\pi - \varphi_1$ невелико, мы приводим только половину карты). Сравнение с картой рис. 2 обнаруживает ряд важных преимуществ минимизации по многим переменным: 1) значения

* Как известно, пока еще не удалось получить изотактический ПВХ с высокой степенью стереорегулярности. Поэтому рассматриваемые ниже конформационные расчеты проведены скорее в целях разработки метода поиска, чем для сопоставления с экспериментом.

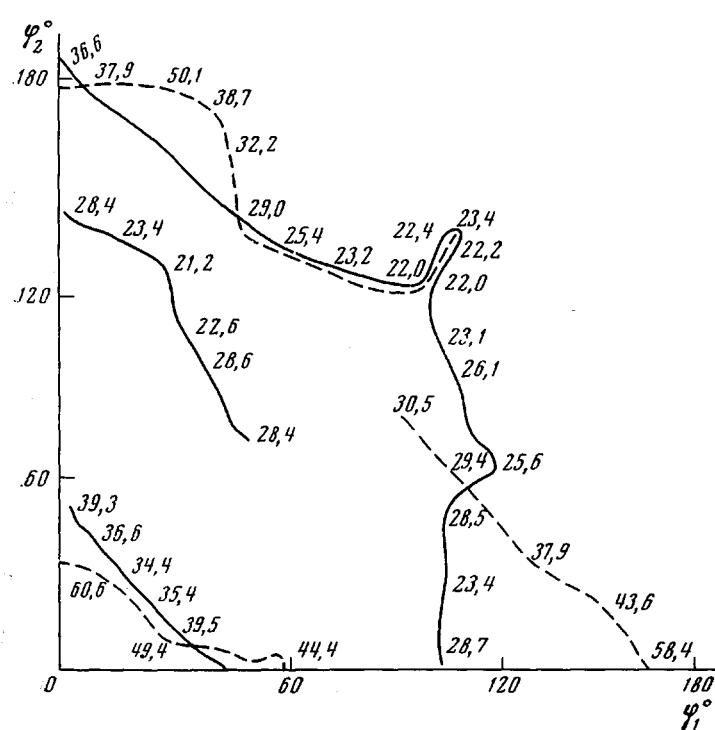
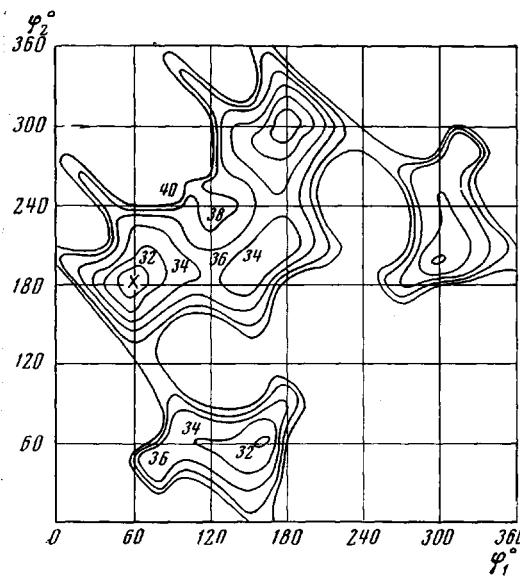


Рис. 3. Траектории оврагов в сечении по φ_1 , φ_2 для ПВХ с шагом 0,1 (сплошная линия) и 0,2 (пунктирная линия) и пробой на отношение 0,9. Значения энергии U_5 указаны в ккал/моль на мономерную единицу

функции в минимумах становятся значительно ниже — на ~ 12 ккал/моль; 2) положения минимумов по φ_1 , φ_2 сдвигаются (например, вместо $\sim 60^\circ$, 180° , указанных крестиком на конформационной карте, имеем в результате точного поиска 47° , 167° ; 3) относительные стабильности минимумов различных конформаций могут неправильно передаваться конформационными картами, но весьма надежно определяются в результате минимизации. Так, в относительном минимуме, соответствующем 160° , 60° , значение U_{30} на 4 ккал/моль больше значения U_{30} в абсолютном минимуме, тогда как на конформационной карте он имеет почти ту же глубину, что и абсолютный минимум.

Минимизация потенциальной функции показывает большую роль деформаций валентных углов главной цепи. Для угла $\text{CCC}(\text{CH}_2)$ в глобальном минимуме имеем 124° , а для $\text{CCC}(\text{CHR})$ — 114° .

В окрестности относительных минимумов на функции U_{30} пускали овраги с шагом 0,03 и пробой на отношение 0,9. Траектории этих оврагов

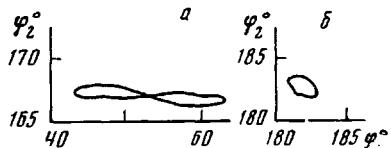


Рис. 4. Траектории оврагов U_{30} в области минимума, соответствующего 47° , 167° (а) и находящегося в центре конформационной карты (б)

(рис. 4) оказались приблизительно замкнутыми кривыми, и значения U_{30} на этих траекториях в пределах нашей точности были одинаковыми. Эти кривые дают нам информацию как об энтропии, соответствующей каждому из относительных минимумов, так и о точности определения значения переменных, соответствующих этим минимумам. Так, для минимума, соответствующего 47° , 167° , получаем точность по $\varphi_1 = \pm 9^\circ$ и по $\varphi_2 = \pm 0,6^\circ$; для минимума, соответствующего 210° , 197° , получаем точность по $\varphi_1 \approx \pm 0,6^\circ$ и по $\varphi_2 \sim 0,6^\circ$; свобода движения в этом минимуме в несколько раз меньше, чем для минимума, соответствующего 45° , 172° .

Поливинилиденфторид (ПВФ). Известно, что молекула поливинилена существует в виде плоского зигзага, а молекула политетрафторэтилена, имеющая привески, несколько большие по объему, чем атомы водорода — в виде спирали 13₆ или 15₇, [16]. Следовательно, для ПВФ, представляющего собой промежуточный случай, можно ожидать как спиральную, так и неспиральную форму. И действительно, в зависимости от условий обработки, ПВФ имеет две кристаллические модификации [17–19], в одной из которых (β) макромолекула имеет форму плоского зигзага, а в другой (α) — вероятно, форму спирали. По оценке работы [17], углы отклонения от плоского зигзага для спиральной формы близки к 10° , однако авторы работы [18] отметили, что такие углы несовместимы с найденной пространственной группой. Таким образом, структура β -формы нуждается в дальнейшем уточнении.

На рис. 5, а приведена построенная нами конформационная карта ПВФ. На ней имеются три неэквивалентных по симметрии минимума. Первый соответствует плоскому зигзагу, второй — спирали с $K \approx 3$ и третий — тоже спирали с $K \approx 2,15$ (K — число мономерных единиц в периоде). Овраг с шагом 0,1 и пробой на отношение 0,8 на функции U_n также проходит указанные три минимума (рис. 5, б) и характеризует их форму. В данном случае локальный минимум с $K = 2,15$ и два других различались по величине U_n уже для $n = 5$, а для $n = 30$ это различие значительно увеличивалось.

Заключения, которые можно сделать из анализа конформационной карты, остаются в силе и после оптимизации: во-первых, минимумы, соответствующие плоскому зигзагу и спирали 3₁, являются самыми глубокими и, во-вторых, они примерно одинаковы по энтропии (рис. 5, в). Что же касается минимума, соответствующего углам вращения 60° , 60° , то он уступает

первым двум по энергии $\sim 0,5$ ккал/моль и значительно уступает им по энтропии. Возможно, что β -форма ПВФ соответствует спирали с $K \approx 3$. Заметим, что сходные результаты были получены с помощью конформационного расчета в работе [8]. Метод оврагов дает путь изомеризации, несколько отличающийся от пути, оптимального для конформационной карты ($\varphi_1 \approx 180^\circ$), существенно снижается и высота барьера — от 5 до 3 ккал/моль.

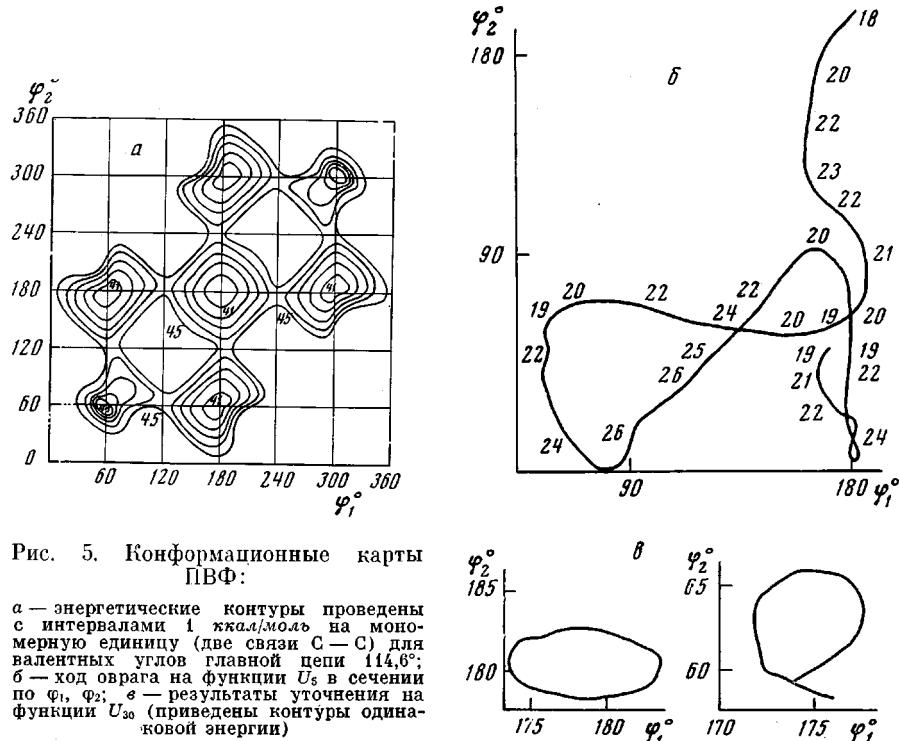


Рис. 5. Конформационные карты ПВФ:

a — энергетические контуры проведены с интервалами 1 ккал/моль на мономерную единицу (две связи C—C) для валентных углов главной цепи $114,6^\circ$; *b* — ход оврага на функции U_5 в сечении по φ_1 , φ_2 ; *c* — результаты уточнения на функции U_{30} (приведены контуры однократной энергии)

Интересно, что неравноценность валентных углов главной цепи проявляется уже в такой слабо перегруженной молекуле как ПВФ. Для плоского зигзага $\angle \text{CCC}(\text{CH}) = 108^\circ$ и $\angle \text{CCC}(\text{CH}_2) = 114,5^\circ$; для спирали 3₁ $\angle \text{CCC}(\text{CH}) = 107^\circ$ и $\angle \text{CCC}(\text{CH}_2) = 117,5^\circ$, т. е. деформации в спирали несколько больше. Такие, на первый взгляд, небольшие деформации приводят к уменьшению энергии напряжения на мономерную единицу примерно на 20 ккал/моль.

Поливинилхлорид (ПВХ). Рентгенограммы волокна ПВХ [20] позволили предположить, что конформация цепи соответствует спирали с двумя мономерными единицами в витке и углами вращения, близкими, по-видимому, к нулю и π . Другое исследование [21], основанное на сопоставлении рассчитанного и опытного распределения интенсивностей показало, что в этой макромолекуле углы вращения могут быть 20 и 155° , валентные углы главной цепи — 120 и 123° и K близко к 2.

ПВХ — сильно перегруженная молекула, и для нее следует ожидать существенной неравноценности валентных углов. Она очень похожа на полизобутилен, поскольку объемы атомов хлора и метильных групп примерно одинаковы. Что же касается последнего, то для него как экспериментальные, так и расчетные данные были весьма противоречивы [3], и лишь проведенное недавно рентгенографическое уточнение структуры в сочетании с конформационным расчетом [11] позволило заключить, что полизобутилен имеет спираль 8₃ с существенно различными валентными углами в главной цепи.

Нами приведены конформационные карты ПВХ для валентных углов $\alpha_1 = \alpha_2 = 114,6^\circ$ (рис. 6, а) и $\alpha_1 = 125^\circ$, $\alpha_2 = 113^\circ$ (рис. 6, б) (α_1 — угол CCC(CH₂)). Первая карта похожа на карту работы [4] и для глобального минимума дает спираль с $K \approx 2,5$. Вторая карта уже не имеет симметрии относительно одной из диагоналей (симметрия относительно другой диагонали означает, что правая и левая спирали эквипотенциальны). Эквидистанты на второй карте, по-видимому, близки к линиям уровней потенциальной поверхности, однако надо иметь в виду, что истинные линии

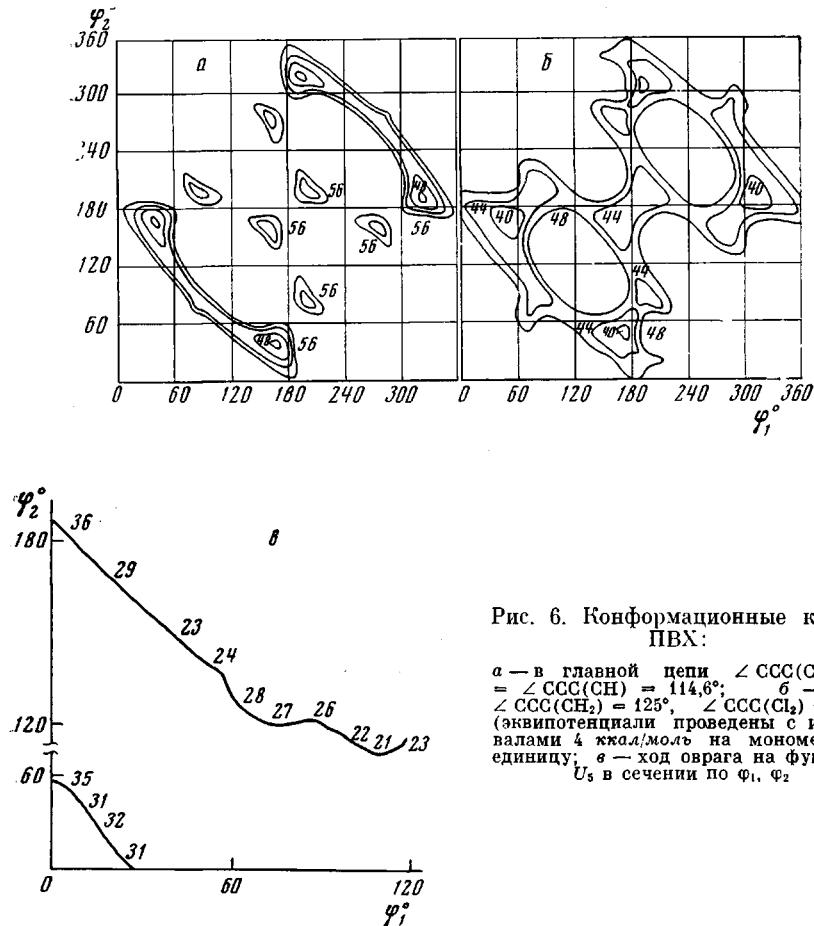


Рис. 6. Конформационные карты ПВХ:

а — в главной цепи $\angle \text{CCC}(\text{CH}_2) = \angle \text{CCC}(\text{CH}) = 114,6^\circ$; б — для $\angle \text{CCC}(\text{CH}_2) = 125^\circ$, $\angle \text{CCC}(\text{Cl}_2) = 113^\circ$ (эквидистанты проведены с интервалами 4 ккал/моль на мономерную единицу; в — ход оврага на функции U_5 в сечении по Φ_1 , Φ_2

уровней могли бы быть получены только в том случае, если бы каждая точка карты соответствовала минимуму энергии по другим параметрам, в частности α_1 и α_2 . Однако вблизи минимума изоэнергетические линии близки к линиям уровней.

Ход оврага для ПВХ (рис. 2, в) близок к лучшему пути, соединяющему центр конформационной карты и спиральную конформацию (рис. 6, б). На траектории оврага, пущенного на U_5 , имеются два локальных минимума, причем минимум в центре карты даже несколько глубже второго. Но при счете на U_{30} получаем, что минимум в центре на 4 ккал/моль выше второго, а свобода движения в них примерно одинакова. Седловая точка по сравнению с глобальным минимумом соответствует энергии 7 ккал/моль. Координаты глобального минимума: $\alpha_1 = 125^\circ$, $\alpha_2 = 113^\circ$, $\varphi_1 = 44^\circ$, $\varphi_2 = 171^\circ$, $\angle \text{HCH} = 106^\circ$, $\angle \text{CICCI} = 109^\circ$. Они несколько отличаются от параметров [22], полученных из экспериментальных данных, и дают трансляцию вдоль оси спирали $d = 2,30 \text{ \AA}$ и $K = 2,27$. Число мономерных единиц в витке (K) близко к экспериментальному значению, но не совпадает с $K \approx$

$\approx 2,5$, соответствующим минимуму конформационной карты рис. 6, б. Отсюда следует, что оптимизация по всем внутренним параметрам необходима для правильного определения параметров спирали.

Дизотактические винильные макромолекулы. Натта [22] показал возможность синтеза дизотактических макромолекул (рис. 7). Хотя, как указано в работе [23], современные методы синтеза позволяют получать дизотактические полимеры 1,2-дизамещенных этилена с одинаковыми привесками, этого пока никто не сделал. Потенциаль-

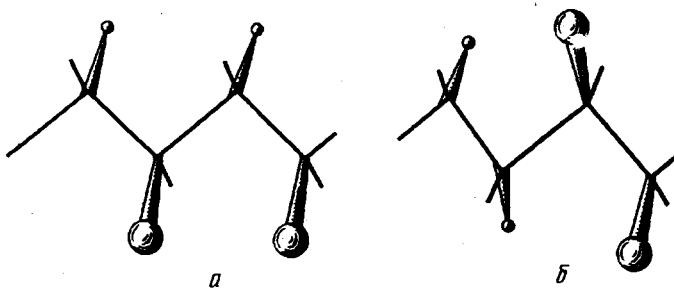


Рис. 7. Трео- (а) и эритро-диизотактические макромолекулы (б); транс-цепь атомов углерода расположена в плоскости чертежа; привески находятся в перпендикулярной плоскости; большие кружки, соответствующие боковым радикалам, выступают из плоскости чертежа вперед, маленькие — назад

ные карты дизотактических полихлорэтиленов (ПХЭ), вероятно, должны дать представление о возможных спиральных конформациях макромолекул этого класса.

Как видно из рис. 8, а, б, конформационные карты трео-диизотактических макромолекул с одинаковыми привесками имеют плоскость $\varphi_2 = 2\pi - \varphi_1$ в центре симметрии, а эритро- — только зеркальную ось. Самый глубокий минимум трео-диизотактической макромолекулы соответствует углам вращения 170° , 70° и спирали с $K = 3$. Для эритро-диизотактической молекулы имеем 57° , 180° и спираль с $K = 2,8$. Таким образом, обе макромолекулы, вероятно, могут кристаллизоваться в спирали 3_1 несмотря на то, что их химическая структура различна и конформационные карты мало похожи одна на другую. Для эритро-диизотактической макромолекулы овраг с шагом 0,1 и пробой на отношение 0,9 проходит (рис. 8, б) через два локальных минимума 70° , 165° и 300° , 300° , причем уже ход оврага указывает на значительность области притяжения первого минимума и вытянутость области притяжения второго. Счет на U_{30} показал, что первый минимум является абсолютным.

Полиметиленоксид (ПМО). Для этого полимера были обнаружены две кристаллические модификации: одна из них соответствует спирали 9_5 , и, если принять, что длина связи $C-O$ равна $1,43 \text{ \AA}$, оба валентных угла одинаковы и равны 111° и $\varphi_1 = \varphi_2$, то для углов вращения получим значение 77° ; в другой модификации при тех же предположениях φ_1 и φ_2 оказываются равными 63° . Можно ожидать, что свобода движений в ПМО весьма велика, и выбор углов диктуется условиями молекулярной упаковки.

В работе [4] была рассчитана потенциальная карта внутреннего вращения в предположении, что $\varphi_1 = \varphi_2$, и найдены три минимума, два из которых (самые глубокие) соответствуют $\varphi_1 = \varphi_2 = 67^\circ$ или 313° (это две энантиоморфные спирали с $K = 1,92$), т. е. оптимальной является конформация, промежуточная между двумя найденными экспериментально. Нельзя забывать, что на самом деле ПМО является «двухатомной» цепью, поскольку, вообще говоря, углы вращения $CH_2-O-\uparrow-CH_2-O(\varphi_i)$ и

$O-CH_2 - \uparrow O-CH_2 (\varphi_2)$ неэквивалентны. Нет оснований предполагать заранее и равенство валентных углов OCO и COC .

Принимая, что упругая постоянная C_0 равна $65 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{рад}^{-2}$ и торсионная постоянная связи $C-O U_0 = 1,1 \text{ ккал/моль}$ [24], мы исследовали ход оврага для потенциальной функции ПМО (рис. 9, а). Видно, что движение с $\varphi_1 = \varphi_2$ не является оптимальным, т. е. одномерное представление функции весьма грубо передает конформационные особенности этой

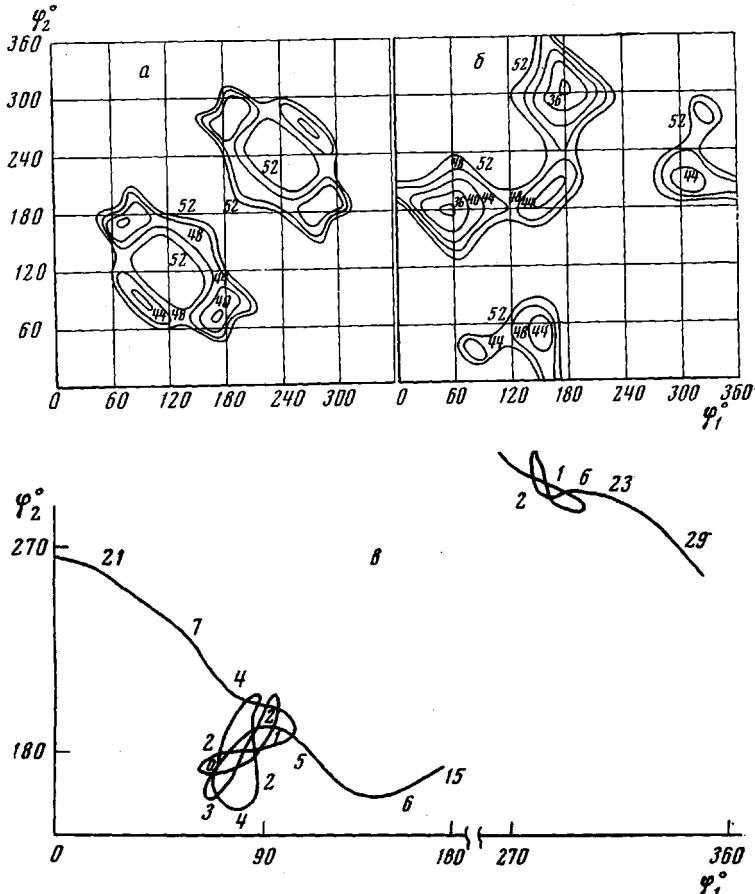


Рис. 8. Конформационные карты трео- (а) и эритро-диизотактического ПХЭ (б): эквипотенциалы проведены с интервалами 4 ккал/моль на две связи $C-C$; валентные углы главной цепи приняты равными $114,6^\circ$; в — часть оврага на функции U_5 для эритро-диизотактического ПХЭ

молекулы. Более того, симметрия относительно диагоналей карты практически не соблюдается, что и неудивительно, поскольку углы OCO и COC неэквивалентны.

Три минимума, соответствующие *транс-транс*, *транс-гош-* и *гош-гош-* формам мономерных единиц, имеют примерно равную глубину (овраг на рис. 9, а рассчитан для 5 звеньев). Уточнение на 30 звеньях показало, что наиболее выгодным является минимум *гош-гош*-конформации, что согласуется с экспериментом. Один из оврагов, пущенных на U_5 , проходит через три локальных минимума с разными значениями $U_5 = 2,7 (160^\circ, 180^\circ)$, $1,8 (55^\circ, 66^\circ)$, $0 (75^\circ, 180^\circ)$; причем, попав в область притяжения минимума, соответствующего $55^\circ, 66^\circ$, овраг уже не может выйти из нее. Другой овраг также проходит через три локальных минимума, но застревает в области притяжения минимума, соответствующего $55^\circ, 66^\circ$, что объясняется структурой этого минимума. Последнее становится понятным после ис-

следования этих минимумов оврагом с шагом 0,03 на U_{30} (рис. 9, б). После этого исследования мы видим, что минимум, соответствующий $55^\circ, 66^\circ$, дает значение U_{30} на 7 ккал/моль меньше значения U_{30} в локальном минимуме, соответствующем $60^\circ, 180^\circ$, и на 1 ккал/моль меньше значения U_{30} в минимуме, соответствующем центру карты φ_1, φ_2 . Энтропия же этого минимума несколько меньше энтропии центрального минимума. Предсказать с удовлетворительной точностью параметры спирали ПМО не пред-

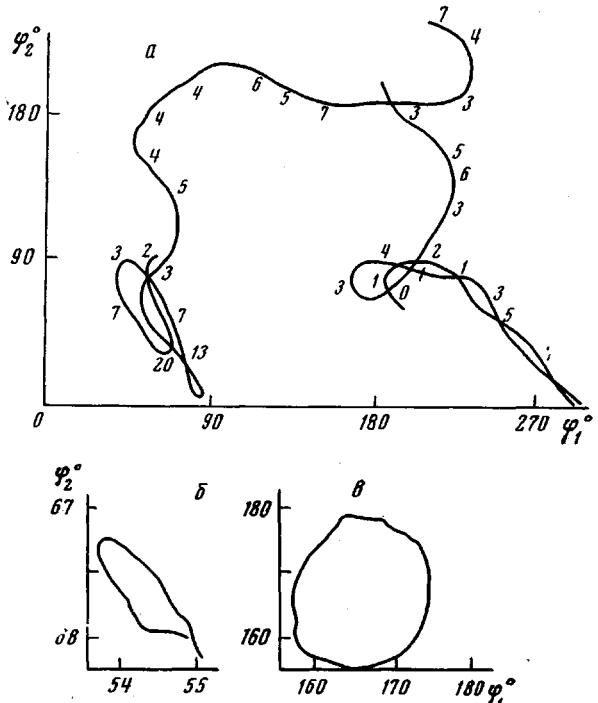


Рис. 9. а — Ход оврага для потенциальной функции U_5 ПМО (отсчет энергии проведен от самого низкого значения U_5), б, в — уточнение в области локальных минимумов на функции U_{30} (контуры соответствуют примерно одинаковой энергии, причем для области $55^\circ, 66^\circ$ энергия на 1 ккал/моль меньше)

ставляется возможным, поскольку область минимума ($55^\circ, 66^\circ$) весьма широка, и межмолекулярные взаимодействия оказывают определенное влияние на конформацию. Поэтому легко понять тот факт, что полиморфное превращение в ПМО происходит с некоторым изменением конформации.

Выходы

1. Рассмотрен алгоритм вычисления конформационной энергии макромолекул в кристаллах.

2. Методом оврагов, а также с помощью конформационных карт найдены минимумы потенциальной поверхности изотактического поливинилхлорида, поливинилиденфторида, поливинилиденхлорида, дизотактических виниловых полимеров и полиметиленоксида.

3. Показано, что для получения точных сведений о координатах атомов и параметрах спирали в ряде случаев необходим учет деформаций валентных углов; если потенциальная функция имеет несколько минимумов, сравнимых по глубине, то требуется проводить уточнение на большом числе мономерных единиц.

4. Дано доказательство существования предела для части потенциальной энергии, соответствующей парным взаимодействиям U_n при $n \rightarrow \infty$.

Рассмотрим функцию

$$\Phi_n(x) = \sum_{m=1}^n \frac{n-m}{n} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k u(|r_i^{(m)} - r_j^{(0)}|),$$

где x — $(2n-4)$ -мерный вектор с компонентами $a_1, \varphi_1, \dots, a_n, \varphi_n$, $u(r)$ — ограничено снизу, отрицательно для достаточно больших r и на бесконечности растет быстрее чем $-(1/r^{3+\varepsilon})$.

Пусть R_0 — некоторое положительное число. Обозначим $D(R_0)$ область в пространстве переменных $a_1, \varphi_1, \dots, a_n, \varphi_n$, определяемую условием: если $x \in D(R_0)$, то $|r_i^{(m)} - r_j^{(0)}| > 2R_0$, $i = 1, \dots, k$; $j = 1, 2, \dots, k$. Имеет место следующий факт.

Теорема. Для любого $R_0 > 0$ и $x \in D(R_0)$ существует

$$\psi(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \Phi_n(x)$$

Доказательство*. Пусть $u(R_2) = \min u(r)$ и R_1 таково, что $u(r) > 0$ для $r > R_1$, $u(r) \leq 0$ для $r \geq R_1$ и $\kappa = (R_1/R_0)^3$. Перепишем выражение для $\Phi_n(x)$

$$\Phi_n(x) = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k \sum_{m=1}^n \frac{n-m}{n} u(|r_i^{(m)} - r_j^{(0)}|)$$

и заметим, что

$$|\Phi_n(x)| \leq \sum_{j=1}^k \left\{ \sum_{i=1}^k \sum_{m=1}^n u(|r_i^{(m)} - r_j^{(0)}|) \right\}$$

Обозначим Ω_0 сферу радиуса R_1 с центром в точке $r_j^{(0)}$, Ω_1 — пространство между сферой Ω_0 и сферой с радиусом R_2 и с центром в $r_j^{(0)}$; Ω_2 — пространство между сферой радиуса R_2 с центром в $r_j^{(0)}$ и сферой радиуса $2R_2$ с центром в $r_j^{(0)}$, и Ω_l — пространство между сферой радиуса $(l-1)R_2$ с центром в $r_j^{(0)}$ и сферой радиуса lR_2 с центром в $r_j^{(0)}$. Так как $x \in D(R_0)$, в области Ω_0 может находиться не более $(R_1/R_0)^2 = \kappa$ точек, в области Ω_1 — не более $(R_2^3 - R_1^3)/R_0^3$ точек и в области Ω_l — не более $[l^3 - (l-1)^3] R_2^3/R_0^3$ точек. Кроме этого, заметим, что если $r_i^{(m)} \in \Omega_0$, то $|u \times \left(|r_i^{(m)} - r_j^{(0)}| \right)| < u(R_0)$; если $r_i^{(m)} \in \Omega_1$, то $|u \left(|r_i^{(m)} - r_j^{(0)}| \right)| < u(R_2)$ и если $r_i^{(m)} \in \Omega_l$, то $|u \left(|r_i^{(m)} - r_j^{(0)}| \right)| < u[(l-1)R_2]$.

Таким образом,

$$\begin{aligned} |\Phi_n(x)| &< \sum_{j=1}^k \left\{ \left(\frac{R_1}{R_0} \right)^3 u(R_0) + u(R_2) \frac{R_2^3 - R_1^3}{R_0^3} + \right. \\ &+ \sum_{l=2}^{\infty} u[(l-1)R_2] (l^3 - (l-1)^3) \left(\frac{R_2}{R_0} \right)^3 < k \} u(R_0) \left(\frac{R_1}{R_0} \right)^3 + \\ &+ u(R_2) \frac{R_2^3 - R_1^3}{R_0^3} + \sum_{l=2}^{\infty} u[(l-1)R_2] \left(\frac{R_2}{R_0} \right)^3 (3l^2 - 3l + 1) \end{aligned}$$

Итак, если для $r > R_3$ ($R_3 > 0$) выполняется условие $u(r) > -\frac{1}{r^{3+\varepsilon}}$, где ε — сколь угодно малое положительное число (а это условие в данном случае выполняется, см. формулу (2)), то ряд $\sum_{l=2}^{\infty} u[(l-1)R_2] (3l^2 - 3l + 1)$ сходится. Обозначим через c сумму этого ряда; тогда

$$|\Phi_n(x)| < \frac{k}{R_0^3} (u(R_0)R_1^3 + u(R_2)(R_2^3 - R_1^3) + cR_2^3),$$

* Для доказательства используются методы, применяющиеся в теории фазовых переходов [25].

т. е. последовательность $|\Phi_n(\varphi)|$ ограничена сверху и

$$\Phi_n(x) > -\frac{k}{R_0^3} (u(R_0)R_1^3 + u(R_2)(R_2^3 - R_1^3) + cR_2^3)$$

Пусть M_i таково, что найдется хотя бы одно i такое, что $|r_i^{(M_i)} - r_j^{(0)}| \leq R_1$. Тогда,

поскольку $x \in D(R_0)$, не найдется ни одного i такого, что $|r_i^{(xM_i)} - r_j^{(0)}| \leq R_1$.

Отсюда следует, что если $n > \kappa \cdot m_a \times M_i$, то $\Phi_{l+1}(x) < \Phi_l(x)$ для $l > n$. Итак, последовательность $\Phi_n(x)$, убывающая и ограниченная снизу, существует следовательно, $\psi(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \Phi_n(x)$.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР
Центральный экономико-математический
институт АН СССР

Поступила в редакцию
7 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Shimanouchi, S. Mizushima, J. Chem. Phys., **23**, 707, 1955.
2. T. Miyazawa, J. Polymer Sci., **55**, 215, 1961.
3. В. Г. Дашевский, И. О. Муртазина, Сб. Теоретические аспекты конформаций макромолекул, ВИНТИИ, 1970, стр. 6.
4. P. De Santis, E. Giglio, A. M. Liouogi, A. Ripamonti, J. Polymer Sci., **A1**, 1383, 1963.
5. A. M. Liouogi, J. Polymer Sci., **C12**, 209, 1966.
6. M. Iwasaki, J. Polymer Sci., **A1**, 1099, 1963.
7. V. Magnasco, G. Gay, C. Nicora, Nuovo cimento, **34**, 1263, 1963.
8. G. Cortili, G. Zerbini, Spectrochim. acta, **A23**, 285, 1967.
9. Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., **A9**, 580, 1967.
10. V. Y. Cher, G. Allegre, P. Corradini, M. Goodman, Macromolecules, **3**, 274, 1970.
11. G. Allegre, E. Benedetti, C. Pedone, Macromolecules, **3**, 727, 1970.
12. И. М. Гельфанд, Е. Б. Вул, С. Л. Гинзбург, Ю. Г. Федоров, Метод оврагов в задачах рентгеноструктурного анализа, изд-во «Наука», 1966.
13. G. Natta, P. Corradini, I. Bassi, J. Polymer Sci., **51**, 505, 1961.
14. В. Г. Дашевский, Ж. структ. химии, **11**, 912, 1970.
15. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
16. C. W. Wilson, R. E. Howell, Nature, **174**, 549, 1954.
17. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., **7**, 933, 1965.
18. J. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 941, 1966.
19. R. P. Teulings, J. H. Dubleton, R. L. Miller, J. Polymer Sci., **B6**, 441, 1968.
20. R. C. Reinhardt, Industr. Analyt. Chem., **35**, 422, 1943.
21. V. M. Coiro, P. De Santis, A. M. Liouogi, A. Ripamonti, J. Polymer Sci., **B4**, 821, 1966.
22. G. Natta, Makromolek. Chem., **35**, 94, 1960.
23. M. Goodman, J. S. Shulman, J. Polymer Sci., **C12**, 23, 1966.
24. А. А. Луговской, В. Г. Дашевский, Ж. структ. химии, **13**, 431, 1972.
25. C. N. Jiang, T. D. Lee, Phys. Rev., **87**, 404, 1952.

CALCULATION OF THE STEREOREGULAR MACROMOLECULES CONFORMATIONS IN CRYSTALS

*M. M. Voronovitskii, V. G. Dashevskii, I. O. Umarova,
E. G. Shargunov*

Summary

The calculation of the potential energy of stereoregular macromolecules by the atom-atom potentials method has been considered. The possibility of application of the saddle-valley method to the search for the potential surface minimum has been illustrated by the case of isotactic poly(vinyl chloride). The conformations of poly(vinylidene fluoride), poly(vinylidene chloride), diisotactic vinyl polymers and poly(methylene oxide) have been also calculated. The important role of the valence angles deformations is demonstrated and a conclusion is arrived at about the necessity for a multivariate search.