

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1974

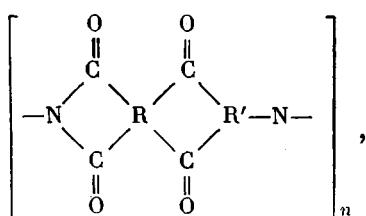
УДК 539.107:541.64

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ФРАГМЕНТОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДНЫХ ЦЕПЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЭФИРНЫЕ И СУЛЬФИДНЫЕ ГРУППЫ

*В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская*

Проведено теоретическое исследование внутреннего вращения фрагментов цепей полиимидов, содержащих группы фенилен – оксид – фенилен и фенилен – сульфид – фенилен. В качестве моделей были взяты дифениловый эфир (ДФЭ) и дифенилсульфид (ДФС). Для анализа внутреннего вращения применялся классический конформационный метод при разных значениях торсионного потенциала  $U_{OC}$  вокруг связей O–C и ряд квантовохимических методов: ЕНТ, MINDO/2, CNDO/2 и PCILQ. Результаты представлены в виде потенциальных карт, описывающих зависимость энергии ДФЭ от углов внутреннего вращения вокруг связей O–C. Потенциальные карты имеют различный вид в зависимости от величины  $U_{OC}$  или применяемого квантовохимического метода, причем классические карты при некоторых значениях  $U_{OC}$  близки к квантовохимическим. Сравнение потенциальных карт друг с другом и с экспериментальными данными показало, что наиболее реалистичные результаты получаются с помощью методов CNDO/2 и ЕНТ и соответствующими им классическими барьерами. Согласно этим картам для ДФЭ характерна «пропеллерная» равновесная конформация, и внутреннее вращение в ДФЭ достаточно свободно. Потенциальные карты для ДФС были рассчитаны методом ЕНТ и классическим методом для разных значений  $U_{SC}$ . Расчеты показали, что ДФС также характеризуется равновесной пропеллерной конформацией, но свобода внутреннего вращения в ДФС более ограничена, чем в ДФЭ.

Важным классом термостойких полимеров являются ароматические полиимиды



где R и R' содержат ароматические ядра, которые могут быть одиночными, конденсированными или разделенными «шарнирными группами» –O–, –S–, –SO<sub>2</sub>– и т. д.

Физические свойства полиимидов в значительной степени определяются наличием и расположением шарнирных групп [4, 2]. Так, способность размягчаться и плавиться характерна только для полиимидов с шарнирами и в R, и в R'. Наличие шарниров влияет на гибкость отдельных цепей, на упаковку их в блоке и на характер межмолекулярных взаимодействий между ними.

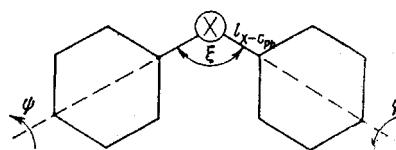
Гибкость полиимидных цепей, содержащих шарнирные группы, в существенной мере определяется характером внутреннего вращения около этих групп. Так как имеющихся опытных данных недостаточно для создания четких представлений об особенностях внутреннего вращения вблизи

шарниров, желательно проведение теоретических исследований. В предлагаемой работе проводится теоретический анализ внутреннего вращения около шарниров  $-O-$  и  $-S-$ . В качестве модельных соединений были выбраны дифениловый эфир (ДФЭ) и дифенилсульфид (ДФС). Рассчитывали энергию этих соединений в зависимости от углов  $\varphi$  и  $\psi$  (рис. 1) поворота фенильных циклов относительно плоскости  $C-X-C$  ( $X=O$  или  $S$ ).

### Метод расчета

Теоретический анализ конформаций коротких участков полимерных цепей проводится обычно с помощью классического полуэмпирического метода [3, 4]. Согласно этому методу, конформационная энергия системы представляется в виде суммы от-

Рис. 1. Схематическое изображение ДФЭ ( $X=O$ ,  $l_X=1,36 \text{ \AA}$ ,  $\xi_X=124^\circ$  [11]) и ДФС ( $X=S$ ,  $l_X=1,74 \text{ \AA}$ ,  $\xi_X=111^\circ$ , [16]). Углы отсчитываются от положения, в котором оба бензольных кольца лежат в плоскости  $C-X-C$ .



дельных вкладов, из которых основные в нашем случае определяются потенциалами внутреннего вращения (торсионными потенциалами) вокруг связей  $X-C$  (рис. 1) и взаимодействиями между валентно не связанными атомами.

Потенциал внутреннего вращения вокруг связей  $X-C$  имеет вид

$$U_{\text{вр}} = (U_{\text{xc}}/2)(1 - \cos 2\varphi) + (U_{\text{xc}}/2)(1 - \cos 2\psi). \quad (1)$$

Взаимодействие валентно не связанных атомов мы вычисляли с помощью универсального потенциала, предложенного в работе [5]

$$U_{ab} (\text{ккал/моль}) = 5,203 \cdot 10^6 / r^{12} - 2,248 \cdot 10^3 / r^6,$$

где  $r = r_{ab} - r_a - r_b + r_0$ . Здесь  $r_{ab}$  – расстояние между атомами  $a$  и  $b$ ,  $\text{\AA}$ ,  $r_a$  и  $r_b$  – ван-дерваальсовы радиусы атомов  $a$  и  $b$ ,  $r_0 = 3,8824 \text{ \AA}$ .

К сожалению, для рассматриваемых соединений отсутствуют экспериментальные данные о величине барьера внутреннего вращения  $U_{\text{xc}}$ , что не позволяет непосредственно применить классический подход.

Развитие быстродействующих ЭВМ позволило использовать для решения конформационных проблем квантовомеханический подход, представляющийся более строгим, чем классический. При этом, однако, наиболее точные квантовохимические неэмпирические расчеты свойств молекул, расчеты *ab initio*, требуют выполнения огромного количества вычислений, и их применение для конформационного анализа таких соединений, как ДФЭ и ДФС, в настоящее время нереально. Расчет различных свойств таких молекул проводится обычно с помощью более простых полуэмпирических квантовохимических методов, в которых пренебрегают значительной частью интегралов, возникающих при расчете *ab initio*, а оставшиеся величины оценивают эмпирически. Полузумпирические квантовохимические методы обычно не в состоянии описать с достаточной точностью все свойства молекул, и различные методы «настроены» на точный расчет лишь некоторых характеристик молекул. Так, например, метод CNDO/2 [6], т. е. метод самосогласованного поля при полном пренебрежении дифференциальным перекрыванием, пригоден для вычисления равновесной геометрии и дипольных моментов молекул, а метод MINDO/2 [7] – метод самосогласованного поля при частичном пренебрежении дифференциальным перекрыванием, позволяет в хорошем согласии с экспериментом оценивать теплоты образования. К сожалению, не существует квантовохимических методов, специально приспособленных для решения проблем конформационного анализа.

В настоящей работе мы провели расчет конформационной энергии ДФЭ с помощью ряда приближенных квантовохимических методов, а также на основе аддитивного классического метода при задании различных значений величины барьера внутреннего вращения  $U_{\text{xc}}$  в формуле (1). Критическое сопоставление теоретических результатов, полученных различными приближенными методами, друг с другом и с экспериментальными данными позволяет отобрать наиболее реалистический подход и получить полное описание конформационной энергии ДФЭ. Отметим, что сопоставление данных классических и квантовомеханических расчетов представляется интересным также и с чисто методической точки зрения. На основе проведенного отбора методов и параметров расчета мы провели также расчет конформационной энергии ДФС.

При расчете конформационной энергии использовали следующие полуэмпирические квантовохимические методы: наиболее простой из приближенных методов – расширенный метод Хюккеля ЕНТ [8], упоминавшиеся выше методы CNDO/2 и MINDO/2, а также метод возмущенного конфигурационного взаимодействия PCILo

[9], использующий локализованные молекулярные орбитали, в котором энергия основного состояния вычисляется по теории возмущения. Мы ограничились рассмотрением вкладов в энергию от членов второго порядка теории возмущения, так как именно эти члены играют главную роль при расчете барьеров методом PCILO.

Расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-6. Наиболее экономичным, как и следовало ожидать, оказался классический метод. Так, энергию одной конформации вычисляли классическим методом за 5–6 сек., а методами PCILO, ЕНТ, CNDO/2 и MINDO/2 за 2, 4, 15 и 20 мин. соответственно. Значительной экономии машинного времени удалось добиться, воспользовавшись симметрией молекул ДФЭ и ДФС, из которой следует, что для конформационной энергии  $E_k(\phi, \psi) = E_k(-\phi, -\psi) = E_k(-\psi, -\phi)$ , и кроме того,  $E_k(\phi, \psi)$  не меняется

при изменении каждого из углов  $\phi$  и  $\psi$  на  $\pm 180^\circ$ . Эти особенности ДФЭ и ДФС позволили ограничиться при расчете областями углов  $0 \leq \phi \leq 180^\circ$  и  $|-\psi| \leq \psi \leq 90^\circ$ , т. е. расчетом всего  $1/16$  потенциальной карты.

Для обсуждения результатов введем сокращенные обозначения некоторых характерных конформаций ДФЭ и ДФС, которые приведены на рис. 2. Кроме того, следует отметить конформацию «пропеллер», в которой угол  $\phi = -\psi$ , так как на большинстве полученных карт положению минимума отвечает именно эта конформация. Отметим, что конформация «пропеллер» осуществляется также при углах  $\phi = \psi + 180^\circ$ ,  $\phi = -\psi - 180^\circ$  и т. д. Расчеты классических карт производились с шагом  $10^\circ$ , а квантовохимических –  $30^\circ$ .

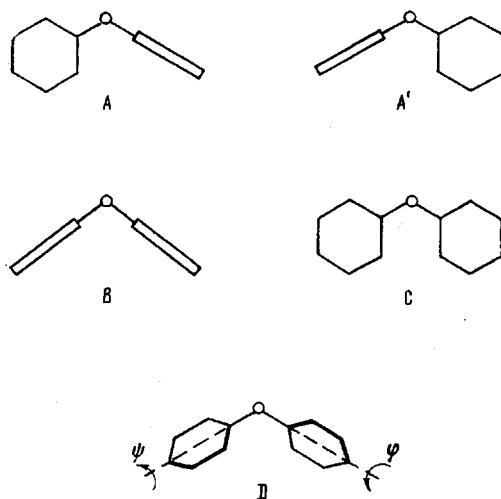


Рис. 2. Схематическое изображение некоторых характерных конформаций ДФЭ и ДФС: А- $\phi=90^\circ$ ,  $\psi=0$ ; А'- $\phi=0$ ,  $\psi=90^\circ$ ; В- $\phi=\psi=90^\circ$ ; С- $\phi=\psi=0$ ; Д- $\phi=\psi \neq 0, 90^\circ$

или применяемого квантовохимического метода (рис. 3). При этом оказывается, что классические карты при некоторых значениях барьера  $U_{oc}$  близки к квантовохимическим (ср. рис. 3, а и 4, а, 3, б и 4, б, 3, в и 4, в).

Начнем с анализа классических карт. Простой физический смысл составляющих конформационной энергии позволяет в этом случае полностью интерпретировать результаты. Как видно из рис. 4 и таблицы,

Экспериментальные и вычисленные значения углов  $\phi^\circ$  и  $\psi^\circ$ , соответствующих равновесной конформации ДФЭ и ДФС ( $\phi=\psi$ )

Соединение	Эксперимент	Квантовохимические методы				Классические методы при разных $U_{xc}$ , ккал/моль			
		MINDO/2	ЕНТ	CNDO/2	PCILO	0	2,4	3	5
ДФЭ	40	82	45	30	30	90	40	37	35
ДФС	45	—	35	—	—	45	—	38	35

увеличение значения барьера  $U_{oc}$  от 0 до 10 ккал/моль приводит к смещению минимума потенциальной энергии от конформации В ( $\phi=\psi=90^\circ$ ) к конформации пропеллера с  $\phi=\psi=30-40^\circ$ . При этом на картах с  $U_{oc} \leq 3$  ккал/моль ход энергии вблизи минимумов весьма пологий, имеются значительные области углов  $\phi$  и  $\psi$ , в которых конформационная энергия не превышает 1 ккал/моль и которым отвечают энергетически допустимые конформации ДФЭ. Эти области уменьшаются при значениях  $U_{oc}=5$  и 10 ккал/моль.

Полученные результаты показывают, что ван-дер-ваальсовы взаимодействия, являющиеся единственной составляющей конформационной энергии, при  $U_{oc}=0$  стабилизируют конформацию В, причем эта стабилизация осуществляется за счет энергии притяжения между бензольными кольцами. Так как конформации В отвечает максимум торсионного потенциала  $U_{sp}$  (уравнение (1)), то увеличение  $U_{oc}$  до 2–3 ккал/моль приводит к сдвигу минимума энергии к конформации пропеллера с  $\phi=\psi=35^\circ$ . Поскольку

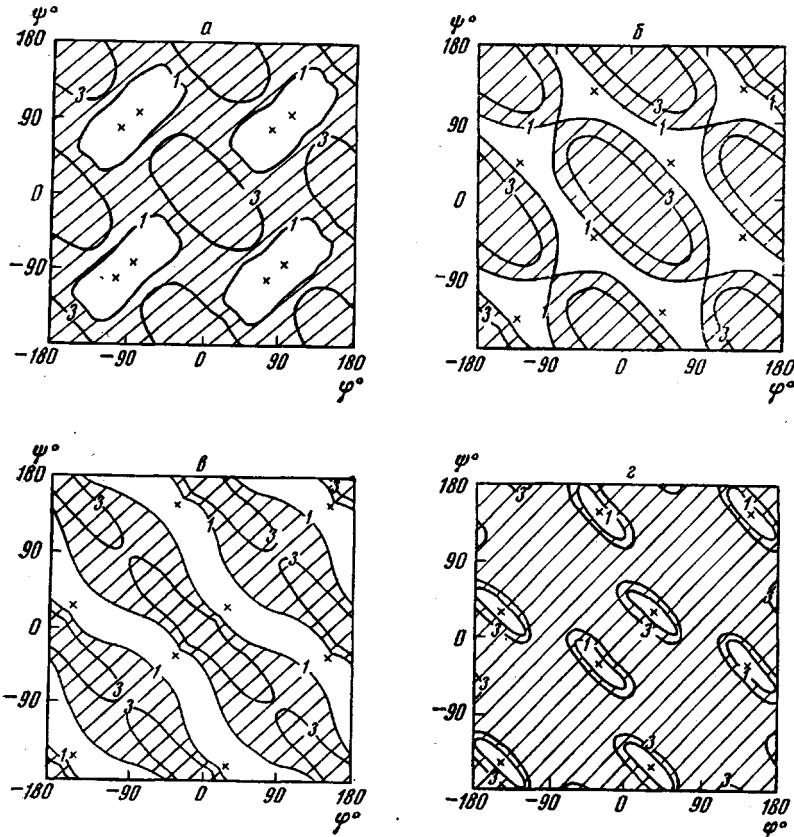


Рис. 3. Потенциальные карты ДФЭ, полученные квантовохимическим методом MINDO/2 (a), ЕНТ (б), CNDO/2 (в) и PCILo (г). Минимумы конформационной энергии обозначены крестами, проведены изоэнергетические линии, соответствующие энергиям выше минимальной на 1 и 3 ккал/моль

плоское расположение циклов, оптимальное для  $U_{oc}$ , стерически резко невыгодно, дальнейшее увеличение барьера  $U_{oc}$  до 5–10 ккал/моль оказывается недостаточным для преодоления стерического отталкивания, возрастающего при убывании углов  $\phi$  и  $\psi$ , и практически не вызывает их дальнейшего уменьшения. Рост  $U_{oc}$  приводит к обострению профиля конформационной энергии и сужению области разрешенных конформаций в основном за счет запрещения конформаций  $A$  и  $A'$  (рис. 2), в которых один из углов  $\phi$  или  $\psi$  равен  $90^\circ$ , и потенциал вращения вокруг одной из связей максимальен.

Как уже отмечалось, классические карты при некоторых значениях  $U_{oc}$  хорошо воспроизводят квантовохимические карты. Действительно, карты MINDO/2, ЕНТ, CNDO/2 (рис. 3, а–б) похожи на классические карты для значений  $U_{oc}=0; 2,4$  и 3 ккал/моль соответственно (рис. 4, а–в). В первую очередь это относится к положению минимумов энергии и структуре областей, отвечающих энергетически допустимым конформациям.

Этот факт очень интересен. Во-первых, он свидетельствует о том, что классические расчеты, основывающиеся на простой аддитивной схеме и использующие небольшое число эмпирических параметров, в состоянии воспроизвести основные результаты квантовохимических расчетов. Во-вторых, сравнение квантовохимических и классических карт облегчает физическую интерпретацию различий, существующих между квантовохимиче-

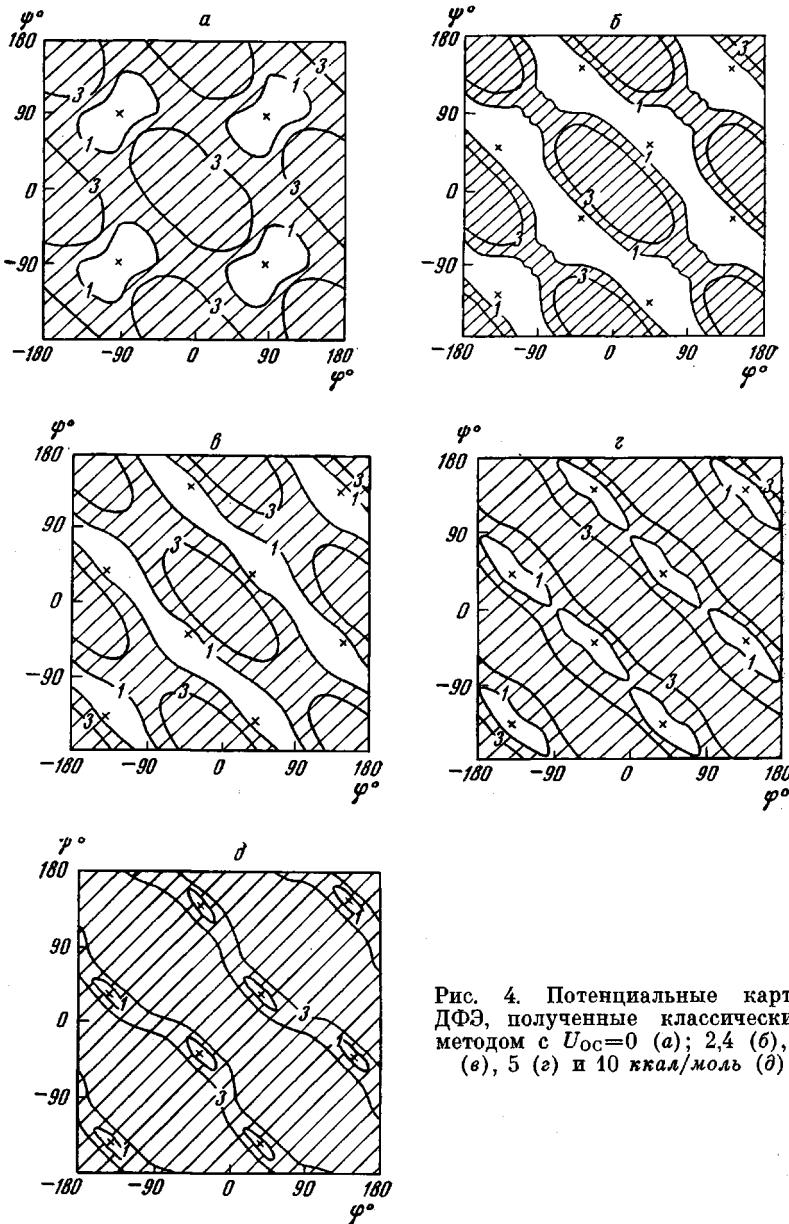


Рис. 4. Потенциальные карты ДФЭ, полученные классическим методом с  $U_{oc}=0$  (а); 2,4 (б), 3 (в), 5 (г) и 10 ккал/моль (д)

скими картами, полученными разными методами, и может оказаться полезным при выборе квантовохимических карт, наиболее адекватных действительности.

Рассмотрим особенности отдельных квантовохимических карт. На карте MINDO/2 положение минимума близко к конформации В и сама карта очень напоминает классическую с  $U_{oc}=0$ . Это находится в соответствии с известной особенностью метода MINDO/2 недооценивать барьер, вызывае-

мый взаимодействием неподеленных электронных пар (в ДФЭ на атоме О – две неподеленные пары) с π-электронной системой [10]. Карты ЕНТ и CNDO/2 имеют сравнительно близкую структуру энергетически допустимых областей. Положению минимума отвечает конформация пропеллера: на карте ЕНТ с  $\varphi=\psi=45^\circ$ , а на карте CNDO/2 с  $\varphi=\psi=30^\circ$ . На обеих картах энергетически допустимые области включают конформации А и А'. Эти карты подобны классическим с мало отличающимися значениями барьера (2, 4 и 3 ккал/моль). Основное отличие карт ЕНТ и CNDO/2 заключается в том, что разрешенные области на карте CNDO/2 сравнительно близки к области запрещенных плоских конформаций С ( $\varphi=\psi=0$ ).

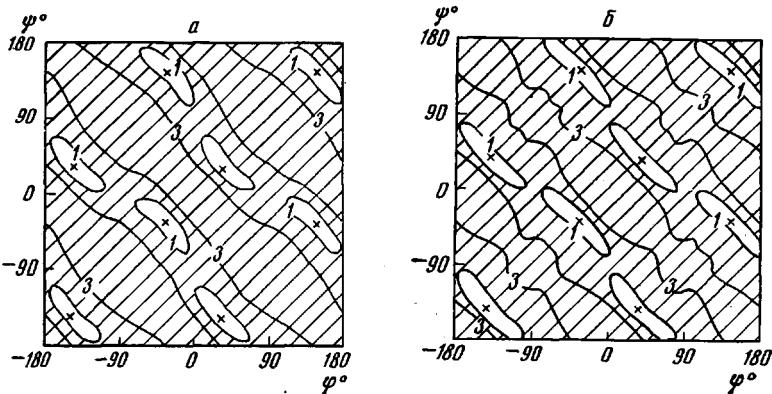
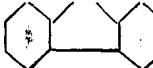


Рис. 5. Потенциальные карты ДФС, полученные квантовохимическим методом ЕНТ (а) и классическим методом с  $U_{\text{Sc}}=3$  ккал/моль (б)

На карте ЕНТ запрещенный интервал углов вблизи конформации С заметно шире, и разрешенная область смешена в сторону конформации В, которая на карте CNDO/2 характеризуется энергией на 3 ккал/моль выше минимальной. Это различие карт CNDO/2 и ЕНТ находится в соответствии с тенденцией метода CNDO/2 занижать стерические отталкивания.

Карта рис. 3, г, полученная методом PCILO, по форме и размерам низкоэнергетических контуров заметно отличается от остальных квантовохимических карт, в частности от карты CNDO/2 (рис. 3, в), хотя при расчете методом PCILO мы пользовались параметризацией интегралов по CNDO/2. Положение минимумов на рис. 3, г близко к данным CNDO/2, но рост энергии вблизи минимумов заметно круче и размеры разрешенных областей значительно меньше. Обычно расчеты PCILO с интегралами по CNDO/2 дают во втором порядке теории возмущения результаты, очень близкие к результатам метода CNDO/2. Полученные нами значительные расхождения результатов PCILO и CNDO/2 объясняются, по-видимому, слабой сходимостью метода PCILO в нашем случае. Это проявляется, например, на неинвариантности результатов относительно выбора локализованных орбиталей атома кислорода. На рис. 3, г приведена карта для случая гибридизации  $sp^3$  атома кислорода, на нее приведенной нами карте, отвечающей гибридизации  $sp^2$ , рост энергии вблизи минимума становится еще круче, и разрешенная область еще меньше.

Для выделения наиболее реалистичных из рассчитанных карт рассмотрим экспериментальные данные о равновесной конформации и свободе внутреннего вращения в ДФЭ и аналогичных молекулах. Рентгеноструктурный анализ кристаллического полифениленоксида [11] дает для группы конформацию пропеллера с углами  $\varphi=\psi=40^\circ$ . Внутримолекулярная подвижность ДФЭ весьма велика. Об этом свидетельствуют данные о высокой гибкости и хорошей кристаллизуемости полимеров [12], содержащих эту группу. Известно также, что ДФЭ характеризуется аномально малыми временами релаксации, что свидетельствует

ет о высокой внутримолекулярной подвижности ДФЭ [13, 14]. В близком по строению дибензофуране  , в котором валентная связь между бензольными кольцами исключает внутримолекулярное вращение, аномалия в релаксационных временах не наблюдается [13].

Что касается величины барьера внутреннего вращения  $U_{oc}$ , то по теоретическим оценкам, цитированным в [13],  $U_{oc} \approx 3-5$  ккал/моль. Эта величина находится в разумном соответствии со значением 1 ккал/моль для барьера вращения вокруг связи O—C в случае, когда к атому C примыкают только единичные связи [15], поскольку наличие сопряжения между π-электронами бензольных колец и неподеленными парами электронов атома O должно привести к увеличению барьера.

Исходя из перечисленных данных, можно считать, что карта MINDO/2 и сходная с ней классическая карта с  $U_{oc}=0$  не соответствует реальности. Действительно, минимумы энергии на этих картах отвечают конформации B, тогда как эксперимент показывает, что равновесной является конформация пропеллера, а величина  $U_{oc}=0$  представляется нереальной.

Карта PCILo и классические карты с  $U_{oc} \geq 5$  ккал/моль обладают сравнительно небольшими областями разрешенных конформаций, разделенных высокими барьерами, что не соответствует данным о значительной внутримолекулярной подвижности ДФЭ.

Более реалистическими представляются карты ЕНТ и CNDO/2 и соответствующие им классические карты с  $U_{oc}=2,4$  и 3 ккал/моль. Эти карты согласуются с перечисленными экспериментальными данными, равновесные конформации на них близки к опытным  $\phi=\psi=40^\circ$ , а области допустимых конформаций велики в соответствии с высокой внутримолекулярной подвижностью ДФЭ.

Таким образом, полученные результаты показывают, что реалистические данные о внутреннем вращении можно получить с помощью методов ЕНТ и CNDO/2. Рассчитанные по ним потенциальные карты ДФЭ характеризуются равновесными конформациями пропеллера, и значительная часть конформационного пространства этих карт энергетически доступна.

Для расчета конформационной энергии ДФС мы использовали метод ЕНТ (рис. 5, a) и, кроме того, выполнили классические расчеты для различных значений барьера внутреннего вращения  $U_{sc}$ . На рис. 5, б и в таблице приведена карта для  $U_{sc}=3$  ккал/моль.

Сопоставление карт ЕНТ для ДФЭ и ДФС показывает, что области допустимых конформаций на карте для ДФС занимают значительно меньшую часть конформационной карты. Отсюда следует, что внутримолекулярная подвижность в ДФС должна быть меньше, чем в ДФЭ. Этот факт находит свое подтверждение в данных по кристаллизации полизэфиримидов, содержащих в диаминной части серу. В таких цепях кристаллизация проходит гораздо медленнее и при более высокой температуре, чем в случае полизэфиримидов, содержащих в диаминной части кислород [12]. Кроме того, уменьшение внутримолекулярной подвижности в ДФС приводит к увеличению времен релаксации ДФС по сравнению с временами релаксации ДФЭ [14].

На карте ЕНТ положение минимума в ДФС соответствует пропеллерной конформации с  $\phi=\psi=35^\circ$ . Эта величина несколько отличается от данных для кристаллического полифениленсульфида [16], где обнаружена пропеллерная конформация с  $\phi=\psi=45^\circ$ . Однако, как следует из рис. 5, энергия конформации с  $\phi=\psi=45^\circ$  лишь на 1 ккал/моль выше минимума, а такая конформация относится к числу энергетически разрешенных.

Авторы благодарят Ю. Г. Баклагину за обсуждение задачи данного исследования.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19 I 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адроева, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ш. Туйчев, М. М. Коток, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 641, 1970.
3. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
4. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
5. Т. М. Бирштейн, А. Н. Горюнов, М. Л. Турбович, Мол. биол., 7, 683, 1973.
6. I. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289, 1966.
7. N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc., 92, 3854, 1970.
8. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397, 1963.
9. S. Diner, I. P. Malrieu, F. Jordan, M. Gilbert, Theoret. chim. Acta, 15, 100, 1969.
10. M. J. S. Dewar, M. C. Kohn, J. Amer. Chem. Soc., 94, 2699, 1972.
11. J. Boon, E. P. Magre, Makromolek. Chem., 126, 130, 1969.
12. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Труды III семинара по применению структурных материалов в химической промышленности, «Химия», 1974.
13. K. Higasi, Dielectric Relaxation and Molecular Structure, Japan, 1961.
14. F. K. Fong, J. Chem. Phys., 40, 132, 1964.
15. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН ССР, 1955, стр. 493.
16. B. J. Tabor, E. P. Magre, J. Boon, Europ. Polymer J., 7, 1127, 1971.