

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1974

УДК 541.64 : 539.107

РАСЧЕТ РЕГУЛЯРНЫХ КОНФОРМАЦИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ СИНДИОТАКТИЧЕСКИХ ВИНИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ПРИВЕСКАМИ

**В. П. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин,
В. П. Евдаков**

На основе аддитивной схемы атом-атомных потенциалов рассчитаны регулярные конформации синдиотактических цепей поли-2-винилпиридина, поли-4-винилпиридина, полистирола. Вычислены параметры молекуллярных спиралей, ориентация ароматических привесков и групп CH_2 относительно осей спиралей. Показано, что выбор регулярных конформаций синдиотактических цепей в кристаллическом состоянии полимера диктуется эффектами упаковки. Предсказан дихроизм полос поглощения основных типов нормальных колебаний групп CH_2 цепи и боковых привесков в ИК-спектрах указанных полимеров с осевой ориентацией цепей.

Ранее метод оценки внутримолекулярных взаимодействий с использованием аддитивной схемы атом-атомных потенциалов был применен для расчета конформаций изотактических винильных цепей с ароматическими привесками [1]. Данная работа посвящена теоретическому конформационному анализу регулярных структур поли-2-винилпиридина (П-2ВП), поли-4-винилпиридина (П-4ВП) и полистирола (ПС) с синдиотактической конфигурацией асимметрических атомов углерода.

Кристаллическая структура типичного представителя синдиотактических асимметрических винильных полимеров полипропилена (ПП) широко изучалась методом рентгеноструктурного анализа [2–4]. Установлен период идентичности макромолекул цепи ($7,3 \text{ \AA}$), ее конформационная структура.

В ряде работ [5–7] делались попытки теоретического анализа винильных полимеров (ПП, ПС) для предсказания возможных типов конформаций в кристаллическом состоянии. Авторы ограничились рассмотрением модели из двух мономерных единиц. Выводы о предпочтительности отдельных конформационных форм сделаны на основании сопоставления расстояний между различными парами атомов цепи с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [6] и при изучении конформационных карт [6, 7]. С помощью этих расчетов аргументирована возможность реализации в кристаллической структуре, наряду с характерным для синдио-цепей ПП плоским транс-зигзагом, правой и левой спиралей типа 2_1 . Строгий анализ конформаций с учетом особенностей первичной структуры макромолекул винильных полимеров с ароматическими привесками отсутствует.

Метод расчета

Следуя общепринятой терминологии относительно обозначений соседних асимметрических центров, мы приняли для углеродных атомов, боковые группы которых расположены над плоскостью рисунка — *d*-конфигурацию (*d*-центры), а те, у которых боковые группы лежат под плоскостью, обозначили как *l*-центры (рисунок). В нашем случае синдиотактическая цепь реализуется за счет *dl*-переворота асимметрических центров. В отличие от изотактической винильной цепи, которая описы-

вается как двухатомная цепь, синдиотактическая последовательность цепи должна рассматриваться как четырехатомная. Мы рассчитывали фрагменты винильных цепей из четырех мономерных единиц – двух повторяющихся *dl*-пар. Необходимые сведения по методу расчета, выбору и обоснованию структурно-аналитических параметров макромолекул (длины связей, валентные углы и т. д.), величины избыточных зарядов на атомах, торсионных констант представлены в [1]. В работе выбор констант невалентного взаимодействия был ограничен потенциалами Скотта – Шерага [8]. Ранее показано [1], что потенциалы с константами Галактионова [9] фактически исключают внутримолекулярное притяжение, а значение равновесного расстояния для С...С взаимодействия не согласуется с экспериментом. Электростатические взаимодействия учитывали, вводя эффективную величину диэлектрической постоянной $\epsilon_{\text{эфф}}=4$.

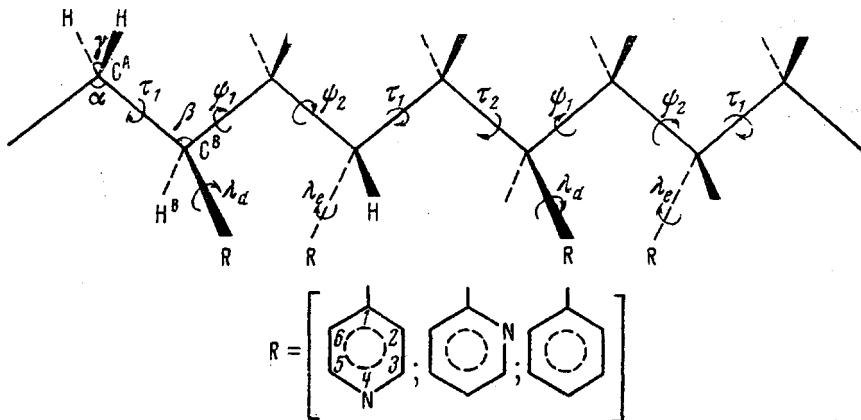


Схема Фрагмента цепи синдиотактического винильного полимера с ароматическими привесками R

В качестве отсчетной модели выбрана структура с транспланарным расположением атомов углерода цепи $\tau_i=\psi_i=0$ (здесь и далее $i=1, 2$). Углам $\lambda=0$ соответствует расположение ароматического привеска в плоскости, образованной атомами H^B, C^B и C^C, т. е. перпендикулярно плоскости зигзага. Отсчет углов λ_{dl} (индекс указывает на принадлежность к асимметрическому центру) проводили по (*d*) и против (*l*) часовой стрелки. Регулярная конформация повторяющейся единицы синдиотактической винильной макромолекулы однозначно описывается двумя парами углов внутреннего вращения: τ_1 , τ_2 и ψ_1 , ψ_2 , которые примыкают, соответственно, к соседним группам CH₂. Необходимость введения в число переменных валентных углов α , β вызвана существенной зависимостью периода идентичности с от их значений.

Дополнительные к α и β углы определяли по формулам [1]. Поиск минимума потенциальной функции осуществляли модифицированным методом градиентного спуска [10]. Параметры спиралей вычисляли по формулам для четырехатомных цепей [11]. Ориентацию групп CH₂ цепи, ароматических привесков определяли относительно осей спиралей; при этом для удобства при сопоставлении использовали обозначения углов, введенные Збинденом [12].

Результаты и их обсуждение

Результаты расчета регулярных конформаций синдиотактических цепей П-2ВП, П-4ВП, ПС представлены в табл. 1. Коды устойчивых значений углов внутреннего вращения в скелете цепи даны в *транс*-(*T*) и *гоштерминах* (G^+ – положительное и G^- – отрицательное направление вращения). За положительное направление вращения принято движение по часовой стрелке.

Поскольку повторяющаяся единица синдиотактической асимметрической цепи состоит из двух мономерных звеньев, общее число независимых геометрических параметров, необходимых для описания регулярных конформационных структур, равно девяти. Детальный анализ структур П-4ВП при независимом внутреннем вращении вокруг связей С–С внутри каждой диадной единицы показал, что предпочтительные конформации реализуются с такими наборами углов внутреннего вращения, в которых углы

Таблица 1

Регулярные конформации синдиотактических винильных полимеров

| Код конформации | Углы, град | | | | | | | | |
|----------------------|------------|----------|----------|----------|-------------|-------------|----------|---------|----------|
| | τ_1 | τ_2 | ψ_1 | ψ_2 | λ_d | λ_l | α | β | γ |
| Поли-4-винилпирдин | | | | | | | | | |
| $-[-TTT\bar{T}-]_2-$ | 4,5 | 3,4 | 0,5 | -0,4 | 0,3 | -0,9 | 111,7 | 110,8 | 110,8 |
| » | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,4 | 2,4 | 110,9 | 110,9 | 110,5 |
| » | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,7 | 2,2 | 111,1 | 111,1 | 110,4* |
| $-[-G^+TTG^+]_2-$ | 117,4 | 116,3 | 2,9 | 1,5 | -0,5 | 0,8 | 112,0 | 110,5 | 110,6 |
| » | 118,1 | 118,1 | 2,1 | 2,1 | -1,7 | -0,2 | 112,4 | 110,7 | 110,0 |
| » | 116,5 | 116,5 | 1,8 | 1,8 | -1,5 | -0,3 | 112,1 | 110,4 | 110,8* |
| $-[-TG^-G^-T]_2-$ | -3,1 | -4,0 | 122,9 | -124,0 | 1,9 | 2,3 | 112,9 | 110,9 | 110,6 |
| » | -4,1 | -4,1 | 123,6 | -123,6 | 2,6 | -3,1 | 113,1 | 110,9 | 111,0 |
| » | -4,9 | -4,9 | 123,8 | -123,8 | -1,3 | -3,0 | 112,9 | 110,6 | 110,5* |
| $-[-TG^+G^+T]_2-$ | 3,2 | 3,2 | 111,2 | 111,2 | -38,4 | -18,3 | 119,5 | 114,6 | 107,7 |
| $-[-G^-TTG^-]_2-$ | -118,8 | -118,8 | -24,0 | -24,0 | 7,0 | -46,2 | 113,4 | 112,3 | 108,5 |
| Поли-2-винилпирдин | | | | | | | | | |
| $-[-TTT\bar{T}-]_2-$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,4 | 0,3 | 110,9 | 110,9 | 110,5 |
| » | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,7 | -0,2 | 111,1 | 111,1 | 110,1* |
| $-[-G^+TTG^+]_2-$ | 116,9 | 116,9 | -1,5 | -1,5 | -1,3 | 0,4 | 112,2 | 110,3 | 111,3 |
| » | 117,1 | 117,1 | 0,2 | 0,2 | -1,0 | 0,6 | 112,0 | 110,5 | 110,6* |
| $-[-TG^-G^-T]_2-$ | -5,7 | -5,7 | -124,0 | -124,0 | -0,5 | -2,1 | 112,3 | 110,6 | 110,6 |
| » | -5,0 | -5,0 | -124,1 | -124,1 | -0,6 | 3,0 | 112,4 | 110,5 | 110,7* |
| Полистирол | | | | | | | | | |
| $-[-TTT\bar{T}-]_2-$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,7 | -0,4 | 111,4 | 111,4 | 110,5 |
| $-[-G^+TTG^+]_2-$ | 116,7 | 116,7 | -1,8 | -1,8 | -1,3 | 0,3 | 112,1 | 110,3 | 110,9 |
| $-[-TG^-G^-T]_2-$ | -4,7 | -4,7 | -124,1 | -124,1 | -0,5 | 3,4 | 112,7 | 110,6 | 110,7 |

* С учетом электростатического взаимодействия при $\epsilon_{\text{вн}} = 4$.

τ_1 и τ_2 , ψ_1 и ψ_2 имеют попарно близкие значения (во всех случаях разность значений торсионных углов не превышала 2°). Отсюда разумно придать им равные значения, что значительно сокращает длительность процедуры поиска локальных минимумов потенциальной функции.

При игнорировании электростатических взаимодействий независимо от природы ароматического привеска наиболее глубоким минимумом обладает структура слегка искаженного зигзага. Минимизация TT-конформаций П-2ВП, П-4ВП и ПС при $\tau_1=\psi_1=0$ по торсионным (λ_d, λ_l) и валентным ($\alpha=\beta, \gamma$) углам привела к планарным структурам с энергиями напряжения, близкими к конформации искаженного транс-зигзага ($\Delta E = -0,06 \text{ ккал/моль}$ звена). Не исключено, что подобные транс-конформации цепи с периодом идентичности в 5 \AA , обладающие высокой симметрией, могут реализоваться в кристаллических структурах анализируемых полимеров. Малые отклонения валентных углов от тетраэдрических значений в конформации транс-зигзага указывают на ненапряженную структуру. Это объясняется наибольшим удалением привесков и отсутствием торсионного вклада в энергию напряжения при $\tau_1=\psi_1=0$. Ароматические кольца через звено располагаются параллельно ($\lambda_d \approx \lambda_l$), при этом отталкивание боковых привесков минимально. Сопоставляя полученные данные с результатами расчета конформаций изотактических цепей тех же полимеров, следует напомнить, что в последнем случае возможность реализации гипотетического плоского транс-зигзага полностью исключалась.

Наряду с TT-конформацией макромолекулы, синдиотактические П-2ВП, П-4ВП и ПС могут быть представлены невырожденными спиральными формами G^+TTG^+ и TG^-G^-T . Расчет показал, что минимумы энергии напряжения этих структур в среднем превышают энергию TT-конформации

на 0,25 ккал/моль звена (при исключении электростатических взаимодействий из рассмотрения). Отклонения углов τ и ψ от идеальных значений во всех случаях невелики (до 5°). Устойчивые значения углов λ_d и λ_l находятся в пределах 0°. Возвращаясь к расчетам изотактических цепей П-2ВП, П-4ВП и ПС, можно заключить, что микроориентация ароматических привесков независимо от конфигурации асимметрических центров имеет общее свойство — в предпочтительных конформациях остается неизменной ($\lambda=0$, плоскость кольца совпадает с плоскостью, образованной атомами H^B , C^B , и C^I).

Максимальное отклонение валентных углов в этих спиральных конформациях достигает 4°, что свидетельствует об отсутствии структурных перенапряжений. Так же как и в изотактических цепях П-2ВП, П-4ВП и ПС спиральные структуры G^+TTG^+ и TG^-G-T стабилизируются невалентными взаимодействиями. Исключение торсионного вклада не оказывается на их геометрии. Природа ароматического привеска не оказывает существенного влияния на конформационные параметры спиралей G^+TTG^+ и TG^-G-T .

Сильное отталкивание атомов ароматических привесков в спиральных конформациях TG^+G^+T и G^-TTG^- цепи П-4ВП приводит к большой энергии напряжения, которая на 6 ккал/моль звена превосходит энергию плоского транс-зигзага, что исключает возможность их образования при кристаллизации стереоспецифического полимера. Спирали TG^+G^+T и G^-TTG^- характеризуются значительнымиискажениями торсионных (τ , ψ) и валентных (α , β , γ) углов от их идеальных значений, а также сильным изменением локальной ориентации боковых привесков (двуугранные углы λ_d и λ_l достигают -40°). Подобная тенденция кискажениям наблюдалась и при анализе перегруженных регулярных структур изотактического П-4ВП.

Электростатические взаимодействия при $\varepsilon_{\text{аф}}=4$ в фрагментах цепей П-2ВП и П-4ВП не оказывают сильного влияния на дифференциацию конформационных состояний. В случае П-4ВП разность энергий между транс- и спиральными формами цепи почти не изменилась, в П-2ВП — сократилась в 1,5 раза. Некоторые малые изменения в торсионных и валентных углах, появившиеся после включения в расчет электростатических взаимодействий, не оказывают существенного влияния на период идентичности цепи, ориентацию группы CH_2 и боковых привесков относительно оси спирали (табл. 2).

Интересно отметить, что наиболее стабильные конформации фрагментов цепей П-2ВП, П-4ВП и ПС с изо- и синдиотактической конфигурацией соответственно имеют схожие значения энергии напряжения (несколько более предпочтительны конформации синдиотактических цепей).

Малые разности энергий напряжения между регулярными конформациями спиралей и плоского транс-зигзага синдиотактических цепей П-2ВП, П-4ВП и ПС не позволяют решить задачу об отборе конформаций при кристаллизации полимеров только на основании внутримолекулярных взаимодействий. Электростатические взаимодействия в случае фрагментов П-2ВП и П-4ВП не оказали специфического влияния на относительную устойчивость конформационных форм.

Поэтому вопрос о принадлежности регулярных конформационных форм спиралей или транс-зигзага к кристаллическому состоянию данных полимеров может быть решен лишь с учетом межмакромолекулярных взаимодействий — эффектов упаковки.

Геометрическая структура регулярных конформаций цепей П-2ВП, П-4ВП и ПС близка; в результате наблюдаются сходные значения параметров спиралей, подобная ориентация групп CH_2 и ароматических привесков (табл. 2). В случае G^+TTG^+ и TG^-G-T спиралей типа 2_i (с двумя повторяющимися единицами на виток) синдиотактических винильных цепей с ароматическими привесками периоды идентичности имеют значения в интервале от 7,3 до 7,5 Å. Данные по кристаллической структуре этих

Таблица 2

Параметры спиралей, ориентация групп CH_2 и боковых привесков в предпочтительных конформациях синдиотактических винильных полимеров

| Код конформации | θ , град | K | d, Å | c, Å | Тип спирали | Ориентация групп CH_2 и боковых привесков, град ** | | | | |
|---|-----------------|------|------|------|------------------------|---|------------|------------|------------|------------|
| | | | | | | θ_1 | θ_2 | θ_3 | θ_4 | θ_5 |
| Поли-4-винилпиридин | | | | | | | | | | |
| -[-TTTT-] ₂ - | - | - | - | 5,01 | 2 _a -зигзаг | 90 | 0 | 90 | 0 | 90 |
| -[-G ⁺ TTG ⁺] ₂ - | 181,8 | 1,98 | 3,71 | 7,34 | 2 _a -левая | 90,0 | 46,2 | 59,7 | 42,8 | 63,1 |
| " | 181,7 | 1,98 | 3,75 | 7,42 | " | 89,9 | 44,1 | 58,4 | 41,8 | 65,2 * |
| -[-TG-G-T-] ₂ - | 177,3 | 2,03 | 3,61 | 7,33 | 2 _a -правая | 89,6 | 50,6 | 59,3 | 45,2 | 59,9 |
| " | 173,1 | 2,08 | 3,50 | 7,28 | " | 89,1 | 50,4 | 57,4 | 44,6 | 61,8 * |
| Поли-2-винилпиридин | | | | | | | | | | |
| -[-TTTT-] ₂ - | - | - | - | 5,09 | 2 _a -зигзаг | 90 | 0 | 90 | 0 | 90 |
| -[-G ⁺ TTG ⁺] ₂ - | 180,0 | 2,00 | 3,74 | 7,48 | 2 _a -левая | 89,7 | 43,8 | 58,4 | 43,3 | 64,0 |
| " | 180,9 | 1,99 | 3,73 | 7,42 | " | 89,8 | 42,7 | 57,8 | 42,5 | 65,4 * |
| -[-TG-G-T-] ₂ - | 171,4 | 2,10 | 3,50 | 7,35 | 2 _a -правая | 89,9 | 47,0 | 56,9 | 44,0 | 61,3 |
| " | 172,2 | 2,09 | 3,49 | 7,30 | " | 89,6 | 44,5 | 58,0 | 44,6 | 60,2 * |
| Полистирол | | | | | | | | | | |
| -[-TTTT-] ₂ - | - | - | - | 5,12 | 2 _a -зигзаг | 90 | 0 | 90 | 0 | 90 |
| -[-G ⁺ TTG ⁺] ₂ - | 180,6 | 1,99 | 3,74 | 7,44 | 2 _a -левая | 89,3 | 46,3 | 59,2 | 44,1 | 64,1 |
| -[-TG-G-T-] ₂ - | 173,9 | 2,07 | 3,53 | 7,31 | 2 _a -правая | 89,9 | 45,7 | 59,4 | 44,3 | 65,3 |

* С учетом электростатического взаимодействия при $\epsilon_{\text{eff}} = 4$.

** Угол между осью спирали и — биссектором угла группы CH_2 (θ_1), нормалью к плоскости группы CH_2 (θ_2), осью привеска (θ_3), нормалью к кольцу (θ_4), прямой, лежащей к плоскости кольца перпендикулярно оси привеска (θ_5).

полимеров с синдиотактической конфигурацией цепей отсутствуют (нет сведений о получении стереорегулярного П-4ВП). В спиральной конформации с периодом идентичности 7,3 Å кристаллизуется синдиотактический ПП [2, 4], что находится в согласии с расчетными данными для стабильных форм П-2ВП, П-4ВП и ПС.

Нами определена ориентация групп CH_2 и ароматических привесков относительно осей спиралей в предпочтительных регулярных конформациях синдиотактических П-2ВП, П-4ВП и ПС (табл. 2), что позволяет предсказать (качественно) дихроизм отдельных полос нормальных колебаний атомов боковых и метиленовых групп в ИК-спектрах данных полимеров при их осевой ориентации. Отклонения в углах ориентации $\theta_1 \dots \theta_5$ групп CH_2 и ароматических привесков, принадлежащих разным мономерным звеньям, не превышали 2° . В случае транс-зигзага перпендикулярный дихроизм следует ожидать для полос $v_{as}(\text{CH}_2)$, $v_s(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$, валентных колебаний атомов ароматических привесков, плоскостных деформационных колебаний атомов колец, параллельный — для внеплоскостных деформационных колебаний CH_2 -групп и атомов ароматических колец. Принципиальные отличия в величинах дихроичных отношений $R_{z,z}$ для ИК-полос поглощения синдиотактических П-2ВП, П-4ВП, ПС будут наблюдаться для плоской (TT) и спиральных форм G^+TTG^+ и $TG-G-T$ (за исключением полосы $v_s(\text{CH}_2)$). Наиболее высокие и наиболее низкие значения (отличные от единицы) будут присущи ориентированным полимерам с транс-конформацией цепей. Используя метод ИК-спектроскопии, по характеру дихроизма полос поглощения, величинам дихроичных отношений можно определить кристаллическую конформацию синдиотактических винильных полимеров с ароматическими привесками.

Учитывая сходство в регулярных конформациях синдиотактических

П-2ВП, П-4ВП и ПС, при условии кристаллизации в однотипной конформации цепей следует ожидать подобной зависимости поглощения ИК-излучения для колебаний одного типа симметрии в ИК-спектрах ориентированных образцов полимеров.

Институт биофизики
МЗ СССР

Поступила в редакцию
5 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., *A16*, 2407, 1974.
2. G. Natta, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, Atti Acad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fis. mat. e natur., *28*, 539, 1960.
3. G. Natta, Makromolek. Chem., *35*, 93, 1960.
4. G. Natta, M. Peraldo, G. Allegra, Makromolek. Chem., *75*, 215, 1964.
5. G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, J. Polymer Sci., *58*, 1191, 1962.
6. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
7. Н. П. Борисова, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., *5*, 279, 1963; *8*, 1234, 1964.
8. R. A. Scott, H. A. Sheraga, J. Chem. Phys., *45*, 2091, 1966.
9. Итоги науки, серия «Химия». Теоретические аспекты конформаций макромолекул, под ред. А. И. Китайгородского, 1969.
10. M. Bicson, S. Lifson, Tetrahedron, *23*, 769, 1967.
11. T. Miyazawa, J. Polymer Sci., *55*, 215, 1961.
12. Р. Эбенден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.