

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1974

УДК 541.64:539.2

РАСЧЕТЫ РЕГУЛЯРНЫХ СТРУКТУР МОЛЕКУЛ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ

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

Проведено теоретическое исследование регулярных конформаций молекул полиизоцианатов с различными боковыми группами методом полуэмпирического конформационного анализа. Произведены квантовохимические расчеты небольших фрагментов молекул с целью определения величин барьеров внутреннего вращения около связей остова и распределения локальных зарядов. Проведен конформационный анализ более крупных участков цепей, зависящих от двух и четырех углов внутреннего вращения. Исследованы полимеры с боковыми группами $R=CH_3$, C_3H_7 , C_4H_9 и C_7H_7 (толильный цикл). Для всех исследованных полимеров найдены регулярные конформации, которые представляют собой спиралы с параметрами, близкими параметрами спиральной структуры, полученной методом рентгеноструктурного анализа для полибутилизоцианата.

Молекулы полиизоцианатов ($CO-NR-$)_n, где R — различные боковые группы, привлекают к себе в последние годы большое внимание в связи с тем, что они обладают рядом интересных физических свойств. К числу особенностей таких молекул относится весьма высокая жесткость, наблю-

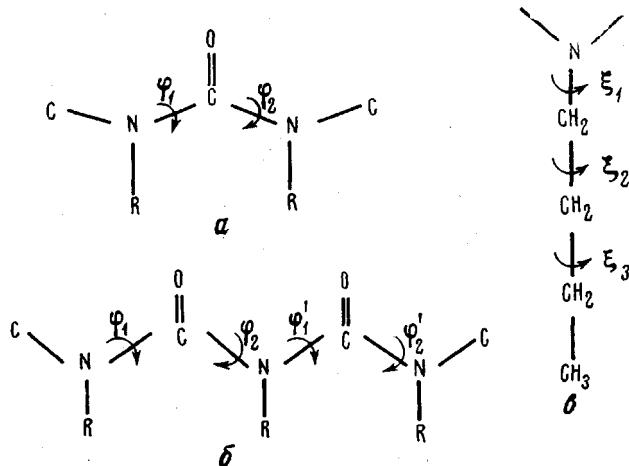


Рис. 1. Фрагменты полиизоцианатных цепей:
а — диада, б — триада, в — углы внутреннего вращения в алифатическом привеске

даемая для полибутилизоцианатов (ПБИЦ) (перsistентная длина $a=500-600 \text{ \AA}$), а также сильная зависимость жесткости от структуры бокового привеска [1, 2]. Так, для политолилизоцианата (ПТИЦ) $a=10-20 \text{ \AA}$ [3].

Естественно пытаться связать высокую жесткость полиизоцианатов с особенностями их электронной структуры. Действительно, для этих моле-

кул можно ожидать сопряжения в основной цепи. Два π -электрона, входящие в двойную связь $C=O$, образуют сопряженную систему с неподеленной парой на атоме N. Наличие сопряжения должно стабилизовать плоскую конформацию достаточно длинных участков цепи макромолекулы и тем самым обеспечивать высокую жесткость. Однако стерическое взаимодействие внутри остова и между привесками должно препятствовать

реализации плоской структуры. Интересно выяснить роль обоих этих факторов в организации регулярной структуры полизоцианатов и характер этой структуры. Отметим, что рентгеноструктурное исследование ПБИЦ выявило спиральную структуру цепей в кристалле [4].

Настоящая работа посвящена исследованию регулярных конформаций молекул полизоцианатов с различными боковыми группами методом полуэмпирического конформационного анализа. Мы будем использовать в основном классический аддитивный подход, сочетающий его с квантовохимическим расчетом модельных соединений.

Стерические взаимодействия в полизоцианатах. Конформация цепи полизоцианата $(-\text{CO}-\text{NR}-)_n$ определяется набором пар

углов внутреннего вращения (φ_1, φ_2) (рис. 1) в последовательных мономерных единицах. В макромолекуле конформации соседних мономерных единиц взаимосвязаны. Начнем с анализа возможных конформаций мономерных единиц, т. е. фрагмента цепи, содержащего две группы R. Будем в дальнейшем называть такой фрагмент диадой.

Одним из факторов, определяющих конформацию диады, является частичная двоесвязность $-\text{N}-\text{C}-$, проявляющаяся в укорочении связей остова (согласно рентгеновским данным [4] $\text{N}-\text{C}=1,4 \pm 0,01 \text{ \AA}$, что меньше, чем $1,47 \text{ \AA}$ для единичной связи, но больше, чем $1,32 \text{ \AA}$ в пептидной группе). Наличие сопряжения в остове должно приводить к стабилизации плоской *транс*- или *цис*-конформации диады: $(\varphi_1, \varphi_2)=(0^\circ, 0^\circ)$ или $(\varphi_1, \varphi_2)=(0^\circ, 180^\circ); (180^\circ, 0^\circ)$. (Здесь и далее мы отсчитываем углы внутреннего вращения от *транс*-расположения тройки соседних связей.) При отклонении от плоской конформации энергия диады возрастает, наибольшая энергия соответствует полному нарушению сопряжения: $\varphi_1, \varphi_2=\pm 90^\circ$.

Другим фактором, который может влиять на конформацию диады, является стерическое взаимодействие валентно не связанных атомов. Для грубой оценки влияния таких взаимодействий на рис. 2 построена карта стерически допустимых конформаций диады полиметилизоцианата (ПМИЦ), рассчитанная в приближении потенциалов жестких сфер. Значения длин связей и валентных углов, заимствованные из работы [4], приведены в табл. 1. Мы считали запрещенными также конформации, соответствующие нарушению сопряжения: $\varphi_1, \varphi_2=\pm(90 \pm 15)^\circ$. Очевидно, что в рассмотренном случае симметричных групп R потенциальная энергия димера характеризуется следующими условиями симметрии:

$$U(\varphi_1, \varphi_2)=U(-\varphi_1, -\varphi_2)=U(\varphi_2, \varphi_1)=U(-\varphi_2, -\varphi_1), \quad (1)$$

т. е. карта рис. 2 симметрична относительно обеих диагоналей.

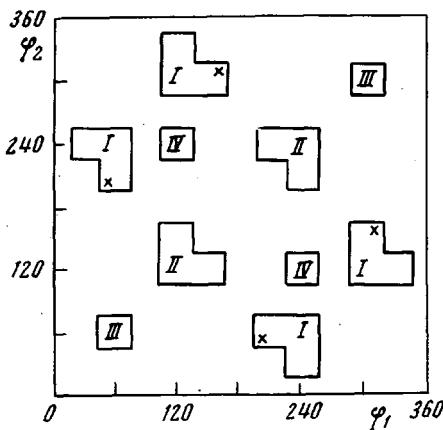


Рис. 2. Разрешенные конформации диады ПМИЦ, рассчитанные в приближении жестких сфер. Кресты соответствуют кристаллической структуре ПБИЦ

Как видно из рис. 2, при частичном сохранении сопряжения стерически разрешены четыре группы конформаций вблизи значений углов (φ_1 , φ_2): I— $\pm(60^\circ, -120^\circ)$; $\pm(120^\circ, -60^\circ)$; II— $\pm(120^\circ, 120^\circ)$; III— $\pm(60^\circ, 60^\circ)$; IV— $\pm(120^\circ, -120^\circ)$. (В группе I имеются четыре разрешенные области, связанные условиями симметрии, в группах II—IV — по две области.)

Таблица 1

Структурные параметры, принятые в расчетах

Связь	Длина связи, Å	Угол	Величина угла, град
C—N; N—C	1,40	CNC	129
C—O	1,24	NCN	120
N—C(R)	1,47	NCO	114
C—C	1,54	CNC(R)	118,5
C—H	1,08	—	—

Таблица 2

Ван-дер-ваальсовы радиусы и заряды, принятые в расчетах

Атом	r_a , Å	q_a , доли электрона
C	1,70	0,40
C(R)	1,70	0,05
O	1,52	-0,25
N	1,55	-0,20
H	1,20	0

Наиболее интересным является то обстоятельство, что конформации группы I весьма близки к наблюдаемым в кристаллических цепях. Действительно, согласно рентгеновским данным [4], спиральная структура макромолекул ПБИЦ характеризуется шагом $d=1,94$ Å и поворотом $\theta=135^\circ$ в расчете на мономер. По формулам, связывающим параметры спиралей типа (φ_1 , φ_2) со значениями углов внутреннего вращения [5], находим при использовании значений длии связей и валентных углов по табл. 1, что в такой спирали ($\varphi_1, \varphi_2 = \pm(-55^\circ, 163^\circ); \pm(163^\circ, -55^\circ)$). Разумеется, в спиральной макромолекуле значения (φ_1, φ_2) во всех диадах одинаковы, и четыре набора значений отвечают четырем спиралям, связанным условиями симметрии. Как видно из рис. 2, кристаллические конформации диад лежат в разрешенных областях I.

Отметим, что конформации областей II и III при регулярном повторении одинаковых (φ_1, φ_2) во всех мономерных единицах также дают спиральные структуры: II — $d=1,7-1,9$ Å, $\theta=140-160^\circ$; III — $d\simeq2,4$ Å, $\theta\simeq105^\circ$.

Хотя выбор разрешенных конформаций с помощью потенциала жестких сфер носит лишь ориентировочный характер, полученные результаты показывают, что наблюдаемая кристаллическая спиральная структура макромолекул ПБИЦ связана в значительной степени с внутримолекулярными стерическими взаимодействиями, влияние которых приводит к нарушению плоской структуры сопряженной цепи.

Расчет конформационной энергии. Для количественного исследования конформационной энергии участка макромолекулярной цепи можно воспользоваться полуэмпирическими потенциалами взаимодействия [5, 6]. Конформационная энергия может быть представлена в виде суммы торсионного, стерического и электростатического вкладов. Зависимость торсионной энергии от угла вращения φ определяется порядком оси вращения

$$E_{\text{торс}} = \sum_i \frac{1}{2} U_i (1 - \cos n\varphi_i) \quad (2)$$

Для связей полиизоцианатного остава $n=2$, для связей C—C алифатических привесков $n=3$ и $U_i=3$ ккал/моль, для связи N—C привеска $n=6$, $U_i=0$ [5]. Высоты барьера U_i для связей остава неизвестны, но несомненно велики из-за наличия сопряжения к цепи. Для их оценки, как и для оценки зарядов в выражении для электростатической энергии

$$E_{\text{эл}} = \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (3)$$

был выполнен квантовохимический расчет модельных соединений. Согласно результатам этого расчета, мы приняли для связи N–C значение $U_i = -10 \text{ ккал/моль}$. Значения q_i , принятые в расчете, приведены в табл. 2. Величина $\epsilon = 4$, как обычно принято в расчетах конформаций полипептидов [6, 7]. Энергия стерического взаимодействия описывалась универсальным потенциалом, предложенным в работе [7]

$$E_{\text{степ}} = 5,203 \cdot 10^6 r_e^{-12} - 2,248 \cdot 10^3 r_e^{-6}, \quad (4)$$

где $r_e = r - r_a - r_b + r_0$; r_a и r_b – ван-дер-ваальсовы радиусы атомов a и b (табл. 2), участвующих во взаимодействии, r – расстояние между этими атомами, $r_0 = 3,88$, $E_{\text{степ}}$ вычисляется в килокалориях на моль, если r_e дается в ангстремах. Классический расчет был выполнен как для диад, конформации которых зависят от пары углов (φ_1, φ_2) , так и для фрагментов, содержащих три массивные привеска, – триад, с конформациями, зависящими от двух пар углов. Причем для последних исследованы лишь регулярные структуры $\varphi'_1 = \varphi_1$; $\varphi'_2 = \varphi_2$.

Квантовохимический расчет. Квантовохимический расчет модельных соединений выполнялся методом CNDO/2 [8].

Для оценки высоты барьера мы рассмотрели зависимость энергии соединений $\text{H}(\text{CONH})_2\text{H}$ и $\text{H}(\text{CONCH}_3)_2\text{H}$ (рис. 3, *a, б*) от значений угла внутреннего вращения φ_1 , полагая углы φ_2 и φ_2' постоянными. Для обоих соединений $\varphi_2' = 0$, для первого $\varphi_2 = 0$, для второго $\varphi_2 = -90^\circ$, с тем, чтобы свести к минимуму вклад от стерических взаимодействий метильных групп. Для обоих соединений величины барьера оказались близкими к 10 ккал/моль . Эта величина заметно меньше, чем значение 20 ккал/моль , полученное методом CNDO/2 для формамида и его производных [9] (экспериментальное значение барьера в формамиде 18 ккал/моль [10]). Такая разница обусловлена, в первую очередь, тем, что в формамиде двоесвязность связи C–N значительно больше, чем в изоцианатах ($l_{\text{CN}} = 1,34 \text{ \AA}$ в формамиде и $1,40 \text{ \AA}$ в ПБИЦ [4]). Стерические взаимодействия в рассчитанных нами димерах также несколько снижают вычисленное значение барьера. Весьма существенным представляется тот факт, что наличие сопряжения вдоль последовательных связей C–N не приводит к увеличению барьера по сравнению с мономерными соединениями.

Расчет эффективных зарядов для модельных соединений (рис. 3) был проведен для нескольких различных конформаций. Величины зарядов оказались мало чувствительными к конформациям соединений. На рис. 3 приведены значения зарядов для ряда структур. Видно, что значения зарядов на внутренних группах N–CH₃ и C–O в различных соединениях близки между собой, заметные различия наблюдаются лишь для внешних групп, особенно для группы C–O (левая группа на рис. 3). Полученные значения зарядов внутренних групп оказались близкими к рассчитанным в том же приближении (метод CNDO/2) зарядам производных формамида, содержащих имидную группу [9].

Мы рассчитали дипольный момент, приходящийся на мономерное звено модельного соединения (рис. 3, *в*), в энергетически выгодной конформации $(\varphi_1, \varphi_2) = (-40^\circ, 140^\circ)$ (см. ниже). Он складывается из момента, создаваемого эффективными точечными зарядами на атомах, и из дипольных моментов неподеленных пар электронов атомов O и N [10]. Рассчитанное значение проекции дипольного момента на оси спирали оказалось равным $1,36D$, что прекрасно согласуется с экспериментальным значением $1,13D$ [11], причем вклад неподеленных пар ($0,53D$) весьма существен.

Мы провели расчет потенциальной карты квантовохимическим методом, чтобы сравнить результаты с данными классического расчета. Мы воспользовались методом PCILo [12] (теория возмущения с учетом взаимодействия конфигураций на базисе локализованных орбиталей) в рамках приближения CNDO/2. При решении задач конформационного анали-

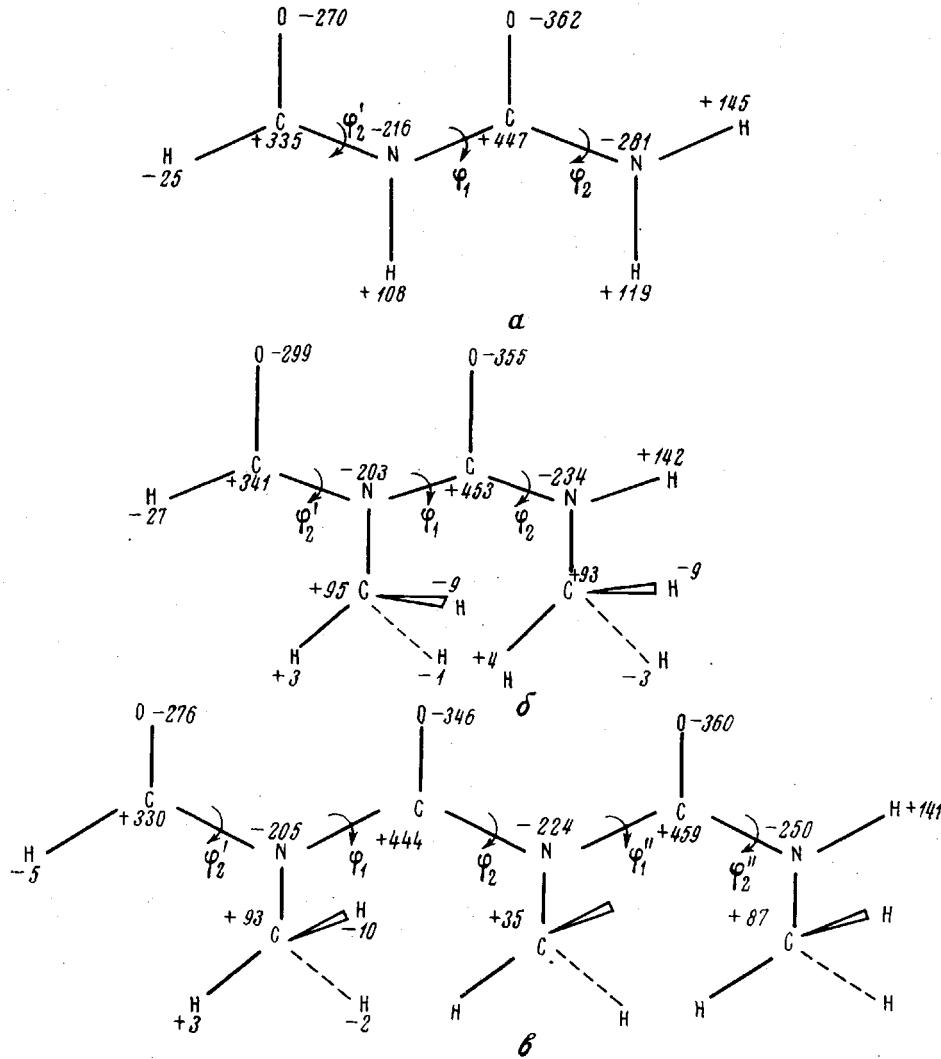


Рис. 3. Модельные соединения, рассчитанные квантовохимическими методами:
 а — $\text{H}(\text{CONH})_2\text{H}$; б — $\text{H}(\text{CONCH}_3)_2\text{H}$; в — $\text{H}(\text{CONCH}_3)_3\text{H}$

за этот метод обычно дает результаты, близкие к данным метода CNDO/2 при экономии машинного времени (в 10–20 раз). Проведя контрольные расчеты, мы убедились, что в нашем случае метод PCILo дает результаты, практически эквивалентные методу CNDO/2. Анализ потенциальной карты для $\text{H}(\text{CONCH}_3)_2\text{H}$, полученной методом PCILo, мы приведем ниже при обсуждении результатов классических расчетов.

Интересно обсудить также вопрос о наличии сопряжения между остовом и привеском в ПТИЦ. Экспериментальные данные по ИК-спектрам ПБИЦ и ПТИЦ свидетельствуют о том, что порядок связи C—N в ПТИЦ ниже, чем в ПБИЦ [13]. Этот факт можно интерпретировать как перекачку электронной плотности из остова макромолекулы в фенильное кольцо. Такой эффект мог бы привести к некоторому увеличению длины C—N-связи в ПТИЦ по сравнению с ПБИЦ. Методом PCILo мы провели расчет равновесной длины связи C—N в двух модельных соединениях $\text{H}-(\text{CO})-\text{NH}-(\text{CO})-\text{H}$ и $\text{H}-(\text{CO})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)-(\text{CO})-\text{H}$, взятых в плоских транс-конформациях, и получили для обоих соединений практически равные значения ($\sim 1,384 \text{ \AA}$). Наш расчет не выявил также ощутимой раз-

ности электронной плотности в основной цепи при переходе от толильного привеска к водороду. Эти результаты, видимо, означают, что порядки связей C—N этих соединений, если и отличаются друг от друга, то столь незначительно, что метод PCILO оказывается недостаточно чувствительным, чтобы это обнаружить.

Карты потенциальной энергии полизиозианатов. Конформации диад рассчитывались нами во всем интервале углов (φ_1, φ_2) с шагом $10-20^\circ$. Мы полагали боковые привески фиксированными, т. е. задавали значения углов ξ_i (рис. 1). Толильные кольца были ориентированы перпендикулярно плоскости, образуемой тройкой связей атома N ($\xi_1=\xi'_1=0, \pi$), а алифатический привесок располагался в вытянутой *транс*-конформации в той же перпендикулярной плоскости ($\xi_i, \xi'_i=0, \pi; \xi_i=\xi'_i=0, i \geq 2$). Для алифатических привесков при этом возможны две различные взаимные ориентации: привески ориентированы одинаково в плоской цепи ($\xi_i=\xi'_i=0$ или π , ориентации 00 или $\pi\pi$) и один из привесков повернут на угол 180° относительно другого ($\xi_i=0, \xi'_i=\pi$, конформация 0 π , или $\xi_i=\pi, \xi'_i=0$, конформация $\pi 0$). В первом случае диада полизиозианата аналогична изотактической диаде, во второй — синдиотактической.

На рис. 4, *a* приведена карта потенциальной энергии диады ПМИЦ при одинаковой 00 ориентации метильных групп ($\xi_i=\xi'_i=0$) *. Как видно из сравнения рис. 2 и 4, *a*, из-за асимметрии фиксированных привесков уменьшается степень симметрии потенциальной карты. Для карты рис. 4, *a* выполняется лишь часть условия (1)

$$U(\varphi_1, \varphi_2) = U(-\varphi_2, -\varphi_1), \quad (1')$$

соответствующая условиям симметрии в изотактических диадах.

Из рис. 4, *a* видно, что взаимодействия внутри диады ПМИЦ сохраняют известную свободу вращения в диаде. Имеется девять минимумов с энергией менее 1,5 ккал/моль ** (табл. 3). Сопоставление данных табл. 3 и рис. 4, *a* с рис. 2 показывает, что все минимумы лежат в стерически разрешенных областях, причем наиболее глубокие из них в областях типа III и типа I (последние в нижнем правом углу карты).

На рис. 4, *b* изображена часть потенциальной карты, рассчитанная квантовохимическим методом PCILO для молекулы, изображенной на рис. 3, *b*. Сравнение с соответствующим участком карты рис. 4, *a* свидетельствует о хорошем качественном согласии между результатами классических и квантовохимических расчетов. Как видно из рис. 4, *b*, последние также указывают на наличие минимума энергии в области I (рис. 2) при $\varphi_1=-150^\circ, \varphi_2=30^\circ$. Увеличение высоты барьера вращения около связей остова до 15 ккал/моль приводит к сужению контуров на рис. 4, *a* и делает соответствующий участок классической карты полностью эквивалентным квантовохимической карте (рис. 4, *b*, *c*).

Расчет конформационной энергии диады полипропилизоцианата (ППИЦ) (рис. 4, *g*) показал, что при увеличении длины алифатических привесков уменьшается число минимумов энергии и возрастает разность энергий между минимумами. Наиболее глубокие минимумы лежат в областях I в правом нижнем углу карты (рис. 4, *g*, табл. 3), следующие по энергии минимумы в областях I в левом верхнем углу и в областях III.

Для диады ПТИЦ (рис. 4, *d*) наблюдается дальнейшее уменьшение размеров разрешенных областей. На потенциальной карте имеются четыре минимума в областях I, минимумы связаны условиями симметрии (1) и соответственно эквиэнергетичны (табл. 3).

* Для $\pi\pi$ -ориентации имеем $U_{\pi\pi}(\varphi_1, \varphi_2) = U_{00}(-\varphi_2, -\varphi_1)$.

** Энергия отсчитывается от энергии конформации, отвечающей минимуму при данной ориентации привесков.

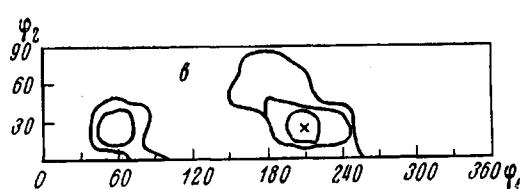
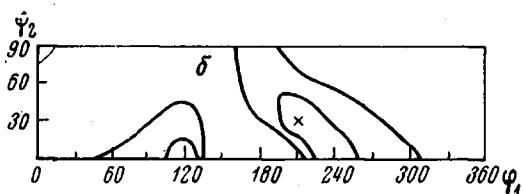
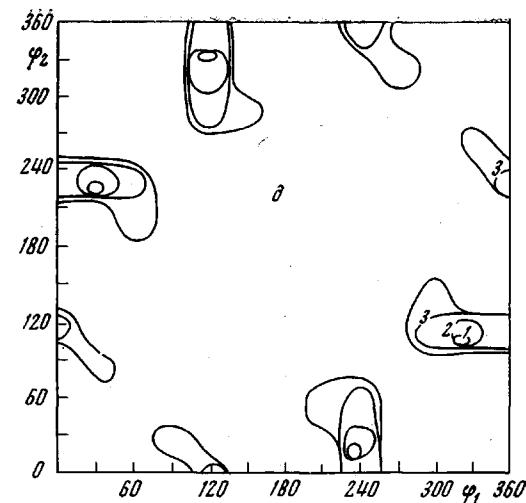
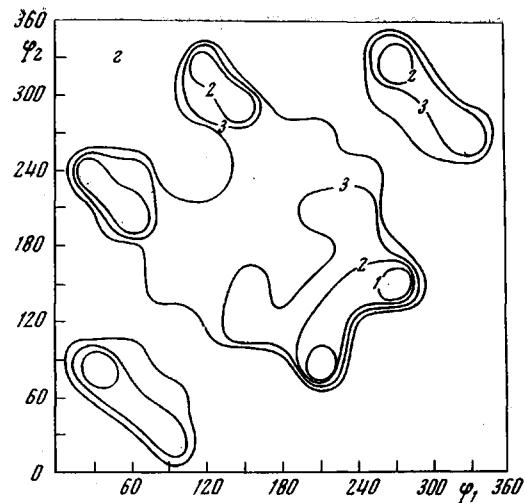
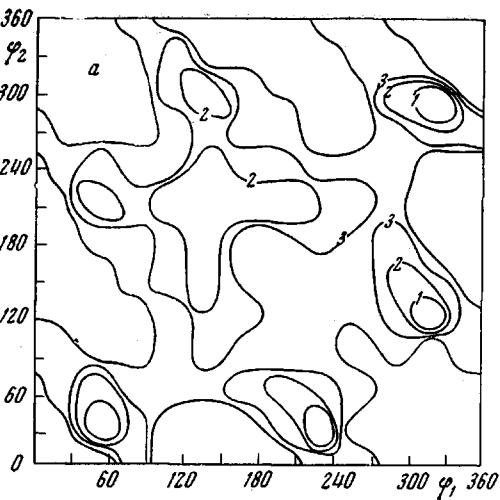


Рис. 4. Карты потенциальной энергии, полученные для диад ПМИЦ, $\xi_1 = \xi_1' = 0$ (а); для соединения, изображенного на рис. 3, б (расчет по методу PCILo) (б); ПМИЦ с увеличенным барьером ($U = 15$ ккал/моль), $\xi_1 = \xi_1' = 0$ (в); ППИЦ, $\xi_1 = \xi_1' = 0$ (г); ПТИЦ, $\xi_1, \xi_1' = 0, \pi$ (д)

Таблица 3

Минимумы энергии в диадах и триадах

R	Диады				Триады			
	ξ_1, ξ_2	φ_1, φ_2	$\Delta E, \text{ ккал/моль}$	область на рис. 2	ξ_1, ξ_2, ξ_3	$(\varphi_1, \varphi_2), (\varphi_1, \varphi_2)$	$\Delta E, \text{ ккал/моль}$	область на рис. 2
CH_3	0, 0	60, 40 *	0	III	0, 0, 0	-30, 130 *	0	I
		-30, 130 *	0, 2	I		60, 40 *	0, 8	III
		50, -140 *	1, 1	I		150, 140 *	1, 05	IV
		150, -150	1, 2	IV		50, -140 *	3, 17	I
	0, π	150, 140 *	1, 4	II				
		30, -130 **	0	I				
		50, 50	0, 2	III				
		-150, -150	0, 8	II				
C_3H_7 (диады) и C_4H_9 (триады)	0, 0	-80, 140 *	0	I	-60, 120, 0	-40, 140 ****		
		40, -120 *	1, 3	I	-120, -120, 0	-140, 40	0	I
	0, π	40, 80 *	1, 7	II	60, -120, 0	40, -140		
		-50, 140 **	0	I	120, 120, 0	140, -40		
C_7H_7	0 или π	50, 50	2, 2	III				
		110, -30 ***	0	I	0 или π	-20, 110 ***	0	I

* Имеется также вторая эквивалентная конформация по условию симметрии (1').

** То же, по условию $U(\varphi_1, \varphi_2) = U(\varphi_2, \varphi_1)$.

*** Имеются еще три эквивалентные конформации по условию симметрии (1).

**** Четыре эквивалентные конформации, связанные условиями симметрии (5).

В табл. 3 суммированы также данные по положению минимумов энергии в диадах ПМИЦ и ППИЦ при фиксированном «синдиотактическом» расположении привесков. Полученные конформации также отвечают разрешенным областям в приближении потенциала жестких сфер.

Полученные результаты показывают, что взаимодействия внутри диад молекул полизоцианатов с длинным алифатическим или ароматическим привеском обусловливают в основном конформацию типа I. Поскольку в молекулах полизоцианатов конформации соседних диад не являются независимыми, рассмотрим возможные структуры триады — фрагмента цепи, состоящего из двух диад и содержащего три массивных привеска.

Конформации триад определяются набором четырех углов внутреннего вращения (рис. 1, б). Мы ограничились исследованием регулярных структур $\varphi_1 = \varphi_1'$, $\varphi_2 = \varphi_2'$. На рис. 5 представлены карты конформационных энергий регулярных триад ПМИЦ, ПБИЦ и ПТИЦ. На карте рис. 5, а ориентация привесков характеризуется углами $\xi_1 = \xi_1' = \xi_1'' = 0$, на карте рис. 5, в $\xi_1, \xi_1', \xi_1'' = 0$ или π . В случае длинных алифатических привесков для нахождения минимума энергии оказалось необходимым менять углы вращения не только в главной цепи, но и в привесках. Рассматривая регулярные структуры, мы считали конформации всех привесков одинаковыми ($\xi_i = \xi_i' = \xi_i'', i=1, 2 \dots$) и варьировали ξ_1 через 20° , ξ_2 через 60° , $\xi_3 = 0$. При учете вращения в главной цепи и в привеске условия симметрии для регулярной конформации при выбранном способе отсчета углов ξ имеют вид

$$U[(\varphi_1, \varphi_2); (\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots)] = U[-(\varphi_1, \varphi_2); -(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots)] = \\ = U[-(\varphi_2, \varphi_1); (\pi - \xi_1, -\xi_2, -\xi_3 \dots)] = U[(\varphi_2, \varphi_1); (\pi + \xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots)]. \quad (5)$$

В результате расчета оказалось, что для всех рассмотренных триад минимумы энергии отвечают конфигурации типа I, для ПМИЦ имеются также побочные минимумы с большей энергией (табл. 3). Для триады ПТИЦ

имеются четыре энергетические регулярные конформации, связанные условиями симметрии (1), для триад ППИЦ и ПБИЦ число возможных регулярных конформаций также равно четырем, однако условия симметрии (5) связывают в этом случае вращение в главной цепи и в привеске, так что каждой из четырех регулярных конформаций (рис. 5, б) соответствует своя конформация привеска (табл. 3).

Результаты расчетов показывают, что размеры потенциальных ям вблизи минимума равны $\Delta\varphi_1=\pm 5^\circ$, $\Delta\varphi_2=\pm 20^\circ$ в случае ПБИЦ и $\Delta\varphi_1$, $\Delta\varphi_2=\pm 10^\circ$ в случае ПТИЦ. На рис. 5, г в более крупном масштабе изображена окрестность одного из минимумов ПБИЦ.

Отметим, что в процессе расчета мы варьировали ряд параметров: положение минимума потенциалов ван-дер-ваальсовых взаимодействий (в пределах 0,1 Å), величину диэлектрической постоянной ($\epsilon=4$ и 7), высоту барьера для связей остава. Все эти вариации сказываются на величине конформационной энергии, но совершенно не сказываются на положении ее минимумов.

Результаты и их обсуждение

Основные результаты проведенного расчета показывают, что регулярные участки цепи молекул полизоцианатов с различными заместителями всегда должны иметь спиральную структуру. Такая структура определяется в значительной степени стерическим взаимодействием валентно не связанных атомов. Частичная двоесвязанность остава проявляется как непосредственно, приводя к повышению энергии в области углов φ_1 , $\varphi_2=-\pm 90^\circ$, так и косвенным образом: уменьшение длины связей приводит к усилению стерических взаимодействий.

Полученная нами спиральная структура молекул ПБИЦ оказалась близкой к структуре этих молекул в кристаллическом состоянии [4]. Отсюда следует, что кристаллическая структура этих цепей определяется главным образом внутримолекулярными взаимодействиями, а не требованиями межмолекулярной упаковки, и что ближний порядок в свободных цепях в растворе должен быть подобен дальнему порядку в кристаллических цепях. Такая ситуация, как известно, является достаточно общей для широкого класса макромолекул [5, 6].

Параметры полученной регулярной структуры: шаг на мономер $d=1,9$ Å, проекция дипольного момента на ось $\mu=1,36 D$ хорошо согласуются с экспериментальными значениями этих величин [1–4].

Как уже отмечалось, ПБИЦ обладает высокой жесткостью, т. е. большой протяженностью области ближнего порядка, мерой которой может служить персистентная длина молекулы. Расчет показывает, что в регулярной структуре молекул ПБИЦ возможны согласованные колебания звеньев в интервале углов, составляющем в среднем около $10-12^\circ$. Ранее одним из нас было показано [14], что если такие колебания являются единственным источником гибкости молекул, то они приводят к персистентной длине для ПБИЦ 500 Å, в согласии с экспериментальными данными.

Конформационное исследование регулярных структур ПБИЦ и ПТИЦ не выявило причины большого различия в их жесткости. Для анализа природы этого различия необходимы оценки энергий стыков между различными регулярными структурами. Отметим, что в ПТИЦ из-за симметрии бензольного кольца образование стыка между двумя регулярными участками цепи не требует переориентации кольца (табл. 3), тогда как в ПБИЦ в каждом регулярном участке имеется определенный поворот бутильного привеска, что может привести к дополнительным стерическим затруднениям, запрещающим переходы между участками.

Отметим также, что все расчеты энергий проведены нами для набора валентных параметров, полученных для ПБИЦ (табл. 1). Возможно, что уменьшение сопряжения в ПТИЦ приводит к некоторому удлинению свя-

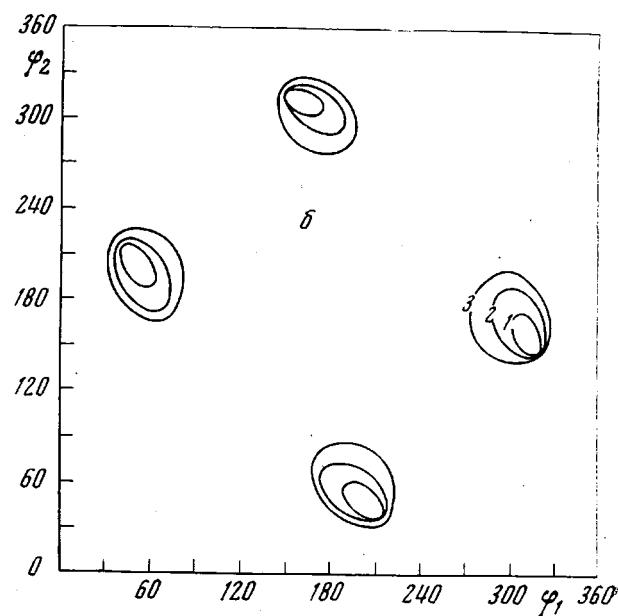
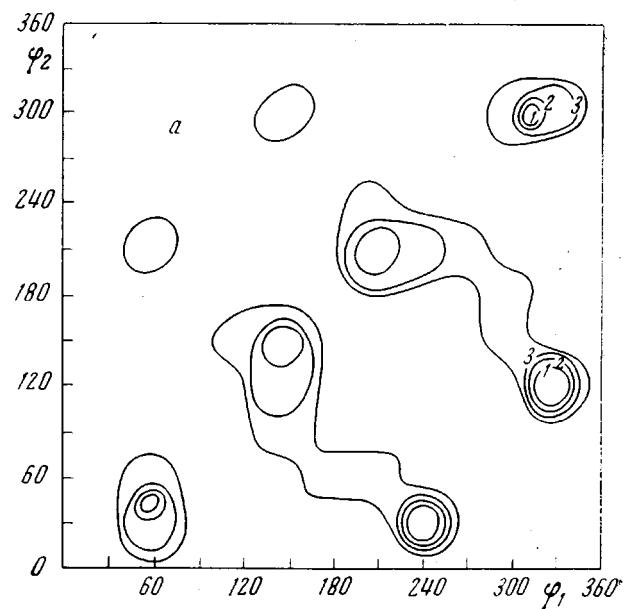


Рис. 5 а, б

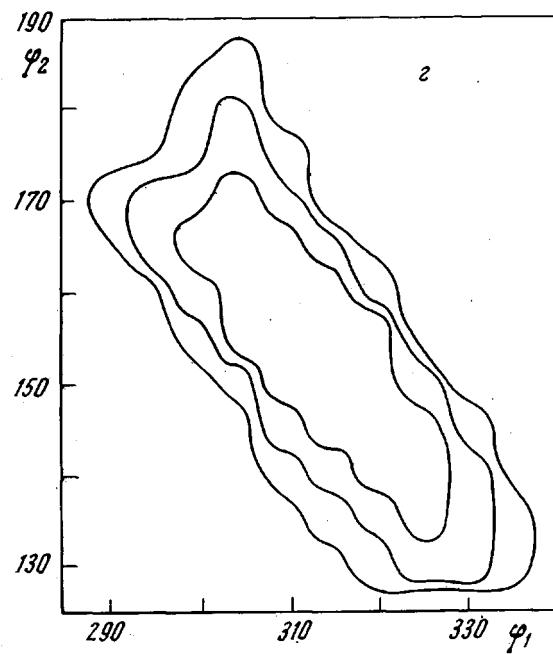
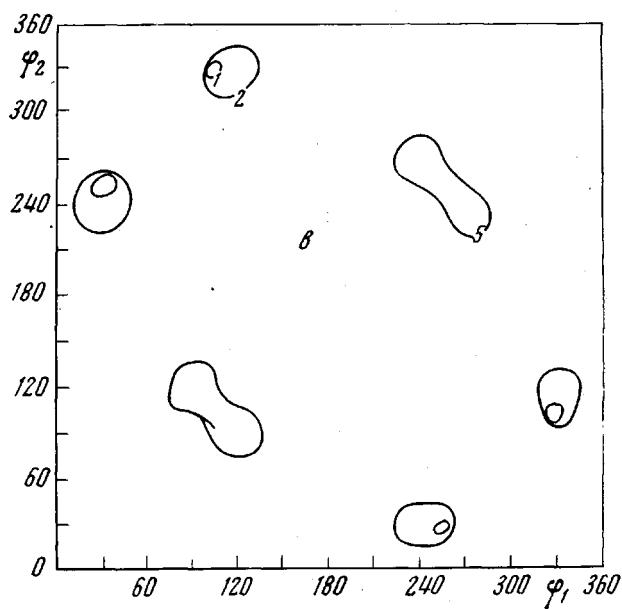


Рис. 5. Карты потенциальной энергии, полученные для регулярных триад ПМИЦ, $\xi_1=\xi_2=\xi_3=0$ (а); ПБИЦ (конформации привесков см. табл. 3) (б); ПТИЦ, ξ_1 , ξ_2 , $\xi_3=0, \pi$ (в) и окрестности минимума карты триады ПБИЦ (г)

зей остова, что приведет к уменьшению стерических взаимодействий. Оценки показывают, что это практически не приводит к изменению положения минимумов, но несколько расширяет контуры энергии. Эффект удлинения связей может быть, однако, существенным фактором, увеличивающим вероятностьстыка между регулярными участками цепи.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, *Europ. Polymer J.*, 7, 767, 1971.
2. L. J. Fetters, H. Yu, *Macromolecules*, 4, 385, 1971.
3. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., A10, 2132, 1968.
4. U. Shmueli, W. Traub, K. Rosenheck, *J. Polymer Sci.*, 7, A-2, 515, 1969.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
6. П. Флори, Статистическая механика цепных макромолекул, «Мир», 1971.
7. Т. М. Бирштейн, А. Н. Горюнов, М. Л. Турбович, Молек. биол., 7, 683, 1973.
8. J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44, 3289, 1966.
9. J. F. Yan, F. A. Momany, R. Hoffmann, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 74, 420, 1970.
10. М. Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, «Мир», 1972, стр. 572.
11. A. J. Bur, D. E. Roberts, *J. Chem. Phys.*, 51, 406, 1969.
12. S. Diner, I. P. Malrieu, F. Jordan, M. Gilbert, *Theor. Chim. Acta*, 15, 100, 1969.
13. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 205, 622, 1972.
14. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A16, 54, 1974.