

АНОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНЕ

*P. M. Минляев, Ю. А. Жданов, И. И. Захаров,
В. И. Минкин*

Известно, что полиэтилен [1] имеет наиболее устойчивую форму плоского зигзага, где все связи C—C занимают *транс*-положения (угол вращения $\phi=180^\circ$). Именно в линейной конформации полиэтилена достигается минимум энергии стерических взаимодействий.

Полиоксиметилен (ПОМ) имеет наиболее устойчивую спиральную конформацию [1, 2]. Были обнаружены две кристаллические модификации этого полимера. В одной из них [3–5] предполагается, что оба валентных

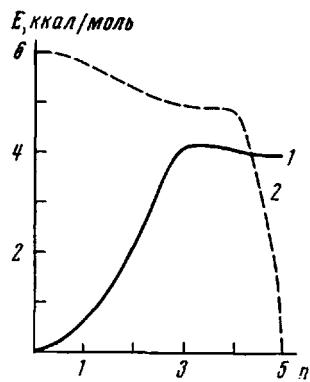


Рис. 1

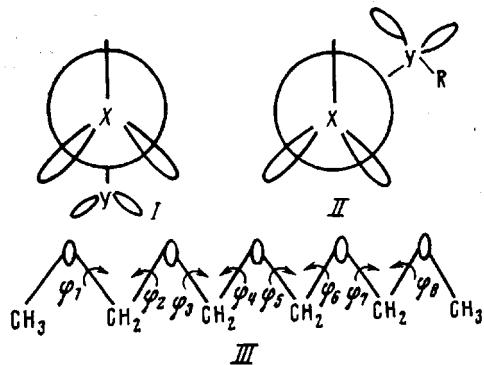


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость энергии ПОМ от числа звеньев в *транс*-положении, рассчитанная методами ППДП/2 (1) и невалентных взаимодействий с потенциалами Дашевского (2)

Рис. 2. Схемы конформации I и II и молекула III

угла равны 111° ($\phi=77^\circ$). В другой при равенстве обоих валентных углов 112° угол вращения равен 63° . Были проведены расчеты [5], основанные на механической модели, которые показали, что минимуму конформационной энергии соответствует $\phi=67^\circ$, что дает спираль с $k=1,92$ ($k=a/b$, где a — число мономерных единиц в b витках). Было высказано предположение [2], что спиральная конформация ПОМ реализуется из-за того, что в ней осуществляется минимум энергии стерических взаимодействий. Но проведенные нами предварительные расчеты (рис. 1, кривая 2) показали, что плоский зигзаг имеет наименьшую энергию невалентных взаимодействий. Включение же в расчет торсионной энергии с хорошо подобранным потенциалом дает результат, близкий к экспериментальному [5], но природу закручивания полимерной цепи в спираль не проясняет, так как эта причина уже скрыта в правильно подобранном потенциале торсионного взаимодействия.

Нами было сделано предположение, что за закручивание макромолекул ПОМ в спираль ответствен аномерный эффект.

Аномерный эффект можно определить как проявление термодинамической устойчивости гош-конформаций типа II, где X и Y — гетероатомы (O, N, S и т. д.) с неподеленными парами, по сравнению с антиперипланарными конформациями типа I (рис. 2).

Впервые аномерный эффект был обнаружен в ряду углеводородов Лемье [6], но затем было показано, что это явление довольно общее [7]

и характерно не только для гетероциклических соединений [8, 9]. Так, молекулярная структура диметоксиметилена [10] наиболее устойчива в *гош*-форме, что также является проявлением аномерного эффекта [9].

Поэтому предположение, что ПОМ имеет наиболее устойчивую *гош*-форму вследствие проявления аномерного эффекта, выглядит достаточно обоснованно. Проверка этого предположения с помощью полуэмпирических расчетов и посвящена настоящая работа.

Методика и результаты расчетов

Рассчитывали модельную молекулу III (рис. 2) ПОМ $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_l$ при $l=5$. Длину связи С–О принимали равной 1,43 Å, С–Н – 1,10 Å, валентные углы принимали равными тетраэдрическому ($109,47^\circ$). Расчет проводили методами ППДП/2 [11] и PMX [12, 13]. Методом ППДП/2 были рассчитаны следующие конформации

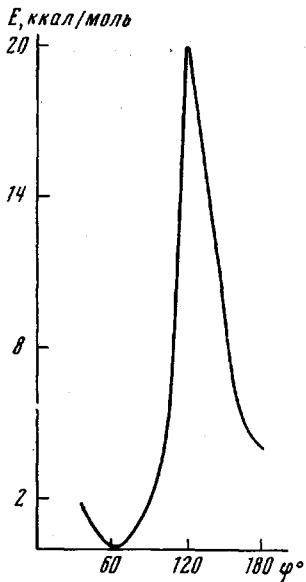


Рис. 3. Зависимость энергии ПОМ (рассчитанная методом ППДП/2) от угла вращения (все φ_i одинаковы). Отсчет ϕ идет от *транс*-положения связей С–О. За нуль энергии взята энергия спирали $\varphi_i=60^\circ$ ($i=1-8$), равная $-145,77709$ ат. ед.

молекул ПОМ: линейная ($\varphi_i=180^\circ$, $i=1-8$), спираль ($\varphi_i=60^\circ$, $i=1-8$), спираль ($\varphi_i=110^\circ$, $i=1-8$), спираль ($\varphi_i=120^\circ$, $i=1-8$). Получена зависимость конформационной энергии ПОМ для спирали с углом вращения 60° от n – числа звеньев в *транс*-положении (рис. 1). На этом же рисунке дана зависимость энергии взаимодействия валентно не связанных атомов с помощью потенциалов Дащевского от n . За нуль энергии взята энергия спиральной конформации с $\varphi_i=60^\circ$ ($i=1-8$), равная 145,77709 ат. ед. При $n=0$ $\varphi_i=60^\circ$, $i=1-8$; при $n=1$ $\varphi_i=180^\circ$, $\varphi_i=60^\circ$, $i=2-8$; при $n=2$ $\varphi_i=180^\circ$, $i=1-3$, $\varphi_i=60^\circ$, $i=4-8$; при $n=3$ $\varphi_i=180^\circ$, $i=1-4$, $\varphi_i=60^\circ$, $i=5-8$; при $n=4$ $\varphi_i=180^\circ$, $i=1-6$, $\varphi_i=60^\circ$, $i=7-8$; при $n=5$ $\varphi_i=180^\circ$, $i=1-8$.

На рис. 3 представлена зависимость конформационной энергии ПОМ, рассчитанная методом ППДП/2, от различных углов вращения ϕ . Методом PMX была рассчитана молекула III ПОМ в линейной ($\varphi_i=180^\circ$, $i=1-8$) и спиральной ($\varphi_i=60^\circ$, $i=1-8$) конформациях при различных экспонентах атомных орбиталей.

Расчеты методом ППДП/2 проводили по программе [11] на ЭВМ БЭСМ-6, методом PMX по программе [12] на ЭВМ БЭСМ-4.

Результаты и их обсуждение

Из сравнения зависимостей энергии ПОМ методом ППДП/2 от угла вращения (рис. 3) с зависимостью от числа звеньев в *транс*-положении (рис. 1) можно заключить, что, во-первых, наиболее устойчивой является спиральная конформация с $\phi=60^\circ$ и, во-вторых, что переход от линейной конформации с $\phi=180^\circ$ к спиральной *гош*-форме через последовательный переход звеньев из *транс*-положения в *гош*- более энергетически выгоден, чем через уменьшение угла вращения.

Величина аномерного эффекта в насыщенных гетероциклических соединениях, приходящаяся на один атом заместителя, равна ~0,8–1,5 ккал/моль. Если считать, что аномерный эффект, действующий в каждом звене ПОМ, есть величина аддитивная в зависимости от числа звеньев, то аномерный эффект для пяти звеньев должен быть равен 4–7,5 ккал/моль и должен монотонно уменьшаться с увеличением числа звеньев в транс-положении, т. е. с переходом спиральной конформации в линейную. На рис. 1 (кривая 1) видно, что энергия полимера, рассчитанная методом ППДП/2, при уменьшении числа n вначале несколько увеличивается, потом монотонно уменьшается. Первоначальное увеличение энергии можно объяснить тем, что при переходе одного звена в гош-положение из транс-положения резко увеличивается энергия невалентных взаимодействий, что видно из того же рисунка (кривая 2). Энергия невалентных взаимодействий на первом этапе перекрывает аномерный эффект. При дальнейшем уменьшении числа n энергия стерических взаимодействий увеличивается слабо и аномерный эффект начинает преобладать и кривая полной энергии полимера монотонно спадает.

Расчеты методом PMX с минимизацией экспонент атомных орбиталей дают те же результаты, что и расчеты ППДП/2.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступила в редакцию
14 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Дащевский, И. О. Муртазина, Итоги науки, серия химия, «Наука», 1969, стр. 6.
2. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
3. C. Hammer, T. Koch, I. Witney, J. Appl. Polymer Sci., 1, 169, 1959.
4. H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi, J. Nitta, J. Polymer Sci., 44, 266, 1960.
5. P. De Santis, E. Giglio, A. M. Liquori, A. Ripamonti, J. Polymer Sci., A1, 1383, 1963.
6. Э. Илиел, Н. Аллинджер, С. Энжиал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, «Мир», 1969, стр. 419.
7. Н. С. Зефиров, Н. М. Шехтман, Успехи химии, 40, 593, 1971.
8. S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel, I. G. Csizmadia, J. Chem. Soc., B, 1971, 136.
9. Ю. А. Жданов, Р. М. Миняев, В. И. Минкин, J. Molec. Struc., 16, 357, 1973.
10. E. E. Astrup, Acta Chem. Scand., 25, 1494, 1971.
11. J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S 136, 1965.
12. R. Hoffman, J. Chem. Phys., 39, 1397, 1963.
13. Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша, А. В. Куприевич, Л. М. Подольская, Г. И. Каган, Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, «Наукова думка», 1969.

УДК 541.64+539.107

КООПЕРАТИВНЫЙ КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД В ПОЛИГИДРАЗИДОКИСЛОТАХ

Н. Г. Илларионова, Л. С. Семенова, И. С. Лишанский,
И. А. Барановская, А. И. Григорьев, В. Н. Никитин

Конформационные переходы клубок – компактная частица, например глобула, известны как для биологических [1], так и для синтетических полимеров [2–4], причем в случае биологических, оптически активных полимеров этот переход сопровождается характерным изменением вращательной способности. В случае синтетических оптически активных полимеров информация об изменении вращательной способности при таких конформационных переходах практически отсутствует.