

УДК 541.64:539.199

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ  
ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ  
ИЗОТАКТИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ**

***B. Г. Дащевский, М. М. Вороновичий***

Методом оврагов с использованием аддитивной модели межатомных взаимодействий исследована поверхность потенциальной энергии изотактических макромолекул с тремя существенными переменными для ПС и поли- $\alpha$ -винилнафталина (ПВН). Показано, что в обоих случаях локальные минимумы, соответствующие форме *гош-транс*, являются наиболее широкими; глобальному же минимуму отвечают очень искаженные формы: *транс-транс* для ПС и *гош-гош* для ПВН. Отмечено, что правильный учет веса этих конформеров важен для статистико-механических расчетов макромолекул.

В работе [1] были рассмотрены возможности применения метода оврагов для поиска устойчивых конформаций стереорегулярных кристаллических макромолекул и проанализированы конформации некоторых винильных полимеров. При этом мы ограничились расчетом цепей, потенциальная энергия которых зависит от двух существенных параметров — двух углов вращения вокруг связей основной цепи. В данной работе мы рассматриваем перегруженные изотактические винильные макромолекулы с тремя существенными параметрами для ПС и поли- $\alpha$ -винилнафталина (ПВН).

Потенциальную энергию представляли в виде аддитивной функции невалентных взаимодействий, энергии деформации валентных углов и торсионных напряжений. Невалентные взаимодействия учитывали с помощью потенциалов типа 6-exp с эмпирическими параметрами, приведенными в работе [2]; для учета деформации валентных углов использовали гармоническое приближение с упругой постоянной алифатического атома углерода  $C=30 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{рад}^{-2}$ . Торсионные напряжения связей С—С главной цепи рассчитывали с помощью косинусоидального потенциала с барьером  $U_0=3 \text{ ккал}/\text{моль}$ . Что же касается вращения боковых групп, то для них торсионной компонентой пренебрегали, учитывая, что барьеры вращения в сходных по структуре молекулах очень малы (например, в толуоле барьер внутреннего вращения равен  $14 \text{ ккал}/\text{моль}$  [3]).

На рис. 1 изображен участок цепи ПВН, на котором показаны независимые геометрические параметры, использовавшиеся при анализе потенциальной поверхности. Существенными параметрами являются углы вращения основной цепи  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  и угол вращения многоатомного заместителя  $\varphi_3$ . За нуль отсчета углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  принимаются цисоидные расположения связей С—С, т. е. для рис. 1  $\varphi_1=\varphi_2=180^\circ$ ; угол  $\varphi_3$  отсчитывается от конформации, в которой ароматические ядра расположены перпендикулярно плоскости валентного угла НСС  $\gamma_2$  (для нафтиловых ядер, изображенных на рис. 1,  $\varphi_3=0$ ). Валентные углы  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  являются несущественными параметрами, т. е. потенциальная энергия сильно изменяется при небольших деформациях этих углов; однако, как по-

казано в [1], учет угловых напряжений очень важен для правильного предсказания спиральных параметров и относительной стабильности различных конформеров. Валентные связи считали нерастяжимыми, при этом  $r(\text{C}-\text{H})=1,10 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{C}-\text{C})$  в главной цепи —  $1,54 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{C}-\text{C})$  между углеродом главной цепи и заместителем —  $1,51 \text{ \AA}$  и  $r(\text{C}-\text{C})$  в ароматических ядрах —  $1,40 \text{ \AA}$ . Далее предполагалось, что плоскости углов НСН и НСС расположены перпендикулярно плоскостям ССС главной цепи и делят углы ССС пополам; ароматические ядра считали жесткими (разумеется, атомы водорода в них, не показанные на рис. 1, в расчете учитывались).

Таким образом, для обеих макромолекул (ПС и ПВН) потенциальную энергию считали функцией семи независимых геометрических параметров.

Учитывая, что деформация валентных углов сравнительно невелика, сечения потенциальной поверхности строили по  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ .

Потенциальные поверхности исследовали методом оврагов (ссыл-

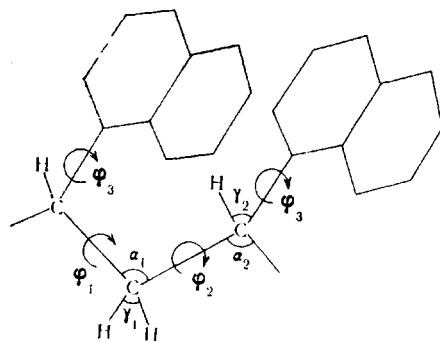


Рис. 1

Рис. 1. Отрезок цепи поли- $\alpha$ -винилнафтилина с обозначениями внутренних параметров

Рис. 2. Траектория оврага с шагом 0,18 и пробой на отношение 0,9 для потенциальной энергии ПС в сечении по  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ . Здесь и на рис. 4, 5 цифры соответствуют значениям энергии на одну мономерную единицу (ккал/моль). В скобках указаны соответствующие значения углов вращения бокового радикала  $\varphi_3$

ки см. в [1]) согласно следующему алгоритму. Пусть последовательность точек оврага  $A_0, \dots, A_n$  найдена. Тогда для отыскания точки  $A_{n+1}$  от  $A_n$  делают шаг в направлении  $A_{n-1}-A_n$  и из полученной точки проводят градиентный спуск до тех пор, пока величина  $\Delta=1-\Delta U/U$ , называемая пробой на отношение ( $U$  — значение функции), не станет меньше некоторого заданного числа. Заметим, что использование больших  $h$  позволяет с большой скоростью перемещаться по потенциальной поверхности, однако при этом возрастает вероятность пройти мимо экстремальных точек. Что же касается пробы на отношение, то для нее обычно берут значение, близкое к 0,9 (при  $\Delta=1$  метод утрачивает свойство нелокальности).

Остановимся на результатах расчетов.

Полистирол. На рис. 2 показан ход оврага на функции  $U_{10}$  (учтено 10 мономерных единиц) изотактического ПС в сечении по  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ . Как видно, потенциальная поверхность имеет три глубоких неэквивалентных минимума, соответствующих конформациям *транс-транс*, *гош-транс* и *транс-гош* (остальные минимумы энантиоморфны указанным трем). Уточнение на функции  $U_{20}$  показало, что наиболее глубоким является «центральный» минимум со следующими координатами:  $\alpha_1=114,5^\circ$ ,  $\alpha_2=-110^\circ$ ,  $\gamma_1=104,5^\circ$ ,  $\gamma_2=107^\circ$ ,  $\varphi_1=173^\circ$ ,  $\varphi_2=196^\circ$  и  $\varphi_3=84^\circ$ . Существенно, что это не точно конформация плоского зигзага; в плоском зигзаге, т. е. при

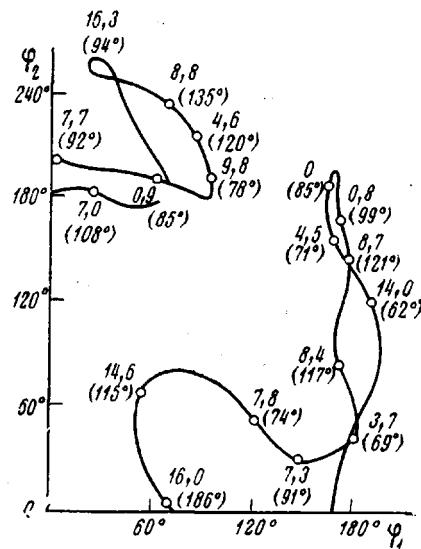


Рис. 2

$\varphi_1=\varphi_2$  бензольные кольца находились бы на недопустимо малых расстояниях друг от друга (даже если бы валентный угол  $\alpha_1$  был увеличен до  $130^\circ$ , это расстояние составляло бы только  $2,8 \text{ \AA}$ ). При небольшом же отклонении от плоского зигзага (на  $6-7^\circ$  в разные стороны для соседних связей С—С главной цепи) расстояния между ближайшими бензольными кольцами становятся равными  $3,3-3,4 \text{ \AA}$ . Сами же кольца находятся почти в плоскости угла НСС ( $\gamma_2$ ), однако не точно в ней: при  $\varphi_3=90^\circ$  слишком короткими оказались бы контакты между атомами водорода цепи и привесков. Таким образом, слегка искаженная конформация *транс-транс* стабилизируется дисперсионными взаимодействиями между ароматическими ядрами подобно тому, как двойная спираль ДНК стабилизируется «стэкинг»-взаимодействием.

Второй минимум, уступающий *транс-транс*-форме  $0,9 \text{ ккал/моль}$  на мономерную единицу, соответствует конформации *гош-транс* и имеет следующие координаты:  $\alpha_1=113,5^\circ$ ,  $\alpha_2=112^\circ$ ,  $\gamma_1=101^\circ$ ,  $\gamma_2=108,5^\circ$ ,  $\varphi_1=67^\circ$ ,  $\varphi_2=184^\circ$ ,  $\varphi_3=84^\circ$ . В этой конформации плоскость бензольного ядра также практически совпадает с плоскостью угла НСС, примыкающего к главной цепи.

Третий минимум, отвечающий *транс-гош*, лежит существенно выше двух рассмотренных. Он соответствует весьма напряженной структуре, в которой свобода движения боковых групп очень ограничена.

Остановимся на некоторых особенностях потенциальной поверхности ПС и ПВН. Как показали проведенные нами машинные эксперименты, функции  $U_5$ , соответствующие 5 мономерным единицам и использовавшиеся нами в работе [1], существенно отличаются от  $U_{10}$ . В то же время функции  $U_{10}$  по своей структуре очень близки к  $U_{20}$ , а последние, в свою очередь, близки к функции  $U_\infty$  в области ее сравнительно малых значений (на дне оврага). Таким образом, функция  $U_{10}$  имеет смысл использовать для исследования траекторий оврагов, а функции  $U_{20}$  — для уточнения и изучения локальной структуры минимумов. Отличие сходимости потенциальных функций ПС и ПВН при росте числа мономерных единиц от функций, изученных в [1], очевидно, связано с большой перегруженностью рассматриваемых макромолекул и с включением дополнительной существенной переменной. Так же как и в [1], мы использовали овраг с пробой на отношение  $0,9$ , однако овражный шаг брали равным  $0,18$  для ПС и  $0,15$  для ПВН (вместо  $0,1$  в [1]).

По сравнению с потенциальными поверхностями, рассмотренными в [1], структура поверхностей ПС и ПВН значительно сложнее: овраги являются более узкими и плотнее заполняют область изменения существенных переменных  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ ; барьеры между локальными минимумами выше, пути перехода из одного локального минимума в другой более «извилисты». При этом низкой энергии соответствует лишь очень небольшая часть конформационного пространства, что свидетельствует о больших пространственных затруднениях в ПС и ПВН.

Интересна роль переменной  $\varphi_3$  в ПС, характеризующей вращение бензольного кольца. Овраг с шагом  $0,15$  идет в основном по  $\varphi_3$  и, поскольку  $U_n$  является периодической функцией от  $\varphi_3$ , имеет форму спирали (в этом случае для обхода всех минимумов требуется очень много шагов). В то же время овраг с шагом  $0,18$  довольно быстро проходит через все локальные минимумы функции  $U_{10}$ , несмотря на то, что и для этого оврага  $\varphi_3$  является существенной переменной.

Уточнение структуры локальных минимумов проведено нами с использованием оврага с шагом  $0,05$ , пущенного на функции  $U_{20}$  (указанные выше координаты минимумов для ПС получены в результате этого уточнения). При этом выяснилось, что для ПС центральный минимум является очень узким, а минимум, соответствующий конформации *гош-транс*, весьма пологим и, следовательно, энтропийно выгодным. На рис. 3 показаны две проекции оврага на плоскости существенных переменных (мы

опускаем проекции на  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ , так как они очень близки по форме к проекциям на  $\varphi_1$ ,  $\varphi_3$ ). Нетрудно видеть, что область формы *гош-транс* (особенно это касается проекции, в которой участвует угол поворота бензольного кольца) является значительно более широкой.

Тот факт, что глобальный минимум оказался в области конформации плоского зигзага, является несколько неожиданным. В самом деле, ни один изотактический полимер не кристаллизуется в такой конформации —

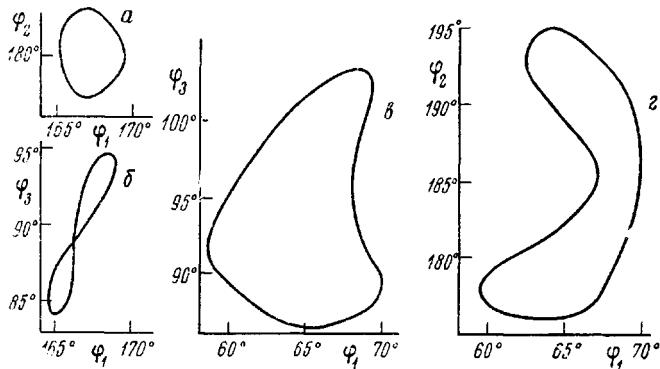


Рис. 3. Уточняющий овал с шагом 0,05 для функции  $U_{20}$  ПС:

*a*, *b* — два сечения в области конформаций *транс-транс* (потенциальная энергия принимает на траектории значения 0—0,3 ккал/моль на мономерную единицу); *c* — два сечения в области конформаций *гош-транс* (энергия меняется в пределах 0,9—1,2 ккал/моль на мономерную единицу)

для всех подобных полимеров характерны спиральные конформации макромолекул с тремя или четырьмя мономерными единицами в витке спирали ( $K=3$  или  $4$ ; впрочем, встречаются и другие значения  $K$  [4]). Далее при расчете размеров клубков винильных цепей статистический вес конформации плоского зигзага обычно считают малым [5—8] и тем не менее получают удовлетворительное согласие с опытом как для характеристического отношения бесконечной невозмущенной цепи ( $C_\infty = \lim \langle h^2 \rangle / Nl^2$ , где  $\langle h^2 \rangle$  — средний квадрат расстояния между концами цепи,  $N$  — число связей С—С,  $l$  — длина связи), так и для температурного коэффициента  $d \ln C_\infty / dT$ .

Заметим, что высокую относительную стабильность *транс-транс*-конформера изотактических винильных макромолекул некоторые авторы уже предсказывали. Так, Горин и Моннери [9], рассчитавшие с помощью аддитивной модели межатомных взаимодействий конформационные энергии дифенил-2,4-пентана, в результате минимизации потенциальной энергии нашли, что для этого соединения форма *транс-транс* стабильнее формы *гош-транс* на 2,3 ккал/моль. В то же время менее стабильная *гош-транс*-форма, как показывают ЯМР-спектры [19], в растворе является преобладающей, что авторы работы [9] объясняли «труднодоступностью» растянутой формы (или малой областью конформационного пространства, соответствующей этой форме) и при дальнейшем анализе конформационных состояний макромолекул [11] исключили ее из рассмотрения. Ликвори и Де Санти [12], рассчитывавшие конформации изотактического ПС, также обнаружили существование «центрального» минимума. В примечании при корректуре [12] они отметили, что пересчет конформационных карт с помощью надежных потенциальных функций (включая торсионные потенциалы) показал, что этот минимум является наиболее глубоким и соответствует углам вращения  $\varphi_1=160,2^\circ$  и  $\varphi_2=180^\circ$ . Евдаков и Панов [13], построившие с помощью атом-атом-потенциалов конформационную

карту изотактического ПС, также нашли, что центральный минимум — наиболее глубокий.

Остановимся теперь на сравнении рассчитанных и опытных конформаций кристаллического изотактического ПС. Если бы форма *транс-транс*

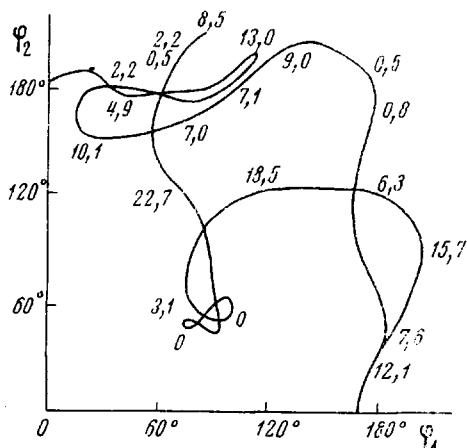


Рис. 4. Траектория оврага с шагом 0,15 и пробой на отношение 0,9 для функции  $U_{10}$  ПВН в сечении по  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$

в кристаллическом ПС, причем экспериментальное значение  $K$  для нее равно трем [14] (спираль З<sub>1</sub>).

Остается выяснить, почему расчеты размеров изотактических цепей, не учитывавшие *транс-транс*-состояний мономерных звеньев, все же приводили к согласию с опытом. Прежде всего заметим, что, хотя эти состояния и соответствуют глобальному минимуму энергии, статистический вес их не должен быть очень большим. В конформации, близкой к плоскому зигзагу, свобода движения боковых групп очень ограничена: небольшие изменения углов  $\varphi_3$  ведут либо к перекрыванию ароматических колец (в плоском зигзаге), либо к потере «стэкинг»-взаимодействия между кольцами (при закручивании в спираль). В спирали же З<sub>1</sub> ароматические ядра находятся «снаружи» и могут совершать большие торсионные колебания около положений равновесия, давая тем самым существенный вклад в свободную энергию соответствующей конформации. Что же касается веса конформаций *транс-гош* и особенно *гош<sup>±</sup>-гош<sup>±</sup>*, то он, согласно нашим расчетам, является достаточно малым.

Таким образом, структура матрицы статистических весов является не столь простой, как это предполагали авторы работ [5–8]. Не исключено, что более детальный анализ, основанный на использовании аддитивной модели межатомных взаимодействий, может улучшить согласие между расчетом и опытом для размеров статистических клубков изотактических винильных макромолекул, а главное для температурного коэффициента  $d \ln C_\infty / dT$ .

Ведь именно из-за расхождения между рассчитанными и опытными температурными коэффициентами Флори вынужден был допустить, что изотактических полимеров, как таковых, не существует [5]; в синтетических полимерах, для которых проводились измерения невозмущенных размеров, по мнению Флори, имеется некоторое количество синдиотактических диад. Таким образом, дальнейшие расчеты среднестатистических характеристик изотактических винильных цепей, учитывающие все возможные состояния мономерных единиц и ставящие им в соответствие правильные статистические веса, должны представлять несомненный интерес.

Если бы форма *транс-транс* соответствовала идеальному плоскому зигзагу, то она, несомненно, могла бы реализоваться в кристаллах ПС. Однако, как мы указывали, такая конформация является очень напряженной. Искаженная же форма, отвечающая глобальному минимуму энергии, соответствует нереалистичным параметрам спирали:  $K \approx 24$  и  $\rho = 8,5 \text{ \AA}$  ( $\rho$  — радиус спирали); расчет проводили по формулам, приведенным в [4]. Ясно, что такая конформация реализоваться в кристалле не может, поскольку коэффициент молекулярной упаковки для нее был бы слишком низким (полость внутри спирали необыкновенно велика). Следовательно, остается лишь конформация *гош-транс*, для которой вычисленное значение  $K = 3,24$  (в минимуме). Именно эта конформация и наблюдается в

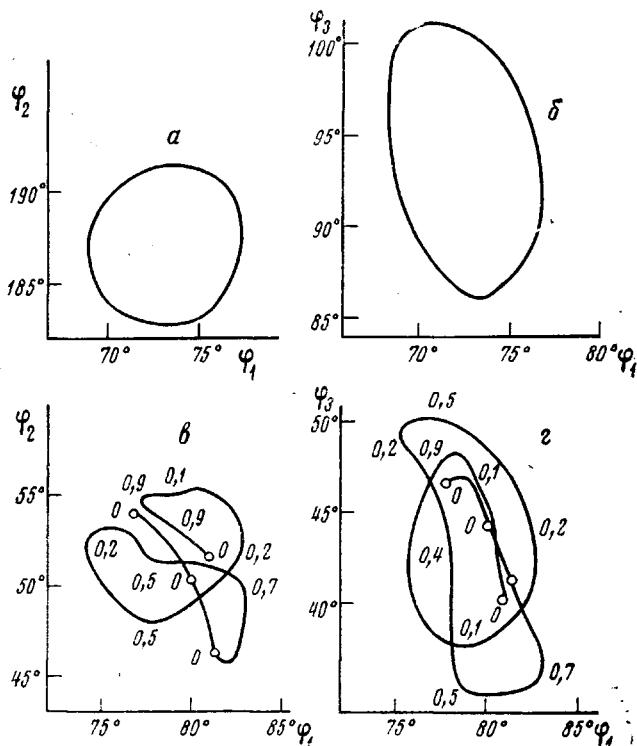


Рис. 5. Уточняющий овраг с шагом 0,05 для функции  $U_{20}$   
ПВН:

*a, b* — сечения в области конформации гош-транс (потенциальная энергия принимает на траектории значения 0,5—0,9 ккал/моль на монокермную единицу); *c, g* — сечения в области гош-гош

Поли- $\alpha$ -винилнафталин. Траектория оврага, пущенного с шагом 0,15 на потенциальной функции  $U_{10}$  изотактического ПВН в сечении по  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ , приведена на рис. 4, из которого видно наличие четырех локальных минимумов; при этом один из них (*транс-gossh*) является очень высоким. Овраг более узок, чем в случае ПС, причем переменная  $\varphi_3$ , как показывают машинные эксперименты, уже не во всех областях пространства ( $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ) является существенной (во многих точках небольшие повороты нафталиновых ядер сопровождаются такими же большими изменениями энергии, как и деформации валентных углов). Значения энергии в седловых точках выше, чем в случае ПС; пути, соединяющие локальные минимумы, являются очень сложными («извилистыми»). Самый глубокий минимум на этот раз соответствует не центру карты, а искаженной конформации *gossh-gossh* с координатами  $\varphi_1 \approx 80^\circ$ ,  $\varphi_2 \approx 50^\circ$ ,  $\varphi_3 \approx 80^\circ$ .

Уточняющий овраг, пущенный на функции  $U_{20}$  с шагом 0,05, привел к следующим координатам глобального минимума:  $\alpha_1=122$ ,  $\alpha_2=114,5^\circ$ ,  $\gamma_1=104$ ,  $\gamma_2=107^\circ$ ,  $\varphi_1=78$ ,  $\varphi_2=47$ ,  $\varphi_3=62^\circ$ . Как видно, форма *гош-гош* сильно искажена, при этом как валентные углы, так и углы вращения существенно деформированы по сравнению с их идеальными значениями. Два других минимума примерно одинаковы по глубине и лежат выше глобального на 0,5 ккал/моль на мономерную единицу. Приведем их координаты:  $\alpha_1=113$ ,  $\alpha_2=110^\circ$ ,  $\gamma_1=105$ ,  $\gamma_2=116^\circ$ ,  $\varphi_1=72$ ,  $\varphi_2=183$ ,  $\varphi_3=95^\circ$  для минимума, отвечающего конформации *гош-транс* и  $\alpha_1=116$ ,  $\alpha_2=111^\circ$ ,  $\gamma_1=-103,6$ ,  $\gamma_2=118^\circ$ ,  $\varphi_1=174$ ,  $\varphi_2=192$ ,  $\varphi_3=78^\circ$  — для «центрального» минимума. Отметим, что валентные углы в главной цепи ПВН деформированы сильнее, чем в ПС.

Наиболее простую структуру, как это видно из рис. 5, показывающего траекторию уточняющего оврага, имеет минимум, соответствующий форме *гош-транс*. «Центральный» минимум характеризуется примерно такой же формой, как и в случае ПС, и потому мы не приводим соответствующих графиков. Весьма необычную локальную структуру имеет минимум конформации *гош-гош*. В области притяжения этого минимума переменная  $\varphi_3$  играет существенную роль и минимальные значения  $U_{20}$  непрерывно заполняют довольно длинный участок оврага; пройдя же через перевал со значением  $U_{20}$ , равным 0,7 ккал/моль, мы снова выходим на нулевое значение функции. Таким образом, минимум расщепляется подобно тому, как это имеет место для формы *гош-гош* *n*-пентана. Интересно, что овраг в области формы *гош-гош* очень узок; поэтому такая форма энтропийно невыгодна: «разрешенная» область в окрестности минимума формы *гош-гош* (в пределах 0,5 ккал/моль) в ~10 раз меньше таковой для минимума формы *гош-транс*.

Любопытно, что в случае ПВН область изменения переменных  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  распадается на две части: для первой которая нами описана,  $0 \leq \varphi_3 \leq 100^\circ$ , для второй  $-180^\circ \leq \varphi_3 \leq 280^\circ$ . Во второй области значения функций  $U_{10}$  и  $U_{20}$  много больше, чем в первой, координаты минимумов сильно смещены и значения функции в них даже сравнимы со значениями энергии в седловых точках первой области, что, очевидно, является следствием асимметрии нафталинового ядра и, естественно, не может иметь места в случае ПС.

Рассмотрим возможные кристаллические структуры изотактического ПВН. Главный минимум соответствует спирали с  $K=2,08$  или, грубо говоря, спирали 2<sub>1</sub>. Несмотря на то, что форма *гош-гош* энтропийно невыгодна, ее все же можно было бы ожидать в кристаллическом ПВН (однако она не была обнаружена). Для «центрального» минимума параметры спирали должны быть следующими:  $K \approx 31$  и  $\rho \approx 11,6$  Å. Такая спираль, как уже указывалось, не может реализоваться в кристалле. Наконец, для минимума формы *гош-транс* расчет с использованием приведенных выше координат приводит к значению  $K=3,5$ , что могло бы соответствовать спирали 7<sub>2</sub>. На самом же деле изотактический ПВН кристаллизуется в спираль 4<sub>1</sub> [15], что, по-видимому, является следствием влияния межмолекулярных взаимодействий. Если учесть вытянутость линий уровня в направлении центра карты, то проигрыш в энергии внутримолекулярных взаимодействий для спирали 4<sub>1</sub> составляет ~0,3 ккал/моль на мономерную единицу по сравнению с энергией спирали 7<sub>2</sub>. Следовательно, для надежного предсказания спиральной конформации изотактического ПВН необходим учет межмолекулярных взаимодействий. В то же время важно отметить, что спираль 3<sub>1</sub>, наблюдающаяся в изотактическом ПС, уже никак не может реализоваться в ПВН, поскольку пространственные напряжения в ней были бы очень большими. Таким образом, увеличение значения  $K$  в спиралах изотактических винильных макромолекул, вообще говоря, является следствием увеличения объема бокового радикала (это правило уже давно было сформулировано на основании анализа различных кристаллических структур полимеров [16, 17]).

Возвращаясь к конформационной статистике, отметим, что правильный учет весов состояний *транс-транс* и *гош-гош* должен привести к изменению результатов статистико-механических расчетов изотактических цепей. Поскольку по сравнению с ПП эти состояния в ПС стабилизируются «стэкинг»-взаимодействием, неудивительно, что невозмущенные размеры цепей ПС больше. (Для изотактического ПП  $C_\infty=5,7$  [18] или 4,6–4,7 [19]. Аналогичных данных для изотактического ПС нет, имеются лишь измерения для атактического ПС, которые дают  $C_\infty=9,9-10,2$  [20–22]. Однако в работе [23] было указано, что различие в невозмущенных размерах атактического и изотактического ПС должно быть очень малым.) Учитывая большую глубину минимума формы *гош-гош*

ПВН, можно предполагать, что размеры изотактического ПВН должны быть несколько меньшими.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность Т. М. Бирштейн за обсуждение работы и сделанные ею ценные замечания относительно формы *транс*-*транс* в кристаллах и растворах винильных полимеров.

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

Поступила в редакцию  
21 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *M. M. Вороновичкий, B. Г. Дащевский, И. О. Умарова, Е. Г. Шаргунов*, Высокомолек. соед., *A15*, 753, 1973.
2. *B. Г. Дащевский*, Ж. структ. химии, *11*, 912, 1970.
3. *H. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendling*, Z. Naturforsch., *A22*, 940, 1967.
4. *B. Г. Дащевский, И. О. Муртазина*, Сб. Теоретические аспекты конформаций макромолекул, ВИНТИ, 1970, стр. 6.
5. *П. Флори*, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971, гл. 6.
6. *A. D. Williams, P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc., *91*, 3111, 1969.
7. *P. J. Flory, A. D. Williams*, J. Amer. Chem. Soc., *91*, 3118, 1969.
8. *A. Abe*, Polymer J., *1*, 232, 1970.
9. *S. Gorin, L. Monnerie*, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., *67*, 869, 1970.
10. *F. Heatley, F. A. Bovey*, Macromolecules, *1*, 301, 1968.
11. *S. Gorin*, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., *67*, 878, 1970.
12. *A. M. Liquori, P. De Santis*, J. Polymer Sci., *C 16*, 4583, 1969.
13. *В. П. Панков, В. В. Гусев, В. П. Евдаков*, Высокомолек. соед., *A16*, 2107, 1974.
14. *G. Natta, P. Corradini, I. Bassi*, Nuovo Cimento, *15*, Suppl. 1, 96, 1960.
15. *P. Corradini, P. Ganis*, Nuovo Cimento, *15*, Suppl. 1, 104, 1960.
16. *Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын*, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
17. *H. D. Noether*, J. Polymer Sci., *C16*, 725, 1967.
18. *J. B. Kinsinger, R. E. Hughes*, J. Phys. Chem., *67*, 1922, 1963.
19. *F. Heatley, R. Salovey, F. A. Bovey*, Macromolecules, *2*, 619, 1969.
20. *W. R. Krigbaum, P. J. Flory*, J. Polymer Sci., *11*, 37, 1953.
21. *T. Altares, D. P. Wyman, V. R. Allen*, J. Polymer Sci., *A2*, 4533, 1964.
22. *T. A. Orofino, J. W. Mickey, Jr.*, J. Chem. Phys., *38*, 2513, 1963.
23. *W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, S. Newman*, J. Phys. Chem., *62*, 1586, 1958.