

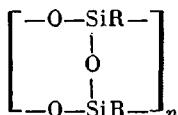
УДК 541.64:539.199:547.1'128

ЛОКАЛЬНЫЕ КОНФОРМАЦИИ ЛЕСТНИЧНЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

A. Н. Горюнов, Т. М. Бирштейн

Методом классического полуэмпирического конформационного анализа рассмотрены локальные конформации лестничных полифенил- и полиметилсилесквиоксанов. В области возможных значений конформационных параметров определены наиболее вероятные значения валентных углов при атомах кислорода и углов внутреннего вращения. В предложении о колебательном механизме гибкости оценена персистентная длина рассматриваемых полимеров.

Теоретический анализ конформационной структуры полимерных цепей широко используется для изучения их локальных конформаций и гибкости. В настоящей работе рассмотрена структура двухцепной лестничной макромолекулы полисилесквиоксана



при $R=-CH_3$ и $-C_2H_5$. Экспериментальному исследованию таких цепей посвящено большое число работ [1–14].

Идеальная двухцепная лестничная молекула полисилесквиоксана состоит из восьмичленных циклов, связанных друг с другом двумя сторонами. Браун [1, 2] на основе свойств растворов, рентгенографических данных и ИК-спектров сделал предположение о *цикло-синдиотактическом* строении каждого тяжа двойной цепи и о чередовании *транс-* и *цикло-*конформаций последовательных троек звеньев в цепи. Структура обладает значительной жесткостью: получено, что персистентная длина таких лестничных полимеров 100–200 Å [5, 6].

Теоретический конформационный анализ полимерной цепи рассматриваемого типа осложняется двумя обстоятельствами. Во-первых, сложна структура цепи – это система зацепляющихся циклов. Во-вторых, в литературе отсутствуют надежные данные о параметрах потенциалов, требуемых при полуэмпирическом конформационном анализе. Так, не оценивались параметры потенциалов невалентных взаимодействий $Si \dots Si$, $Si \dots C$, $Si \dots O$, имеются сложности с описанием жесткости угла $SiOSi$.

Конформация двойной цепи определяется конформацией каждой из цепей и способом сочленения их между собой. Конформацию каждого тяжа можно характеризовать, как обычно, значениями валентных углов и углов внутреннего вращения Φ_i . Поскольку углы $OSiO$ практически не отклоняются от стандартного значения $109,5^\circ$ (например, [15]), мы будем рассматривать в тяже лишь значения валентных углов $\angle SiOSi = \Theta$. Углы внутреннего вращения в тяже Φ_i будем отсчитывать от *транс*-конформации тройки соседних связей. Ориентация привеска характеризуется углом внутреннего вращения χ , отсчитываемым от *цикло*-расположения связи $Si-O$.

основной цепи и одной из связей привеска ($C_{ap}-C_{ap}$ при $R=-C_6H_5$ и $C-H$ при $R=-CH_3$).

Способ сочленения цепей определяется валентным углом $\angle SiOCi=\theta$ в поперечной связке и углами внутреннего вращения ϕ относительно связей $Si-O$ поперечной связки, которые мы будем принимать за ноль для *транс*-расположения двух связей: $Si-O$ связки и связи $Si-C$ бокового привеска.

Будем считать, что цепи главных валентностей симметричны относительно плоскости, проходящей через атомы O поперечных связок и что

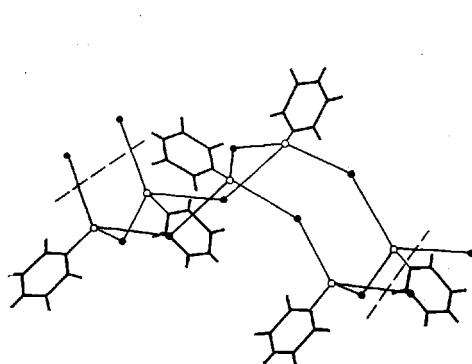


Рис. 1

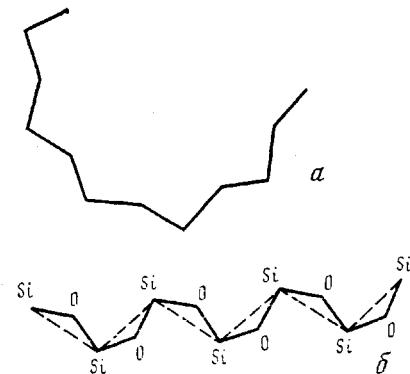


Рис. 2

Рис. 1. Рассчитываемый фрагмент цепи полифенилсилесквиоксана

Рис. 2. Плоская *транс*-структура цепи с неодинаковыми валентными углами (а) и плоская структура цепи с неодинаковыми углами с чередованием *цис*- и *транс*-конформаций связей (б)

имеет место синдиотактическое расположение привесков в главной цепи. Повторяющимся элементом такой цепи является фрагмент, состоящий из двух циклов (рис. 1); расчет энергии такого фрагмента в зависимости от его конформации и составляет основное содержание настоящей работы.

Прежде чем перейти к такому расчету, рассмотрим простейшие модели двойной цепи в регулярной конформации. Для синдиотактических цепей из соображений симметрии следует возможность плоских регулярных конформаций, поэтому можно представить двойную цепь как составленную из двух плоских цепей, прошитых поперечными связками. Для цепи линейного полисилоксана регулярная плоская *транс*-структура ($\Phi_i=0$, $i=-1, 2, \dots, n$) оказывается запрещенной, поскольку из-за различия в величинах валентных углов $SiOSi$ и $OSiO$ в цепи *транс*-цепь закручивается сама на себя (рис. 2, а). Плоскую вытянутую *цис*-структуре можно получить путем чередования *транс*- и *цис*-изомеров в цепи ($\Phi_{2k-1}=0$, $\Phi_{2k}=\pi$, $k=1, 2, \dots, n/2$; рис. 2, б). Если в такой конформации соединить соседние атомы Si виртуальными связями, то последовательность виртуальных связей образует плоский зигзаг с тетраэдрическим валентным углом (равным валентному углу $OSiO$). В такой цепи при синдиотактическом присоединении привесков R последние располагаются по одному, а атомы O боковых связок по другую сторону от плоскости цепи. Если совместить боковые атомы O двух соседних цепей, располагающихся в параллельных плоскостях, то валентные углы $SiOSi$ связок оказываются тетраэдрическими, что противоречит экспериментальным данным (их величина гораздо больше). Увеличение валентных углов в связках требует искажения плоской структуры цепи.

Условие регулярности лестничной структуры полисилесквиоксановой цепи приводит к взаимозависимости конформационных параметров Θ , θ , Φ и ϕ . При анализе конформационной энергии независимыми переменными будем полагать валентные углы $SiOSi$ в тяжах Θ и в связках θ и

углы внутреннего вращения ϕ в связках. В каждой точке конформационного пространства потенциальная энергия минимизируется по углу внутреннего вращения χ бокового привеска.

Конформационная потенциальная энергия, как обычно, рассчитывалась в аддитивном приближении

$$U_{\text{конф}} = U_{\text{вдв}} + U_{\text{ду}} + U_{\text{т}}, \quad (1)$$

где $U_{\text{вдв}}$ — энергия взаимодействия валентно не связанных атомов; $U_{\text{ду}}$ — энергия деформации валентных углов; $U_{\text{т}}$ — торсионная энергия.

Энергия взаимодействия валентно не связанных атомов описывается с помощью предложенного нами ранее [16] универсального потенциала

$$U_{\text{вдв}}(\rho) = 5,2 \cdot 10^6 \rho^{-12} - 2,25 \cdot 10^3 \rho^{-6}, \quad (2)$$

где $\rho = r_{ij} - (r_{0i} + r_{0j}) + 4,08 \text{ \AA}$, r_{ij} — расстояние между взаимодействующими атомами; r_{0i} , r_{0j} — их вандерваальсовы радиусы; 4,08 — положение минимума потенциала.

Энергия деформации валентных углов описывается выражением

$$U_{\text{ду}} = \frac{1}{2} \sum_i c_i (\Delta \xi_i)^2, \quad (3)$$

где c_i — упругая постоянная; $\Delta \xi_i$ — отклонение угла от стандартного значения.

О валентном угле SiOSi известно, что он может варьировать в весьма широких пределах, что связывается с особенностями химической связи Si—O [17, 18].

Повышение порядка связи Si—O за счет акцептирования электронов неподеленных пар атомов O валентными 3d-орбиталями атома Si приводит к расширению набора почти изоэнергетических конфигураций цепи [19] и к уменьшению жесткости валентных углов SiOSi. Так, электронографические и рентгенографические данные дают для валентного угла SiOSi в силоксанах в парах и кристаллах величину 130–145° (например, [20]). Более косвенные спектроскопические данные указывают на варьирование угла SiOSi в различных соединениях в интервале 104–180° [15, 18].

Большая вариабельность угла SiOSi отражается в малых величинах константы его упругости k_{SiOSi} : при изменении угла ~140–180° спектральные оценки показывают, что значения k_{SiOSi} падают от 0,5–1,0 до 0–0,2 (10^6 см^{-2}). Для сравнения можно отметить, что для валентных углов CCC (при тетраэдрическом атоме C) $k_{\text{CCC}} \approx 2,0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ и угол меняется незначительно: 107–116° (например, [21]).

Рис. 3. Зависимость энергии деформации валентного угла SiOSi от его значения при следующем выборе упругих постоянных c_i , ккал/моль·рад 2 : 11,85 (1); 7,5 (2); 45,4–0,240 (3) и 32,7–0,180 (4).

В расчетах для упругой постоянной c_{SiOSi} мы использовали как постоянные значения, так и приближенные линейные зависимости, коррелирующие с приведенными выше экспериментальными данными по величине силовой постоянной k_{SiOSi} . На рис. 3 приведены зависимости энергии деформации валентного угла от величины отклонения угла SiOSi от идеального значения 90°.

Торсионной энергией для связей Si—O можно пренебречь, так как барьер внутреннего вращения для этой связи, по-видимому, невелик (меньше kT) [22]; то же самое относится и к связи Si—C_{ap}. Для связи Si—C_{алифат} в случае R=—CH₃ использовали $U_r=0,83(1+\cos 3\chi)$ ккал/моль [23], но, как показывает анализ, вклад торсионной энергии не оказывает существенного влияния на положение энергетического минимума.

Полученная в результате расчетов зависимость энергии системы от ее конформации позволяет сделать следующие выводы. В линейной лестничной полисилесквиоксановой цепи могут реализоваться только конформации, отвечающие углам вращения в связках $|\phi| \leq 20^\circ$. Другие области возможных по геометрическим соображениям значений угла ϕ приводят к энергетически невыгодным структурам.

Выявляется неэквивалентность валентных углов SiOSi в цепи основного тяжа и в поперечных связках: в случае, когда R=—C₆H₅, угол Θ варьирует в пределах 150–145°, а угол ϑ — от 155 до 170° (и даже до 175°); если же R=—CH₃, то $\Theta=155-145^\circ$, а $\vartheta=150-170^\circ$ (принимаются во внимание конформации, энергия которых не более чем на 5 ккал/моль превышает минимальную энергию конформационного пространства). Несколько большая конформационная свобода в случае полиметилесквиоксана объясняется, по-видимому, меньшими размерами боковой группы, но в целом же природа привеска слабо влияет на конформацию структурной единицы. Этот вывод согласуется с данными Волчка и Пуркиной [24], не обнаруживших заметного влияния характера привеска на валентные углы.

Были также определены для всех структур углы внутреннего вращения вокруг связей основного тяжа в повторяющейся единице Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 и Φ_4 , угол вращения χ , отвечающий минимальной конформационной энергии при фиксированных углах Θ , ϑ и ϕ , угол α между плоскостью атомов кремния кольца и продольной осью симметрии молекулы и d — период идентичности в главном тяже. В таблице приведены результаты теоретического расчета (параметры двух конформаций, отвечающих минимуму потенциальной конформационной энергии) и экспериментальные данные, полученные различными методами ИК-спектроскопии [24].

Параметры локальных конформаций лестничного полифенилсилесквиоксана

Параметр *	Теоретический расчет (локальный минимум)		Эксперименталь- ные данные [24]
	1	2	
Θ	145	150	$140 < \Theta < 150$
ϑ	170	160	~ 170
ϕ	0	0	
Φ_1	80	87	
Φ_2	49	51	
Φ_3	-80	-87	
Φ_4	-49	-51	
χ	60	60	
α	33	32	~ 35
d	5,34	5,34	

* Углы — выражены в градусах, d — в Å.

Из таблицы видно, что совпадение рассчитанных конформационных параметров с немногими доступными в настоящее время экспериментальными данными достаточно хорошее. Отметим при этом, что как неопределенность величины упругой постоянной для угла SiOSi, так и отсутствие достаточного количества экспериментальных данных позволяют более или

ченее достоверно судить только о расположении области минимума конформационной энергии, уточнение же ее рельефа и определение абсолютного минимума выходят пока за пределы возможностей расчета.

Основной тяж лестничного полимера представляет собой регулярную структуру с углами (Φ_1 , Φ_2 , $-\Phi_1$, $-\Phi_2$). Рассматриваемая регулярная структура должна обладать некоторой гибкостью за счет конечной ширины области минимума энергии. Эта гибкость невелика, поскольку, как показывает расчет, и ширина области минимума энергии весьма мала: интервал возможных значений углов Θ и ϑ составляет несколько градусов. Можно оценить персистентную длину лестничной цепи рассматриваемой регулярной структуры, если единственным механизмом гибкости являются малые колебания связей у положения равновесия. Согласно результатам работы [25], персистентная длина связана с изменениями ориентации химических связей основной цепи относительно оси и с колебаниями валентных углов по формуле

$$a = d \left[\sum_{i=1}^m \left(\sin^2 \Psi_i \delta\varphi_i + \cos^2 \Omega_i \delta\alpha_i \right) \right]^{-1}, \quad (4)$$

где d — шаг вдоль оси регулярной структуры, приходящийся на повторяющуюся единицу; Ψ_i — угол наклона соответствующей связи к оси; Ω_i — угол между осью и плоскостью, в которой лежат две связи, образующие рассматриваемый валентный угол; $\delta\varphi_i$ и $\delta\alpha_i$ — малые параметры, характеризующие интервал и форму i -го колебания.

Допустим, что осуществляются колебания в прямоугольной яме полушириной 5° . Тогда получим, что персистентная длина $a \approx 4000$ Å. Даже увеличение полуширины ямы до 10° уменьшает a только до ≈ 1000 Å.

Таким образом, колебательный механизм гибкости приводит к значениям персистентной длины, значительно превышающим экспериментальные значения $a = 100-200$ Å. Это показывает, что наблюдаемая в эксперименте гибкость связана с дефектностью регулярной структуры, по-видимому, химического происхождения (при синтезе и т. п.).

В заключение мы благодарим А. М. Скворцова за полезные обсуждения в процессе работы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
31 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Brown, Jr., L. N. Vogt, O. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
2. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C 1, 83, 1963.
3. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, В. Е. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., A9, 3, 1967.
4. V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, E. L. Vinogradov, I. N. Shtennikova, S. E. Yakushkina, V. I. Pakhomov, J. Polymer Sci., C 23, 385, 1968.
5. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., A10, 547, 1968.
6. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штеникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Л. Н. Андреева, Высокомолек. соед., A12, 1892, 1970.
7. V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, N. N. Makarova, M. G. Vitovskaya, E. I. Ryumtsev, Europ. Polymer J., 7, 1215, 1971.
8. К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, П. Н. Лавренко, Г. Н. Гармонова, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., A13, 2746, 1971.
9. V. N. Tsvetkov, Makromolek. Chem., 160, 1, 1972.
10. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, Высокомолек. соед., A14, 2603, 1972.
11. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Н. А. Курашева, Высокомолек. соед., A15, 400, 1973.
12. М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, В. С. Сказка, В. М. Ямщиков, Н. Н. Макарова, Л. Н. Андреева, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 1248, 1973.

13. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, Высокомолек. соед., A15, 1248, 1973.
 14. V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, N. N. Makarova, M. G. Vitovskaya, E. I. Ryumtsev, I. N. Shtennikova, Europ. Polymer J., 9, 27, 1973.
 15. Сб. Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна и Б. Грэхема, «Мир», 1965.
 16. Т. М. Бирштейн, А. Н. Горюнов, М. Л. Турбович, Молек. биол., 7, 684, 1973.
 17. R. H. Baney, K. J. Lake, R. West, L. S. Whatley, Chem. Ind., 36, 1129, 1959.
 18. Е. М. Шустрович, Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи, «Наука», 1967.
 19. D. P. Craig, N. L. Paddock, J. Chem. Soc., 1962, 4118.
 20. Н. Г. Бокий, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, 9, 722, 1968.
 21. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
 22. D. W. Scott, J. F. Masserley, S. S. Todd, G. B. Guthrie, J. A. Hossenlopp, R. T. Moore, A. Osborn, W. T. Berg, J. P. McCullough, J. Chem. Phys., 65, 1320, 1961.
 23. R. Kilb, L. Pierce, J. Chem. Phys., 27, 108, 1957.
 24. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., A18, 1203, 1976.
 25. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A16, 54, 1974.
-