

УДК 541.64:539.199

**КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА ИЗОТАКТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ
ТИПА $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}-)_x$ С СИММЕТРИЧНЫМ
ЗАМЕСТИТЕЛЕМ**

Меньшов В. М., Киселева Л. А., Пономаренко В. А.

Проведен конформационный анализ изотактических цепей типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}-)_x$ с симметричным заместителем R ($\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3; \text{CF}_3; \text{CH}_3$). Для указанных цепей получены матрицы статистических весов взаимодействий атомов и групп атомов, разделенных тремя и четырьмя связями, и рассчитаны невозмущенные размеры $(h_0^2)^{1/2}$ и их температурные коэффициенты (ТКНР). Оценка неизвестных энергий взаимодействия проведена из сопоставления рассчитанных значений $(h_0^2)^{1/2}$ и ТКНР с экспериментальными. Показано, что с увеличением размеров бокового заместителя происходит уменьшение вероятности сдабосвернутых конформаций. Вероятность сильносвернутых конформаций при этом возрастает. Если для $\text{R}=\text{CH}_3$ число возможных равновероятных конформаций повторяющейся единицы велико, то для $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ наиболее предпочтительной является только одна сильносвернутая конформация. Обнаружена корреляция между конформационной гибкостью цепи, выражаемой степенью заторможенности внутреннего вращения σ , и стерической константой заместителя по Тафту $E_s=3,4-2,0$ с.

Исследование конформационных характеристик цепей типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}-)_x$ позволяет глубже раскрыть взаимозависимость их структуры и свойств. В литературе уже имеется достаточно большое количество экспериментальных данных по невозмущенным размерам $(h_0^2)^{1/2}$ изотактических цепей полимеров рассматриваемого ряда [1-8]. Однако единственным полимером этого ряда, чьи конформационные характеристики были достаточно хорошо изучены теоретически на основе модели поворотной изомерии, является полизиленоксид (ПЭО) [9, 10].

Цель данного исследования — изучение конформационных характеристик изотактических цепей с симметричным боковым заместителем типа $\text{R}=\text{C}(\text{Y})_3$.

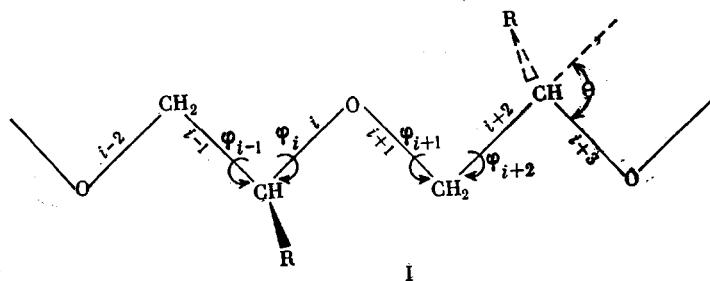
Таблица 1

Энергии взаимодействия атомов и групп атомов в gom -состоянии для цепей типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}-)_x$

Взаимодействующие группы	Число разделяющих связей	Статистический вес	Энергия взаимодействия, $\text{kcal}/\text{моль}, \Phi_{\text{C}-\text{C}}=\Phi_{\text{C}-\text{O}}=0, \pm 110^\circ$	Взаимодействующие группы	Число разделяющих связей	Статистический вес	Энергия взаимодействия, $\text{kcal}/\text{моль}, \Phi_{\text{C}-\text{C}}=\Phi_{\text{C}-\text{O}}=0, \pm 110^\circ$
				Символ	Символ		
$\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2$	3	σ	0,9	$\text{CH}_2 \dots \text{C}_R$	3	σ'	$\geq 0,9$
$\text{O} \dots \text{O}$	3	τ	-0,4	$\text{O} \dots \text{C}_R$	3	χ	$\sim -0,4$
$\text{O} \dots \text{CH}_2$	4	ω	0,2	$\text{CHR} \dots \text{CHR}$	3	σ''	1,3
$\{\text{CH}_2 \dots \text{CH}_R\}$	3	σ'''	$\geq 0,9$	$\text{O} \dots \text{CH}_3^*$	4	ω'	~ 5
$\{\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2\}$	3	-	-	$\text{O} \dots \text{F}^*$	4	ω'	1,9
$\{\text{O} \dots \text{C}_R\}$	3	χ'	-0,4	$\text{O} \dots \text{H}^*$	4	ω'	1,2
$\{\text{O} \dots \text{O}\}$	3	-	-				

* Энергии взаимодействия $E_{\text{CH}_2 \dots \text{Y}}$ и статистический вес ω'' считаются равными $E_{\text{O} \dots \text{Y}}$ и ω' .

При конформационном анализе данных цепей мы будем следовать методике, предложенной Флори для анализа асимметричных виниловых цепей [10, 11], а при оценке статистических весов взаимодействий атомов и групп атомов, разделенных тремя и четырьмя связями по цепи, исходить из соответствующих или же близких по характеру оценок статистических весов для цепей ПЭО и высших полиоксиалканов [10, 12]. Вслед за Марком и Флори [9] примем следующие значения структурных параметров цепи: длина связи $l_{c-c}=1,53 \text{ \AA}$, $l_{c-o}=1,43 \text{ \AA}$; для всех дополнительных к валентному углов примем значение $\theta=70^\circ$. Ниже на диаграмме I схематически представлена изотактическая цепь исследуемой структуры типа $-(-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}-)_x-$ в плоской транс-конформации.



В данной работе мы использовали набор углов внутреннего вращения ($\phi_{c-c}=\phi_{c-o}=0, \pm 110^\circ$) и параметров взаимодействия атомов и групп атомов Абе и Марка [12], позволяющий прийти к согласию с экспериментальными значениями невозмущенных размеров и их температурных коэффициентов для цепей $\text{CH}_3\text{O} [(\text{CH}_2)_n\text{O}]_z\text{CH}_3$ (табл. 1). При оценке взаимодействий $\text{CH}_2 \dots \text{C}_R$ и $\text{O} \dots \text{C}_R$ следует учитывать дополнительные взаимодействия атомов и групп, указанных в круглых скобках в первом столбце табл. 1.

Для расчета характеристического отношения $c_N=\bar{h}_0^2/Nl^2$, где $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи, N — число связей в цепи, $l^2=(l_1^2+l_2^2+l_3^2)/3$ — среднеквадратичная длина связи, был использован метод, описанный в книге Флори [10]. Ниже приводится только оценка элементов матриц статистических весов связей, составляющих повторяющуюся единицу цепи.

Взаимодействия первого порядка. Схематическое изображение атомов и групп атомов, участвующих во взаимодействии первого порядка (через 3 связи), представлено на диаграмме II нековалентных взаимодействий, зависящих от одного угла поворота (а — от ϕ_i , б — от ϕ_{i+1} , в — от ϕ_{i+2}).

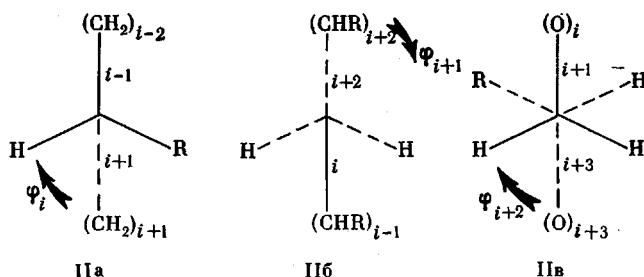


Диаграмма IIa соответствует виду вдоль связи i , IIb — вдоль связи $i+1$, IIc — вдоль связи $i+2$. Ситуация на диаграмме IIa аналогична описанной Флори для асимметричных виниловых цепей [10], только в рассматриваемом случае i -связь соответствует не $\text{C}-\text{C}$, а $\text{C}-\text{O}$ -связи. Для описания вклада от взаимодействия первого порядка $\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2$ в g^{+-}

конформации можно выбрать статистический вес σ в соответствии со схемой, применяемой для ПЭО [9, 12]. Взаимодействия между $(\text{CH}_2)_{i+1}$ и R в *транс*-конформации, изображенной на диаграмме, характеризуются весом σ' . Если R или его ближайшая к основной цепи группа эквивалентны CH_2 , как, например, для исследуемых нами цепей полиметилэтиленоксида, то $\sigma' = \sigma$, если же $R > \text{CH}_2$, то $\sigma' \leq \sigma$. Наконец, статистический вес конформации g^- , в которой рассматриваемая группа $(\text{CH}_2)_{i+1}$ участвует во взаимодействиях как с группой $(\text{CH}_2)_{i-2}$, так и с привеском R, мы обозначим вслед за Флори σ''' , по анализу асимметричных виниловых цепей [10, 11] полагаем, что статистический вес σ''' , соответствующий эффекту отталкивания групп $(\text{CH}_2)_{i-1}$ и R в g^- -состоянии для связи i , должен быть равен или меньше σ . Полученные значения статистических весов взаимодействий первого порядка, характерные соответственно для t -, g^+ - и g^- -состояний связи i , могут быть включены в диагональную матрицу [10]

$$D' = \text{diag}(\sigma' \sigma \sigma''' \sigma)$$

Соответствующий анализ поворотов вокруг связи $i+1$ на диаграмме IIб дает

$$D'' = \text{diag}(1 \sigma'' \sigma'')$$

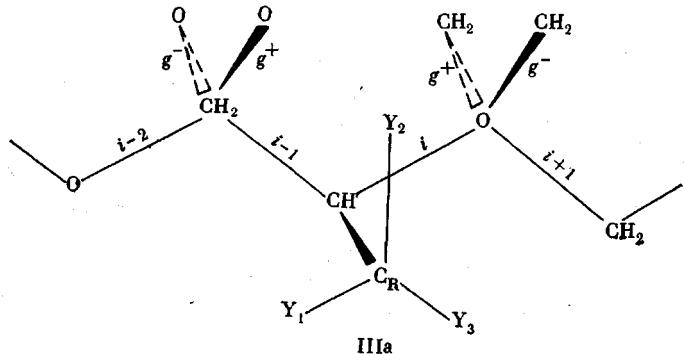
Здесь мы считаем, что взаимодействие групп CHR друг с другом несколько сильнее взаимодействия групп $\text{CH}_2 \dots \text{CH}_2$, описываемых параметрами σ , т. е. $\sigma'' < \sigma$. Статистический вес *транс*-конформации считаем равным 1, так как группы CHR при этом находятся в благоприятном положении.

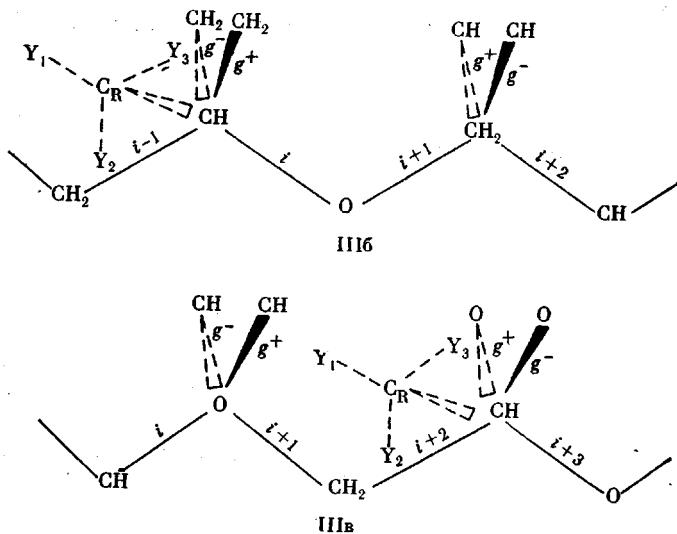
На диаграмме IIв представлены взаимодействующие атомы и группы атомов при вращении вокруг связи $i+2$. Конформации g^- можно приписать статистический вес τ , описывающий соответствующее взаимодействие атомов кислорода в *гос*-конформации для цепей ПЭО [9, 10]. *Транс*-конформации следует, по-видимому, приписать какой-то статистический вес χ , зависящий от величины и природы привеска R. Если R — заместитель типа CY_3 , то величина χ будет примерно такой же, что и статистический вес взаимодействия $\text{O} \dots \text{CH}_2$ в полигликоле [12]. В конформации g^+ атом кислорода O_i будет взаимодействовать как с другим атомом кислорода O_{i+3} , так и с заместителем R. По аналогии со связью i , мы обозначим статистический вес этой конформации через $\tau\chi'$. Следовательно, диагональная матрица взаимодействия первого порядка для связи $i+2$ будет иметь вид

$$D''' = \text{diag}(\chi \tau\chi' \tau)$$

Что касается параметра χ' , описывающего взаимодействие $\text{O} \dots \text{R}$ в конформации g^+ (диаграмма IIв), то мы считали $\chi' \approx \chi$.

Взаимодействие второго порядка. Ниже представлены вращательные конформации для связей $i-1$ и i (IIIa); $i, i+1$ (IIIб); $i+1, i+2$ (IIIв). Положение заместителя показано только для *транс*-цепи.





Связи $i-1$ и i находятся в плоскости листа, положения связей $i-2$ и $i+1$ в g^\pm -конформациях указаны соответствующими символами. В транс-конформации происходит взаимодействие атома O_{i-3} с группой Y_1 (статистический вес ω') и группы $(CH_2)_{i+1}$ с группой Y_3 (статистический вес ω''), причем взаимодействие $O \dots Y_1$ заметно слабее, чем взаимодействие $CH_2 \dots Y_3$, из-за того, что вандерваальсов радиус атома кислорода меньше, к тому же атом O_{i-3} и соответствующая группа Y_1 расположены дальше друг от друга, чем группы $(CH_2)_{i+1}$ и Y_3 . Однако небольшим поворотом вокруг связи $(CH)_{i-1}-C_R$ эти взаимодействия (отталкивания) могут уравновеситься, и поэтому мы провели расчеты при условии равенства этих взаимодействий (C_R — ближайший к основной цепи атом углерода заместителя). Тогда элемент матрицы статистических весов взаимодействий второго порядка для связи i $V(1,1)=\omega' \cdot \omega''$. В конформации g^+t атом O_{i-1} приходит в такое же взаимодействие с группой Y_2 , что и с группой Y_1 в конформации tt ; взаимодействие $(CH_2)_{i+1} \dots Y_3$ остается без изменения. Следовательно, $V(2,1)=\omega' \cdot \omega''$. В конформации g^-t взаимодействие $O_{i-2} \dots Y_1$ пропадает, а взаимодействие $(CH_2)_{i-1} \dots Y_3$ остается. Таким образом, $V(3,1)=\omega''$.

Анализ статистических весов остальных конформаций для этой и двух последующих пар связей повторяющейся единицы цепи $i, i+1$ (IIIб) и $i+1, i+2$ (IIIв) совершенно аналогичен вышеизложенному и поэтому мы приводим уже готовые матрицы статистических весов V' , V'' и V''' .

$$V' = \begin{vmatrix} \omega' \omega'' & \omega' & \omega' \omega'' \\ \omega' \omega'' & \omega' & \omega' \omega'' \\ \omega'' & \omega & \omega'' \end{vmatrix} \quad V'' = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$V''' = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & \omega \\ 0 & \omega & 1 \end{vmatrix}$$

Отметим только, что в конформациях tg^+ , $g^\pm g^\mp$ и g^-g^- для пары связей $i, i+1$ и в конформациях g^+g^+ и g^-t для пары связей $i+1, i+2$ взаимодействующие группы подходят на недопустимое расстояние друг к другу ($\approx 2,37 \text{ \AA}$), и в согласии с соответствующим анализом для цепей ПЭО и политриметиленоксида [10, 12] мы приняли статистические веса этих конформаций равными нулю. Статистический вес ω относится к взаимодействию $O \dots CH_2$ и имеет то же значение, что и для цепей ПЭО [10, 12].

Политрет. бутилэтиленоксид (ПТБЭО), $R=C(CH_3)_3$. В случае $R=C(CH_3)_3$ в качестве функциональных групп выступают группы CH_3 . Как уже отмечалось ранее, небольшим поворотом вокруг связи $CH-C_R$ взаимодействия (отталкивания), описываемые параметрами ω' и ω'' , могут уравновеситься. Рассмотрение моделей показывает, что стерические прекрывания групп $Y \dots O$ и $Y \dots CH_2$ (если Y равно CH_3) очень велики и, следовательно, можно считать $\omega'=\omega''=0$. Из проведенных нами расчетов при различных значениях углов внутреннего вращения и зависящих

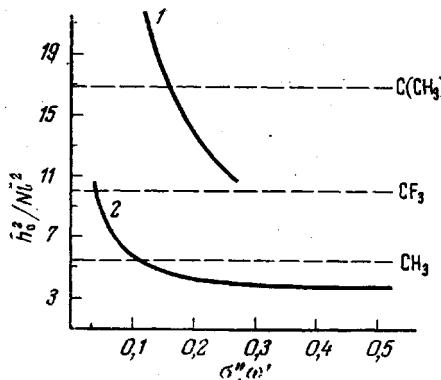


Рис. 1

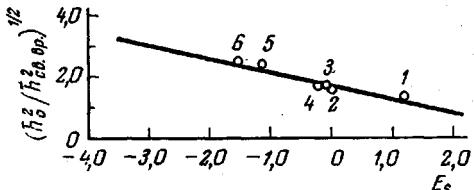


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристического отношения $c_N = h_0^2/Nl^2$ от параметров σ'' и ω'
Рис. 2. Зависимость стерической константы E_s от фактора заторможенности внутреннего вращения σ'' для цепей типа $-(CH_2-CHR-O-)_n$: 1 – H; 2 – CH_3 ; 3 – C_2H_5 ; 4 – CH_2Cl ; 5 – CF_3 ; 6 – $C(CH_3)_3$

от наличия заместителя параметров взаимодействия первого порядка следует, что на невозмущенные размеры сильнее всего влияют параметр взаимодействия $CHR \dots CHR$ и величина углов внутреннего вращения. На рис. 1 представлена зависимость характеристического отношения для 257 повторяющихся единиц цепи c_{nn} от σ'' (кривая 1). Экспериментальному значению $c_\infty=16,8^*$ отвечает расчетное значение c_{nn} при $\sigma''=0,156$. Соответствующая энергия взаимодействия $E_{\sigma''}=1,3$ ккал/моль равна теоретической энергии взаимодействия группы $CH_2 \dots CH_2$ для набора углов внутреннего вращения $\varphi_{c-c}=0, \pm 120^\circ, \varphi_{c-o}=0, \pm 100^\circ$ [12].

Так как стерические перекрывания групп CHR при g^\pm -поворотах вокруг связи $O-C$, очевидно, больше перекрываний групп CH_2 , энергия взаимодействия $CHR \dots CHR$ $E_{\sigma''}$ должна быть выше энергии взаимодействия $CH_2 \dots CH_2$ E_σ . Из сравнения, полученного по данным рис. 1, значения $E_{\sigma''}$ с соответствующим значением E_σ (табл. 1) видно, что экспериментальный набор параметров соответствует этому условию.

Политрифторметилэтиленоксид, $R=CF_3$. Для всех рассматриваемых нами полимеров величина параметра σ'' должна быть, по-видимому, одинаковой, так как основной вклад во взаимодействие $CHR \dots CHR$ от заместителя R будет обусловливаться одним и тем же первым атомом заместителя C_R . Поэтому в качестве σ'' для полимеров с заместителями CF_3 и CH_3 мы использовали значение σ'' , полученное для $R=C(CH_3)_3$. Так как влияние параметров σ', σ'', χ и χ' на h_0^2/Nl^2 по данным проведенных нами расчетов оказалось незначительным, то осталось только два зависящих от величины и природы заместителя параметра (ω' и ω''), могущих повлиять и действительно сильно влияющих на невозмущенные размеры цепи из-за меньших размеров атомов F и H по сравнению с группой CH_3 . На рис. 1

* В работе [2] приведено значение $c_\infty=15,9$, однако наш расчет с использованием их значений $(h_0^2/M)^{1/2}=1,04 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ дает $c_\infty=16,8$.

(кривая 2) представлена зависимостью $c_{\eta\eta}$ от ω' . Экспериментальному значению $c_\infty=10,0$ [3] соответствует значение $\omega'=0,037$ ($E_{\omega'}=1,9$ ккал/моль).

Полиметилэтиленоксид, $R=CH_3$. Из рис. 1 видно, что экспериментальному значению $c_\infty=5,4$ [1, 2] соответствует значение $\omega'=\omega''=0,113$ ($E_{\omega'}=1,3$ ккал/моль).

Температурный коэффициент невозмущенных размеров цепи. Теоретические значения температурного коэффициента невозмущенных размеров (ТКНР) цепей исследуемых нами полимеров рассчитывали на основе полученных значений статистических весов путем суммирования вкладов, получающихся при небольшом изменении статистического веса и соответствующем ему изменении \bar{h}_0^2 . Расчеты показывают, что величина ТКНР для всех полимеров отрицательная и большая (на порядок выше, чем у ПЭО). Анализ значения температурных инкрементов для различных статистических весов показывает, что увеличение параметров σ'' , ω , ω' и ω'' приводит к резкому уменьшению невозмущенных размеров цепей. Влияние остальных параметров гораздо слабее.

В работе [2] приведено экспериментальное значение ТКНР для политрет-бутилэтиленоксида $-d \ln \bar{h}_0^2 / dT = 10,0 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$. Хотя эта величина получена с некоторой неопределенностью, авторы подчеркивают, что ТКНР этого полимера имеет большое отрицательное значение. Наши расчеты также дают большие отрицательные значения того же порядка ($-6,1 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$), подтверждая действительность предположения Прайса и сотр. [2] о том, что большие невозмущенные размеры цепей политрет-бутилэтиленоксида обусловлены одними только стерическими эффектами (при расчете \bar{h}_0^2/Nt^2 никаких предположений о взаимодействиях полимер — растворитель не делалось).

Наши предварительные расчеты ТКНР политрифторметилэтиленоксида по измерениям температурной зависимости характеристической вязкости показали, что и для этого полимера величина ТКНР большая и отрицательная, что согласуется с полученным нами теоретическим значением $-14,0 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$.

Из вышеизложенного следует, что с повышением температуры вероятность свернутых конформаций для всех исследованных нами полимеров увеличивается.

Предпочтительные конформации. Представленные выше матрицы статистических весов связей для взаимодействий первого и второго порядков и полученные значения статистических весов позволяют произвести анализ возможных конформаций цепей исследованных полимеров и выявить предпочтительные конформации, которые следует ожидать для цепей в кристаллическом состоянии [10].

Из табл. 2 видно, что для цепей ПЭО наиболее предпочтительными конформациями являются конформации $(ttg^+)(tg^+)$..., $(tg^-)(ttg^-)$... и $(ttt)(ttt)$..., что хорошо согласуется с экспериментальными данными Такахashi и др. [13] о наличии двух кристаллических модификаций ПЭО — рыхлой правой и левой спирали 7_2 и плоского транс-зигзага. Для исследуемых нами полимеров с различными боковыми заместителями наиболее предпочтительными конформациями будут, однако, уже другие, причем разные для разных заместителей. При внимательном рассмотрении данных табл. 2 можно заметить, что с увеличением размеров бокового заместителя происходит уменьшение вероятности слабосвернутых конформаций $(ttg^-)(tg^-)$... и увеличение вероятности более свернутых конформаций $(g^+tg^-)(g^+tg^-)$. Так как одновременно происходит увеличение жесткости цепи, можно сделать вывод, что это обусловлено увеличением длины участков однотипно свернутой спирали $(g^+tg^-)(g^+tg^-)$... и уменьшением вероятности других типов спирализации цепи.

Стерическая константа и заторможенность внутреннего вращения. Конформационный анализ изотактических цепей исследованных нами

Таблица 2

Предпочтительные конформации цепей полиэтиленоксида, полиметилэтиленоксида, политрифторметилэтиленоксида и политетрбутилэтиленоксида

Конформация триады <i>i, i+1, i+2</i> и изотактической цепи	Статистический вес на повторяющуюся единицу					
	ПЭО		исследуемые полимеры			
	общий вид	численикое значение (30°)	общий вид	численикое значение, 10 ⁻³		
				R=CH ₃ (20°)	R=CF ₃ (20°)	R=C(CH ₃) ₃ (80°)
(ttt) (ttt) ...	1	1,00	σ'χ(ω'ω'')	3,7	0,4	0
(ttg ⁺) (ttg ⁺) ...	τ	1,90	χστ(ω'ω'')	7,9	0,8	0
(tg ⁻) (tg ⁻) ...	τ	1,90	σ'τω''	50,0	16,0	0
(tg ⁺ g ⁺) (tg ⁺ g ⁺) ...	στ	0,49	0	0	0	0
(tg ⁻ g ⁻) (tg ⁻ g ⁻) ...	στ	0,49	σ'τσ''(ω'')	5,5	1,8	0
(g ⁺ tg ⁺) (g ⁺ tg ⁺) ...	στ	0,49	σ''χ'σσ''(ω')	0,8	0,2	0
(g ⁻ tg ⁻) (g ⁻ tg ⁻) ...	στ	0,49	στ(ω'')	50,0	16,0	0
(g ⁺ tg ⁻) (g ⁺ tg ⁻) ...	στω	0,30	χστω	34,0	34,0	41,0
(g ⁺ g ⁻ g ⁻) (g ⁺ g ⁻ g ⁻) ...	σ ² τ(ω) ²	0,04	σ''στσ''(ω) ²	3,1	3,1	8,2

Примечание. Численные значения статистических весов на повторяющуюся единицу цепи рассчитаны для экспериментального набора параметров (табл. 1).

полимеров позволил сделать вывод о том, что невозмущенные размеры цепей определяются прежде всего стерическим взаимодействием заместителей R. В связи с этим должна была существовать корреляция между конформационной гибкостью цепи и стерической константой заместителя E, по Тафту [14]. Как видно из рис. 2, такая зависимость между E, и фактором заторможенности внутреннего вращения $\sigma = \bar{h}_0^2 / \bar{h}_{\text{св. вр}}^2$ ($\bar{h}_{\text{св. вр}}^2$ — размеры цепи при условии свободного вращения) действительно существует. Эта зависимость оказалась линейной и ее можно выразить следующим уравнением:

$$E_s = 3,4 - 2\sigma$$

С увеличением размеров бокового заместителя увеличивается степень заторможенности внутреннего вращения и абсолютная величина стерической константы.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность П. Флори за любезно предоставленную программу расчета невозмущенных размеров цепей ПЭО, послужившую основой при составлении программ расчета ТКНР и \bar{h}_0^2 / Nt^2 исследованных полимеров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1977

Литература

1. K. Yamamoto, A. Teramoto, H. Fujita, Polymer, 7, 267, 1966.
2. N. Doddy, W. C. Forsman, C. C. Price, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1395, 1974.
3. Л. А. Киселева, В. М. Меньшов, Н. А. Задорожный, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., А18, 1243, 1976.
4. C. Booth, R. Orme, Polymer, 11, 626, 1970.
5. Л. С. Ясенкова, Л. А. Киселева, А. П. Алимов, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., Б13, 366, 1971.
6. Л. С. Ясенкова, Л. А. Киселева, Н. М. Хомутова, Л. А. Невзорова, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., А15, 59, 1973.
7. G. Allen, C. Booth, C. Price, Polymer, 8, 385, 1967.
8. Л. А. Киселева, В. М. Меньшов, Н. А. Задорожный, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., Б19, 723, 1977.
9. J. E. Mark, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1415, 1965.
10. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971, гл. 4.
11. P. J. Flory, J. E. Mark, J. Abe, J. Amer. Chem. Soc., 88, 639, 1966.

12. J. Abe, J. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 98, 6468, 1976.
13. Y. Takahashi, H. Tadakoro, T. Hiramo, A. Sato, T. Tsuruta, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 285, 1975.
14. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ун-та, 1966.

**CONFORMATION STATISTICS OF ISOTACTIC CHAINS
OF $(\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O})$ TYPE WITH SYMMETRIC SUBSTITUENT**
Menshov V. M., Kiseleva L. A., Ponomarenko V. A.

Summary

The conformation analysis of isotactic chains of the $(\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O})$ type with the symmetric substituent R ($\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$; CF_3 ; CH_3) has been carried out. The matrices of statistic weights of the interactions of atoms and atom groups separated by three and four bonds have been obtained for the abovementioned chains and the unperturbed dimensions $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ and their temperature coefficients (UPTS) have been calculated. The estimation of unknown energies of interaction has been made comparing the calculated values of $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ and UDTC with the experimental ones. It has been shown, that with the increase of side substituent sizes the decrease of the low-coiled conformation probability takes place. The probability of high-coiled conformations at the same time increases. If for $\text{R}=\text{CR}_3$ a number of equally probable conformations of repeating unit is large, then for $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ only one high-coagulated conformation is of most preference. The correlation has been found between the conformation flexibility of the chain presented by the rate of internal rotation decay σ and by the steric constant of substituent according to Taft: $E_s=3.4-2.0 \sigma$.