

УДК 541.64:539.199

**О КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЕ АТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНА**

**Воронцов Е. Д., Луковкин Г. М., Гусев В. В.,
Русак А. Ф., Николаев Н. Н., Голина Л. В.,
Евдаков В. П.**

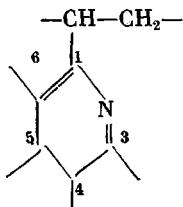
С помощью модели наведенных токов рассчитаны величины вкладов в химический сдвиг четвертичного углерода за счет диамагнитного экранирования соседними ароматическими заместителями для регулярных конформаций изо- и синдио-фрагментов ПС, поли-2-винилпиродина и поли-4-винилпиродина. Изучена температурная зависимость химических сдвигов ($22,63 \text{ МГц}$) конфигурационных триад четвертичного углерода атактического поли-2-винилпиродина в области температур $-20 - +50^\circ$. На основании полученных теоретических и экспериментальных результатов предложена модель атактической цепи таких полимеров с дифференцированной амплитудой круговых колебаний заместителей для различных структур при отсутствии свободного вращения. Сделаны выводы о конформационном наборе нерегулярной цепи макромолекул: изо-фрагменты строятся преимущественно из правых и левых спиралей типа 3_1 ; синдио-участки содержат примерно равные доли *транс*-конформации и спиральных структур 2_1 .

Анализ результатов, полученных при расчете энергий напряжений конформаций в механическом приближении для нерегулярных форм полистирола, поли-4-винилпиродина (П-4ВП) и поли-2-винилпиродина (П-2ВП) [1], показывает, что конфигурационно неоднородная цепь таких полимеров строится из блоков устойчивых структур изо- и синдио-фрагментов без образования новых конформационных форм. Устойчивыми регулярными пространственными структурами изотактических цепей с ароматическими заместителями являются изоэнергетические спирали типа 3_1L и 3_1R , а также конформация искаженного *транс*-зигзага Z_1 ; в случае синдиотактических цепей — это спиральные формы 2_1L , 2_1R и плоский *транс*-зигзаг Z_s . Однако полученные в расчетах малые разности энергий напряжения между этими структурами не позволяют однозначно решить вопрос о наборе предпочтительных конформаций таких полимеров и согласовать результаты расчетов с имеющимися на этот счет экспериментальными данными.

Попытки экспериментально определить конформационную структуру поливинилпиродинов (ПВП) и их структурного аналога — полистирола — в растворе дают противоречивые результаты. Так, значения констант спин-спинового взаимодействия I_{AB} и I_{Ac} между протонами скелета цепи в спектрах ПМР [2] указывают на преимущественную долю спиральных форм. Ялвурд [3], анализируя УФ-спектры и спектры флуоресценции изотактической полистиролсульфокислоты, конформационная карта потенциальной энергии которой аналогична картам ПС и ПВП, связывает обнаруженный внутримолекулярный стекинг ароматических колец с существованием конформации *транс*-зигзага. Расчет химических сдвигов протонов в изотактическом ПС [4] с учетом дополнительного экранирования кольцевыми токами соседних ароматических систем, являющегося

функцией пространственного расположения атомов в макромолекуле (расчет выполнен на модели спиральной структуры Z_1), хорошо коррелирует с экспериментальными значениями химических сдвигов. Тогда как в более поздней работе [5] удовлетворительное согласие с экспериментом получено лишь при предположении о наличии значительной доли транс-конформаций синдио-(Z_s) и изотактических (Z_i) цепей.

Известно, что сигнал четвертичного углеродного атома C_1



в спектре ^{13}C атактических образцов П-2ВП и П-4ВП имеет триплетную структуру [6–8] с характерным для виниловых полимеров расположением сигналов изо-, гетеро- и синдио-триад в порядке увеличения экранирования. Это обстоятельство побудило нас провести сравнение рассчитанных химических сдвигов четвертичного углерода в устойчивых регулярных конформациях изо-, гетеро- и синдио-триад П-2ВП, П-4ВП и ПС с экспериментальными величинами химических сдвигов каждой из триад для отбора реально существующих конформационных структур этих полимеров. Этому исследованию и посвящено настоящее сообщение.

Методика расчета дополнительных химических сдвигов атомов ^{12}C по модели одного витка с усреднением по коррелированным крутильным колебаниям ароматических колец подробно описана в работе [5]. С целью получения дополнительной информации о конформационной структуре атактического полимера была исследована температурная зависимость ($-20 - +50^\circ$) химических сдвигов конформационных триад П-2ВП с хорошо разрешенной триплетной структурой.

Спектры ЯМР ^{13}C (^1H) 10%-ных растворов в CD_3OD и CDCl_3 , образцов полимеров, полученных радикальной полимеризацией, регистрировали на импульсном спектрометре «HX-90E» с рабочей частотой 22,625 МГц при температуре 50–60°. Химические сдвиги отсчитывали от сигнала растворителя и от внутреннего стандарта – гексаметилдисилоксана.

Отнесение пиков в сигнале четвертичного атома углерода радикального образца П-2ВП сделано в соответствии с работами [7, 8]; форма сигнала практически совпадает с тем, что наблюдали авторы этих работ. Некоторое различие в химических сдвигах обусловлено различными условиями съемки (температура, растворитель) и выбором стандарта. Доля изо-триад составляет $\approx 30\%$, что соответствует вероятности изотактического присоединения $P_m = 0,54$ для бернуллиевского распределения.

Существен вопрос о возможности вращения ароматических остатков в этих полимерах, поскольку использование нереальной модели может привести к неправильным выводам. Полученные ранее данные [9] на основе полуэмпирических потенциальных функций, а также сравнение экспериментальных химических сдвигов ^1H ПС с вычисленными по модели колцевых токов [5], указывают на затрудненность вращения остатков с небольшой амплитудой крутильных колебаний ($\pm 20^\circ$), тогда как измерения диэлектрических потерь [10] свидетельствуют о том, что фенильные группы ПС участвуют в двух типах внутреннего вращения: вокруг связи C_1-C_1 , а также в плоскости, перпендикулярной оси цепи макромолекулы. В недавней работе Хагеля [11] с помощью уточненных полуэмпирических потенциалов проведен более корректный расчет барьеров вращения боковых групп изо- и синдиотактического ПС. Использование модели гибкой цепи (вращение колец сопровождалось минимизацией по всем валентным углам и углам вращения) дало значительно меньшие значения энергии барьеров вращения, лежащие в пределах

Таблица 1

Рассчитанные значения дополнительных химических сдвигов $\Delta\delta$ четвертичного углерода ^{13}C центрального остатка регулярных конформаций изо- и синдио-триад, пентад и гептад виниловых полимеров * с усреднением по амплитуде крутильных колебаний

Конформация	Число остатков фрагмента	$\Delta\delta$ (м.д.) при максимальной амплитуде θ крутильных колебаний и $T, ^\circ\text{C}$				
		0	10	20	45	90
Изо-цепь						
Z_t	3	-8,24	-8,09	-7,66	-5,56	-0,87
	5	-9,86	-9,68	-9,18	-6,70	-1,17
	7	-10,37	-10,18	-9,65	-7,06	-1,27
$3_1R(L)$	3	-0,05	-0,01	0,03	0,22	0,66
	5	-0,14	0,16	0,19	0,38	0,78
	7	-0,78	-0,75	-0,68	-0,30	0,53
Синдио-цепь						
Z_s	3	-0,06	-0,05	0	0,25	0,82
	5	-2,71	-2,58	-2,50	-1,67	0,22
	7	-3,25	-3,11	-3,01	-2,03	0,12
$2_1R(L)$	3	0,18	0,19	0,21	0,37	0,71
	5	0,23	0,23	0,27	0,48	0,93
	7	0,40	0,40	0,42	0,53	0,77

* Геометрические параметры конформаций П-2ВП (ПС) взяты из работ [15, 16].

Таблица 2

Химические сдвиги ароматических атомов углерода ^{13}C ПС, П-2ВП, П-4ВП и их низкомолекулярных аналогов в CDCl_3 . Внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан

Полимер	C_1 *	C_2	C_6	C_3	C_5	C_4
изо-ПС	144,63	125,72	125,72	126,34	126,34	123,93
Этилбензол	142,42	126,04	126,04	126,50	126,50	123,83
П-2ВП (атактический)	162,72	–	121,38	147,09	133,44	118,61
2-Этилпиридин	161,81	–	120,06	147,38	134,30	118,89
П-4ВП (атактический)	150,50	120,88	120,88	148,34	148,34	–
4-Этилпиридин	151,78	121,42	121,42	147,96	147,96	–

* В случае атактических образцов брали центральный сигнал триады.

10–20 ккал/моль. Детальное рассмотрение имеющихся противоречивых данных ЯМР по измерению T_1 растворов ПС и его производных, выполненное Джонсом [12] в предположении о наличии двукратного потенциала вращения фенильных групп, позволило сделать вывод, что вращение боковых групп происходит быстрее, чем движение основной цепи. Температурная зависимость времен спина-решеточной релаксации ядер ^{13}C для ПС [13] и П-2ВП [14] характеризуется областью перехода при 50 и 25° соответственно, существование которой авторы связывают со свободным вращением боковых заместителей. Величина энергии активации вращения заместителей имеет значение, близкое к теоретически рассчитанному [11]. Поэтому в выполненнном нами расчете также не исключали возможность свободного вращения (свободному вращению соответствует амплитуда крутильных колебаний кольца θ , равная 90°).

В табл. 1 представлены вычисленные значения дополнительных химических сдвигов четвертичного углерода центрального звена регулярных конформаций изо- и синдио-триад, пентад и гептад. Согласно точке зрения авторов работы [6], сигнал четвертичного углерода (25 МГц) атак-

тических образцов обнаруживает триплетную структуру, обусловленную различием магнитного экранирования в конфигурационных триадах, поэтому расчет дополнительных химических сдвигов в первом приближении может быть выполнен для трех остатков. Близкие значения химических сдвигов C_1 изотактического П-2ВП (ПС) и изо-триады атактического образца [8] позволяют думать, что основной вклад в экранирование вносят ближайшие «соседи» слева и справа от рассматриваемого остатка; суммарное влияние более дальних соседей (фоновое экранирование), по-видимому, менее специфично для отдельных триад и имеет близкие значения. Максимальный эффект экранирования при отсутствии свободного вращения заместителя ($\theta=0^\circ$), равный $-8,24$ м.д., как и в случае протонов [5], наблюдается в конформации искаженного транс-зигзага Z_1 изотактической цепи. Значительно меньшее экранирование проявляется для конформаций Z_2 и Z_3 синдио- и изо-цепей, а синдио-спираль Z_1 даже испытывает небольшой ($+18$ м.д.) дезэкранирующий эффект. С увеличением амплитуды θ крутильных колебаний заместителей величина дополнительного экранирования уменьшается для всех структур, а при $\theta=90^\circ$ наблюдается значительный дезэкранирующий эффект (за исключением конформации Z_1), что коррелирует с последовательным слабопольным сдвигом сигнала C_1 изотактического П-2ВП [12] и атактического образца при повышении температуры (рис. 1). Отмеченная экспериментальная зависимость носит линейный характер, что, по-видимому, является следствием увеличения амплитуды крутильного колебания заместителя, предшествующего свободному вращению. В этом случае трудно согласиться с мнением авторов работ [13, 14], что температуры 25° для П-2ВП и 50° для ПС являются критическими точками, при которых происходит переход к свободному вращению, поскольку значения химических сдвигов выше указанных температур продолжают меняться по тому же закону.

Свобода крутильных колебаний особенно сильно сказывается на эффекте экранирования в транс-конформациях. Следует отметить существенное отличие в чувствительности величины дополнительного сдвига триады и пентады от θ для синдио-транс-зигзага. Так, изменение в экранировании Z_1 -пентады в интервале θ от 0 до 90° равно $2,93$ м.д., в триаде эта величина значительно меньше $0,88$ м.д. Поэтому на практике можно ожидать, что синдио-пентада будет располагаться в сильнопольной области конфигурационного мультиплета сигнала C_1 в спектре атактического полимера. Согласно данным ЯМР ^{13}C , изо-триада в атактических виниловых полимерах располагается в более слабом поле относительно синдио-сигнала ($0,5$ – $0,9$ м.д.), поэтому долю Z_1 -конформации изо-фрагментов цепи можно считать пренебрежимо малой, так как в противном случае расположение триад было бы обратным. Кроме

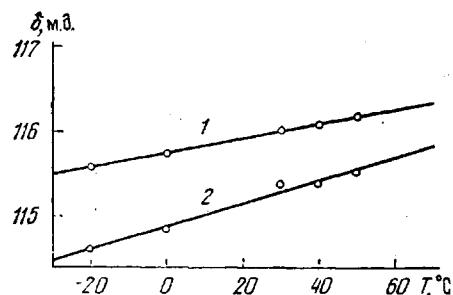


Рис. 1. Температурная зависимость химических сдвигов изо- (1) и синдио-триад C_1 атактического П-2ВП (значения химических сдвигов приведены относительно сигнала дейтеро-метанола)

этого в пользу этого вывода свидетельствует тот факт, что в полимерах практически отсутствует дополнительное экранирование кольцевых атомов углерода (табл. 2)*. По этой причине в дальнейшем конформация Z_1

того в пользу этого вывода свидетельствует тот факт, что в полимерах практически отсутствует дополнительное экранирование кольцевых атомов углерода (табл. 2)*. По этой причине в дальнейшем конформация Z_1

* Сделать какие-либо выводы относительно конформационной структуры на основании абсолютных величин дополнительного экранирования трудно ввиду того, что сравнение химических сдвигов C_1 в полимерах и низкомолекулярных соединениях не представляется возможным, так как этильный радикал нельзя считать близким аналогом виниловой цепи полимера.

не рассматривается. Полученные ранее результаты [4, 5] по сравнению с вычислительными и экспериментальными сдвигами протонов в тех же объектах свидетельствуют об обратном, т. е. предполагают значительную долю транс-конформации в изо-фрагментах. Вполне вероятно, что аномалии в экспериментальных значениях химических сдвигов протонов связаны не с влиянием кольцевых токов соседних ароматических колец, а с анизотропией магнитной восприимчивости среды вокруг макромолекулы за счет эффектов сольватации.

Согласно расчетным данным [11], барьер вращения заместителя в синдио-цепях ПС для Z_1 и 2₁-конформаций равен 11,7 и 19,7 ккал/моль со-

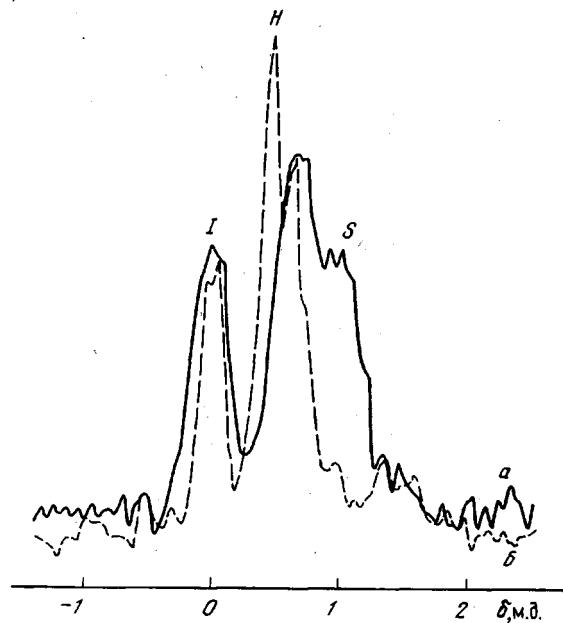


Рис. 2. Сигнал четвертичного углерода C_1 атактического П-2ВП при -20° (а) и 50° (б) (для наглядности изо-триады совмещены по частоте)

ответственно, а в изо-спирали 3_1 — 10,3 ккал/моль; поэтому разумно предположить дифференциацию в амплитудах крутильных колебаний для различных структур. Если принять, что в условиях эксперимента при температурах порядка $50-60^{\circ}$, т. е. выше тех, которые отмечены как точки перехода для ПС и П-2ВП, наблюдается свободное вращение заместителей в конформациях 3_1 и Z_1 , и ограниченная подвижность спиральных участков синдио-фрагментов ($\theta \approx 10^{\circ}$), то, сопоставляя наблюдаемую разность в значениях химических сдвигов изо- и синдио-триад П-2ВП с теоретически рассчитанной, можно сделать вывод, что синдио-фрагменты состоят исключительно из спиралей типа 2₁. В этом случае разность в дополнительных сдвигах равна 0,47 м.д., что несколько меньше, чем в эксперименте (0,6 м.д.). Однако от этого предположения приходится отказаться, так как исключение из статистического набора конформации Z_1 приводит к высоким энергиям напряжения при неизбежной встрече изо- и синдио-спиралей разного знака в атактической цепи [1] и уменьшении энтропии вследствие ограничения подвижности заместителя. Другим противопоказанием такой модели является, как уже отмечено, маловероятность свободного вращения при таких температурах. Кроме того, согласно проделанным расчетам, при температурах ниже 0° в условиях заторможенного вращения заместителей должно наблюдаться сближение

и перекрывание сигналов изо- и синдио-триад в мультиплете (табл. 1). Экспериментальные данные свидетельствуют о противоположном. На рис. 2 изображен сигнал четвертичного углерода C_4 атактического П-2ВП при температурах -20 и 50° . При температуре -20° наряду с некоторым уширением сигнала наблюдается увеличение до $0,93$ м.д. разности в значениях химических сдвигов отдельных триад, причем влияние температуры более заметно для синдио-последовательности. Обнаруженная важная тенденция в поведении сигналов C_4 при изменении температуры заставляет предположить наличие значительной доли Z_s в синдио-фрагментах, что согласуется с аналогичными расчетами, полученными на протонах [5]. Основываясь на этих данных и учитывая мнение ряда авторов о том, что интерпретация спектра ^{13}C атактического П-2ВП возможна лишь с учетом пентадных последовательностей [7, 8], можно сделать вывод, что сильноупольный сигнал мультиплета принадлежит триаде Z_s , окруженней изодиадами 3_1 с tt набором углов вращения цепи в местах стыка. Тогда из относительного положения сигналов в мультиплете при температуре -20° , когда амплитуду крутильных колебаний можно ограничить $\pm 20^\circ$, вытекает, что хорошее совпадение с экспериментальными результатами получается, если принять примерно равные вероятности конформаций Z_s и 2_1 в синдио-фрагментах. Более заметное увеличение значений химических сдвигов синдио-сигнала по отношению к изо-сигналу при повышении температуры может иметь две причины: первая связана с увеличением подвижности заместителей, вторая — с возможным изменением конформационного набора синдио-цепи в сторону повышения содержания спиральных форм. К сожалению, имеющиеся в настоящее время экспериментальные и теоретические данные, а также сложность объектов исследования не позволяют сделать более конкретных выводов о пространственной структуре этих полимеров. Тем не менее, полученные результаты для модели атактической цепи с дифференцированными крутильными колебаниями заместителей для различных структур (при отсутствии полного вращения) дают право сделать заключение о том, что изо-фрагменты П-2ВП (П-4ВП) строятся преимущественно из спиральных конформаций 3_1 ; синдио-фрагменты содержат как спиральные формы, так и транс-конформацию. Отобранные структуры даже без помощи Z_i -конформации позволяют без существенных энергетических затрат строить статистическую цепь макромолекулы [1]. Так, встреча 3_1 и 2_1 спиралей одного знака не вызывает затруднений; сочленение спиралей разного знака невыгодно, но может легко реализовываться через синдио-транс-зигзаг. Изотактическая цепь строится из левых и правых спиралей 3_1 , роль стыков выполняет транс-форма [15].

Институт биофизики
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., A17, 1782, 1975.
2. G. Weill, G. Hermann, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1293, 1967.
3. N. N. Aylward, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 373, 1975.
4. Н. М. Сергеев, А. Н. Гримберг, Ж. структ. химии, 7, 356, 1966.
5. В. П. Панов, Г. М. Луковкин, В. В. Гусев, Ж. прикл. спектроскопии, 24, 666, 1976.
6. Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кириш, Высокомолек. соед., A15, 443, 1973.
7. K. Matsuzaki, T. Kanai, T. Matsubara, S. Matsumoto, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 1475, 1976.
8. M. Brigodiot, H. Cheradame, M. Fontanille, J. P. Vairont, Polymer, 17, 254, 1976.
9. A. E. Tonelli, Macromolecules, 6, 682, 1973.
10. W. H. Stockmayer, K. Matsuo, Macromolecules, 5, 766, 1972.
11. P. C. Hägele, L. Beck, Macromolecules, 10, 213, 1977.
12. A. A. Jones, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 15, 863, 1977.
13. Y. Inoue, T. Konno, Polymer J., 8, 457, 1976.

14. Y. Inoue, T. Konno, K. Nakajima, Polymer J., 9, 127, 1977.
15. В. Панов, В. В. Гусев, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., А16, 2107, 1974.
16. В. Панов, В. В. Гусев, В. И. Дубровин, В. П. Евдаков, Высокомолек. соед., А16, 2544, 1974.
-

ON THE CONFORMATIONAL STRUCTURE OF ATACTIC POLY-2- AND POLY-4-VINYLPYRIDINE

*Vorontsov E. D., Lukovkin, G. M., Gusev V. V.,
Rusak A. F., Nikolaev N. N., Golina L. V., Evdakov V. P.*

Summary

Using the model of induced currents the values of contributions into a chemical shift of quaternary carbon due to diamagnetic screening by the neighbor aromatic substituents for regular conformations of the iso- and syndiofragments of PS, poly-2-vinylpyridine and poly-4-vinylpyridine are calculated. The temperature dependence of chemical shifts (22.63 MHz) of the configurational triads of quaternary carbon of atactic poly-2-vinyl pyridine is studied in the range of temperatures -20-50°. On the basis of the theoretical and experimental data obtained a model of atactic chain for such polymers with a differential amplitude of torsional oscillations of substituents for different structures in the absence of free rotation is presented. The conclusions concerning a conformational set of the irregular chain of macromolecules are made: the isofragments are formed predominantly from the right-hand and left-hand spirals of the 3₁ type; the syndiofragments contain approximately equal parts of transconformation and spiral structures 2₁.
