

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 541.64:543.422

© 1990 г. А. Т. Тодоровский, С. Я. Плоткин

**ОРГАНИЗАЦИЯ МАШИННОЙ БИБЛИОТЕКИ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАТЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ КРИВЫХ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВ**

Теоретический анализ ИК-спектров поливинилпиритидинов был доведен на основе машинной библиотеки до построения спектральных кривых этих соединений. Сопоставление теоретических спектров с экспериментальными данными показало, что и в ряду полимеров одного и того же класса полуширины индивидуальных полос ИК-поглощения изменяются не очень сильно, если спектры зарегистрированы при постоянных условиях. Пользуясь библиотечными фрагментами, можно проводить достаточно точные расчеты и предсказывать форму спектральной кривой не только для любой молекулы, но и любого полимера, принадлежащих к соединениям указанного класса.

Теоретические исследования ИК-спектров ВМС являются одними из важных и быстро развивающихся направлений ИК-спектроскопии. Это вызвано наличием мощной вычислительной техники и развитого программного обеспечения, позволяющих в настоящий момент одновременно обрабатывать большие объемы спектральной информации сразу для значительного числа молекул, содержащих сходные структурные элементы. Такой подход позволяет не только определять молекулярные параметры, но и устанавливать характер особенностей структур в гомологическом ряду. В свою очередь это дает возможность использовать фрагментарный метод для проведения предсказательных расчетов ИК-спектров полимеров. Именно поэтому в настоящей работе ставилась задача отработки методики формирования колебательных уравнений димеров на базе молекулярных фрагментов машинной библиотеки. Теория, методы и алгоритмы проведения таких расчетов изложены в монографиях [1, 2].

Считается, что химическая связь в полимере имеет тот же характер, что и в повторяющемся звене цепи полимера. Кроме того, при полимеризации нарастание длины цепи, начиная с некоторого размера, не приводит к изменению характера распределения электронной оболочки в отдельных участках полимерной цепи. Такие предположения определяют не только подход к расчету полимерных соединений, но и саму организацию машинной библиотеки. Вначале вычисляются силовые постоянные и электрооптические параметры для отдельных функциональных групп, составляющих полимерную цепь. С помощью полученного набора параметров для низкомолекулярных соединений выясняется вклад различных факторов в интенсивность наблюдаемых полос и проводится теоретический анализ ИК-спектров до построения кривой распределения спектрального коэффициента поглощения. В процессе построения спектральных кривых для родственных структур гомологического ряда составляются таблицы, содержащие спектральные интервалы с близкими значениями полуширин. Затем подбираются фрагменты, которые со всей информацией о геометрии, силовых и электрооптических полях, полуширинах полос поглощения помещаются на хранение в машинную библиотеку. Из этой библиотеки по инструкции в дальнейшем формируются колебательные уравнения димеров. Найденные молекулярные параметры без изменений переносятся на полимерную цепь и проводится расчет спектра полимера с учетом длины и конформации полимерной цепи. Подобная методика была впервые использована при расчетах спектров ПС и ПП [3]. Однако еще отсутствует достаточный опыт применения данной методики для расчета различных ВМС. Поэтому представляло принципиальный интерес проверить, удастся ли использовать указанную методику при вычислении спектров и других полимеров.

Одновременно решался вопрос, не являются ли полуширины полос поглощения величинами, сохраняющимися в ряду родственных полимеров, спектры которых сняты при сопоставимых условиях. С этой целью ставили задачу проверить применимость отработанной ранее методики составления таблиц полуширин для низко-

молекулярных соединений на случай родственных ВМС [4]. Это в свою очередь облегчит априорные расчеты спектров полимеров и откроет значительные перспективы исследования химического и конформационного строения структур по их спектрам.

В качестве объекта исследования были выбраны полимеры поливинилпиридины (ПВП): поли-2-винилпиридин, поли-4-винилпиридин, поли-2-метил-6-винилпиридин и поли-2-изопропенилпиридин. Существенное значение имеет основное использование ПВП лишь для получения противоореольного слоя в фотографических пленках, эмульгаторов для полимеризации стирола и акрилонитрила. Однако высокая гигроскопичность затрудняет их широкое практическое применение. Поэтому исследование ПВП на молекулярном уровне позволит установить много нового в их тонком строении. Как известно, ПВП – белые твердые продукты аморфной или кристаллической структуры содержат функциональные группировки: пиридиновое кольцо и углеводородный скелет. Ранее для этих группировок были определены силовые постоянные и электрооптические параметры [5, 6]. Также на основании исследований низкомолекулярных модельных соединений установлены интервалы возможных изменений полуширина полос поглощения, характерные для данных функциональных группировок [7].

В настоящее время технический и научный интерес к ПВП возрос очень сильно. Известно, что ММ образцов, полученных радикальной полимеризацией, может достигать  $(1-4) \cdot 10^5$ . По многим физическим свойствам ПВП аналогичны ПС. Поэтому теоретический расчет выполнялся в пулевом приближении теории спектров полимеров, когда часть взаимодействий между отдельными звеньями не учитывали. Такое предположение для ПС являлось вполне удовлетворительным и обсуждалось неоднократно в литературе [1, 3]. Рассчитывали изотактические варианты структур. Димеры этих структур формировали из библиотечных фрагментов пиридина, бутана и этана методом фрагментарного расчета. В местах стыковки фрагментов выполняли корректировку силовых постоянных и электрооптических параметров. Коррекцию параметров проводили с учетом изученных ранее особенностей низкомолекулярных соединений в гомологических рядах [5–7]. В качестве примера результаты выполненной работы для поли-2-винилпиридина представлены ниже.

#### Мономер (элементарное звено)

$$\begin{aligned}
K_9 &= 6,74; \quad A_9^{2,9} = 0,31; \quad A_9^{3,9} = 0,31; \quad \rho_9^{2,3} = 0,72; \\
{}_{7\Phi_9}^{1,6} {}_{2,3} &= -0,08; \quad {}_{8\Phi_9}^{1,2} {}_{2,3} = 0,14; \quad {}_{9\Phi_{10}}^{2,3} {}_{4,5} = -0,05; \\
{}_{9\Phi_{11}}^{2,3} {}_{5,6} &= 0,06; \quad K_{9,16} = 0,94; \quad K_{9,13} = 1,44; \quad H_9^{13} = 0; \quad H_9^{16} = 0; \\
A_9^{9,13} &= 0,46; \quad A_9^{9,16} = 0,16; \quad l_{9,13}^{9,17} = -0,025; \quad l_{9,13}^{13,17} = -0,025; \\
l_{13,16}^{16,17} &= -0,025; \quad l_{13,16}^{9,16} = -0,025; \quad l_{13,16}^{13,17} = -0,034; \\
l_{9,13}^{9,16} &= -0,034; \quad \mu_9 = -0,131; \quad \frac{\partial \mu_9}{\partial q_2} = -0,26; \\
\frac{\partial \mu_9}{\partial q_3} &= 0,35; \quad \frac{\partial \mu_9}{\partial \alpha_{2,3}} = -0,4; \quad \frac{\partial \mu_9}{\partial \alpha_{3,4}} = -0,9; \\
\frac{\partial \mu_9}{\partial \beta_{2,8}} &= 0,26; \quad \frac{\partial \mu_9}{\partial \beta_{2,9}} = \frac{\partial \mu_9}{\partial \beta_{3,9}} = 0,25; \quad \frac{\partial \mu_9}{\partial q_9} = -0,5; \\
\frac{\partial \mu_9}{\partial \beta_{9,13}} &= \frac{\partial \mu_9}{\partial \beta_{9,16}} = -0,043; \quad \frac{\partial \mu_9}{\partial q_9} = 0,16; \quad \frac{\partial \mu_9}{\partial \beta_{3,9}} = -0,1; \\
\frac{\partial \mu_9}{\partial \alpha_{2,3}} &= -0,9
\end{aligned}$$

#### Димер

$$\begin{aligned}
l_{12,33}^{12,14} &= 0,153; \quad l_{12,33}^{12,15} = -0,022; \quad l_{12,33}^{12,13} = -0,11; \\
l_{12,26}^{12,14} &= -0,11; \quad l_{12,26}^{12,15} = 0,153; \quad l_{12,26}^{12,13} = -0,11; \\
l_{12,30}^{12,14} &= -0,11; \quad l_{12,30}^{12,15} = -0,11; \quad l_{12,30}^{12,13} = 0,07.
\end{aligned}$$

Для других исследованных полимеров коррекцию силовых постоянных и электрооптических параметров проводили аналогичным образом.

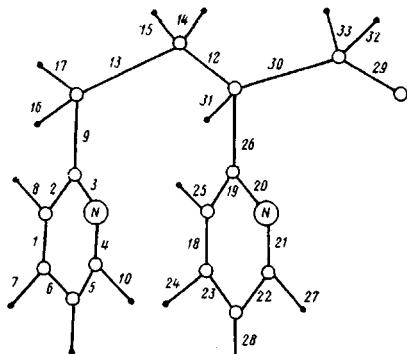


Рис. 1

Рис. 1. Равновесная конфигурация димера поли-2-винилпиридина с нумерацией связей

Рис. 2. Расчетные частотные ветви (вверху) и графики плотности  $S$  распределения частот (внизу) поли-2-винилпиридина (а) и поли-4-винилпиридина (б)

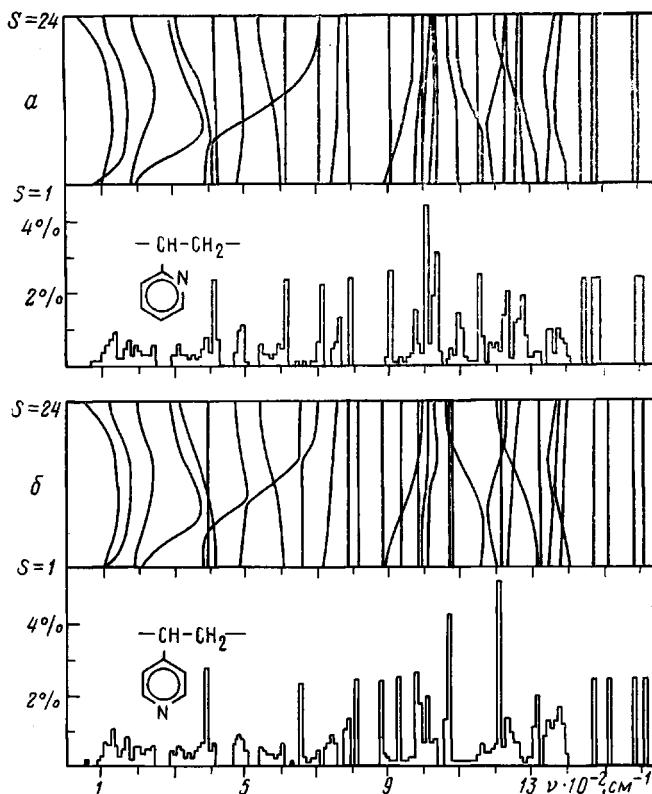


Рис. 2

Исследуемые полимерные цепи состояли из 24 звеньев. Выбор конформации основывался на результатах рентгенографического анализа структуры кристаллического изотактического поли-2-винилпиридина [8]. В указанном полимере регулярные макромолекулы имеют конформацию З-спирали. Поэтому отдельная цепь изотактического ПВП содержит три мономерных звена, приходящихся на каждый виток спирали. В качестве повторяющегося звена для ПВП выбирали группировку, показанную на рис. 1. Расчет частотных ветвей исследованных полимеров показал, что большинство оптических ветвей, как и в случае ПС, представляют прямые линии. Сравнение частотных ветвей ПС, поли-2-винилпиридина и поли-4-винилпиридина дает основания считать, что в областях  $100\text{--}600\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  положение и формы частотных ветвей всех трех полимеров обладают большим сходством.

Анализ форм колебаний показывает, что все изогнутые частотные ветви, соответствующие колебаниям углеводородной цепочки в ПВП сохраняют свою характерную форму и положения аналогично тому, как это наблюдается в ПС, ПС с дегидрированным кольцом и полиметилстиролах. Однако имеются и некоторые различия в характере частотных ветвей. В основном это касается расположения прямых ветвей. Для таких случаев предпочтительней рассматривать графики плотности распределения частот, на которых прямым ветвям соответствуют сингулярности. В примере, приведенном на рис. 2, показаны частотные ветви и графики распределения

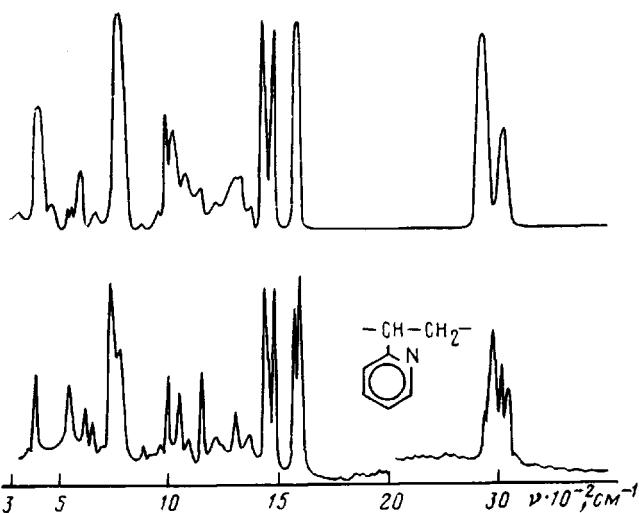


Рис. 3. Расчетный (верхний) и экспериментальный (нижний) ИК-спектры поли-2-винилпиридина

частот поли-2-винилпиридина и поли-4-винилпиридина. По оси абсцисс расположены значения частот, а по оси ординат число звеньев полимерной цепочки и процент содержания частот в данном интервале. Величина интервала выбрана равной  $10 \text{ см}^{-1}$ . Как видно из рис. 2, при определении формы частотных ветвей возникает неоднозначность, связанная с возможным пересечением и раздвижением кривых, на что ранее в литературе уже обращалось внимание [9]. Графики плотности распределения частот лишены этого недостатка, что также немаловажно при сравнении полимеров со сходной структурой.

Анализ форм колебаний также показал, что частотные ветви в порядке их следования можно расположить в одной из трех групп таблицы. Видно, что в первую группу входят оптические ветви, формы колебаний которых определяются пиридиновым кольцом. Во второй группе находятся оптические ветви, формы колебаний которых определяются структурными элементами углеводородной цепи. Оптические ветви третьей группы характеризуются смешанными по форме колебаниями. Здесь также представлены сведения о полуширинах полос ИК-поглощения пиридинового кольца, алканов и исследованных полимеров и приведены на основе расчета интенсивностей 18 условных спектральных интервалов формирующих наблюдаемый спектр каждого исследованного полимера.

#### Величины полуширин расчетных спектральных кривых поливинилпиридинов

Спектральный интервал, см⁻¹	Отнесение по группировкам	Полуширины, см⁻¹ для				
		библиотечных фрагментов	поли-2-винилпиридина	поли-4-винилпиридина	поли-2-метил-6-винилпиридина	поли-2-изопропенилпиридина
3070–3000	пиридина	30	30	30	30	30
		5–8	8	8	8	8
		6–9	6	6	8	6
		8–12	12	—	12	—
		5–7	—	7	—	5
		12–14	14	14	14	14
3000–2800	алканов	30	30	30	30	30
		10	10	6	10	10
		40	40	40	40	—
		5–8	—	8	8	—
1700–1501	смешанные колебания	5–8	—	6	8	5
		4–10	5–10	—	6	10
		6–18	6	8	6	14–18
		10–40	20	40	10–40	10
		5–8	5	5–8	—	5–8
		9–40	20–40	25	11	16–40
		3–15	12	6	5	15–20
		5–40	5–20	10–40	25	10–20

Последующий расчет кривых ИК-поглощения для всех исследованных полимеров показал правильность выбранной методики определения полуширина полос поглощения. В качестве примера на рис. 3 представлены расчетный и экспериментальный [10] ИК-спектры поли-2-винилпиридина. Как следует из рисунка, получено достаточно удовлетворительное согласие теоретического спектра с экспериментальным.

В настоящей работе также изучали влияние длины полимерной цепи на спектральную картину. Для изучения эффектов, связанных с ростом длины цепи, рассматривали те оптические ветви, которые имеют заметный изгиб. Теоретическому анализу подвергали полимерные цепи 6, 12, 24, 48 и 60 звеньями. Оказалось, что вид теоретических спектров в спектральном интервале 350–3400 см<sup>-1</sup> не меняется с удлинением цепи. Аналогичную картину наблюдали при изучении спектров ПС и полиметилстиролов. Отсюда можно сделать следующий вывод. В ПВП происходит локализация колебаний внутри мономерных звеньев. Поэтому можно обсуждать основные закономерности в спектрах коротких цепей и правомерно проводить теоретический анализ ПВП в нуклевом приближении теории.

Анализ полученных спектральных распределений, соответствующих оптическим ветвям, в низкочастотной области 100–350 см<sup>-1</sup> показал, что с ростом длины цепи происходят изменения формы максимумов спектральных кривых. Однако вывод о динамике формирования контуров огибающих оптических ветвей не может считаться окончательно решенным, необходимо наличие экспериментальных данных и проведение дополнительных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М., 1977. С. 240.
2. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., 1981. С. 356.
3. Дементьев В. А., Тодоровский А. Т. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. № 1. С. 74.
4. Тодоровский А. Т., Дементьев В. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 1. С. 45.
5. Тодоровский А. Т., Плоткин С. Я. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48, № 3. С. 256.
6. Грибов Л. А., Дементьев В. А., Тодоровский А. Т. Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола. М., 1986. С. 496.
7. Тодоровский А. Т., Плоткин С. Я. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49, № 2. С. 282.
8. Привалко В. П. Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. С. 330.
9. Пейнтер П., Коулмен М., Кёниг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М., 1986. С. 582.
10. Himmel D. O., Scholl F. Atlas of Polymer and Plastics Analysis. 2nd ed. V. 1, Weinheim, 1978. 672 p.

Херсонский сельскохозяйственный  
институт

Поступила в редакцию  
21.04.89

A. T. Todorovskii, S. Ya. Plotkin

#### ORGANIZATION OF THE COMPUTER LIBRARY FOR PREDICTIONS OF SPECTRAL CURVES OF POLYVINYL PYRIDINES

#### Summary

Theoretical analysis of IR spectra of polyvinylpyridines on the basis of the computer library permits to built the spectral curves of these compounds. Comparison of theoretical spectra with experimental data shows the slight change of the halfwidth of particular bands of IR absorption for the range of polymers of the same class if the spectra are registered in the same conditions. With the aid of library fragments it is possible to make rather accurate calculations and to predict the form of the spectral curve not only for any molecule, but also for any polymer belonging to compounds of the certain class.