

УДК 541.564:539.199

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМЕРОВ ПОЛИМЕРОВ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРИЛОВ

© 2002 г. В. М. Янборисов, М. Ю. Зайцев, Ю. Б. Монаков

Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

Поступила в редакцию 18.07.2001 г.
Принята в печать 07.03.2002 г.

Проведено квантово-химическое исследование строения конформеров макроцепей полимеров $\sim(\text{CH}_2-\text{CX}(\text{CN}))_n\sim$, где $\text{X} \equiv \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$ путем расчетов низкомолекулярных моделей, имитирующих два звена макроцепи. Обнаружено, что в случае объемистых заместителей некоторые минимумы на потенциальных кривых, соответствующие устойчивым конформерам, расщепляются на два минимума, разделенные барьером высотой 3–6 кДж/моль. Оценена высота барьеров внутреннего вращения в звеньях изучаемых полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры на основе замещенных непредельных нитрилов обладают хорошей термической и химической стойкостью [1], что позволяет использовать их в качестве противозадирных и противоокислительных присадок [2]. Однако в литературе практически отсутствуют экспериментальные данные о строении макроцепей этих полимеров. В работе [3] был проведен конформационный анализ ПАН и изучены комплексы хлорида цинка с мономером и полимерной цепью. В настоящей работе исследовано строение конформеров полимеров замещенных нитрилов $\sim(\text{CH}_2-\text{CX}(\text{CN}))_n\sim$, где $\text{X} \equiv \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$ с целью выяснения влияния заместителя X на характеристики макромолекулы.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В работе использовали пакеты квантово-химических программ AMPAC и GAMESS. Расчеты проводили как полуэмпирическими методами AM1, MNDO и PM3, так и неэмпирическим методом в базисе 3-21G*. Наиболее приемлемым по адекватности и затратам машинного времени оказался полуэмпирический метод AM1, поэтому все данные, касающиеся моделей макромолекул замещенных непредельных нитрилов, получены с

его помощью. Неэмпирическим методом проведены лишь контрольные расчеты некоторых моделей.

Для квантово-химического изучения строения конформеров макроцепей полимеров $\sim(\text{CH}_2-\text{CX}(\text{CN}))_n\sim$ необходимо определить низкомолекулярную модель участка цепи. При этом нужно учесть, что потенциал внутреннего вращения вокруг связи C–C одного звена макромолекулы зависит от конфигурации соседнего звена и возможен так называемый пентановый эффект [4, 5]. В работе [3] на примере ПАН показано, что наименьшей моделью, адекватно передающей особенности строения полимерной цепи, является димер, у которого в качестве концевых групп использованы атом водорода и метильная группа, т.е. симметричная молекула $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_3$. В данной работе использовали такую же модель с атомом хлора или метильной группой в качестве заместителя (рис. 1). Конформационный анализ проводили следующим образом. Исключили вращение трех центральных атомов углерода скелета цепи и рассматривали вращение фрагментов $\text{CH}_3-\text{CX}(\text{CN})-$ в направлении стрелок а и б. Для обоих изомеров данной молекулы (анти- и син-) у каждой из трех конформаций ($T - \varphi_a \sim 180^\circ, G^+ - \varphi_a \sim 60^\circ, G^- - \varphi_a \sim -60^\circ$), возможных при вращении по стрелке а, методом координаты реакции исследовали зависимость

E-mail: YanborisovVM@bsu.bashedu.ru (Янборисов Валерий Марсович).

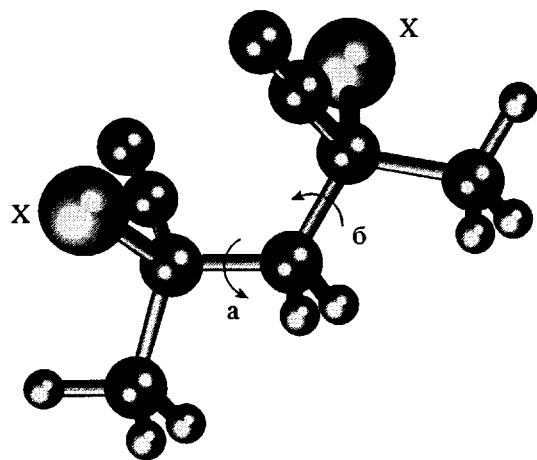


Рис. 1. Модель полимерной цепи. $X \equiv H, Cl, CH_3$.
Пояснения в тексте.

энталпии образования $\Delta_f H^\circ(\phi)$, где ϕ – угол внутреннего вращения фрагмента $-CX(CN)-CH_3$ по стрелке б. Шаг по углу ϕ предварительно подбирали в интервале $2^\circ-10^\circ$; использовали оптимальное значение угла, равное 5° . Проводили полную оптимизацию всех геометрических параметров

молекулы при движении по координате ϕ . В том числе варьировали параметр Φ_a , который в процессе движения по координате ϕ немного отклонялся от значений, приведенных выше для конформеров T , G^+ и G^- . На рис. 2 изображен участок контурной диаграммы $\Delta_f H^\circ(\Phi_a, \phi)$, рассчитанный методом AM1 вблизи конформации G^+G^- син-изомера молекулы $CH_3-CHCN-CH_2-CHCN-CH_3$. Таким образом, зависимости $\Delta_f H^\circ(\phi)$, полученные методом координаты реакции и изображенные на рис. 3, представляют собой сечения многомерной потенциальной поверхности, проведенные через ее минимумы и седловые точки.

Необходимо отметить, что при исследовании моделей с объемными заместителями Cl и CH_3 вращение по координате ϕ иногда (особенно в скрученных конформациях) приводило к провороту противоположного фрагмента $CH_3-CX(CN)-$, по-видимому, из-за стерического взаимодействия. Поэтому приходилось искусственно “выправлять” указанный фрагмент в исходное положение.

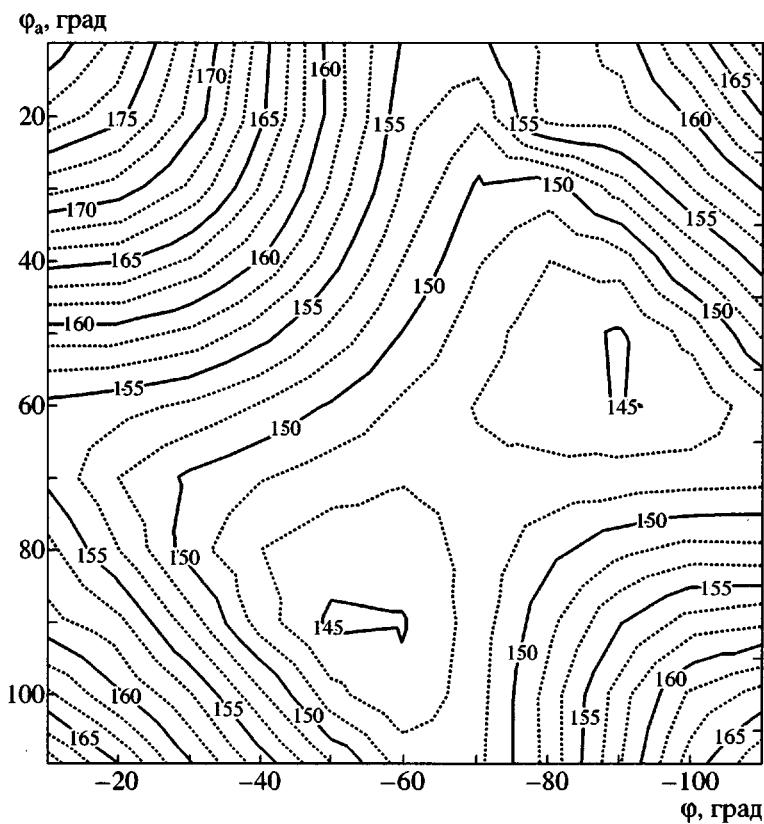


Рис. 2. Контурная диаграмма зависимости энталпии образования (кДж/моль) син-изомера $CH_3-CHCN-CH_2-CHCN-CH_3$ от углов поворота, изображенных на рис. 1.

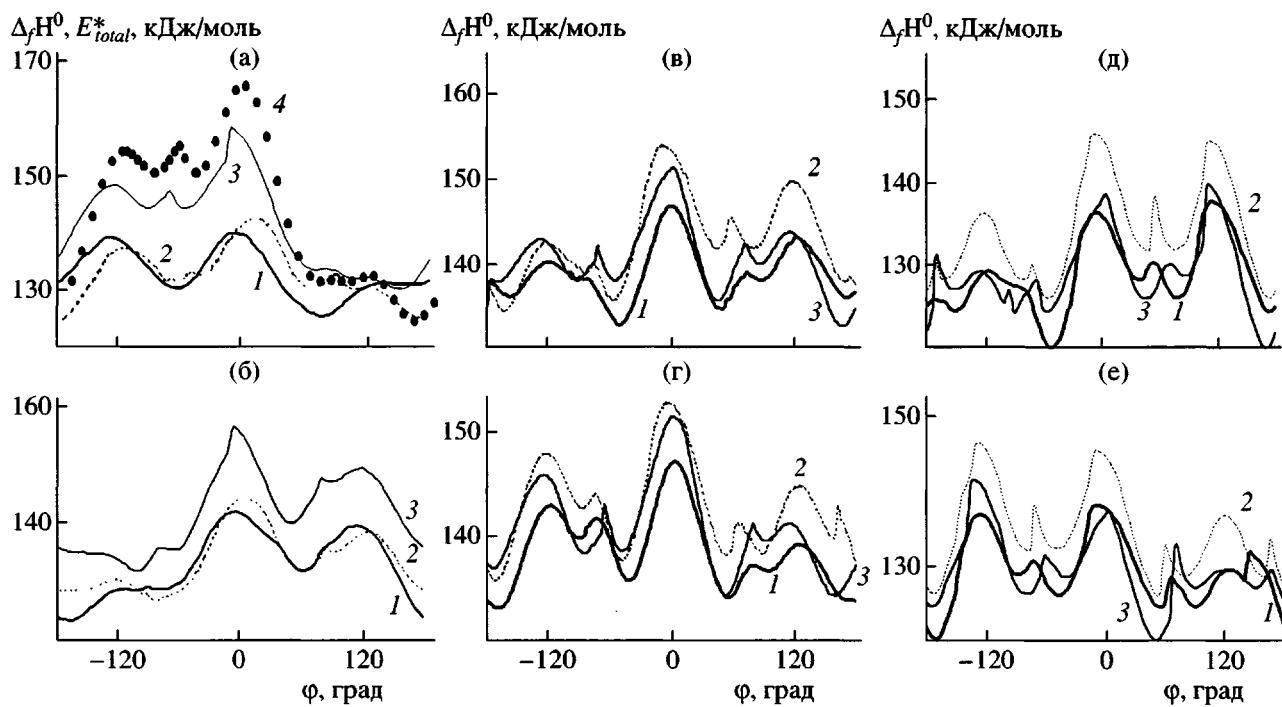


Рис. 3. Зависимость энталпии образования $\text{CH}_3\text{--CXCN--CH}_2\text{--CXCN--CH}_3$ (1–3) или полной энергии (4) от угла поворота фрагмента $-\text{CXCN--CH}_3$; $\text{X} = \text{H}$ (а, б), Cl (в, г), CH_3 (д, е); а, в, д – син-изомер; б, г, е – анти-изомер. 1, 2 и 3 – соответственно T , G^- и G^+ -конформации противоположного фрагмента $\text{CH}_3\text{--CXCN--}$ (метод расчета AM1), 4 – G^+ -конформация (неэмпирический расчет в базисе 3-21G*).

Высоту потенциального барьера U_0 определяли как разность Δ_fH° в максимуме и минимуме зависимости $\Delta_fH^\circ(\phi)$. Истинность переходного состояния, соответствующего максимуму, подтверждалась наличием единственного отрицательного значения силовой постоянной химической связи.

СТРОЕНИЕ КОНФОРМЕРОВ

Ранее в работе [3] при расчете димерной модели макромолекулы ПАН для некоторых конформеров на зависимостях $\Delta_fH^\circ(\phi)$ были выявлены близко расположенные минимумы, разделенные небольшим, но достаточно ощутимым барьером, и относящиеся к одному и тому же конформеру. Типичный пример двойного минимума приведен на рис. 2. Расчеты проводили в программе AMPAC методом AM1, в связи с чем правомерен вопрос: действительно ли некоторые конформеры имеют по два устойчивых состояния, или же это артефакт, обусловленный использованием полуэмпирического метода?

Для его решения по программе GAMESS неэмпирическим методом в базисе 3-21G* был проведен расчет конформера G^-G^+ син-изомера димерной модели полиакрилонитрила ($\text{CH}_3\text{--CHCN--CH}_2\text{--CH(CN)--CH}_3$).

Наименьшее количество двойных минимумов наблюдается для $\text{CH}_3\text{--CH(CN)--CH}_2\text{--CH(CN)--CH}_3$ (рис. 3а, кривая 4, полная энергия E_{total} скорректирована введением масштабирующего слагаемого: $E_{total}^* = E_{total} + 991740$ кДж/моль), а также моно- CH_3 -производного этого конформера ($\text{CH}_3\text{--CCH}_3\text{CN--CH}_2\text{--CHCN--CH}_3$). В обоих случаях были обнаружены по два минимума на потенциальной кривой, разделенные переходным состоянием. В первом случае глубина минимумов одинакова ввиду симметричности молекулы, а высота барьера равна 2.32 кДж/моль (метод AM1) или 4.70 кДж/моль (базис 3-21G*), во втором случае минимумы не симметричны, и высота барьера составляет 2.89 и 2.96 кДж/моль (метод AM1) или 4.99 и 5.10 кДж/моль (базис 3-21G*).

Для всех изученных моделей (рис. 2, 3) характерно наличие двойных минимумов на потенциальной кривой $\Delta_fH^\circ(\phi)$. Как правило, они расположены достаточно близко (через 10° – 40°) и разделены барьером не более 4–6 кДж/моль (здесь и далее – метод AM1). В качестве примера можно отметить минимумы при $\phi = -55^\circ$ и $\phi = -90^\circ$ на кривой 1 рис. 3а для син- $\text{CH}_3\text{--CH(CN)--CH}_2\text{--CH(CN)--CH}_3$. Наименьшее количество двойных минимумов наблюдается для $\text{CH}_3\text{--CH(CN)--CH}_2\text{--CH(CN)--CH}_3$; они характерны только для син-изомера в скру-

ченных конформациях (рис. 2 и рис. 3а, кривые 2–4). При переходе к более объемному, чем атом водорода, заместителю – атому хлора двойные минимумы присутствуют уже у обоих изомеров во всех скрученных конформациях; исключение составляет вытянутая конформация *TT* (рис. 3б, 3в, кривая 1). При еще более объемном заместителе – метильной группе практически все минимумы являются двойными (рис. 3д, 3е). Наличие двойных минимумов можно объяснить стерическим взаимодействием групп CN и X соседних звеньев макроцепи в случае вытянутых конформаций, а также взаимодействием этих же заместителей с продолжением цепи в скрученных конформациях. Поясним это подробнее для вытянутых конформеров. При наиболее выгодном скрещенном расположении заместителей у соседних атомов углерода скелета цепи группы CN и X соседних звеньев находятся на минимальном расстоянии друг от друга, например пары CN, X и X, CN на рис. 1. Если заместитель X достаточно объемен (Cl, CH₃), то возникает взаимное отталкивание, что приводит к некоторому повышению энергии. Минимум наблюдается при незначительном повороте (на 10°–20°) в ту или иную сторону от этого положения.

Как видно, для *T*-конформеров молекулы *син*-CH₃–CH(CN)–CH₂–CH(CN)–CH₃ цианогруппа не взаимодействует с ближайшим атомом водорода соседнего звена макроцепи. В случае *G*-конформеров (скрученная полимерная цепь) прослеживается явное взаимодействие боковой метильной группы, моделирующей продолжение цепи, с вращающимся фрагментом –CH(CN)–CH₃, а точнее, с цианогруппой. То же справедливо, когда вместо атома водорода рассматривается атом хлора или метильная группа (рис. 3в–3е). Более того, даже в *T*-конформациях заметно стерическое отталкивание цианогруппы и атома хлора или метильной группы. На потенциальных кривых $\Delta_f H^\circ(\phi)$ значения $\Delta_f H^\circ$ в минимумах для син- и анти-конфигураций (рис. 3) отличаются незначительно.

ВЫСОТА БАРЬЕРОВ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

По зависимостям $\Delta_f H^\circ(\phi)$ (рис. 3) произведена оценка высоты барьеров внутреннего вращения в звеньях макроцепей изучаемых полимеров (таблица).

В случае заместителя H реализуется всего 13 конформеров (рис. 3а, 3б), в отличие от 18 конформеров для каждого из заместителей Cl и CH₃ (рис. 3в, 3г и 3д, 3е). Например, скрученная *G*⁺*T*-конформация *анти*-изомера CH₃–CH(CN)–CH₂–CH(CN)–CH₃ не реализуется (нет минимума при $\phi = 180^\circ$ на линии *G*⁺ рис. 3б) вследствие отталкивания цианогруппы, а существуют только конформеры *G*⁺*G*⁺ и *G*⁺*G*⁻.

Для всех трех заместителей H, Cl и CH₃, причем как для *син*-, так и для *анти*-изомеров рассмотренных модельных молекул, скрученные конформации менее выгодны, чем вытянутые (рис. 3), что можно объяснить большим размером цианогруппы, которая сильно взаимодействует с боковым заместителем соседнего звена. Однако классический “пентановый эффект” [5], а именно, редкая реализуемость *гош*-конформаций противоположного знака *G*⁺*G*⁻ и *G*⁻*G*⁺, здесь выражен не столь ярко. Если в случае *цис*-изомера 2,4-цианопентана “пентановый эффект” налицо: конформер *G*⁺*G*⁻ практически запрещен по энергетическим соображениям (рис. 3а, линия *G*⁺, $\phi \sim -60^\circ$), то в случае более объемных заместителей *гош*-конформации одинакового знака *G*⁺*G*⁺ и *G*⁻*G*⁻, хотя и более энергетически выгодны, чем конформеры *G*⁺*G*⁻ и *G*⁻*G*⁺, но выигрыш составляет всего 2–4 кДж/моль (рис. 3в–3е). По-видимому, это опять же связано с большим объемом боковых заместителей.

Минимальная высота потенциального барьера внутреннего вращения примерно одинакова и не зависит от размера заместителя X: если для атома водорода $U_0 = 3\text{--}11$ кДж/моль, то в случае X = Cl или CH₃ величина $U_0 = 4\text{--}7$ и 4–11 кДж/моль, соответственно (таблица). Этот факт является поразительным, но нужно учесть, что для модели ПАН – молекулы 2,4-цианопентана реализуются всего 13 конформеров вместо ожидаемых 18 (по 9 для *син*- и *транс*-изомера). Здесь в случае *син*-изомера нет конформеров *TT* и *G*⁺*G*⁺, и в полимерной цепи будут встречаться только шесть конформеров *TG*⁺, *TG*⁻, *G*⁺*T*, *G*⁻*T*, *G*⁺*G*⁻ и *G*⁻*G*⁺ (конформер *G*⁺*G*⁻ крайне не выгоден). В случае *анти*-изомера не реализуются конформеры *TG*⁻ и *G*⁺*T*, а конформеры *G*⁺*T* и *G*⁻*G*⁻ одинаково энергетически выгодны и практически безбарьерно могут превращаться друг в друга. Следовательно, можно ожидать, что полимерная цепь ПАН будет обладать большей подвижностью, чем макромолекулы полимеров $\sim(\text{CH}_2\text{--CCl}(\text{CN}))_n\sim$ и $\sim(\text{CH}_2\text{--CCH}_3(\text{CN}))_n\sim$.

Высота барьеров внутреннего вращения U_0^* в полимерах $\sim(\text{CH}_2-\text{CX}(\text{CN}))_n\sim$

X	Изомер	Конформер	U_0 , кДж/моль	Конформер	U_0 , кДж/моль	Конформер	U_0 , кДж/моль			
H	син	-	-	-	TG ⁺	14	10	TG ⁻	10	14
		G ⁺ T	28	13	-	-	-	G ⁺ G ⁻	-	-
		G-T	8	3	G-G ⁺	14	11	G-G ⁻	6	14
	анти	TT	17	8	TG ⁺	8	17	-	-	-
		-	-	-	G ⁺ G ⁺	16	24	G ⁺ G ⁻	18	11
		G-T	12	17	G-G ⁺	12	7	-	-	-
Cl	син	TT	8	11	TG ⁺	12	14	TG ⁻	7	4
		G ⁺ T	11	8	G ⁺ G ⁺	16	14	G ⁺ G ⁻	5	11
		G-T	15	8	G-G ⁺	12	18	G-G ⁻	7	8
	анти	TT	6	5	TG ⁺	13	11	TG ⁻	7	10
		G ⁺ T	6	7	G ⁺ G ⁺	17	12	G ⁺ G ⁻	7	11
		G-T	9	7	G-G ⁺	15	14	G-G ⁻	10	12
CH ₃	син	TT	13	12	TG ⁺	11	17	TG ⁻	9	4
		G ⁺ T	20	14	G ⁺ G ⁺	13	13	G ⁺ G ⁻	5	11
		G-T	19	15	G-G ⁺	16	20	G-G ⁻	11	11
	анти	TT	12	7	TG ⁺	13	12	TG ⁻	11	17
		G ⁺ T	8	13	G ⁺ G ⁺	17	11	G ⁺ G ⁻	16	17
		G-T	11	11	G-G ⁺	19	16	G-G ⁻	17	20

* Приведены значения двух высот барьеров, относящихся к переходам между конформерами: G-T \longrightarrow G-G⁺ и G-T \longleftarrow G-G⁺ и т.п.

Таким образом, по результатам модельных квантово-химических расчетов установлено, что в полимере $\sim(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}))_n\sim$ реализуется гораздо меньше конформаций, чем в полимерах $\sim(\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{CN}))_n\sim$ и $\sim(\text{CH}_2-\text{CCH}_3(\text{CN}))_n\sim$. Вследствие объемных боковых заместителей цепи в приведенных выше полимерах минимумы энергии, соответствующие устойчивым конформерам, расщепляются на два, которые разделены небольшим барьером. Минимальная высота барьеров внутреннего вращения в рассматриваемых полимерах практически не зависит от размера заместителя (H, Cl или CH₃). Однако ввиду меньшего числа реализуемых устойчивых кон-

формеров в случае ПАН, макромолекулы этого полимера будут более подвижными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мовсумзаде Э.М., Шихиев И.А., Заидов Г.Ю., Мамедов М.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 12. С. 1888.
- Мовсумзаде А.Э., Ларионов С.Л., Григорьев Л.И. // Нефтехимия и нефтепереработка. 1997. Вып. 8. С. 54.
- Янборисов В.М., Талипов Р.Ф., Мовсумзаде Э.М., Егоров Н.А., Кулиева Р.В., Рекута Ш.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1165.

4. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
5. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.

The Conformational Analysis of Polymers of Some Substituted Unsaturated Nitriles. A Quantum-Chemical Study

V. M. Yanborisov, M. Yu. Zaitsev, and Yu. B. Monakov

Bashkir State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Russia

Abstract—The conformer structure of polymer macrochains $\sim(\text{CH}_2-\text{CX}(\text{CN}))_n\sim$, where $\text{X} \equiv \text{H}, \text{Cl}$, and CH_3 , was determined by quantum-chemical calculations using low-molecular-mass models imitating two macrochain units. It was established that, in the case of bulky substituents, some minima of potential curves, corresponding to stable conformers, split into two minima separated by a barrier of 3–6 kJ/mol. The height of barriers to internal rotation in units of the polymers under study is estimated.