

УДК 541.64:539.199

## КОНФОРМАЦИИ СПИРАЛЕЙ В ЦЕПЯХ ПОЛИ(АЛКИЛ ИЗОЦИАНАТОВ)<sup>1</sup>

© 2003 г. Н. В. Лукашева\*, S. Niemela\*\*, И. М. Неелов\*, А. А. Даринский\*, F. Sundholm\*\*

\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Polymer Chemistry Department, Helsinki University  
PB55, A.I. Virtasen Aukio 1, FIN-00014, Helsinki, Finland

Поступила в редакцию 28.01.2002 г.  
Принята в печать 04.10.2002 г.

Представлены результаты расчетов конформаций и энергий спиралей в полиалкилизоцианатах с алкильными группами разной длины. Расчеты выполнены методом молекулярной механики с использованием компьютерной программы MSI и набора потенциалов взаимодействия PCFF. Торсионные углы, определяющие конформацию основной цепи, имеют очень близкие значения для всех рассмотренных полимеров, а рассчитанные параметры спиралей соответствуют спирали 8/3, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Полученный результат подтверждает существующее предположение о том, что большинство полиалкилизоцианатов формируют одинаковую спиральную структуру вне зависимости от длины их боковой группы.

Полиалкилизоцианаты (**ПАИЦ**) – полимеры с повторяющимся звеном  $(-\text{CO}-\text{NR}-)_n$ , где R – боковая алкильная группа. Эти полимеры образуют в растворах лиотропную ЖК-фазу [1–4]. Кроме того, ПАИЦ с числом атомов углерода в алкильной боковой цепи  $4 \leq x \leq 12$  формируют термотропные жидкые кристаллы [5]. В связи с этим поведение ПАИЦ в растворах интенсивно изучали методом светорассеяния и гидродинамическим методом [6–10]. Исследования с помощью методов, чувствительных к полному размеру цепи, показали, что молекулы ПАИЦ с относительно низкой ММ (степени полимеризации  $n < 1000$ ) имеют конформацию жесткого стержня; с ростом ММ они перестают быть абсолютно жесткими, а когда  $n$  становится больше 10000, приобретают конформацию клубка [6, 11, 12]. Кроме того, размеры молекул ПАИЦ сильно зависят от полярности растворителя [8, 13, 14]. Жесткость молекул ПАИЦ обусловлена спиральным строением основной цепи, а их гибкость [6, 15–17] – как

накоплением торсионных и угловых колебаний на фоне спиральной конформации основной цепи, так и наличием стыков между спиральными участками разного знака, создающих изломы в цепях ПАИЦ. Недавние расчеты [18, 19] показали, что в молекулах ПАИЦ, наряду с малоугловыми стыками [12, 20, 21], могут существовать стыки, создающие изломы цепей на углы, большие  $90^\circ$ , и вкладом таких стыков в гибкость цепей ПАИЦ нельзя пренебрегать [14] – их вклад по своей величине сопоставим с вкладом флюктуаций торсионных углов.

Поскольку энергия стыков существенно выше энергии спирали [22], количество стыков в цепи невелико. Спиральные участки в цепях ПАИЦ имеют длину порядка 200–400 нм. Основная цепь ПАИЦ представляет собой последовательность амидных связей. Для амидной группы предпочтительным является плоское строение, но стерические взаимодействия между основной цепью и боковой группой скручивают молекулу в спиральную конформацию. Так, РСА полибутилизоцианата в твердом состоянии показал, что его молекулы имеют спиральную структуру с повторяющейся единицей, включающей восемь мономерных звеньев на три оборота спирали [23].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33135), фонда INTAS (грант 99-1114), Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38), Программы ESF “SUPERNET”, фонда Magnus Nortman (Финляндия) и Академии наук Финляндии.

E-mail: luk@imc.macro.ru (Лукашева Наталья Вячеславовна).

Таблица 1. Параметры спиральных конформаций ряда ПАИЦ

Полимер	Конформация спирали		Параметры спирали			Литература
	$\phi$ , град	$\psi$ , град	$n$	$\rho_0$ , град	$\tau$ , Å	
Расчет						
ПМИЦ	$\pm 40$	$\pm 160$	2.61	141	1.82	[24]
ПЭИЦ	$\pm 95$	$\pm 95$	4	90	1.8	[25]
ПЭИЦ	$\pm 40$	$\pm 40$	5	72	2.34	[18]
ПМИЦ	$\pm 60$	$\pm 172$	3.1	117	1.96	[20]
ПЭИЦ	$\pm 52$	$\pm 169$	3.0	123	1.98	[20]
ПБИЦ	$\pm 54$	$\pm 170$	3.0	121	1.98	[20]
ПЭИЦ	$\pm 39$	$\pm 165$	3.0	123.9	2.01	[21]
ПМИЦ	$\pm 44$	$\pm 159$	2.8	127	2.03	[26]
ПЭИЦ	$\pm 50$	$\pm 171$	2.9	128	2.10	[26]
Эксперимент						
ПБИЦ	$\pm 32$	$\pm 153$	2.66	135	1.94	[23]

Сpirальная структура молекул ПАИЦ была установлена и в работах, посвященных расчетам конформаций их цепей с помощью метода молекулярной механики [15, 20, 21, 24, 25] и метода молекулярных орбиталей [26]. В этих работах изучали структуру таких полимеров, как полиметилизоцианат (ПМИЦ), полиэтилизоцианат (ПЭИЦ) и полибутилизоцианат (ПБИЦ). Эти результаты суммированы в табл. 1, где приведены значения торсионных углов основной цепи  $\phi$ ,  $\psi$  и параметры спирали: число мономерных звеньев, приходящихся на виток спирали  $n$ , угол закручивания спирали  $\rho_0$  и шаг спирали  $\tau$ . Результаты расчетов, выполненных различными авторами, хотя и подтверждали спиральное строение молекул исследованных ПАИЦ, существенно различались. Так, некоторые авторы [20, 21, 24, 26] получили параметры спирали и конформации ПАИЦ, хорошо согласующиеся с рентгеноструктурными данными. Результаты расчетов других авторов [15, 25] отличались от экспериментальных. Причиной расхождения результатов являлось то, что существенно различались использованные авторами потенциалы.

Большинство этих работ были выполнены в 70-е годы, и набор существовавших тогда потенциалов для расчета взаимодействий в полимерных молекулах был ограничен. Scheraga и Troxell [24] применяли потенциальную функцию, разработанную для полипептидов, которая включала невалентные ван-дер-ваальсовы взаимодействия, электростатические взаимодействия и внутримолекулярные торсионные барьеры для вращения вокруг амидных связей. Результаты их расчета хорошо согласовывались с экспериментальными

данными. Han и Yu [25] пользовались в расчетах потенциальной функцией, которая включала только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, и пре-небрегали электростатическими и торсионными взаимодействиями. В результате они получили конформацию спирали, сильно отличающуюся от экспериментальной. Tonelli [15] выполнил расчеты с учетом всех перечисленных взаимодействий, но использованные им константы в потенциале, описывающем невалентные взаимодействия недостаточно хорошо подходили для полизоцианатов [27] и в результате он также не получил согласия с экспериментом. Во всех ранних работах расчеты проводили для коротких фрагментов, длина которых не превышала 4 мономерных звеньев. Более поздние расчеты [20, 21] были выполнены с использованием новых потенциальных функций, параметризованных на широкий класс полимеров и включающих кроме невалентных, торсионных и электростатических, также и деформационные вклады.

Кроме того, расчеты в этих работах были сделаны для длинных фрагментов молекул ПАИЦ, содержащих до 20–40 звеньев. Результаты, полученные этими авторами, хорошо согласуются с рентгеноструктурными данными. В отличие от перечисленных выше расчетов, в работе [26] расчеты конформаций спирали были выполнены методом молекулярных орбиталей. Авторы также получили результаты хорошо согласующиеся с рентгеновскими данными. Следует отметить, что рентгеновские данные существуют только для ПБИЦ – полимера с боковой группой ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ). Поэтому обычно авторы сравнивали результаты своих расчетов для рассмотренных выше полиме-

ров именно с этими экспериментальными данными. Основой для таких сравнений служило предположение, что большинство ПАИЦ независимо от длины их боковых групп, имеют одинаковую спиральную структуру, поскольку считают, что основной вклад в стерическое взаимодействие боковой группы с основной цепью вносит  $\alpha$ -атом (ближайший к основной цепи атом углерода) боковой группы и длина боковой цепи практически не оказывает влияния на параметры формирующейся в цепи ПАИЦ спирали.

В работе [20] (табл. 1) справедливость этого предположения была проверена для ряда полиалкилизоцианатов: ПМИЦ, ПЕИЦ и ПБИЦ. В настоящей работе для проверки этого предположения мы рассмотрели наряду с такими ПАИЦ, как ПМИЦ ( $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_n$ )<sub>n</sub> и ПЭИЦ ( $\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_n$ ), полимер с более сложной структурой: поли-2-бутилгексилизоцианат (ПБГИЦ)  $\{\text{CO}-\text{N}[\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2]\}_n$ . Этот полимер обладает не только более длинной, чем ПБИЦ, но и разветвленной боковой группой. Конформационная структура этих полимеров была рассчитана методом молекулярной механики с использованием одного из самых современных наборов потенциалов взаимодействия [28]. Мы провели расчет конформаций регулярных спиралей. Как было показано в предыдущих работах [20, 21], электростатические взаимодействия вносят значительный вклад в формирование спиральной конформации в цепях ПАИЦ. В основном все предыдущие расчеты были выполнены для изолированных молекул в вакууме. Но наличие окружения может существенно изменить вклад электростатических взаимодействий. Поэтому в настоящей работе мы учитывали влияние окружения на эти взаимодействия, рассматривая его как непрерывную среду с соответствующей диэлектрической постоянной. Расчеты были проведены при различных значениях диэлектрической постоянной  $\epsilon$ , отвечающих вакууму, неполярному растворителю и блочному состоянию.

## ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРОЦЕДУРА МИНИМИЗАЦИИ

В работе использовали набор потенциалов PCFF класса II программы MSI (BIOSIM). В дальнейшем (в таблицах, содержащих результаты расчетов) мы приведем только наиболее существенные вклады в полную энергию, такие как, энергия растяжения валентной связи, энергия деформации валентного угла, торсионный вклад, невалентные, стерические взаимодействия, которые в потенциале PCFF представлены в форме

“6–9” потенциала Леннарда–Джонса, включающего вклады отталкивания и дисперсионного притяжения валентно не связанных атомов, а также, кулоновские электростатические взаимодействия, которые представлены как взаимодействия точечных зарядов, приписываемых каждому атому. В работе [21] для расчетов ПЭИЦ использовали более раннюю версию набора потенциалов PCFF класса II, а именно, набор потенциалов PCFF91, в работе [20] – лифсоновский набор потенциалов EFF (потенциалы класса I), а в работах [15, 24, 25] – различные эмпирические потенциалы. Расчеты электростатических взаимодействий были нами выполнены при различных значениях диэлектрической постоянной, отвечающих вакууму  $\epsilon = 1.0$ , неполярному органическому растворителю  $\epsilon = 2.0$  [22] и блочному состоянию  $\epsilon = 3.5$ . Минимизацию осуществляли с помощью метода сопряженных градиентов и процедуры DISCOVER [28]. Точность расчетов составляла  $10^{-6}$ – $10^{-5}$ .

## КОНФОРМАЦИИ И ЭНЕРГИИ СПИРАЛЕЙ

Структуры повторяющегося фрагмента основной цепи ПАИЦ и боковых групп R приведены на рис. 1. R отвечает группе  $\text{CH}_3$  для ПМИЦ, группе  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$  в случае ПЭИЦ и группе  $\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$  для ПБГИЦ. Конформация повторяющегося фрагмента основной цепи ПАИЦ описывается двумя торсионными углами (рис. 1)  $\phi: \text{C}'-\text{N}2-\text{C}''-\text{N}3$ ;  $\psi: \text{N}1-\text{C}'-\text{N}2-\text{C}''$ . Конформации боковых групп описываются следующими торсионными углами:

$$\begin{aligned}\chi_1 &: \text{C}'-\text{N}2-\text{C}1-\text{C}2; \chi_2: \text{N}2-\text{C}1-\text{C}2-\text{C}3 \\ \chi_3 &: \text{C}1-\text{C}2-\text{C}3-\text{C}4; \chi_4: \text{C}2-\text{C}3-\text{C}4-\text{C}5 \\ \chi_5 &: \text{C}3-\text{C}4-\text{C}5-\text{C}6; \chi_6: \text{C}4-\text{C}5-\text{C}6-\text{H}6\end{aligned}$$

Для ПМИЦ поворот боковой группы не имеет значения, и конформация молекулы определяется только углами  $\phi, \psi$ . В случае ПЭИЦ такими углами являются  $\phi, \psi$  и  $\chi_1$ , а в случае ПБГИЦ – углы  $\phi, \psi, \chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \chi_5, \chi_6$ . Мы принимали для *цикло*-конформации значение торсионного угла  $0^\circ$  и соответственно для *транс*-конформации значение торсионного угла равнялось  $180^\circ$ .

### Димер

Предварительно перед расчетами конформации длинного фрагмента цепи мы построили карты конформационной энергии для димеров  $E(\phi, \psi)$  при

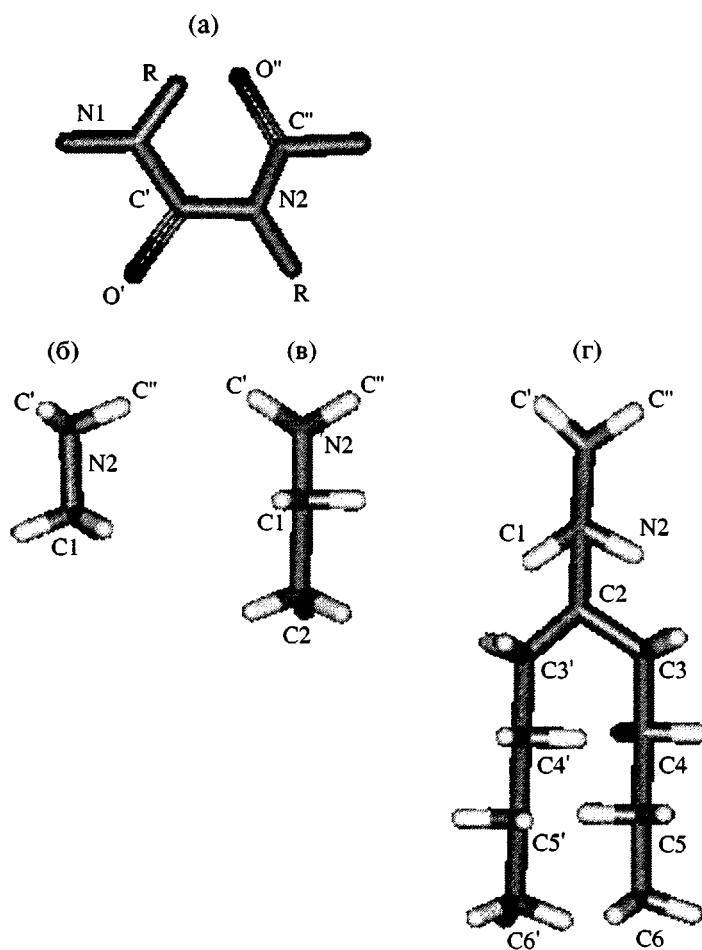


Рис. 1. Структура повторяющегося фрагмента основной цепи ПАИЦ (а) и боковых групп для ПМИЦ (б), ПЭИЦ (в) и ПБИЦ (г).

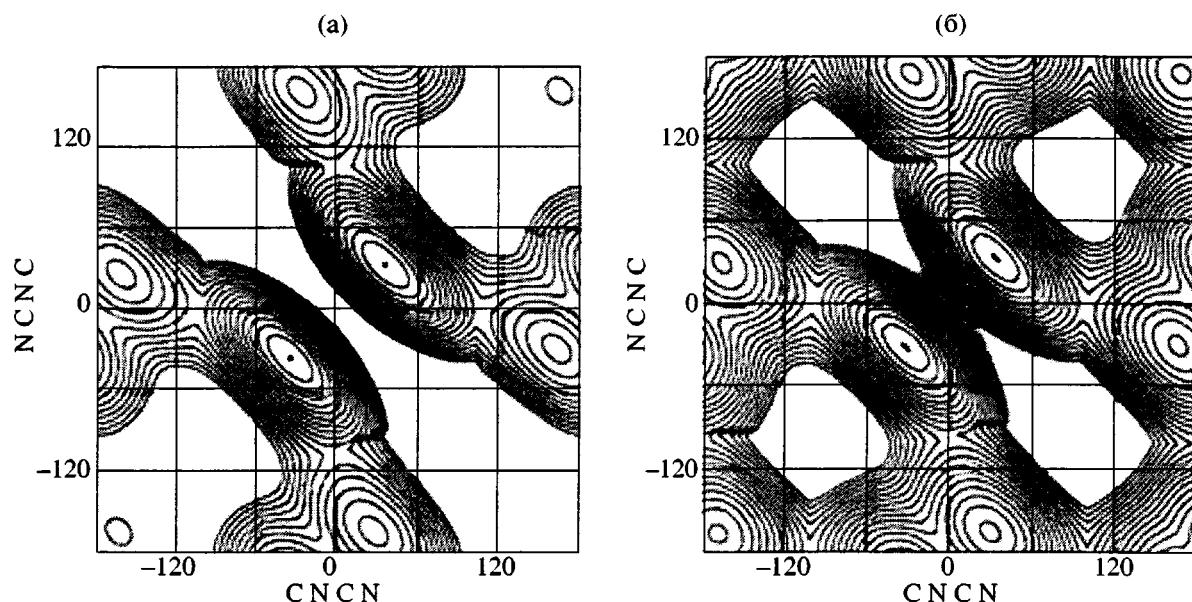


Рис. 2. Карты конформационной энергии  $E(\phi, \psi)$  для димерного фрагмента цепи ПМИЦ, конформация которого описывается углами  $\phi, \psi$ . Разница в энергии между соседними линиями составляет 4.19 кДж/моль.  $\epsilon = 1.0$  (а) и 3.5(б). Размерность осей – в градусах.

**Таблица 2.** Торсионные углы основной цепи и боковой группы для спиральных конформаций молекул ПМИЦ, ПЭИЦ и ПБГИЦ, а также параметры спиралей при  $\varepsilon = 1.0$  и 3.5

Полимер	$\phi$	$\psi$	$\chi_1$	$\chi_2$	$\chi_3$	$\chi_4$	$\chi_5$	$\chi_6$	$n$	$\rho_0$	$\tau$
$\varepsilon = 1.0$											
ПМИЦ	-159.8	32.0							2.63	138	2.02
ПЭИЦ	-163.8	40.0	-93.7						2.72	133	2.01
ПБГИЦ	-160.0	33.3	-106.8	-166.3	169.2	-171.4	176.2	-177.8	2.63	138	2.02
$\varepsilon = 3.5$											
ПМИЦ	-157.5	28.2							2.61	137	2.02
ПЭИЦ	-161.5	37.2	-92.5						2.68	132	2.0
ПБГИЦ	-157.2	32.0	-107.7	-177.6	173.1	-176.9	178.5	-179.9	2.62	137	2.02

**Таблица 3.** Полные энергии 20-меров ПМИЦ, ПЭИЦ и ПБГИЦ и энергии наиболее существенных вкладов в них для  $\varepsilon = 1.0, 2.0$  и 3.5

Вклады в энергию	Значения энергии (кДж/моль) для								
	ПМИЦ			ПЭИЦ			ПБГИЦ		
	$\varepsilon = 1.0$	$\varepsilon = 2.0$	$\varepsilon = 3.5$	$\varepsilon = 1.0$	$\varepsilon = 2.0$	$\varepsilon = 3.5$	$\varepsilon = 1.0$	$\varepsilon = 2.0$	$\varepsilon = 3.5$
Деформация валентной связи	62.4	94.7	111.0	68.3	104.8	124.0	128.2	160.9	179.3
Деформация валентного угла	170.5	164.2	163.4	191.1	176.0	172.6	450.0	433.7	423.6
Торсионный	772.6	751.7	745.8	705.2	691.8	686.7	1124.6	1115.8	1112.9
Невалентный	628.1	578.2	558.9	549.3	492.3	470.5	316.8	255.2	222.9
Отталкивание	2728.1	2615.8	2571.0	3218.3	3077.1	3020.2	6925.2	6823.0	6731.7
Притяжение	-2100.0	-2037.6	-2012.0	-2668.6	-2597.4	-2549.6	-6608.0	-6567.8	-6508.7
Кулоновский	-4618.2	-2278.5	-1294.7	-5503.6	-2720.1	-1546.5	-6921.9	-3437.9	-1957.6
Суммарные значения	-2973.2	-679.6	294.1	-4020.3	-1284.6	-121.9	-4994.5	-1501.7	-111.9

$\varepsilon = 1.0$  и 3.5. Карты для димера ПМИЦ приведены на рис. 2. Конформационное пространство сканировали с шагом  $10^\circ$ . Для каждого значения  $\varepsilon$  были получены три группы минимумов. Так, при  $\varepsilon = 1.0$  наблюдаются два самых глубоких минимума для значений торсионных углов  $\pm 30^\circ, \pm 30^\circ$ ; четыре минимума с углами  $\pm 160^\circ, \pm 30^\circ$  и  $\pm 30^\circ, \pm 160^\circ$  имеют энергию на  $\sim 25.1$  кДж/моль выше первого минимума; и два минимума с еще большей (по отношению

к первому минимуму) энергией (67.0 кДж/моль) с торсионными углами  $\pm 160^\circ, \pm 160^\circ$ .

Карта конформационной энергии при  $\varepsilon = 3.5$  дает минимумы при тех же значениях углов внутреннего вращения, но энергии всех этих минимумов примерно одинаковы, в отличие от случая  $\varepsilon = 1.0$ . Карты конформационной энергии  $E(\phi, \psi)$  для димеров ПЭИЦ и ПБГИЦ были построены при фиксированных, полностью вытянутых *транс*-конфор-

мациях боковых цепей. Потенциальные карты для этих ПАИЦ имеют такие же, как ПМИЦ, три группы минимумов при очень близких значениях углов внутреннего вращения (с абсолютными значениями  $40^\circ$  и  $160^\circ$ ).

### 20-мер

Для расчетов спиральной структуры цепей ПМИЦ, ПЭИЦ и ПБГИЦ использовали фрагмент состоящий из 20 мономерных звеньев, как и в работах [20, 21]. При минимизации полной энергии в качестве начальных конформаций мы рассмотрели спиральные конформации, отвечающие трем группам минимумов энергии, полученных для димеров. Например, для ПМИЦ – это следующие группы:

1.  $\pm 30^\circ, \pm 30^\circ$
2.  $\pm 160^\circ, \pm 30^\circ; \pm 30^\circ, \pm 160^\circ$
3.  $\pm 160^\circ, \pm 160^\circ$

Начальные конформации боковых групп для ПЭИЦ и ПБГИЦ полагали полностью вытянутыми, как для димеров. Поиск глобального минимума осуществляли в пространстве всех переменных, описывающих структуру основной цепи и боковых групп. Если для димера глобальный минимум отвечал конформации с углами из первой группы, то минимизация энергии длинного фрагмента цепи дала глобальный минимум с углами, близкими углам второй группы стартовых конформаций. Структуры, полученные в результате минимизации стартовавшей из начальных конформаций 1 и 3 группы не имели регулярных спиральных конформаций.

Торсионные углы для 20-меров ПМИЦ, ПЭИЦ и ПБГИЦ в левозакрученной спиральных конформациях, отвечающих самым низким энергиям, приведены в табл. 2. Торсионные углы, определяющие конформацию основной цепи  $\phi, \psi$  для всех полимеров, очень близки, соответственно очень близки и параметры их спиралей. Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение о том, что в цепях большинства ПАИЦ формируется одинаковая спиральная структура независимо от размера боковых групп. С ростом  $\epsilon$  наблюдается некоторое уменьшение равновесных значений торсионных углов  $\phi, \psi$  (на  $1^\circ\text{--}3^\circ$ ). Для правой спирали торсионные углы будут иметь противоположные знаки. Полученные

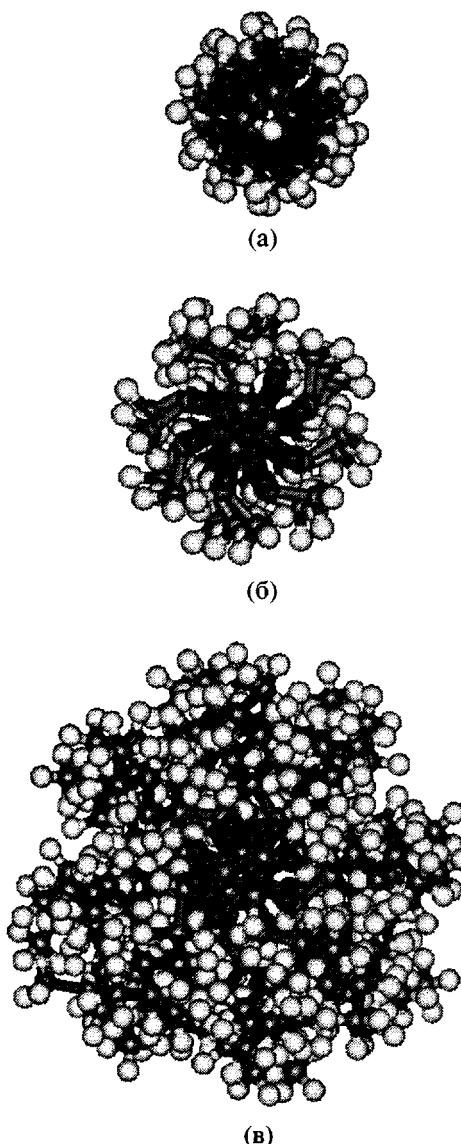


Рис. 3. Проекции спиральных структур ПМИЦ (а), ПЭИЦ (б) и ПБГИЦ (в) на ось спиралей.

значения торсионных углов отвечают спиралям  $8/3$  (8 звеньев на 3 полных оборота) с углами закручивания  $\rho_0 \sim 133^\circ\text{--}137^\circ$  на звено. Эти величины лучше согласуются с рентгеноструктурными данными [23], чем результаты, полученные в работах [20, 21] (табл. 2). Что касается боковой цепи в ПБГИЦ, она, за исключением ближайшей к основной цепи группы  $\text{CH}_2$ , принимает практически полностью вытянутую *транс*-конформацию (углы  $\chi_2\text{--}\chi_5$  близки к  $180^\circ$ ). Проекции спиральных структур 20-меров полиалкилизоцианатов полиметилизоцианата, ПЭИЦ и ПБГИЦ на ось спирали показаны на рис. 3.

В табл. 3 приведены полные энергии и вклады различных взаимодействий в них для значений диэлектрической постоянной  $\epsilon = 1.0, 2.0$  и  $3.5$ . В таблицу включены энергии только тех взаимодействий, которые дают наибольшие вклады в полную энергию. Формирование равновесной структуры определяется балансом всех взаимодействий в полимерной цепи. Как видно, с изменением  $\epsilon$  меняется не только электростатический вклад, который напрямую зависит от  $\epsilon$ , но меняются также, хотя и менее существенно, вклады других взаимодействий. Таким образом, при каждом  $\epsilon$  формируется новая равновесная конформация, но, как отмечено выше, изменение конформации не очень значительно. Во всех случаях основной вклад в энергию спиральной конформации дают электростатические взаимодействия.

Таким образом, полученные спиральные структуры для всех рассмотренных полимеров имеют очень близкие конформации, и все они отвечают спирали  $8/3$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными [23]. Полученный результат подтверждает существующее предположение о том, что основную роль в формировании спиральной структуры в ПАИЦ играет ближайший к основной цепи атом углерода боковой группы. Расчеты также показали, что конформация спирали слабо зависит от величины диэлектрической постоянной.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aharoni S.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 7. P. 1439.
2. Aharoni S.M. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 1. P. 94.
3. Aharoni S.M., Walsh E.K. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 1. P. 271.
4. Conio G., Bianchi E., Ciferri A., Krigbaum W.R. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 856.
5. Aharoni S.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 5. P. 1303.
6. Bur A.J., Roberts D.E. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 1. P. 406.
7. Цветков В.Н., Рюмцев Ю.Л., Алиева Ф.М., Штенникова И.Н., Саввов С.М. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т.16. № 8. С. 1627.
8. Berger M.N., Tidswell B.M. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1973. № 42. № 6. P. 1063.
9. Murakami H., Norisuye T., Fujita H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 345.
10. Kuwata M., Murakami H., Norisuye T., Fujita H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2731.
11. Bur A., Fetter L. // J. Chem. Rev. 1976. V. 76. № 3. P. 727.
12. Ito T., Chikiri H., Teramoto A., Aharoni S.M. // Polym. J. 1988. V. 20. № 2. P. 143.
13. Schneider N.S., Furusaki S., Lenz R.W. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 4. P. 933.
14. Cook R., Johnson R.D., Wade C.G., O'Leary D.J., Munoz B., Green M.M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 14. P. 3454.
15. Tonelli A.E. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 5. P. 628.
16. Cook R. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 8. P. 1961.
17. Mansfield M.I. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 854.
18. Lukasheva N.V., Niemela S., Neelov I.M., Darinskii A.A., Sundholm F., Cook R. // Polymer. 2001. V. 43. № 4. P. 1527.
19. Lukasheva N.V., Niemela S., Neelov I.M., Darinskii A.A., Sundholm F., Cook R. // Polymer (in press).
20. Lifson S., Felder C.E., Green M.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 16. P. 4142.
21. Overurf G.E. Thesis to the Graduate Faculty, California State University, Hayward, 1994.
22. Lifson S., Andreola C., Peterson N.C., Green M.M. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 24. P. 8850.
23. Shmuelli U., Traub W., Rosenheck K.J. // J. Polym. Sci. A. 1969. V. 7. № 2. P. 515.
24. Scheraga H.A., Troxell T.C. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 4. P. 385.
25. Han C.C., Yu H. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1973. V. 14. № 1. P. 121.
26. Aleman C., Green M.M. // Macromol. Theory and Simul. 2001. V. 10. № 1. P. 100.
27. Brandt D.A., Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 11. P. 2791.
28. DISCOVER. Molecular Simulation. User Guide. San Diego, 1996.

## Helix Conformations in Poly(alkyl isocyanate) Chains

N. V. Lukasheva\*, S. Niemela\*\*, I. M. Neelov\*, A. A. Darinskii\*, and F. Sundholm\*\*

\*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

\*\* Polymer Chemistry Department, Helsinki University,  
PB55, A.I. Virtasen Aukio 1, FIN-00014, Helsinki, Finland

**Abstract**—Helix conformations and energies in poly(alkyl isocyanate)s with alkyl groups of various lengths were calculated using the molecular mechanics method run in the PCFF force field with the MSI software. The torsion angles determining the backbone conformation have very close values for all the polymers in question, and the calculated parameters of helices correspond to a 8/3 helix, in good agreement with experimental data. This result supports the existing assumption that most poly(alkyl isocyanate)s form the same helical structure irrespective of the length of their side group.