

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ НА КОНФОРМАЦИИ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2007 г. Н. В. Лукашева, А. А. Даринский

Институт высокомолекулярных соединений

Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 17.10.2005 г.

Принята в печать 31.07.2006 г.

Полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1 выполнены расчеты конформаций, барьеров внутреннего вращения, а также энергий изгибных деформаций молекул, моделирующих фрагменты цепи жесткоцепного полимера поли(*n*-фениленбензо-бис-оксазола). Модельные молекулы включали несколько гетероциклов и по размеру превышали мономерное звено указанного полимера, которое состоит из одного гетероцикла и фениленового цикла. Для молекул, в которых все гетероциклы дважды протонированы (по атомам азота), оптимальной является плоская конформация цепи (как и для незаряженных молекул). В то же время барьеры внутреннего вращения в таких молекулах поникаются по сравнению с нейтральной молекулой. Однако, если в молекуле протонированы не все гетероциклы, барьеры оказываются существенно выше, чем в нейтральной молекуле. Для молекул, в которых все гетероциклы четырежды протонированы (по атомам азота и по атомам кислорода), расчет оптимальных конформаций проводили также методом *ab initio*. Для этих молекул оптимальной оказывается конформация, в которой фенильные циклы и гетероциклы повернуты относительно друг друга почти на 50°. В данном случае высота барьера даже ниже, чем в молекулах с дважды протонированными гетероциклами. Для жесткости цепи поли(*n*-фениленбензо-бис-оксазола) на изгиб эффект протонирования оказывается слабым.

Жесткоцепные ароматические гетероциклические полимеры обычно обладают высокими механическими характеристиками вдоль оси ориентации, термоокислительной стабильностью, устойчивостью к агрессивным средам, а также нелинейными оптическими свойствами [1–6]. Ароматические гетероциклические полимеры растворяются в сильных протонирующих кислотах. Протонирование позволяет получить растворы этих полимеров. В результате присоединения протонов к макромолекуле меняется энергия внутримолекулярных взаимодействий, поэтому конформация и подвижность протонированной макромолекулы могут отличаться от этих характеристик для незаряженной молекулы. Существует ряд работ, посвященных данному вопросу.

В частности, в работе [7] изучали влияние протонирования на конформацию и барьеры внутреннего вращения макромолекулы типичного представителя класса жесткоцепных полимеров – поли(*n*-фениленбензо-бис-оксазола) (ПБО). Методами квантовой химии были выполнены расчеты для молекулы, моделирующей фрагмент цепи ПБО, отвечающий мономерному звену, состоящему из одного фениленового цикла (Φ) и одного гетероцикла (Γ) (бензо-бис-оксазола). В модельной молекуле к концам этого фрагмента присоединены атомы водорода (рис. 1а). Оказалось, что как для незаряженного, так и для протонированного мономерного звена минимуму энергии отвечает конформация, в которой оба циклических фрагмента лежат в одной плоскости. Расчеты показали, что протонирование существенно влияет на высоту барьера внутреннего вращения вокруг связи C–C между фенильным циклом и гетероциклом. Его величина возрастает с 10.55 кДж/моль для нейтральной молекулы до 16.83 и 31.28 кДж/моль для молекул, содержащих один или два протона соответственно.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-03-32450а), Московского научно-технического центра и Европейского отдела аэрокосмических исследований (проект 2229).

E-mail: adar@imc.macro.ru (Даринский Анатолий Анатольевич).

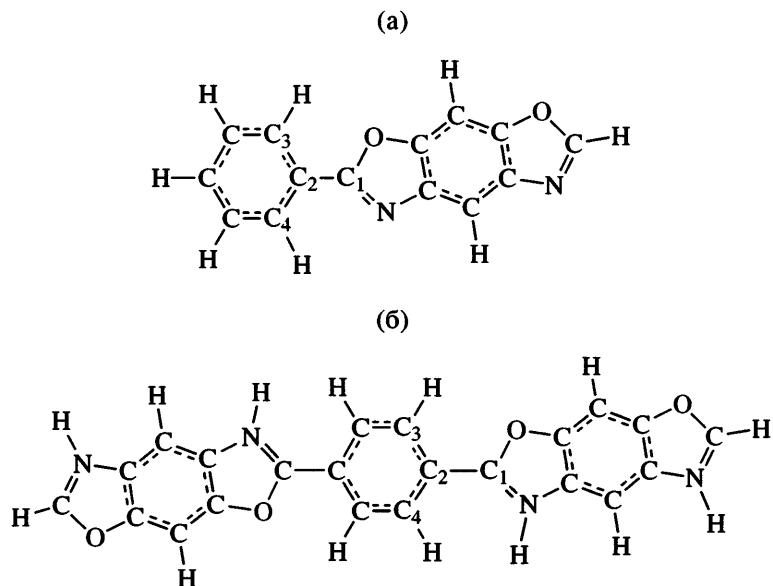


Рис. 1. Структуры модельных молекул для мономерного звена ПБО ($\Phi-\Gamma$) (а) и фрагмента основной цепи ПБО из двух гетероциклов и фенильного цикла ($\Gamma-\Phi-\Gamma$) (б).

Представляет интерес влияние протонирования на изгибную жесткость цепи полимера. Экспериментальные исследования растворов ПБО и таких жесткоцепных полимеров, как полип(*n*-фениленбензо-бис-тиазол) и полип-*n*-фенилен [8, 9] показали, что они существенно более гибкие, чем можно было ожидать исходя из их стержнеобразной молекулярной топологии. Результаты моделирования методом молекулярной динамики изолированных незаряженных цепей таких полимеров [10] свидетельствуют о том, что источником их гибкости являются изгибные деформации. В частности, в случае ПБО в результате изгиба цепи либо у атома углерода гетероцикла, либо у атома углерода фенильного цикла происходит нарушение плоскостного строения цепи, а именно, выход связи, соединяющей циклические фрагменты цепи, из плоскости одного из них. В результате расчетов энергий изгиба, выполненных в работе [7] для протонированных мономерных звеньев $\Phi-\Gamma(1+)$ и $\Phi-\Gamma(2+)$ методом AM1, обнаружено, что протонирование слабо влияет на деформационные характеристики мономера.

Выводы, сделанные на основании расчетов для мономерного звена ПБО, были перенесены на полимерную цепь. Однако следует иметь в виду, что в полностью протонированных цепях ПБО каждый фенильный цикл имеет протонированные гетероциклы с обеих сторон, что может по-

влиять как на равновесную конформацию, так и на высоту и положение барьера внутреннего вращения цепи, а также сказаться на ее деформационных характеристиках. Поэтому в настоящей работе мы провели расчеты для молекул, моделирующих фрагменты цепи, по размеру превышающие мономерное звено. Как и для мономерного звена, на концах модельных молекул для более длинных фрагментов цепи помещали атомы водорода. В дальнейшем молекулы, в которых все гетероциклы протонированы, будем называть полностью протонированными или протонированными молекулами, а молекулы, в которых из двух последовательных по цепи гетероциклов один протонирован, а второй не содержит зарядов – частично протонированными молекулами.

Как будет показано ниже, рассмотрение более длинных, чем мономерное звено, молекул приводит к выводу, что барьеры внутреннего вращения в полностью протонированной цепи не только не повышаются, но даже несколько понижаются по сравнению с нейтральной молекулой. Однако в частично протонированной молекуле барьеры существенно выше, чем в нейтральной молекуле.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

В работе рассмотрены *цис*-изомерные молекулы ПБО, поскольку этот полимер технологиче-

ски более предпочтителен [8, 9]. Термин “цис” здесь относится к положению двух атомов кислорода (или атомов азота) в гетероцикле. В цис-стереоизомерах оба однотипных атома находятся по одну сторону от длинной оси гетероцикла. Расчеты были выполнены как для незаряженных, так и для заряженных молекул. Как показано в работе [7], протонирование атомов азота энергетически более предпочтительно, поэтому такой случай реализуется, как правило, в сильных кислотах. Однако в очень сильных кислотах (например, метан-сульфоновая или хлор-сульфоновая [11]) каждый гетероцикл может присоединять до четырех протонов (протоны кроме атомов азота могут присоединяться и к атомам кислорода). Поэтому расчеты были проведены для молекул, содержащих дважды протонированные (по атомам азота) гетероциклы, а также для молекул с четырежды протонированными (по атомам азота и атомам кислорода) гетероциклями. В основном расчеты были выполнены для молекул $\Phi-\Gamma$ и $\Gamma-\Phi-\Gamma$ (рис. 1). Для нейтральной молекулы и молекулы с дважды протонированными гетероциклями были рассмотрены также более длинные последовательности циклов $\Phi-\Gamma-\Phi-\Gamma-\Phi$ и $\Gamma-\Phi-\Gamma-\Phi-\Gamma-\Phi-\Gamma$. Для расчетов оптимальных конформаций, барьеров внутреннего вращения и энергий изгибных деформаций незаряженных молекул и молекул с дважды протонированными гетероциклями использовали полуэмпирический квантовохимический метод AM1 программы HyperChem (версия 6). Расчеты этим методом конформаций и барьеров внутреннего вращения для незаряженных макромолекул ПБО хорошо согласуются с расчетами *ab initio* и экспериментальными данными [7]. Оптимальные конформации и барьеры внутреннего вращения молекул, содержащих четырежды протонированные гетероциклы, были рассчитаны с помощью методов *ab initio* (в малом (RHF/3-21G) и среднем (RHF/6-31G базисах) и AM1.

Стартовые структуры для расчетов оптимальных конформаций незаряженных молекул строили с использованием стандартных значений валентных связей и валентных углов для циклических фрагментов. Для расчетов оптимальной геометрии протонированных молекул в качестве стартовых структур были взяты нейтральные молекулы в энергетически наиболее выгодных конформациях.

Минимизацию энергии проводили при полной оптимизации геометрии молекулы. При расчетах зависимости энергии молекулы от угла вращения вокруг связи между фенильным циклом и гетероциклем в качестве начальной выбирали конформацию, отвечающую минимуму энергии. Торсионный угол меняли с шагом 10° в интервале $0-180^\circ$ при полной оптимизации по всем остальным параметрам. В более длинных молекулах варьировали один из углов у центрального фенила (рис. 1б), а другие торсионные углы оптимизировали вместе с другими параметрами. Оптимальная геометрия, получаемая на каждом предыдущем шаге, была использована как стартовая для каждого последующего значения угла внутреннего вращения.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Нейтральные и дважды протонированные молекулы $\Phi-\Gamma$ и $\Gamma-\Phi-\Gamma$

Для описания взаимной ориентации гетероцикла и фенильного цикла, меняющейся при вращении вокруг одинарной связи С–С между ними, можно использовать четыре угла: O–C1–C2–C3, O–C1–C2–C4, N–C1–C2–C3 и N–C1–C2–C4. Для представления результатов расчетов был выбран один из этих углов O–C1–C2–C3 (ϕ на рис. 1). Расчеты показали, что в случае незаряженных и дважды протонированных молекул $\Phi-\Gamma$ и $\Gamma-\Phi-\Gamma$ все циклические фрагменты плоские. Кроме того, существуют два минимума энергии, которым отвечают две конформации; в каждой из них фенильные циклы и гетероциклы расположены в одной плоскости. ($\phi = 0^\circ$ и 180°). Для молекул $\Phi-\Gamma$ указанные конформации эквивалентны, и соответственно их энергии равны. Для молекул $\Gamma-\Phi-\Gamma$ эти конформации различаются взаимной ориентацией гетероциклов. Угол $\phi = 0^\circ$ соответствует конформации, в которой атомы кислорода расположены по разные стороны от длинной оси молекулы (рис. 1б), а $\phi = 180^\circ$ – конформации, в которой атомы кислорода обоих гетероциклов находятся по одну сторону от длинной оси молекулы. Энергии данных конформаций несколько различны. Так для нейтральных молекул такое различие несущественно (0.13 кДж/моль), а для дважды протонированных молекул один минимум глубже другого на ~ 0.54 кДж/моль.

Конформации с $\phi = 0^\circ$ были выбраны в качестве стартовых при расчетах потенциалов внут-

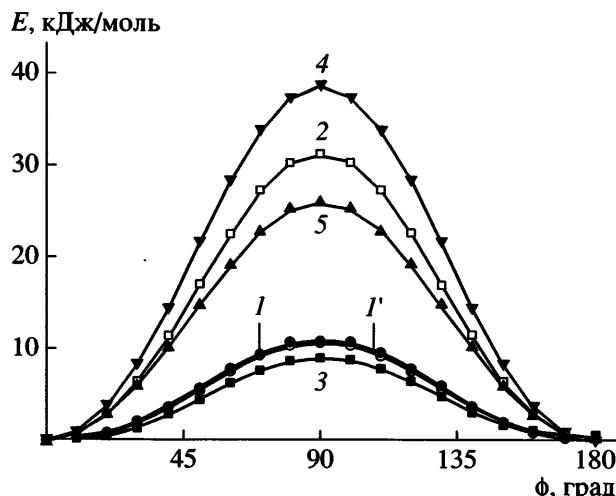


Рис. 2. Зависимости энергий от угла внутренне-го вращения для модельных молекул $\Phi-\Gamma$ (1), $\Gamma-\Phi-\Gamma$ (1'), $\Phi-\Gamma(2+)$ (2), $\Gamma(2+)-\Phi-\Gamma(2+)$ (3) и $\Gamma-\Phi-\Gamma(2+)$ для вращений вокруг связей между фенильным циклом и протонированным (4) и незаряженным (5) гетероциклами.

ренного вращения. На каждом шаге по углу ϕ все четыре угла, определяющие взаимную ориентацию примыкающих к оси вращения связей фенильного цикла и гетероцикла, меняли согласованно, чтобы не нарушить плоскостного строения циклических фрагментов. Результаты расчетов приведены на рис. 2 (кривые 1, 1', 2, 3). Положению максимума конформационной энергии для молекул $\Phi-\Gamma$ и $\Gamma-\Phi-\Gamma$ отвечает угол $\phi = 90^\circ$. Для нейтральных молекул добавление второго гетероцикла не меняет положений минимума и максимума энергии, а только незначительно влияет на высоту барьера внутреннего вращения (он возрастает от 10.55 до 10.76 кДж/моль) (рис. 2, кривые 1, 1'). Таким образом, оптимальные конформации и барьеры в молекулах, соответствующих мономерному звену и трехзвенному фрагменту цепи ПБО, совпадают, следовательно, при расчетах конформационных характеристик незаряженных макромолекул можно ограничиться рассмотрением только мономерного звена.

Как оказалось, для протонированных молекул это не так. Хотя при переходе от молекулы $\Phi-\Gamma(2+)$ к молекуле $\Gamma(2+)-\Phi-\Gamma(2+)$ (рис. 2, кривые 2 и 3) положения минимума и максимума не изменяются, высота барьера резко уменьшается от 31.28 до 8.83 кДж/моль и становится даже несколько ниже, чем в нейтральной молекуле. Следует отметить, что минимуму энергии при каж-

дом фиксированном значении угла вращения вокруг одной из связей между циклами отвечает такая конфигурация молекулы, в которой фенильный цикл и второй гетероцикл лежат в одной плоскости.

Чтобы выяснить, как скажется на высоте барьера удлинение цепи, аналогичные расчеты проведены для молекулы $\Phi-\Gamma(2+)-\Phi-\Gamma(2+)-\Phi$. Расчет зависимости конформационной энергии от угла внутреннего вращения был выполнен для связи между одним из гетероциклов и фенильным циклом, расположенным в центральной части молекулы (рис. 1б). Расчет показал, что минимумам энергии молекулы по-прежнему отвечают плоские конформации, а высота барьера меняется слабо (8.21 кДж/моль) по сравнению с молекулой $\Gamma(2+)-\Phi-\Gamma(2+)$. При каждом фиксированном значении угла вращения минимуму энергии отвечают плоская конформация частей молекулы по одну и по другую сторону от связи вращения. Дальнейшее удлинение молекулы существенно не сказывается на высоте барьера.

Таким образом, в дважды протонированных макромолекулах ПБО барьер внутреннего вращения понижается по сравнению с незаряженной молекулой полимера, а оптимальная конформация не изменяется.

Для молекул $\Phi-\Gamma(4+)$ и $\Gamma(4+)-\Phi-\Gamma(4+)$, содержащих четырежды протонированные гетероциклы, даже оптимальные конформации оказываются разными. В первом случае гетероцикл и фенильный цикл лежат в одной плоскости, а во втором фенильный цикл развернут почти на 50° из плоскости, образованной гетероциклами. Оказалось, что барьер внутреннего вращения в молекуле $\Gamma(4+)-\Phi-\Gamma(4+)$ понижается по сравнению как с незаряженной молекулой, так и с дважды протонированной молекулой и составляет ~5.86 кДж/моль.

Для оценки влияния протонирования на жесткость цепи ПБО при изгибе незаряженной и протонированной молекул $\Gamma-\Phi-\Gamma$ были проведены расчеты энергий деформаций, связанных с выходом связи C-C между гетероциклом и фениленовым циклами из плоскости одного из них. Оказалось, что, как и для мономерного звена [7], величины энергий в обоих случаях практически совпадают, т.е. протонирование не сказывается на жесткости цепи ПБО на изгиб. Оценки коэф-

фициента изгибной упругости дали величину 0.044 кДж/моль град².

Частично протонированная молекула

Полученные выше результаты имеют отношение к полностью протонированной цепи. Такая ситуация наблюдается либо при растворении в чистой кислоте, либо в кислоте с небольшим содержанием воды. Известно, однако, что при добавлении большого количества воды [11–13], заряженные цепи частично депротонируются.

Был рассмотрен случай, когда из двух последовательных по цепи гетероциклов молекулы Г–Ф–Г один дважды протонирован по атомам азота, а второй не содержит зарядов. Минимумам энергии, как и у полностью протонированной молекулы, отвечают плоские конформации ($\phi_1 = \{0^\circ, 180^\circ\}$ и $\phi_2 = \{0^\circ, 180^\circ\}$). Расчет барьера вращения вокруг связи, соединяющей фениленовый цикл с протонированным гетероциклом, показал, что высота барьера резко возрастает по сравнению с нейтральной молекулой и становится равной ~38.77 кДж/моль (рис. 2, кривая 4). Для второй связи, соединяющей фениленовый цикл с непротонированным гетероциклом, высота барьера достигает 25.87 кДж/моль (рис. 2, кривая 5), что также значительно выше, чем в нейтральной молекуле.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты показали, что при протонировании высота барьера внутреннего вращения меняется таким образом, что в полностью протонированных молекулах барьер понижается, а в частично протонированных – повышается. Какие факторы могут приводить к различиям в высотах барьеров внутреннего вращения незаряженной и протонированной молекул? Это потеря делокализации заряда при повороте фенильного цикла из копланарного с гетероциклом состояния и изменение энергии кулоновских взаимодействий в ходе поворота.

Потерю делокализации можно оценить по изменениям порядка связи, вокруг которой происходит вращение. На рис. 3 приведены зависимости порядка связи от величины торсионного угла для нейтральной и дважды протонированной молекул Г–Ф–Г и, для сравнения, дважды протони-

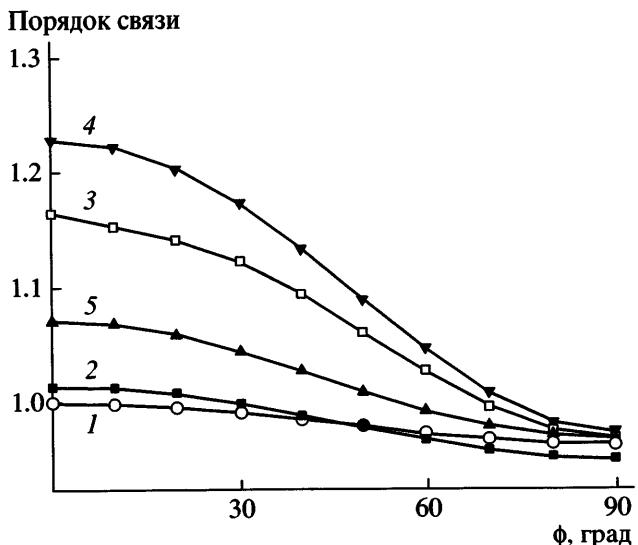


Рис. 3. Порядок связи как функция угла внутреннего вращения для модельных молекул Г–Ф–Г (1), Г(2+)-Ф–Г(2+) (2), Ф–Г(2+) (3) и Г–Ф–Г(2+) для вращений вокруг связей между фенильным циклом и протонированным (4) и незаряженным (5) гетероциклами.

рованной молекулы Ф–Г. Видно очень большое различие между результатами. Вместо резкого уменьшения порядка связи ($\Delta(0^\circ–90^\circ) = 0.195$) для протонированной молекулы Ф–Г, в ~5 раз превышающего изменение порядка связи ($\Delta = 0.036$) для нейтральной молекулы, в случае протонированной молекулы Г–Ф–Г порядок связи меняется только на 0.063. Этот эффект проявляется и в изменении длины связи. Так, если в нейтральной молекуле Ф–Г длина связи меняется от 1.454 Å при 0° до 1.460 Å при 90°, то в протонированной длина связи увеличивается от 1.421 Å (0°) до 1.451 Å (90°). В то время как в протонированной молекуле Г–Ф–Г удлинение связи менее значительно (от 1.458 Å (0°) до 1.470 Å (90°)).

Различия в делокализации заряда для молекул различной длины и ее изменения при вращении вокруг связи между циклами проявляются также и в распределении зарядов между атомами. Так, при увеличении длины нейтральной молекулы распределение зарядов меняется слабо, в то же время для протонированной молекулы различие в распределении зарядов при переходе от Ф–Г к Г–Ф–Г очень велико – особенно для атомов, примыкающих к связи вращения (рис. 4). Изменения в распределении зарядов на атомах, наблюдающиеся при вращении вокруг связи между циклами

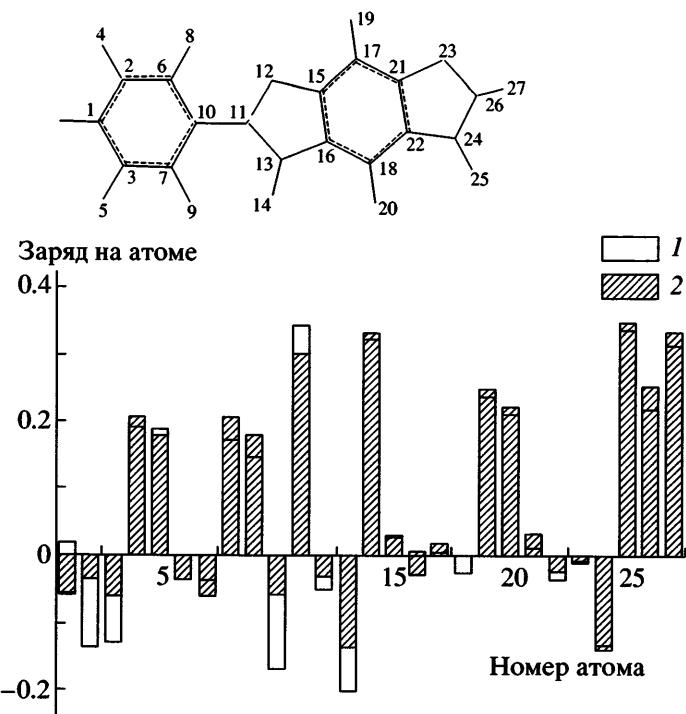


Рис. 4. Распределение зарядов на атомах в молекулах $\Phi-\Gamma(2+)$ (1) и $\Gamma(2+)-\Phi-\Gamma(2+)$ (2) в конформациях, отвечающих минимуму потенциала внутреннего вращения.

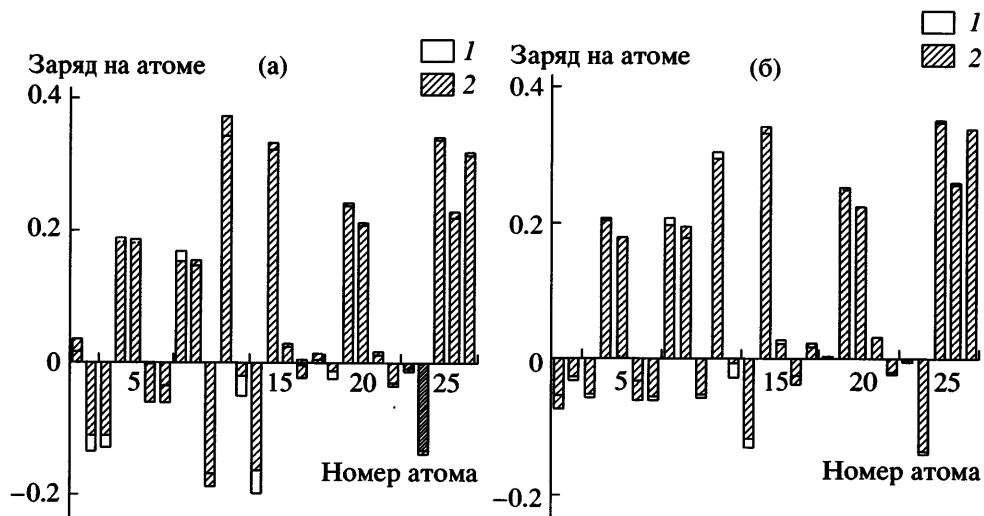


Рис. 5. Распределение зарядов на атомах в молекуле $\Phi-\Gamma(2+)$ (а) и в молекуле $\Gamma(2+)-\Phi-\Gamma(2+)$ (б) в конформациях, отвечающих минимуму (1) и максимуму (2) потенциала внутреннего вращения.

(от значения торсионного угла, отвечающего минимуму, до значения, соответствующего максимуму энергии внутреннего вращения), наиболее значительны для протонированной молекулы $\Phi-\Gamma$ (рис. 5а), а для протонированной молекулы $\Gamma-\Phi-\Gamma$ они невелики (рис. 5б).

Таким образом, если ограничиться рассмотрением молекулы $\Phi-\Gamma$, то оценка потери делокализации заряда в ходе поворота оказывается завышенной по сравнению с симметричной молекулой $\Gamma-\Phi-\Gamma$. Тем не менее, величина изменения порядка связи для дважды протонированной молекулы

$\Gamma\text{-}\Phi\text{-}\Gamma$ хотя и не так велика, как для молекулы $\Phi\text{-}\Gamma$, все же превышает таковую, полученную для незаряженной молекулы. Таким образом, этот фактор должен приводить к некоторому повышению барьера внутреннего вращения по сравнению с незаряженной молекулой, хотя и не такому сильному, как для монозмерного звена. Однако барьер понижается. Причиной такого понижения барьера оказываются кулоновские взаимодействия. Зная распределение зарядов в молекулах при каждом значении угла внутреннего вращения можно оценить энергию электростатических взаимодействий. На рис. 6 представлены зависимости кулоновской энергии от угла внутреннего вращения для нейтральной и протонированной молекул $\Gamma\text{-}\Phi\text{-}\Gamma$, а также для протонированной молекулы $\Phi\text{-}\Gamma$. Для нейтральной молекулы $\Gamma\text{-}\Phi\text{-}\Gamma$ кулоновская энергия почти не меняется при повороте. Для протонированной молекулы $\Phi\text{-}\Gamma$ энергия возрастает, т.е. кулоновский эффект усиливает эффект делокализации. В то же время для протонированной молекулы $\Gamma\text{-}\Phi\text{-}\Gamma$ энергия кулоновских взаимодействий существенно понижается при повороте, что и приводит к более низкому, чем для нейтральной молекулы, барьеру внутреннего вращения.

В чем причина такого различия? Кулоновская энергия складывается из энергий взаимодействия между зарядами гетероцикла и фенила и энергий взаимодействия зарядов внутри гетероцикла и фенила. Рассмотрим протонированную молекулу $\Phi\text{-}\Gamma$. Если бы не было перераспределения зарядов и если бы при вращении вокруг связи заряды обоих протонов оставались на атомах азота, то энергия кулоновских взаимодействий понижалась бы при вращении на 25.5 кДж/моль вследствие удаления зарядов на гетероцикле и фениле. Однако происходит перераспределение зарядов: заряд с гетероцикла частично “ходит” на фенильный цикл. Величина убыли заряда на гетероцикле оказывается зависящей от торсионного угла. В конформации, отвечающей $\phi = 0^\circ$, гетероцикл теряет на 0.13 единиц заряда больше, чем в конформации $\phi = 90^\circ$. В результате при повороте меняется не только энергия взаимодействия зарядов гетероцикла и фенила (она уменьшается на 18.8 кДж/моль), но и энергия взаимодействия внутри циклических фрагментов. Она возрастает на 33 кДж/моль. В результате суммарная кулоновская энергия повышается на 14.2 кДж/моль.

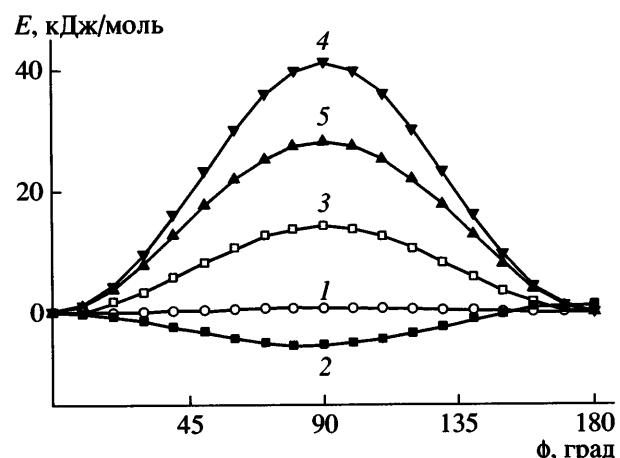


Рис. 6. Зависимость кулоновской энергии от угла внутреннего вращения для модельных молекул $\Gamma\text{-}\Phi\text{-}\Gamma$ (1), $\Gamma(2+)\text{-}\Phi\text{-}\Gamma(2+)$ (2), $\Phi\text{-}\Gamma(2+)$ (3) и для молекулы $\Gamma\text{-}\Phi\text{-}\Gamma(2+)$ для вращений вокруг связей между фенильным циклом и протонированным (4) и незаряженным (5) гетероциклами.

Иная ситуация наблюдается в протонированной молекуле $\Gamma\text{-}\Phi\text{-}\Gamma$. В этом случае различия в распределении зарядов в конформациях 0° и 90° малы, и основной вклад вносит уменьшение энергии взаимодействия между зарядами гетероцикла и зарядами фенильного кольца и второго гетероцикла при повороте. Если бы не было перераспределения зарядов, то кулоновская энергия при повороте на 90° уменьшилась бы на 11.7 кДж/моль. (Меньшее значение, чем для монозвена $\Phi\text{-}\Gamma$ связано с наличием второго заряженного гетероцикла.) С учетом перераспределения зарядов с гетероциклов на фенильный цикл эта энергия уменьшается при повороте на 90° и уменьшает высоту барьера на 6.9 кДж/моль.

Таким образом, оба вклада (из-за изменения порядка связи и кулоновский) определяются распределением зарядов на молекуле. Ограничение только коротким несимметричным по заряженным группам фрагментом преувеличивает изменения распределения зарядов в ходе поворота и, следовательно, завышает вклад делокализации и кулоновских взаимодействий в высоту барьера. В более длинной молекуле распределение зарядов меняется мало, и основной вклад вносит ослабление электростатических взаимодействий вследствие удаления друг от друга заряженных групп при повороте.

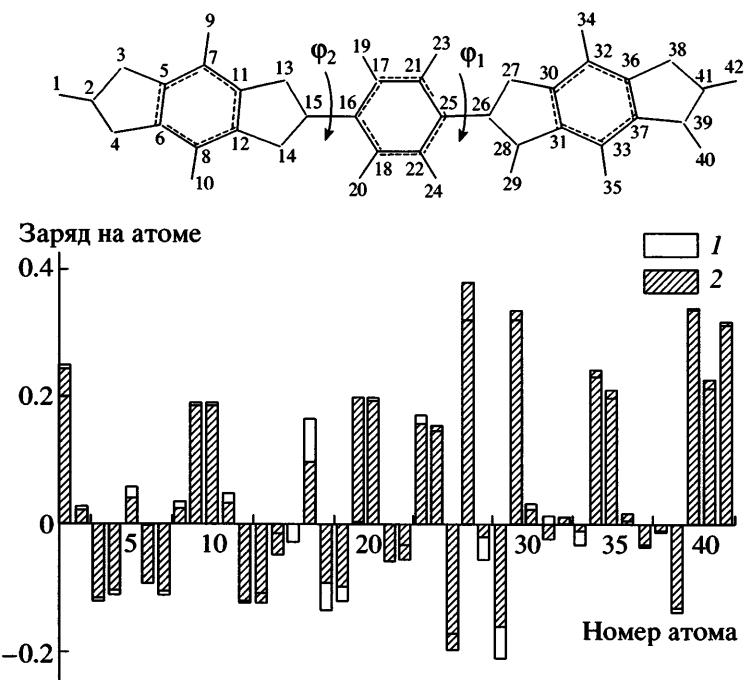


Рис. 7. Распределение зарядов на атомах в молекуле $\Gamma-\Phi-\Gamma(2+)$ для ϕ_1 в конформациях, отвечающих минимуму (1) и максимуму (2) потенциала внутреннего вращения.

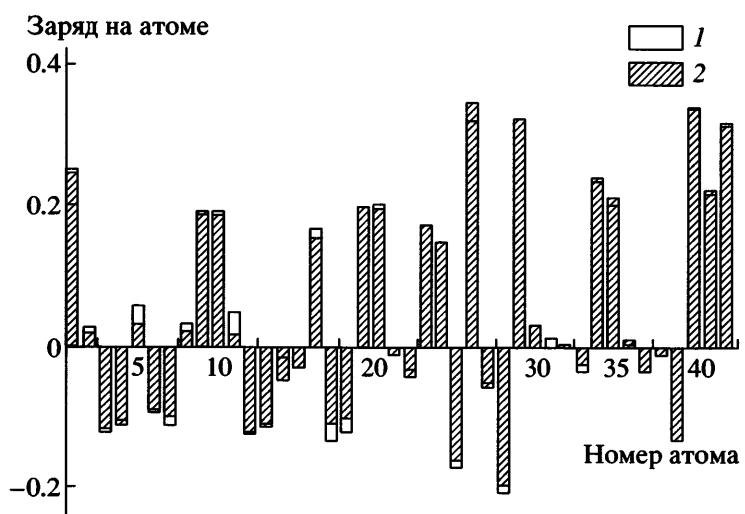


Рис. 8. Распределение зарядов на атомах в молекуле $\Gamma-\Phi-\Gamma(2+)$ для ϕ_2 в конформациях, отвечающих минимуму (1) и максимуму (2) потенциала внутреннего вращения.

Для частично протонированных молекул, в которых заряды расположены несимметрично, качественно картина близка к той, которая характерна для мономерного звена. Поэтому и в таком случае для вращения вокруг связи между протонированным гетероциклом и фениленовым циклом наблюдается повышение барьера. Интересно, что барьер возрастает и для связи между не-

протонированным гетероциклом и фенилом. Данный эффект связан с тем, что протонирование одного гетероцикла меняет распределение зарядов и на фенильном кольце и на другом гетероцикле. Но при этом порядок первой связи при изменении угла вращения от 0° до 90° уменьшается значительно (от 1.23 до 1.00, рис. 2, кривая 4), а порядок второй связи остается почти таким же,

как в нейтральной молекуле (рис. 2, кривая 5). Такой характер изменения порядков двух связей, а соответственно и потери делокализации, проявляется и в том, как меняется распределение зарядов в молекуле при вращении циклических фрагментов друг относительно друга. Так, распределение зарядов в минимуме ($\phi_1 = 0^\circ$) и в максимуме энергии ($\phi_1 = 90^\circ$) для первой связи существенно различается (рис. 7). В конформации, отвечающей $\phi_1 = 90^\circ$, заряженный гетероцикл имеет на 0.21 единицу заряда больше, чем в конформации $\phi_1 = 0^\circ$, а суммарный заряд на фениле и "незаряженном" гетероцикле при $\phi_1 = 90^\circ$ уменьшается соответственно на такую же величину. В то же время при повороте вокруг второй связи "незаряженный" гетероцикл теряет 0.16 единиц заряда, а фенил и заряженный гетероцикл увеличивают свой заряд на такую же величину (рис. 8). Расчет энергии кулоновского взаимодействия показал (рис. 6, кривые 4 и 5), что для обеих связей энергия электростатического взаимодействия резко возрастает при повороте от 0° до 90° , что приводит к увеличению барьеров для вращения вокруг связей между циклическими фрагментами в частично протонированной молекуле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Material Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers. Materials Research Symposium Proceedings /

- Ed. by Adams W.W., Eby R.K., McLemore D.E. 1989. V. 134. Ch. 5, 6.
2. Won Choe E., Sang Nim Kim // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 920.
 3. Wolf J.F., Loo B.H., Arnold F.E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 909.
 4. Ulrich D.R. // Polymer. 1987. V. 28. April (Conference issue). P. 533.
 5. Prasad P.N. // Soc. Photo-Optical Instrum. Eng. 1986. V. 682. № 1. P. 120.
 6. Druy M.A., Domash L.W. // Mater. Res. Doc. Symp. Proc. 1989. V. 134. P. 653.
 7. Farmer B.L., Dudis D.S., Adams W.W. // Polymer. 1994. V. 35. № 17. P. 3745.
 8. Cohen Y., Adams W.W. // Polymer. 1996. V. 37. № 13. P. 2767.
 9. Tsabba I., Rein D.M., Cohen Y. // Polym. Sci. Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 1087.
 10. Farmer B.L., Chapman B.R., Dudis D.S., Adams W.W. // Polymer. 1993. V. 34. № 8. P. 1588.
 11. Lee C.C., Chu S.G., Berry G.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 6. P. 1573.
 12. Chu S.G., Venkataraman S., Berry G.C., Einaga Y. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 939.
 13. Cohen Y., Cohen E. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3631.

Influence of Protonation on the Conformations of Rigid-Chain Polymers

N. V. Lukasheva and A. A. Darinskii

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

e-mail: adar@imc.macro.ru

Abstract—The conformations, internal rotation barriers, and the energies of bending deformation of molecules that model chain segments of the rigid-chain polymer poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole) were calculated with the use of the AM1 semiempirical quantum-chemical method. The model molecules included several heterocycles and had a size larger than the repeat unit of the polymer, which includes one heterocyclic ring and one phenylene ring. For molecules in which all heterocyclic rings are diprotonated (at nitrogen atoms), the planar conformation is optimal (as in the case of uncharged molecules). At the same time, the internal rotation barriers in such molecules are reduced relative to the neutral molecules. However, when not all heterocycles are protonated in the molecule, the barriers turn out to be substantially higher than in the neutral molecule. For molecules in which all heterocycles are tetraprotonated, ab initio calculations of the optimal conformation were also performed. For these molecules, the conformation in which the phenyl rings and the heterocyclic rings are turned by almost 50° with respect to one another appeared to be optimal. In this case, the height of the barriers is even lower than in molecules with diprotonated heterocycles. The protonation was found to have a weak effect on the bending rigidity of the poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole) chain.