

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

© 2007 г. М. М. Соловьев, М. Е. Соловьев, Б. С. Туров

Ярославский государственный технический университет
150023 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 10.05.2006 г.
Принята в печать 25.01.2007 г.

Методом молекулярной динамики исследовано температурное поведение и проведен сравнительный анализ эпоксидированных олигобутадиенов *цис*- и *транс*-микроструктуры. В эпоксидированном *транс*-изомере сохраняется вытянутая конформация молекул, в то время как молекулы с эпокси-*цис*-конфигурацией звеньев приобретают конформацию статистического клубка. Обсуждены причины того, что несмотря на большую реакционную способность олигомеров *цис*-микроструктуры, при высоких степенях эпоксидирования активность *цис*-связи в *цис*-блоках ниже, чем в блоках смешанной структуры или в *транс*-блоках.

Гидропероксидное эпоксидирование – перспективное направление модификации жидких ненасыщенных карбоцепных олигомеров [1]. Катализаторами реакции эпоксидирования являются комплексы переходных металлов, например ацетилацетонат молибденила (MoAcAc) [2].

В ранних работах [3–5] были рассмотрены особенности динамического поведения исходных соединений, участвующих в реакции эпоксидирования олигомеров, и механизм образования катализического комплекса. С точки зрения кинетики указанные процессы отвечают начальной стадии протекания реакции. При достаточно большой конверсии в реакции начинают принимать участие молекулы олигомеров, уже содержащие эпоксигруппы. Известно [6], что наличие эпоксигрупп в молекуле олигомера изменяет характер протекания реакции, что отражается в изменении вероятности эпоксидирования звеньев разной микроструктуры. Поскольку этот эффект обусловлен в первую очередь характером динамического поведения молекул, в данной работе методом молекулярной динамики были исследованы эпоксидированные олигобутадиены *цис*- и *транс*-структурь.

Реакция гидроперекисного эпоксидирования олигобутадиенов проводится в растворителе

(обычно в толуоле) при концентрации олигомера в растворе ~20 мас. %. В связи с тем, что молекулы эпоксидированного олигомера содержат звенья, существенно различающиеся по полярности, а следовательно, и по уровню межмолекулярного взаимодействия, при высокой конверсии в растворе в значительном количестве должны присутствовать не только изолированные молекулы олигомера, но и ассоциаты, включающие несколько молекул. В настоящей работе было изучено динамическое поведение не изолированных цепей, а ассоциатов, состоящих из двух молекул эпоксидированных олигомеров.

Метод молекулярной динамики широко применяется в физикохимии полимеров для решения самых разнообразных задач [7, 8]. В зависимости от цели исследования способ вычисления потенциальной энергии атомно-молекулярного ансамбля и алгоритм моделирования термодинамических параметров, которые поддерживаются при наблюдении за системой (постоянство температуры, энергии или давления), могут быть различными [9]. При моделировании макроскопического поведения полимера, например, при расчете вязкости, фазовых равновесий, термодинамических характеристик, желательно иметь максимально возможный (с точки зрения компьютерных ресурсов) ансамбль молекул. Это достигается путем использования потенциальных функций, упроща-

E-mail: kosin@list.ru (Соловьев Михаил Михайлович).

ющих детали движения системы в микроскопическом масштабе: используются потенциальные функции “объединенных атомов” (несколько атомов, например группа CH_2 , рассматриваются как один атом), валентные взаимодействия описываются гармоническими потенциалами, все невалентные взаимодействия описываются потенциалами типа “6–12” и т.п.

В данном случае удается моделировать полимерные расплавы, включающие тысячи атомов [10, 11]. При этом использование периодических граничных условий позволяет теоретически рассматривать размер ансамбля как неограниченный. Иная ситуация возникает, когда целью моделирования является изучение химического процесса или динамики локальных структур типа межмолекулярных комплексов или ассоциатов. Тогда необходимо использовать потенциальные функции, описывающие молекулу с максимально возможной точностью, и чем более подробно описание, тем более достоверен результат моделирования. Для таких систем применяют наборы подробных потенциальных функций, использующиеся при конформационном анализе малых органических молекул, а если становится существенным перераспределение электронной плотности, то расчет энергии на каждом шаге интегрирования уравнений движения производят квантово-химическим методом [12]. Указанные методы расчета требуют затрат больших компьютерных ресурсов, что не позволяет изучать большие ансамбли молекул. Однако часто в этом нет необходимости. Химические процессы в большинстве случаев локальны, так что даже моделируя комплекс из двух или нескольких молекул в вакууме, можно получить ценную информацию о механизме химического процесса. Влияние “дальнего окружения” в необходимых случаях можно учесть эффективно, изменяя параметры потенциальных функций. Вместе с тем следует иметь в виду, что при моделировании системы при нулевом давлении температурные переходы, связанные с разрушением межмолекулярных комплексов, оказываются заниженными по температуре на 150–200 К по сравнению с наблюдаемыми при нормальном давлении [13]. Поэтому смысл имеет не абсолютное значение температуры перехода, а относительное, например, при

сравнении температур переходов соединений, отличающихся по химической структуре.

В настоящей работе для моделирования применяли алгоритм молекулярной динамики с заданной постоянной температурой системы и атом-атомными потенциальными функциями силового поля метода молекулярной механики в параметризации MM+, представляющей собой универсальный полноатомный набор потенциальных функций. Метод показал хорошую сходимость при конформационном анализе малых органических молекул [12]. Ниже кратко описаны основные потенциальные функции.

I. Валентные взаимодействия. Для потенциальной энергии растяжения валентных связей использовано разложение до кубического члена

$$E_{\text{str}} = \sum_{\text{связи}} Kbs((r - r_0)^2 + Cbs(r - r_0)^3), \quad (1)$$

где Kbs и Cbs – коэффициенты, определяемые типом связи.

Для потенциальной энергии деформации валентных углов использовано разложение, включающее квадратичный член и ангармоническую поправку шестого порядка

$$E_{\text{bend}} = \sum_{\text{углы}} Kbb((\theta - \theta_0)^2 + Sbb(\theta - \theta_0)^6) \quad (2)$$

Здесь Kbb и Sbb – коэффициенты, определяемые типом атомов, образующих валентный угол.

Поправка, учитывающая изменение энергии валентной связи при изменении угла (поправка изгиб–растяжение), находится по формуле

$$E_{\text{str-bend}} = \sum_{\text{углы}} Kbsb(\theta - \theta_0)_{ik}((r - r_0)_{ik} + (r - r_0)_{jk}), \quad (3)$$

в которой коэффициент $Kbsb$ и индексы i, j, k отвечают типу атомов, образующих валентный угол.

Для атомов в sp^2 -гибридизации вычисляется также энергия внеплоскостных деформаций центрального атома в гармоническом приближении.

Для расчета энергии внутреннего вращения используется формула, включающая три члена

разложения функции энергии в ряд Фурье по косинусам:

$$E_{\text{tor}} = \sum_{\text{углы}} \left(\frac{V_1}{2}(1 + \cos\varphi) + \frac{V_2}{2}(1 + \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2}(1 + \cos 3\varphi) \right), \quad (4)$$

где параметры V_1, V_2, V_3 определяются типом атомов, образующих двугранный угол.

2. Невалентные взаимодействия. Функцией силового поля для ван-дер-ваальсовых взаимодействий служит потенциал “6-exp”, включающий степенной и экспоненциальный члены. Степенная функция описывает притяжение атомов на больших расстояниях, а экспоненциальная – отталкивание на близких расстояниях:

$$E_{\text{VDW}} = \sum_i \sum_j \epsilon (290000 e^{-12.5R} - 2.25R^{-6}) \quad (5)$$

Здесь $R = \frac{r_{ij}}{R_i^* + R_j^*}$, ϵ – параметр, характеризующий глубину “потенциальной ямы”, R_i^* и R_j^* – значения ван-дер-ваальсовых радиусов, а суммирование производится по всем парам валентно не связанных атомов.

На коротких расстояниях ($R < 3.311$) вместо формулы (5) используется потенциал

$$E_{\text{VDW}} = \sum_i \sum_j \epsilon R^{-2} \quad (6)$$

Энергия электростатических взаимодействий вычисляется на основании дипольных моментов полярных связей по уравнению

$$E_{\mu\mu} = \sum_i \sum_j \frac{\mu_i \mu_j}{D_\mu r_{ij}^3} (\cos\chi - 3 \cos\alpha_i \cos\alpha_j), \quad (7)$$

где μ_i, μ_j – дипольные моменты взаимодействующих связей, r_{ij} – расстояние между центрами связей, D_μ – эффективная диэлектрическая проницаемость среды, χ – угол между направлениями векторов дипольных моментов, α_i и α_j – углы, которые образуют векторы дипольных моментов с вектором, соединяющим середины связей.

При интегрировании с постоянной температурой полная энергия в процессе численного решения уравнений движения не сохраняется постоянной. Постоянство температуры или изменение ее во времени по заданному режиму достигается путем периодической перенормировки скоростей атомов системы. В настоящей работе использовали следующий режим изменения температуры в процессе интегрирования уравнений движения: нагревание с постоянной скоростью до некоторой заданной температуры T_i ; выдержка при постоянной температуре T_i , в процессе которой осуществлялся сбор данных по координатам атомов; нагревание до следующей температуры T_{i+1} ; выдержка при этой температуре и т.д. В процессе нагревания от температуры T_i до T_{i+1} значения скоростей атомов через каждые p_h шагов интегрирования умножаются на постоянный множитель

$$\lambda_h = \sqrt{\frac{T + \Delta T}{T}} \quad (8)$$

Здесь T – текущее значение температуры, ΔT – инкремент изменения температуры, а значение p_h вычисляется по формуле

$$p_h = \frac{t_h}{\Delta t} \frac{\Delta T}{(T_{i+1} - T_i)}, \quad (9)$$

где t_h – время нагревания от температуры T_i до T_{i+1} , Δt – шаг интегрирования уравнений движения.

После каждой перенормировки средняя кинетическая энергия молекулярной системы $\langle E_k \rangle$ возрастает в λ_h^2 раз, что в соответствии с термодинамическим соотношением (10) эквивалентно повышению температуры:

$$T = \frac{2\langle E_k \rangle}{3Nk} \quad (10)$$

(N – количество атомов в системе, k – постоянная Больцмана).

Таким образом температура повышается, пока не достигнет заданного значения T_{i+1} , при котором производится интегрирование в течение заданного времени, в процессе чего собирают данные для последующего статистического анализа. Чтобы уменьшить флуктуации температу-

Таблица 1. Энергии межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{ММВ}}$, ассоциатов эпоксидированных и неэпоксидированных олигомеров

Олигомер	Значения $E_{\text{ММВ}}$ (кДж/моль) для конфигурации двойной связи в олигомере	
	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -
Эпоксидированный	29.58	35.36
Неэпоксидированный	26.21	32.37

ры при поддержании ее постоянного значения, при интегрировании в период сбора используется способ перенормировки скоростей атомов, предложенный в работе [14] (термостат Берендсена). Суть алгоритма состоит в описании процесса релаксации температуры к заданному значению T_{i+1} дифференциальным уравнением первого порядка

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_{i+1} - T}{\tau}, \quad (11)$$

где τ – время релаксации (характерное время взаимодействия системы с термостатом). При этом после каждого j -го шага интегрирования на стадии выдержки системы при постоянной температуре T_{i+1} скорость атомов v_j перенормируется в соответствии с выражением

$$v'_j = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_{i+1}}{T_j} - 1 \right) \right]^{1/2} v_j \quad (12)$$

При рациональном выборе параметра τ система на стадии сбора данных при интегрировании находится в состоянии, соответствующем термодинамическому равновесию. В настоящей работе время выдержки ансамбля при постоянной температуре составляло 1–2 нс. Подбор параметра τ

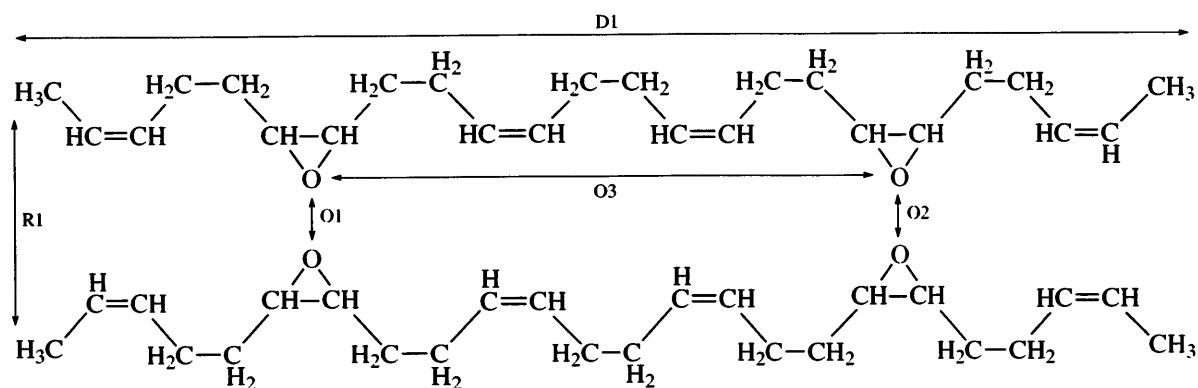
Таблица 2. Значения минимума энергии ММВ олигомера в вакууме и в толуоле, соответствующие расстояниям между атомами порядка 10^{-10} м

Расстояние	Значения $E_{\text{ММВ}}$ (кДж/моль) для конфигурации двойной связи в олигомере	
	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -
D1	19.86/20.04	23.34/23.29
R1	4.21/4.205	4.26/4.14
O1	4.83/4.75	2.92/2.82
O2	3.32/3.07	6.01/6.20
O3	10.05/9.61	12.20/12.61

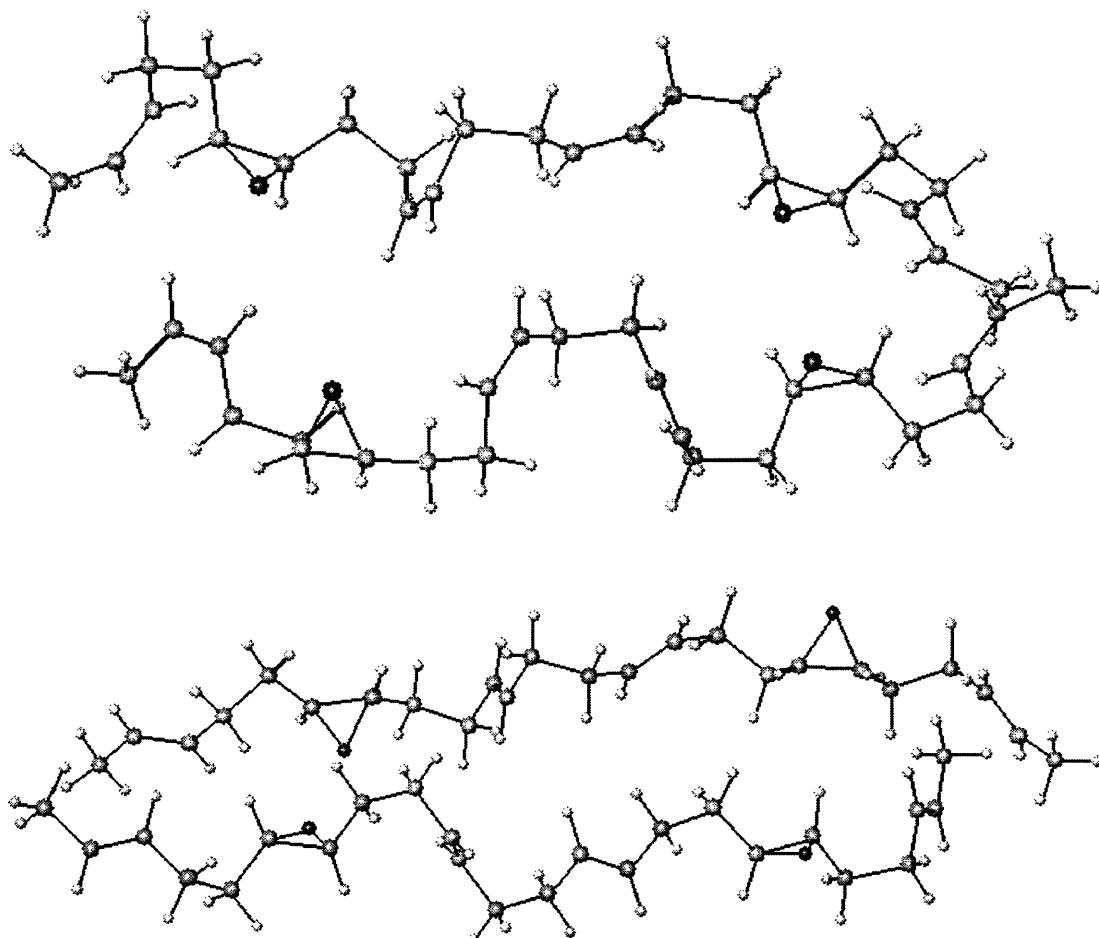
Примечание. В числителе – в вакууме, в знаменателе – в толуоле.

осуществляли в зависимости от температуры таким образом, чтобы сохранить преимущественное распределение кинетической энергии по внутренним степеням свободы. В этом случае по результатам анализа молекулярно-динамической траектории вычисляли равновесные значения межатомных расстояний при данной температуре.

Для рассмотрения были приняты ассоциаты из двух шестизвенных молекул олигобутадиена, из которых два звена содержали эпоксидную группу. Для жидких каучуков такое содержание эпоксидированных звеньев является большим. На практике степень их эпоксидирования не превышает 30%. Для исследования выбраны следующие расстояния: O1 и O2 (расстояния между атомами кислорода разных молекул), O3 (расстояние между атомами кислорода внутри одной молекулы), D1 (расстояние между концами одной молекулы) и R1 (расстояние между концами разных молекул).



В минимуме энергии конформация молекул в ассоциатах имеет вид двух вытянутых цепей:



Атомы кислорода эпоксидных групп расположены в конформациях, благоприятных для межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия. Чтобы оценить, какой вклад это взаимодействие дает в общую энергию межмолекулярных взаимодействий ассоциата $E_{\text{ММВ}}$, кроме полной потенциальной энергии, были вычислены потенциальные энергии каждой из взаимодействующих молекул в отдельности в конформации, соответствующей минимуму потенциальной энергии ассоциата, и аналогичный расчет был проведен для молекул в тех же конформациях, но без эпоксидных групп (эпоксидные группы заменены двойными связями). Энергию межмолекулярных взаимодействий, приходящуюся на одну молекулу олигомера, находили по формуле

$$E_{\text{ММВ}} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 - E_{1+2}), \quad (13)$$

где E_1 и E_2 – энергии изолированных молекул в конформациях, соответствующих минимуму энергии комплекса, E_{1+2} – энергия комплекса.

Результаты расчета приведены в табл. 1. Как видно, вклад эпоксидных групп в общую энергию межмолекулярных взаимодействий ассоциата не слишком велик. Основную роль играет ван-дер-ваальсово взаимодействие углеводородных фрагментов, составляющих большинство взаимодействующих атомов. Из таблицы видно также, что олигомеры с *транс*-конфигурацией двойных связей имеют несколько более высокое значение $E_{\text{ММВ}}$.

Поскольку в работе исследована динамика ассоциатов в вакууме, возникает вопрос, насколько наличие растворителя в реальной системе может изменить $E_{\text{ММВ}}$ и конформацию молекул в ассоциате. Логично предположить, что это влияние не должно быть слишком существенным, поскольку используется неполярный растворитель, и, как

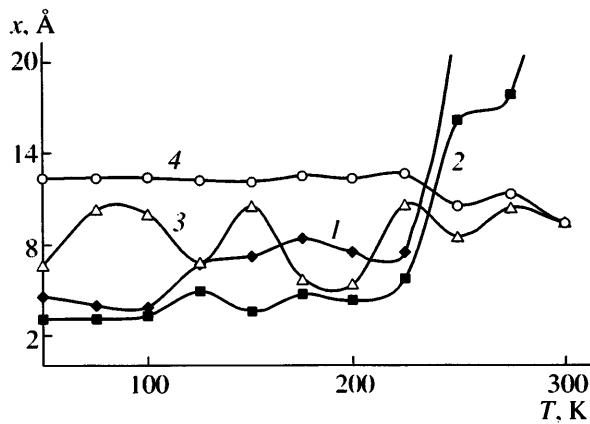


Рис. 1. Температурные зависимости средних расстояний x между атомами кислорода эпокси-групп: 1 – O1 (*цис*), 2 – O1 (*транс*), 3 – O3 (*цис*), 4 – O3 (*транс*).

установлено выше, вклад в общую энергию ММВ полярных эпоксидных групп не слишком велик. Чтобы оценить роль растворителя, были созданы комплексы, включающие две молекулы эпоксидированного олигомера и 64 молекулы растворителя – толула. Такое соотношение приблизительно отвечает реальной концентрации олигомера в растворе. Была проведена минимизация энергии комплексов, состоящих из ассоциированных молекул эпоксидированного олигомера в растворителе, и затем вычислена энергия ММВ олигомера по формуле (13). Полученные значения $E_{\text{ММВ}}$ составили для эпоксидированного *цис*-олигомера 29.9 кДж/моль, для эпоксидированного *транс*-олигомера – 34.34 кДж/моль. Это показывает, что наличие растворителя несущественно изменяет $E_{\text{ММВ}}$, несколько увеличивая ее для *цис*-олигомера и уменьшая для олигомера с *транс*-конфигурацией двойных связей. Не слишком сильно изменяется в присутствии растворителя и расстояние между атомами в выбранных группах в минимуме энергии (табл. 2). Для *цис*-олигомера в присутствии растворителя все расстояния уменьшаются, тогда как для *транс*-олигомера, наоборот – увеличиваются, что согласуется с влиянием растворителя на $E_{\text{ММВ}}$.

Приведенные оценки позволяют допустить, что при молекулярно-динамическом моделировании распределение конформаций исследуемых ассоциатов в вакууме не должно существенно отличаться от такового в присутствии толуола. Для полиоксиметилена, который является достаточно близким по уровню межмолекулярных взаимо-

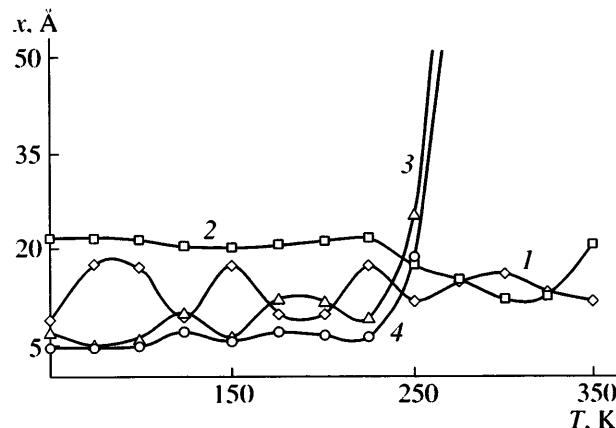


Рис. 2. Температурные зависимости средних расстояний x между концевыми атомами углерода: 1 – D1 (*цис*), 2 – D1 (*транс*), 3 – R1 (*цис*), 4 – R1 (*транс*).

действий к рассматриваемым в настоящей работе системам, распределение конформаций по данным молекулярно-динамического моделирования в расплаве также незначительно отличается от такового в вакууме [15].

В результате моделирования были получены молекулярно-динамические траектории для каждого ансамбля при разной температуре. На основе полученных данных строили графики зависимости средних расстояний от температуры и определяли временные зависимости расстояний между атомами при постоянных температурах.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости средних расстояний между выбранными группами атомов для *цис*- и *транс*-олигомеров. Как видно, для олигомеров обоих типов разрушение межмолекулярного ассоциата происходит вблизи 250 К, причем ассоциат молекул с двойными связями звеньев в *цис*-конфигурации разрушается несколько раньше. Как уже отмечалось выше, абсолютное значение температуры перехода в данном случае занижено по сравнению с соответствующим значением для реальной системы, и смысл имеет только относительное различие.

Конфигурация звеньев в цепи значительно отражается на характере динамического поведения молекул в ассоциате. В эпоксидированном *транс*-олигомере сохраняется вытянутая конформация молекул вплоть до температуры, при которой комплекс разрушается, в то время как в *цис*-изомере происходит достаточно сильная флуктуация межатомных расстояний как внутри молекулы,

так и между молекулами. Ассоциат *цис*-олигомера достаточно легко переходит в состояние клубка, для которого характерны сильные флуктуации конформаций (что выражается в виде сильных колебаний на температурных зависимостях расстояний). При этом в *транс*-изомере межмолекулярные взаимодействия эпоксигрупп сохраняются неразрушенными практически до начала полного разрушения комплекса, тогда как в *цис*-изомере межмолекулярные взаимодействия эпоксигрупп уже при температуре порядка 150 К разрушаются, и в процессе флуктуаций происходит периодическое разрушение межмолекулярных взаимодействий эпоксигрупп и переход от межмолекулярного к внутримолекулярному взаимодействию. Механизм разрушения ассоциатов, при котором межмолекулярные взаимодействия полярных фрагментов сначала трансформируются во внутримолекулярные, при том, что сам комплекс поддерживается вследствие ван-дер-ваальсовых взаимодействий углеводородных фрагментов, ранее отмечался и для бутадиен-нитрильных сополимеров [16].

Таким образом, эпоксидированный *транс*-олигобутадиен характеризуется более высокой стабильностью межмолекулярных взаимодействий, что объясняет практически наблюдаемое поведение указанных олигомеров, в частности тот факт, что эпоксидированные *транс*-олигомеры имеют значительно большую вязкость по сравнению с *цис*-олигомерами. Вследствие этого получение *транс*-олигомеров с большими степенями эпоксидирования достаточно затруднительно.

В ходе молекулярно-динамического эксперимента обнаружено, что молекулы *транс*-олигомера дольше сохраняют вытянутую конформацию, в то время как *цис*-изомеры олигобутадиена сворачиваются в статистический клубок уже при низких температурах. При более высоких температурах *транс*-изомеры не сворачиваются, а складываются пополам. Подобное поведение молекул в ассоциатах согласуется с результатами моделирования динамики индивидуальных неэпоксидированных олигодиенов [3–5].

Полученные результаты позволяют объяснить экспериментальные данные, приведенные в работе [6] для эпоксидированного олигопентенилена различной структуры. При малых конверси-

ях *цис*-олигомеры эпоксидируются быстрее вследствие того, что у них выше интенсивность локальной динамики и меньше диффузионные ограничения. Следовательно, скорость эпоксидирования связана не только с реакционной способностью двойных связей в звеньях разной конфигурации, но и с локальной вязкостью олигомеров, различающихся микроструктурой. Однако, как было обнаружено в эксперименте, при высоких конверсиях с большей вероятностью начинают эпоксидироваться *транс*-звенья. Тем не менее, исходный *цис*-олигомер имеет большую подвижность, поэтому начальная скорость эпоксидирования у него выше. Но вследствие того, что уже в эпоксидированном *цис*-олигомере осуществляется большая свобода локальных движений, он быстро приобретает свернутую конформацию; при этом полярные эпоксигруппы близко расположенных звеньев взаимодействуют друг с другом и затрудняют диффузию катализатора и эпоксидирующего агента к соседним неэпоксидированным звеньям. В результате при больших степенях эпоксидирования активность *цис*-связи в *цис*-блоках ниже, чем в блоках смешанной структуры и *транс*-связи в *транс*-блоках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.П., Уставщиков Б.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.
2. Кошель Н.А., Сапунов В.Н., Туров Б.С., Попова В.В., Уставщиков Б.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2411.
3. Соловьев М.М., Соловьев М.Е. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2009.
4. Соловьев М.М., Соловьев М.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. № 7. С. 27.
5. Соловьев М.М., Туров Б.С., Соловьев М.Е. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 343.
6. Соловьева М.Г., Буданов Н.А., Кошель Н.А., Шапиро Ю.Е., Туров Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1734.
7. Балабаев Н.К., Даринский А.А., Неелов И.М., Лукашева Н.В., Emri I. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1228.
8. Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // Соросовский образоват. журн. 2001. Т. 7. № 8. С. 37.

9. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 2002.
10. Brown D., Clarke J.H., Okuda M., Yamazaki T. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 1684.
11. Lee S., Lee J.G., Lee H., Mumby S.J. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5137.
12. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005.
13. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Срыбный А.В., Могилевич М.М., Евлонова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1947.
14. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., di Nola A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.
15. Neyertz S., Brown D. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 9725.
16. Соловьев М.Е., Гопцев А.В., Иржак В.И. // Докл. РАН. 2002. Т. 384. № 2. С. 1.

A Molecular Dynamics Study of Epoxidized Oligobutadienes with Different Microstructures

М. М. Solov'ev, М. Е. Solov'ev, and B. S. Turov

*Yaroslavl State Technical University,
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150023 Russia
e-mail: kosin@list.ru*

Abstract—The thermal behavior of epoxidized oligobutadienes with cis and trans microstructures was studied and their comparative analysis was performed by means of molecular dynamics simulation. The extended conformation is retained in the epoxidized *trans*-isomer, whereas molecules with the cis arrangement of epoxide units acquire the random-coil conformation. The reasons behind the fact that the activity of the cis bond in *cis*-blocks is lower than in mixed or *trans*-blocks, although the oligomer with the cis microstructure has a higher reactivity, are discussed.