

Член-корреспондент АН СССР В. Н. ЦВЕТКОВ,
Е. И. РЮМЦЕВ, Н. В. ПОГОДИНА

К ВОПРОСУ О КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ ПОЛИАЛКИЛИЗОЦИАНАТОВ

Характерным свойством полиалкилизотиоцианатов (ПАИЦ) является исключительно большая жесткость их молекулярных цепей, которая может быть обнаружена при исследовании гидродинамических, оптических и электрических свойств растворов этих полимеров (¹⁻⁵). Причиной этих структурных особенностей ПАИЦ является значительная энергия резонанса в амидной группе (⁶), приводящая к квазисопреженности и компланарности ее структуры.

В ПАИЦ, в отличие от других известных полимеров, соседние амидные группы не разделены по цепи другими атомными (например метиленовыми) группами. Поэтому здесь делокализация электронов распространяется вдоль по основной цепи молекулы, приводя к квазисопреженности всех ее связей и создавая условия, благоприятные для стабилизации молекулярной конформации в виде плоской транс- или цис-цепи (¹).

Экспериментальные данные по двойному лучепреломлению в потоке и в электрическом поле показывают, что мономерные звенья молекулы ПАИЦ полярны и их диполи имеют значительную по величине составляющую в направлении молекулярной цепи (²⁻⁵). Это обстоятельство исключает возможность существования плоской трансконформации, поскольку в последней диполь мономерного звена должен быть нормален к направлению цепи. Напротив, эти же данные говорят в пользу цис-структуры (рис. 1), где диполи связей $C=O$ наклонны к направлению цепи под углами, меньшими $\pi/2$. Поэтому в дальнейшем рассмотрении в качестве исходной используется цис-конформация цепи ПАИЦ.

Однако существованию идеально плоской структуры (как цис, так и транс) должны препятствовать стерические помехи, возникающие в результате взаимодействия боковых радикалов цепи. Так, для цис-конформации (рис. 1) основную роль в указанных взаимодействиях играют силы отталкивания между сближенными алкильным радикалом R и кислородом O карбонильной группы. Эти отталкивания должны приводить к искажению плоской структуры, которое, в первую очередь, может выразиться в вынужденных поворотах вокруг валентных связей с потерей компланарности молекулярной цепи в целом.

Если принять, что искажения плоской структуры весьма велики, то в принципе можно прийти к обсуждению молекулярных конформаций, уже ничем не напоминающих исходной компланарной формы. Такой путь был избран в работе (⁷), где в качестве модели молекулы ПАИЦ была предложена спираль типа β_3 (а в работе (⁸) ряд других) — конформация, сходная с конформациями молекул большинства регулярно построенных гибкоцепных полимеров.

Поскольку свойства «изолированных» (в растворе) молекул ПАИЦ уникальны по сравнению с другими полимерами, нам представляется более оправданным при обсуждении их конформаций в растворе исходить из плоской цис-структуры, так как именно она отражает основную причину этих свойств. При этом, разумеется, необходимы коррективы, учитывающие возможные искажения плоского строения за счет стерических помех.

Как уже указывалось, основным взаимодействием, приводящим к искажению плоской дис-конформации, является отталкивание алкильного радикала R от сближенного с ним атома кислорода O карбонильной группы (рис. 1a), расстояние между центрами которых при плоской дис-структуре менее 1,5 Å, что вдвое меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих

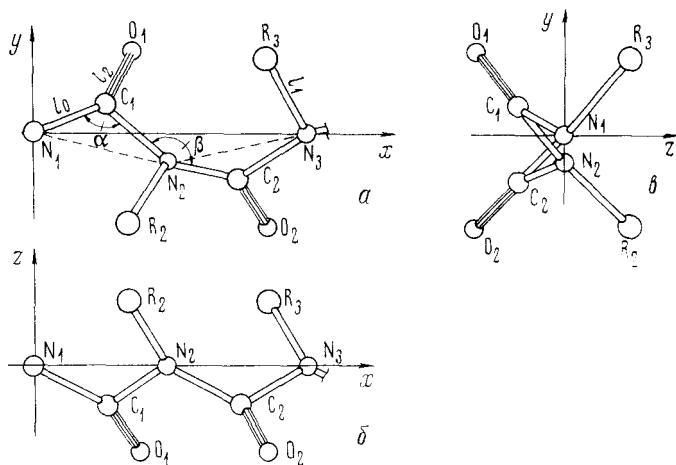


Рис. 1. Конформация молекулярной цепи полиацетилендицианатов в 3 проекциях: $\alpha=120^\circ$; $\beta=120^\circ$; $l_0=1.4$ Å; $l_1=1.47$ Å; $l_2=1.24$ Å

групп (^{9, 10}). В результате этого отталкивания можно ожидать перемещения атомов кислорода за плоскость рис. 1a и выхода групп R перед этой плоскостью. Подобную деформацию можно представить как поворот (без деформации) плоских групп $N(C=O)N$ вокруг осей NN (пунктир) на угол δ за плоскость xy рис. 1a. Такое вращение, очевидно, сопровождается деформацией (уменьшением) угла $\beta=\angle CNC$ и (при сохранении компланарности связей при азоте CN, NR и NC) поворотом связи NR в противоположном направлении на угол γ . Это вращение может происходить и без изменения угла β , но при этом будет изменяться расстояние между атомами азота N_1 и N_3 , находящимися на оси x , и соответственно увеличиваться проекция β_{xy} угла β на плоскость xy . Полученная конформация, в трех проекциях, представлена на рис. 1. Здесь атомы азота основной цепи расположены в плоскости xy , тогда как карбонильные группы находятся по одну, а алкильные радикалы R — по другую сторону от этой плоскости.

В выбранной системе нетрудно найти координаты x_1, y_1, z_1 первого углерода алкильного радикала R от x_2, y_2, z_2 — соседнего с ним кислорода O карбонильной группы. Соответствующие формулы имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= 4l_0 \sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{\beta_{xy}}{2} - l_1 \cos \left(\beta_{xy} - \frac{\alpha}{2} \right) \cos \gamma, \\ y_1 &= l_1 \sin \left(\beta_{xy} - \frac{\alpha}{2} \right) \cos \gamma, \\ z_1 &= l_1 \sin \gamma, \\ x_2 &= \left(l_2 + l_0 \cos \frac{\alpha}{2} \right) \cos \frac{\beta_{xy}}{2} \cos \delta + l_0 \sin \left(\alpha - \frac{\beta_{xy}}{2} \right) \sin \frac{\alpha}{2}, \\ y_2 &= \left(l_2 + l_0 \cos \frac{\alpha}{2} \right) \sin \frac{\beta_{xy}}{2} \cos \delta - l_0 \cos \left(\alpha - \frac{\beta_{xy}}{2} \right) \sin \frac{\alpha}{2}, \\ z_2 &= - \left(l_2 + l_0 \cos \frac{\alpha}{2} \right) \sin \delta. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь l_0 — длина связи C—N в основной цепи, l_1 — длина связи C—R, l_2 — длина связи C=O; α и β — валентные углы при атомах углерода и азота основной цепи соответственно; β_{xy} — проекция угла β на плоскость xy , определяемая из соотношения

$$\sin^2 \frac{\beta_{xy}}{2} = \sin^2 \frac{\beta}{2} / \left(1 - \cos^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \sin^2 \delta \right). \quad (2)$$

Углы δ и γ , образуемые соответственно связями C=O и N—R с плоскостью xy , связаны соотношением

$$\sin \gamma \cos \frac{\beta}{2} = -\sin \delta \cdot \cos \frac{\alpha}{2}. \quad (3)$$

Расстояние r между соседними, отталкивающимися атомами углерода алкильной группы и кислорода карбонильной, очевидно, находится из соотношения

$$r^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2. \quad (4)$$

Для вычисления r могут быть использованы величины $l_0 = 1,4 \text{ \AA}$, $l_1 = 1,47 \text{ \AA}$, $l_2 = 1,24 \text{ \AA}$ (согласно источникам (7, 9)) и $\alpha = \beta = 120^\circ$ (согласно (1, 9)).

Полученные значения r представлены кривой 1 на рис. 2 в зависимости от угла δ , характеризующего отклонение от плоской конформации. Из кривой 1 видно, что с увеличением δ расстояние r резко возрастает и при угле отклонения $\delta = 30^\circ$ достигает величины $2,7 \text{ \AA}$, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов (9, 10) взаимодействующих атомов O и R. Следовательно, в области значений $\delta \approx 20-30^\circ$ конформация, представ-

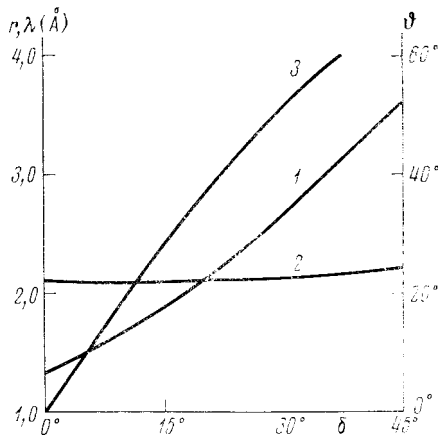


Рис. 2. Зависимость r (1), λ (2), ϕ (3) от величины угла δ

ленная на рис. 1, стабилизируется противодействием сопряжения и стерических помех в молекулярной цепи ПАИЦ.

Эти результаты могут быть сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными о конформационных свойствах молекул ПАИЦ в растворах.

Прежде всего это относится к проекции мономерного звена λ на направление молекулярной цепи (ось x). Нетрудно видеть, что для предлагаемой модели рис. 1 эта величина равна

$$\lambda = 2l_0 \sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{\beta_{xy}}{2}, \quad (5)$$

где β_{xy} определяется формулой (2).

Величины λ , соответствующие различным значениям δ , представлены кривой 2 рис. 2. λ слабо зависит от δ и близка к $2,1 \text{ \AA}$, что согласуется с ее значением, полученным из изучения поступательного и вращательного трения молекул ПАИЦ в растворах (4-5).

Другой характеристикой предлагаемой молекулярной модели, которую можно сравнить с данными эксперимента, является направление дипольного момента μ_0 в мономерном звене цепи. Если учесть, что μ_0 практически совпадает с диполем μ_{oc} связи C=O, то, используя (1), для составляющих μ_0 по осям находим:

$$\mu_{ox} = \mu_{oc} \cos \delta \cdot \cos \frac{\beta_{xy}}{2}; \quad \mu_{oy} = \pm \mu_{oc} \cos \delta \sin \frac{\beta_{xy}}{2}; \quad \mu_{oz} = \mu_{oc} \sin \delta. \quad (6)$$

Из (6) следует, что в периоде идентичности (2 мономерных звена, рис. 1) составляющая диполя по оси y равна нулю, и, следовательно, угол ϑ , образуемый диполем с направлением цепи (осью x), определяется из соотношения

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\mu_{0z}}{\mu_{0x}} = \operatorname{tg} \delta / \cos \frac{\beta_{xy}}{2}. \quad (7)$$

Из (7) видно, что для плоской цис-конформации ($\delta=0$) дипольный момент направлен параллельно цепи ($\vartheta=0$). Нормальная составляющая появляется лишь с отклонением от плоской структуры и растет с увеличением δ . Зависимость ϑ от δ представлена кривой 3 на рис. 2. В интервале значений δ от 15 до 30°, где стерические помехи достаточно ослаблены для устойчивого существования конформации, представленной на рис. 1, дипольный момент μ_0 наклонен к направлению цепи под углом ϑ , лежащим в пределах от 30 до 50°. Этот результат соответствует экспериментальным данным, полученным из изучения зависимости эффекта Керра от молекулярного веса в растворах ПАИЦ (^{3, 5}).

Таким образом, предлагаемая здесь молекулярная модель удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными о конформационных свойствах молекул ПАИЦ.

Физический институт
Ленинградского государственного университета

Поступило
3 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. S. Schneider, S. Furusaki, R. W. Lenz, J. Polymer Sci., A2, 933 (1965). ² В. Н. Дееркое, И. Н. Штенникова и др., Высокомолекулярные соединения, т. А10, 2132 (1968). ³ V. N. Tsvetkov, I. N. Schtennikova et al., Europ. Polym. J., v. 7, 767 (1971). ⁴ V. N. Tsvetkov, E. I. Rjuntsev et al., Europ. Polym. J., v. 10, 55 (1974). ⁵ V. N. Tsvetkov, E. I. Rjuntsev et al., Europ. Polym. J., v. 11, 52 (1975). ⁶ L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, Ithaca, N. Y., 1960, p. 281. ⁷ U. Schmuelli, W. Traub, K. Rosenheck, J. Polym. Sci., v. A2, 7, 515 (1969). ⁸ И. С. Мулеевская, Т. М. Бурпуевин, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., т. А16, 2787 (1974). ⁹ H. A. Stuart, Die Physik d. Hochpolymeren., B. 1, Berlin, 1952, S. 88, 162, 172. ¹⁰ C. Ramakrishnan, G. N. Ramachandran, Biophys. J., v. 5, 909 (1965).