

6. М. В. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 26, 1072, 1952.
  7. Д. Сайдов, С. Н. Каримов, А. Султанов, Сб. Прочность и разрушение твердых тел, Душанбе, 1975.
  8. В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, Проблемы прочности, 1971, № 2, 51.
  9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
  10. В. И. Веттегренъ. Диссертация, 1970.
- 

УДК 541.64:532.72

## ДИФФУЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ВНУТРИМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

*C. В. Козлов*

Статическая гибкость макромолекулы определяется множеством ее конформационных состояний и связана с такой характеристикой, как среднеквадратичное расстояние между концами цепи. Динамическая гибкость отражает скорость конформационных изменений и может быть охарактеризована частотой внутримолекулярных столкновений концевых групп линейной макромолекулы [1]. Поскольку конформационные изменения вызываются броуновским движением, вопрос о столкновениях является предельным случаем задачи о диффузионно-контролируемой внутримолекулярной реакции. В настоящей работе проведен расчет константы скорости такой реакции.

Для упрощения задачи и без потери общности поместим одну концевую группу в начало координат. Тогда в стационарном случае константа скорости мономолекулярной реакции [2]

$$v = 4\pi r^2 D \left( \nabla c + \frac{1}{kT} c \nabla U \right) = K c_{r_0}, \quad (1)$$

где  $c$  — концентрация одной из групп на расстоянии  $r$  от другой,  $D$  — коэффициент взаимной диффузии одной группы относительно другой,  $U$  — свободная энергия растяжения макромолекулы,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $K$  — истинная константа скорости соответствующей бимолекулярной реакции,  $r_0$  — сумма радиусов концевых групп.

Уравнение (1) свидетельствует о том, что для стационарного процесса диффузионный поток одной концевой группы к другой является результатом химической реакции между этими группами. Величина  $U$  связана с растяжением макромолекулы и влияет на диффузионный поток.

Интегрирование уравнения (1) приводит к следующему выражению для мономолекулярной константы скорости:

$$v = K c_R \frac{\exp(U_R/kT)}{\exp(U_{r_0}/kT) + \frac{K}{4\pi D} \int_{r_0}^R \frac{\exp(U/kT)}{r^2} dr}, \quad (2)$$

где среднеквадратичное расстояние между концевыми группами  $R = (\bar{h}^2)^{1/2}$ .

Для сравнения с соответствующей бимолекулярной реакцией полезно ввести эффективную константу скорости  $K'$  внутримолекулярной диффу-

зационно-контролируемой реакции. Выражение для этой константы скорости, эквивалентное выражению (2), имеет вид

$$\frac{K'}{K} = \frac{\exp(U_R/kT)}{\exp(U_{r_0}/kT) + \frac{K}{4\pi D} \int_{r_0}^R \frac{\exp(U/kT)}{r^2} dr} \quad (3)$$

Формула (3) является разновидностью уравнения Дебая, который первым проанализировал диффузионную кинетику реакций с учетом дальнодействующих сил [3]. Для того чтобы связать константы скорости реакции с характеристиками макромолекулы, надо ввести в формулы (2) и (3) выражения для  $c_R$  и  $U$ .

Согласно статистической теории макромолекул [4, 5] имеем

$$C_R = W(x, y, z)|_{r=R} \quad (4)$$

$$U = \text{const} + \frac{3}{2} kT \frac{r^2}{\bar{h}^2} \quad (5)$$

$$\bar{h}^2 = \alpha^2 \beta^2 j, \quad (6)$$

где  $W(x, y, z)$  — вероятность на единицу объема найти другой конец цепи при  $x, y, z$ ;  $\alpha$  — коэффициент Флори-Фокса,  $\beta$  — приведенная длина связи,  $j$  — степень полимеризации.

Рассмотрим вначале предельный случай, когда степень полимеризации макромолекулы  $j \rightarrow \infty$ . Для этого предельного случая функция распределения является гауссовой:

$$W(x, y, z) = \left( \frac{3}{2\pi\bar{h}^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3r^2}{2\bar{h}^2} \right) \quad (7)$$

Подстановка (4) — (7) в формулы (2) и (3) приводит к следующим выражениям для констант скорости реакции:

$$v = K \left( \frac{3}{2\pi\alpha^2\beta^2 j} \right)^{3/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{3}{2Q^2}\right) + \frac{K}{4\pi D r_0} \int_1^Q \frac{\exp\left(\frac{3q^2}{2Q^2}\right)}{q^2} dq} \quad (8)$$

$$\frac{K'}{K} = \frac{\exp\left(\frac{3}{2}\right)}{\exp\left(\frac{3}{2Q^2}\right) + \frac{K}{4\pi D r_0} \int_1^Q \frac{\exp\left(\frac{3q^2}{2Q^2}\right)}{q^2} dq}, \quad (9)$$

где  $Q = (\bar{h}^2)^{1/2}/r_0$  и  $q = r/r_0$ .

Для малых  $j$  формула (7) несправедлива и может быть с некоторым приближением заменена на следующую [6]:

$$W(x, y, z) = \left( \frac{3}{2\pi\bar{h}^2} \right)^{3/2} \exp(-\rho^2) [(1 + 15g_4) - 20g_4\rho^2 + 4g_4\rho^4], \quad (10)$$

где  $\rho = (3/2\bar{h}^2)^{1/2}r$ ,  $g_4$  — коэффициент ряда Нагаи.

Для этого случая выражения для мономолекулярной и бимолекулярной констант скорости имеют вид

$$\nu = K \left( \frac{3}{2\pi\alpha^2\beta^2 j} \right)^{3/2} \times \frac{1}{\frac{\exp\left(\frac{3}{2Q^2}\right)}{1 + g_4 \left[ 15 - 30 \frac{1}{Q^2} + 9 \frac{1}{Q^4} \right]} + \frac{K}{4\pi D r_0} \int_1^R \frac{\exp\left(\frac{3q^2}{2Q^2}\right) dq}{q^2 \left\{ 1 + g_4 \left[ 15 - 30 \frac{q^2}{Q^2} + 9 \frac{q^4}{Q^4} \right] \right\}}} \quad (11)$$

$$\frac{K'}{K} = \frac{\exp\left(\frac{3}{2}\right)}{1 - 6g_4} \times \frac{1}{\frac{\exp\left(\frac{3}{2Q^2}\right)}{1 + g_4 \left[ 15 - 30 \frac{1}{Q^2} + 9 \frac{1}{Q^4} \right]} + \frac{K}{4\pi D r_0} \int_1^Q \frac{\exp\left(\frac{3q^2}{2Q^2}\right) dq}{q^2 \left\{ 1 + g_4 \left[ 15 - 30 \frac{q^2}{Q^2} + 9 \frac{q^4}{Q^4} \right] \right\}}} \quad (12)$$

Столкновения концевых групп представляют собой чисто диффузионную реакцию, когда выполняется соотношение  $K/4\pi D r_0 \gg 1$ . В этом случае из формул (8) и (11) получается частота столкновений концевых групп

$$\bar{\nu} = \left( \frac{3}{2\pi\alpha^2\beta^2 j} \right)^{3/2} 4\pi r_0 D \frac{1}{\int_1^Q \frac{\exp\left(\frac{3q^2}{2Q^2}\right)}{q^2} dq} \quad (\text{при } j \rightarrow \infty) \quad (13)$$

$$\bar{\nu} = \left( \frac{3}{2\pi\alpha^2\beta^2 j} \right)^{3/2} 4\pi r_0 D \frac{1}{\int_1^Q \frac{\exp\left(\frac{3q^2}{2Q^2}\right) dq}{q^2 \left\{ 1 + g_4 \left[ 15 - 30 \frac{q^2}{Q^2} + 9 \frac{q^4}{Q^4} \right] \right\}}} \quad (\text{малые } j) \quad (14)$$

Интегралы в формулах (8), (9), (11) — (14) практически не зависят от величины  $j$  и близки к единице. Ниже, в качестве примера, приведены вычисленные значения интегралов при разных значениях  $Q$ \*

$Q$	5	10	20	50	100	200	500	1000
$I_1$	1,145	1,089	1,048	1,020	1,010	1,005	1,002	1,001
$I_2$ ( $g_4 = -1 \cdot 10^{-2}$ )			2 1,130	3 1,231	4 1,247	5 1,247		

\* Автор выражает благодарность В. С. Посвянскому за вычисление интегралов на ЭВМ.

Использованное здесь значение коэффициента ряда Нагаи  $g_4$  соответствует свободно-сочлененной цепи с пятью звеньями [6].

Согласно выражениям (13) и (14) частота столкновений пропорциональна  $\alpha^{-3}\beta^{-3}$ . Это означает, что при переходе от хорошего растворителя к плохому или при увеличении гибкости макромолекулы частота столкновений возрастает.

Из формул (13) и (14) следует вывод, что частота столкновений меняется со степенью полимеризации как  $j^{-3/2}$  в плохом растворителе и как  $j^{-1,76}$  в типичном хорошем растворителе, поскольку в этом случае  $\alpha \sim j^{0,086}$  [7]. Такая зависимость была обнаружена экспериментально при  $j > 10$  для частоты внутримолекулярного обмена электрона в анион-радикале  $(\alpha - N)^- - (\text{CH}_2)_i - (\alpha - N)$ , где  $(\alpha - N)$  — нафтильная часть, прикрепленная ее  $\alpha$ -положением к полиметиленовой цепи [1]. Расчет по формуле (14) для  $T = 0^\circ$  при  $D = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $\beta = 4,6 \text{ \AA}$ ,  $r_0 = 5,2 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 1,2$  в соответствии с экспериментальными условиями работы [1] дает значение  $\bar{v}j^{3/2} = 2,6 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ . Измеренное значение  $\bar{v}j^{3/2}$  составляет  $5,3 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ . Различие в этих значениях, вероятно, может быть объяснено тем, что преодоление барьеров внутреннего вращения («внутренняя вязкость») при движении концевых групп приводит к уменьшению их коэффициента диффузии по сравнению с изолированным состоянием, которое предполагалось в расчете. Действительно, методом флюoresцентного тушения обнаружено, что «внутренняя вязкость» примерно в 4 раза уменьшает константу скорости внутримолекулярных столкновений в спирто-водных растворах поли-4-винилпиридинов [8].

Полученные результаты справедливы для любых достаточно удаленных друг от друга групп макромолекулы (неконцевых). В этом случае в формулы (8), (9), (11) — (14) вместо величины  $j$  входит расстояние между группами вдоль цепи  $\sigma = k - l$ , где  $k$  и  $l$  — расстояния вдоль цепи данных групп от концевой [7]. Надо также отметить, что коэффициент взаимной диффузии одной группы относительно другой из-за «внутренней вязкости», по-видимому, меньше для неконцевых групп, чем для концевых.

Выражения для констант скорости (8) — (9), (11) — (12) описывают переход от кинетической области при  $K/4\pi D r_0 \ll 1$  до чисто диффузионной области, когда  $K/4\pi D r_0 \gg 1$ . Поэтому эти формулы применимы для таких быстрых внутримолекулярных реакций, как рекомбинация бирадикалов, тушение флюoresценции и другие реакции с разной степенью диффузионного контроля. Для кинетической области формула (8) с учетом того, что  $Q \gg 1$ , переходит в результат, полученный ранее теоретически и экспериментально [9—11]

$$v = K \left( \frac{3}{2\pi \bar{h}^2} \right)^{3/2} \quad (15)$$

где  $\bar{h}^2$  — среднеквадратичное расстояние между концевыми и неконцевыми группами.

Изучение кинетики гидролиза эфирных групп, когда реакционные и катализитические группы присоединены к трехзвенному сополимеру акриламида, показало, что для водного раствора вследствие исключенного объема  $(\bar{h}^2)^{-3/2}$  меняется как  $\sigma^{-2}$  [9, 10]. Расчеты решеточных моделей с учетом исключенного объема также приводят к близкой зависимости [12].

Полученные в этой работе результаты не применимы к очень коротким цепям, поскольку в этом случае не выполняется соотношение (6) и гауссово приближение для  $W(x, y, z)$  недостаточно точно [6].

За период времени между последовательными столкновениями концевых групп  $\tau = 1/v$  положение концевой группы или другого звена мак-

ромолекулы «размазывается» по объему клубка. Поэтому для процессов с временами, значительно большими  $\tau$ , устанавливается равновесное расположение активного центра в статистическом клубке. Основанная на этом модель предложена для расчета диффузионного контроля реакций макромолекул [13, 14].

Автор выражает искреннюю благодарность Н. С. Ениколопову за постановку вопроса и ценную дискуссию.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
5 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc, K. Shimada, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, **46**, 193, 1974.
2. R. M. Noyes, Progress in Reaction Kinetics, v. 1, 1961, p. 129.
3. P. Debye, Trans. Electrochem. Soc., **82**, 265, 1942.
4. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1957.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
6. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
7. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
8. Ю. Э. Кирш, Н. Р. Павлова, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, **218**, 863, 1974.
9. N. Goodman, H. Morawetz, J. Polymer Sci., C **31**, 177, 1970.
10. N. Goodman, H. Morawetz, J. Polymer Sci., **9**, A-2, 1657, 1971.
11. M. Sisido, Polymer J., **3**, 84, 1972.
12. M. Kumbar, S. Windwer, J. Chem. Phys., **49**, 4057, 1968.
13. С. В. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **179**, 378, 1968.
14. С. В. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **A12**, 987, 1970.