

УДК 541.64:539.199

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕЖЕСТКОСТИ МОЛЕКУЛ
С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

Рабинович А. Л., Дащевский В. Г.

Структурной нежесткостью молекулы предложено называть меру флуктуационной гибкости, связанной с движениями атомов около положений равновесия. По физическому смыслу это относительный объем доступных для молекулы при данной температуре состояний в конфигурационном пространстве. Проведены расчеты структурной нежесткости молекул различной длины и типа, содержащих двойные связи в основной цепи: коротких 4–7-звенных фрагментов с двумя взаимозависимыми углами внутреннего вращения, 12- и 17-звенных цепочек олигомеров, а также полимеров – 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-полибутадиена, поли-*цис*- и поли-*транс*-пропенилена, полиметилена. Структурная нежесткость увеличивается с ростом содержания двойных связей в молекуле, а также температуры и зависит от типа связи и длины молекулы. Величины, характеризующие структурную нежесткость, коррелируют с температурами плавления рассмотренных олигомеров и их удерживанием в газожидкостной хроматографии.

В конформационном анализе широко используются понятия термодинамической (равновесной) гибкости и гибкости кинетической. Мера термодинамической гибкости (персистентная длина, статистический сегмент Куна, характеристическое отношение [1–3]) является геометрической характеристикой, показывающей степень свернутости цепи в пространстве. Кинетическую гибкость, вообще говоря, уже нельзя охарактеризовать одной величиной – ее мерой разумно считать спектр времен конформационных перестроек или потенциальные барьеры, препятствующие таким перестройкам.

Рассмотрим гибкость иного типа – гибкость, связанную с флуктуациями атомов около положений равновесия, происходящими за времена, как меньшие, так и большие времен перехода между конформациями. Здесь уместно провести аналогию с понятиями *I*-₁, *V*- и *D*-структура, применяющимися при изучении жидкостей [4]. Под мгновенной, или *I*-структурой, понимают состояние молекул жидкости, зафиксированное за время, меньшее одного колебания; колебательно-усредненной, или *V*-структурой, считают состояние, усредненное по колебаниям молекул около положений равновесия за время, меньшее времени диффузионных движений молекул; под диффузионно-усредненной, или *D*-структурой, понимают структуру, усредненную по всем положениям и ориентациям молекул. Если крутильные колебания в ямах (флуктуации атомов) макромолекулы сопоставить с колебаниями молекул жидкости, а конформационные перестройки – с диффузионным движением, то можно говорить о двух проявлениях флуктуационной гибкости, являющихся аналогами соответственно *V*- и *D*-структур жидкости. Первое из них относится к индивидуальным конформерам, а второе – к молекуле как целому. В данной статье нас будет интересовать интегральная флуктуационная гибкость, или гибкость, просуммированная (усредненная) по всем конформационным состояниям. Вместе с тем основные приведенные ниже формулировки вполне можно отнести и к состояниям определенного конформера. Как нам представляется, можно ввести меру флуктуационной гибкости молекулы, именуемую структурной нежесткостью.

Определение структурной нежесткости. Введем величину P_f , которую в дальнейшем условимся называть структурной нежесткостью молекулы,

следующим образом:

$$P_f = \int \exp[-(K+U)/RT] dp dq / \int \exp[-K/RT] dp dq, \quad (1)$$

где q, p — совокупность всех координат и импульсов системы, полная энергия представлена в виде суммы кинетической K и потенциальной U энергий, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Интегрирование проводится по всему объему фазового пространства молекулы.

В определении (1) величины P_f использовано классическое представление. Легко видеть, что оно не зависит от выбора координат и может быть использовано для произвольной молекулы. Интеграл, находящийся в числителе, является традиционным при изучении конформационных свойств макромолекул. Обсуждению способов его вычисления, связанных с выбором определенной модели молекулы («гибкой» или «жесткой») в рамках классической статистической механики, а также вопросам взаимосвязи этих схем посвящено большое число работ (например, [1, 5–14]). Пользуясь представлениями классической гибкой модели и выражая энергию в декартовых координатах, проводя затем стандартным способом интегрирование по пространству импульсов в числителе и знаменателе, переходя, наконец, к внутренним переменным, в итоге приведем выражение (1) к виду

$$P_f = \frac{1}{(2\pi)^l} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{N-2})/RT] d\varphi_2 d\varphi_3 \dots d\varphi_{N-2}, \quad (2)$$

где N — число атомов основной цепи молекулы, U — конформационная энергия, l — число явно фигурирующих углов φ_i вращения вокруг простых связей. Длины связей и валентные углы в этой формуле предполагаются фиксированными, хотя они не были таковыми в процессе ее получения. Именно в этом смысле формула (2) основана на классической гибкой модели [1, 6, 9, 14].

По физическому смыслу P_f представляет собой относительный объем (по сравнению с условиями свободного вращения) доступных для молекулы состояний конфигурационного пространства. Максимальное значение $P_f=1$ реализуется, когда все состояния равновероятны и $U(\varphi)=0$ (φ — совокупность углов вращения); система при этом абсолютно структурно нежестка. При $U(\varphi)\neq 0$ и сужении потенциальных ям объем доступных состояний, т. е. интеграл в числителе выражения (2) (имеющий размерность произведения l координат $[\varphi]^l$), уменьшается. В предельном случае дискретных состояний, когда $U(\varphi)$ представляется в виде нескольких бесконечно узких ям с бесконечно высокими стенками (а это есть поворотно-изомерная модель макромолекулы), система становится (по нашему определению) абсолютно структурно жесткой и $P_f=0$. Для вычисления статистических средних в рамках поворотно-изомерной модели переходят от статистического интеграла к безразмерной сумме относительных величин — статистических весов дискретных состояний; последняя не является точным аналогом интеграла, поскольку собственно объемы ям в ней не фигурируют [3]. Сравнение между собой сумм статистических весов различных молекул может представить лишь степень «богатства», разнообразия дискретных состояний молекул, но не степень отклонения от них, которую характеризует величина P_f , ибо объемы ям на потенциальных поверхностях различных молекул могут существенно различаться. Структурно нежесткой, например, является и молекула, на потенциальной поверхности которой имеется всего лишь один, но достаточно пологий минимум, т. е. важна форма ям, а не их количество.

Знаменатель $(2\pi)^l$ есть полный объем конфигурационного пространства данной молекулы; его наличие делает величину P_f безразмерной и однозначно определенной, позволяет сравнивать флюктуационную гибкость разных молекул (в отличие от применений конфигурационного интеграла в классической статистике: при сравнении относительной ста-

бильности конформационных состояний одной и той же молекулы множители перед интегралом роли не играют, а термодинамические функции определены лишь с точностью до аддитивной постоянной).

Термин стереохимически нежесткие структуры (и ему подобные) упоминается в различных областях неорганической и физической химии [15, 16]. Он был введен Мьютертизом [17, 18], однако не получил конкретного математического оформления. Проявления нежесткости чрезвычайно разнообразны, и различные ее типы в настоящее время описываются в рамках отдельных, мало связанных между собой моделей [15, 16]. Рассматриваемый здесь подход обладает, по-видимому, определенной общностью.

Структурная нежесткость (2) весьма чувствительна к форме и ширине потенциальных ям и почти безразлична к высоте барьеров между ними. Величина P_f , свидетельствует о степени отклонения от фиксированной формы, не обязательно приводящего к большему изгибу цепи в пространстве (вполне возможно, и наоборот, к «распрямлению»). Например, характеристическое отношение C_∞ для амилоэзы очень мало (≈ 2 [19]), и формально термодинамическая гибкость ее велика (по сравнению с целлюлозой, для которой $C_\infty \approx 56$ [19]), однако конформационная карта амилоэзы содержит очень небольшую область разрешенных состояний, т. е. молекула является структурно жесткой. Решающую роль здесь играет расположение минимума на конформационной карте, которое отвечает спиральной конформации амилоэзы в отличие от растянутой конформации целлюлозы.

Структурная нежесткость по своему смыслу отлична и от кинетической гибкости (например, при сильном увеличении барьеров между потенциальными ямами интеграл (2) практически не изменяется, а кинетическая гибкость резко уменьшается), и нельзя указать на определенную корреляцию между ними. Вопрос о соотношении термодинамической и кинетической гибкостей также не решен в общем виде [20], хотя и было показано, что конкретные структуры с повышенной термодинамической жесткостью имеют и повышенную кинетическую жесткость [21]. Таким образом, обсуждаемые характеристики отражают различные свойства молекул.

Вычисление P_f для цепных молекул. Энергию U цепных молекул в большинстве случаев с достаточной точностью представляют суммой вкладов ближних и дальних взаимодействий [1–3]. Ограничивааясь θ -условиями [3] и представляя энергию ближних взаимодействий в виде суммы энергий $U_{s6}(\phi_u, \phi_v)$ фрагментов, содержащих только пары углов: ϕ_u, ϕ_v с взаимной корреляцией, получим

$$P_f = \frac{1}{(2\pi)^t} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \exp[-U_{16}(\phi_2, \phi_3)/RT] \times \\ \times \exp[-U_{26}(\phi_3, \phi_4)/RT] \dots \exp[-U_{r6}(\phi_{N-3}, \phi_{N-2})/RT] d\phi_2 \dots d\phi_{N-2} \quad (3)$$

Конкретный вид фрагментов и поверхностей U_{s6} ($s=1, 2, \dots, r$) зависит от стереохимии цепи.

Представим интеграл, фигурирующий в выражении (3), в виде интегральной суммы, пределом которой он является, т. е. разобъем диапазон изменения каждого угла ϕ_i на конечное число m равных элементарных состояний $\Delta\phi_2, \Delta\phi_3, \dots, \Delta\phi_{N-2}$, значения энергий внутри которых пометим индексами i, j, k, \dots, t, w при углах

$$I = \sum_{i,j,k,\dots,t,w}^m \exp[-U_{16}(\phi_2^i, \phi_3^j)/RT] \exp[-U_{26}(\phi_3^i, \phi_4^k)/RT] \dots \\ \dots \exp[-U_{r6}(\phi_{N-3}^i, \phi_{N-2}^w)/RT] \Delta\phi_2 \Delta\phi_3 \dots \Delta\phi_{N-2} \quad (4)$$

При любых конечных $\Delta\phi$ сумма I является некоторым приближением интеграла, тем более точным, чем больше m . Порядок чередования верх-

тих индексов при углах вращения в экспонентах этой суммы соответствует виду интеграла (3). С другой стороны, это означает, что I есть произведение $\Delta\varphi_2\Delta\varphi_3\dots\Delta\varphi_{N-2}$ на сумму всех элементов матрицы, являющейся произведением r следующих матриц:

$$A_s = \begin{pmatrix} V_s^{11}V_s^{12} & \dots & V_s^{1m} \\ V_s^{21}V_s^{22} & \dots & V_s^{2m} \\ \dots & \dots & \dots \\ V_s^{m1}V_s^{m2} & \dots & V_s^{mm} \end{pmatrix} \quad (5)$$

($s=1, 2, \dots, r$). Элементы матриц A_s равны $V_s^{\alpha\beta} = \exp[-U_{s6}(\varphi_u^\alpha, \varphi_v^\beta)/RT]$, где $\alpha, \beta=1, 2, \dots, m$; u и v — номера пар взаимозависимых углов внутреннего вращения. Математический формализм перехода от суммы типа (4) к матричному умножению вполне аналогичен использованному в работах [1–3], смысл элементов матриц, однако, несколько иной.

В том случае, когда макромолекула представляет собой периодическую структуру, определенные комбинации матриц A_s в этом произведении будут повторяться циклически. Введем эффективную матрицу B вместо повторяющейся комбинации матриц A_s и упростим исходное произведение, приводя его к виду B^y , где y — целое число. Следуя далее при вычислении P_f аналогично известному формализму (например, [1, 2, 3]), перейдем от суммы всех элементов матрицы B^y к сумме членов линейной ком-

бинации y -х степеней собственных чисел λ_γ матрицы

$$B: P_f = \sum_{\gamma=1}^m C_\gamma \lambda_\gamma^y$$

с постоянными коэффициентами C_γ . В итоге при больших y можно оставить лишь член с наибольшим собственным значением λ (индекс γ у которого опустим): $P_f \approx C\lambda^y$. Поскольку P_f при $y \gg 1$ является величиной мультипликативной, имеет смысл перейти к аддитивной величине \bar{P}_f , формально положив $P_f = \exp(-\bar{P}_f)$ (очевидно, \bar{P}_f имеет смысл эффективного флуктуационного барьера, деленного на RT). Таким образом, при больших y $\bar{P}_f \approx C' + y\delta\bar{P}_f$, где $C' = -\ln C$, $\delta\bar{P}_f = -\ln \lambda$. Удобной мерой структурной нежесткости стереорегулярной макромолекулы является постоянная — приращение $\delta\bar{P}_f$ параметра \bar{P}_f на повторяющуюся единицу цепи, однако ввиду того, что эта единица может иметь разную длину, можно рекомендовать отношение $\delta\bar{P}_f/L$, где L — контурная длина [1–3] молекулы, приходящаяся на повторяющуюся единицу.

Подчеркнем, что расчеты величин P_f , \bar{P}_f или $\delta\bar{P}_f/L$ для реальных молекул можно проводить только в предположении о непрерывном спектре конформаций (в континуум-модели), ибо для поворотно-изомерной модели понятие структурной нежесткости лишено физического смысла.

Короткие цепи. Изучали короткие углеводородные цепочки (фрагменты молекул), различающиеся между собой наличием одной или двух двойных связей разных типов (*цис*- или *транс*-), а также атомов кислорода.

Ниже приведены их химические формулы (справа — номер фрагмента).

$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2$	1; $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}^u=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$	2
$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}^u=\text{CHCH}_2$	3; $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}$	4
$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}^u=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}$	5; $\text{CH}_2\text{CH}^u=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}^u=\text{CHCH}_2$	6
$\text{CHCH}_2-\text{CH}^u=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}$	7; $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}^r=\text{CH}$	8
$\text{CH}^r=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}^r=\text{CH}$	9; $\text{CH}_2\text{CH}^u=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}^r=\text{CH}$	10
$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C=O}$	11; $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C=OO}$	12
$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}^u=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C=O}$	13; $\text{CH}_2\text{CH}^u=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C=O}$	14
$\text{CH}_2\text{CH}^u=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C=O}$	15; $\text{CHCH}_2-\text{CH}_2-\text{C=OO}$	16
$\text{CHCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C=O}$	17; $\text{CHCH}_2-\text{CH}^u=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C=O}$	18
$\text{CH}^r=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C=OO}$	19; $\text{CH}^r=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C=O}$	20
$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}^r=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$	21; $\text{CHCH}_2-\text{CH}^r=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}$	22
$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}^r=\text{CHCH}_2$	23; $\text{CH}_2\text{CH}^r=\text{CHCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}^r=\text{CHCH}_2$	24
$\text{CH}_2\text{CH}^r=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}^r=\text{CHCH}_2$	25; $\text{CH}_2\text{CH}^u=\text{CHCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}^u=\text{CHCH}_2$	26

Конформационная структурная нежесткость фрагментов молекул

Фрагмент	Значение P_f при			Фрагмент	Значение P_f при		
	278 К	248 К	473 К		278 К	348 К	473 К
1	0,045	0,022	0,037	14	0,092	0,121	0,169
2	0,085	0,108	0,143	15	0,025	0,035	0,052
3	0,036	0,048	0,071	16	0,054	0,073	0,108
4	0,016	0,023	0,038	17	0,013	0,019	0,030
5	0,094	0,120	0,158	18	0,095	0,120	0,158
6	0,038	0,053	0,080	19	0,083	0,114	0,170
7	0,104	0,132	0,174	20	0,032	0,043	0,066
8	0,038	0,051	0,078	21	0,055	0,077	0,122
9	0,056	0,078	0,123	22	0,050	0,068	0,103
10	0,057	0,077	0,114	23	0,040	0,054	0,081
11	0,012	0,018	0,030	24	0,037	0,050	0,076
12	0,053	0,071	0,106	25	0,058	0,081	0,127
13	0,086	0,108	0,144	26	0,032	0,043	0,065

Каждый фрагмент имеет лишь два взаимно коррелирующих угла внутреннего вращения вокруг простых связей (они выделены). Обозначим эти углы φ_1 и φ_2 независимо от действительного их положения, тогда

$$P_f = (1/4\pi^2) \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi_1, \varphi_2)/RT] d\varphi_1 d\varphi_2$$

Конформационную энергию U каждого фрагмента вычисляли методом атом-атомных потенциальных функций [22] с учетом невалентных взаимодействий (использован набор потенциалов [23]), торсионного и электростатического членов; табулирование энергии производили с шагом 3° по обоим углам. Полученные в итоге потенциальные карты (для фрагментов 1–20), а также детали расчета этого этапа приведены в работе [24], где изучали конформационные свойства полиненасыщенных углеводородов и метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК). Далее для вычисления интегралов протабулировали все карты плотностей вероятностей $\exp[-U/RT]$ также через 3° по углам φ_1, φ_2 (с использованием сетки вычисленных значений энергии), а затем двукратно применили квадратурную формулу Симпсона [25]. Формула для P_f имеет здесь наглядный геометрический смысл: P_f – это отношение объема, расположенного под поверхностью $\exp[-U(\varphi_1, \varphi_2)/RT]$, к объему всего параллелепипеда $2\pi \cdot 2\pi \cdot 1$. Результаты расчетов при разных температурах приведены в таблице. Поскольку точность численного интегрирования зависит от числа точек (ординат) табулирования, для сравнительной оценки погрешностей проведены также контрольные расчеты по ординатам с интервалом 6° . Для большинства фрагментов различия в «объемах» не превосходили 2–3% при высоких температурах (473 К) и 5% при низких (278 К); лишь для нескольких фрагментов они достигали 8–10%. Сопоставление величин P_f и визуальное изучение конформационных карт [24] показывает, что чем более свободно внутреннее вращение (чем более пологи энергетические минимумы), тем больше структурная нежесткость цепочки. Легко видеть, что большее влияние на P_f оказывает именно форма ям, нежели их количество или расположение на карте. Сравнительно большое число глубоких крутых ям приводит в итоге к меньшим значениям P_f , чем гораздо меньшее число более пологих ям (ср. фрагменты 1, 4, 11, 17 с остальными). Данные таблицы позволяют получить часть выводов [24] о сравнительной характеристике конформационных свойств фрагментов 1–20 и без анализа карт.

Специальный интерес представляют фрагменты с двойной транс-связью – фрагменты 21 и 22. Карты их конформационной энергии (рис. 1) почти симметричны относительно плоскостей $\varphi_1=180^\circ$ и $\varphi_2=180^\circ$; как и следовало ожидать, взаимозависимости вращений вокруг простых связей, соседних с транс-двойной, практически нет. Вместе с тем враще-

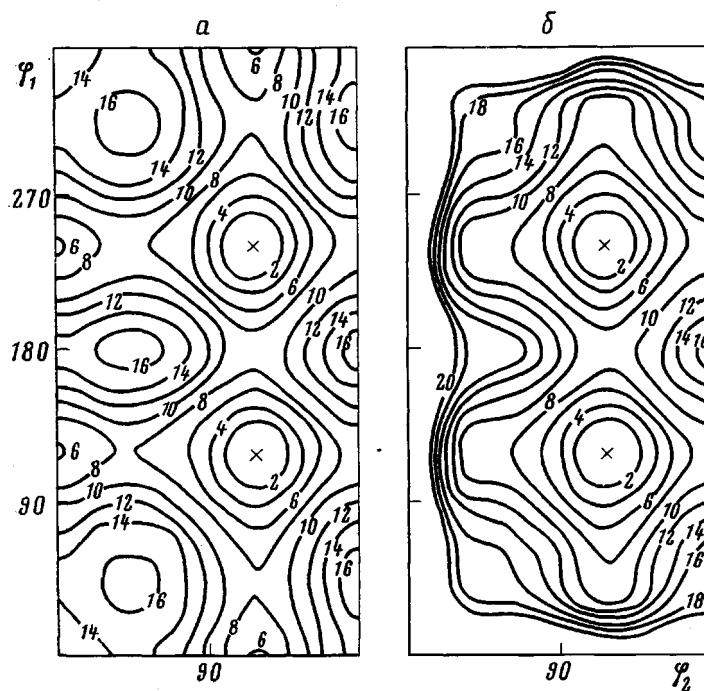


Рис. 1. Конформационные карты фрагментов 21 (а) и 22 (б) с транс-двойными связями. Вследствие наличия центра симметрии ($180^\circ, 180^\circ$) приведены половины карт. Числа у эквиэнергетических кривых – энергии в кДж/моль. Положения глобальных минимумов ($U=0$) обозначены крестиками. Отсчет углов проводился от заслоненной конформации

ние не свободно, и величины P_f свидетельствуют о значительной роли собственных торсионных потенциалов связей (ср. 21, 22 и 2, 7). С помощью критерия P_f можно показать, что с точки зрения учета объема состояний по углам φ_1 и φ_2 разделение упоминавшихся углеводородов и МЭЖК на фрагменты 1–20 проведено в работе [24] вполне корректно. С этой целью достраивали периферийные звенья некоторых из первых двадцати цепочек и вычисляли P_f . Например, фрагмент 8 сходен с фрагментом 23 или 24; с фрагментами 9 и 3 можно сравнивать соответственно цепочки 25 и 26. Близкие значения P_f , сравниваемых цепей (таблица) позволяют сделать вывод о их конформационном сходстве (в смысле флюктуационной гибкости). Отметим, что замена цис-связей на транс- может и увеличить структурную нежесткость (пары 3–23, 6–25, 26–24) и уменьшить ее (пары 2–21, 7–22). Наименьшим значением P_f , характеризуется полиметиленовый фрагмент. Это согласуется с тем, что отклонение реальной кристаллической структуры полиметилена от положений ям на картах меньше, чем для других цепей [24]. Структурная нежесткость P_f , по-видимому, не имеет аналога в поворотно-изомерной модели. В частности, ее не следует сопоставлять с суммой статистических весов поворотно-изомерных состояний. Отсутствие корреляции между этими величинами можно продемонстрировать на примере фрагментов 1, 2, 3, 6, отчетливо различающихся между собой по химической структуре и конформационным картам [24]. Как показывает расчет, отношение сумм статистических весов состояний, отвечающих минимумам энергии конформационных карт фрагментов 6 : 3 : 2 : 1 при 278 К оказывается равным 0,81 : 1,23 : 1,58 : 1, между тем как соответствующее отношение для P_f равно (по данным таблицы) 2,16 : 1,92 : 3,86 : 1. При 473 К эти отношения составляют соответственно 1,00 : 1,52 : 1,93 : 1 и 2,53 : 2,40 : 5,67 : 1.

Длинные цепи. При реализации алгоритма на ЭВМ выделяли характерные фрагменты цепей (по парам коррелирующих углов φ_i) и строили их конформационные карты. Соответствующая процедура подробно опи-

сана в работе [24] (ниже рассмотрены молекулы, для построения которых достаточно части упомянутых фрагментов 1–26). Далее карту каждого фрагмента делили на 3600 равных квадратов $\Delta\varphi \cdot \Delta\varphi$ ($m=60$). Вычисляли на ЭВМ объем $W_s^{\alpha\beta}$ всех столбиков с этими квадратными основаниями:

$$W_s^{\alpha\beta} = \int_{\varphi_u^\alpha}^{\varphi_u^\alpha + \Delta\varphi} \int_{\varphi_v^\beta}^{\varphi_v^\beta + \Delta\varphi} \exp[-U_{s6}(\varphi_u, \varphi_v)/RT] d\varphi_u d\varphi_v \quad (6)$$

интегрированием по сетке значений экспонент энергии (шаг 3°) по формуле Симпсона [25]. Экспоненты в квадратах выбирали следующим образом:

$$\exp[-U_{s6}(\varphi_u^\alpha, \varphi_v^\alpha)/RT] = W_s^{\alpha\beta}/(\Delta\varphi)^2 \equiv V_s^{\alpha\beta} \quad (7)$$

«Средняя» величина (7) соответствует выбору реального значения экспоненты в некоторой внутренней точке (точках) квадратика. При $m \rightarrow \infty$ и $\Delta\varphi \rightarrow 0$ способ выбора не влияет на величину интеграла (3), но при конечных m и $\Delta\varphi$ целесообразен способ (7): пусть, например, в цепи имеются только «неперекрывающиеся» пары взаимно коррелирующих углов φ_i . В интеграле (3) все экспоненты по этим парам «расцепляются», и он вычисляется (точно) как произведение двойных интегралов. Но и сумма элементов матрицы-произведения в этом частном случае распадается на произведения сумм элементов отдельных матриц A_s на $(\Delta\varphi)^2$, что с учетом равенств (7) и (6) дает не приближенное, а точное значение интеграла (3). Замена интегрирования суммированием вполне удовлетворительна и в общем случае: контрольные расчеты этим методом с разбиением карт на 400 квадратов (вместо 3600) привели к почти таким же результатам для всех исследованных в настоящей работе цепей.

Олигомеры. Изучены 12-звенные углеродные цепочки, отличающиеся друг от друга комбинациями следующих признаков: наличие, число, тип, местоположение двойных связей в цепи. При конструировании молекул формально учитывали и взаимозависимость вращений вокруг простых связей, примыкающих с обеих сторон к двойной *транс*-связи (фрагменты 21, 22), что обеспечивает возможность корректного сравнения структурной нежесткости *транс*-цепей с *цикло*-цепями (в которых такая корреляция имеется в действительности [24]). Поскольку значения P_f быстро уменьшаются по абсолютной величине (при удлинении цепи), более удобным для обсуждения оказывается параметр $\bar{P}_f = -\ln P_f$ (увеличению P_f от 0 до 1 соответствует уменьшение \bar{P}_f от ∞ до 0). Результаты расчетов представлены диаграммой (рис. 2); введение в цепь углеводорода одной двойной связи любого типа и дальнейшее увеличение их числа повышает структурную нежесткость P_f (уменьшает \bar{P}_f), как и для коротких цепочек. Интегралы (2), (3) наиболее чувствительны к форме потенциальных ям, поэтому усматривается связь структурной нежесткости с тепловым неупорядочением молекул и плавлением.

О влиянии поворотной изомеризации и крутильных колебаний в ямах на плавление макромолекул указывалось еще в работах [26, 27]. Плавление – процесс коллективный и зависит как от внутри-, так и от межмолекулярных взаимодействий. В условии $T_{пл} = \Delta H_{пл}/\Delta S_{пл}$ изменения энталпии $\Delta H_{пл}$ и энтропии $\Delta S_{пл}$ при плавлении кристалла представляют [28–35] суммой изменений, обусловленных расширением системы с разрывом межмолекулярных связей, но с сохранением конформационного состояния цепей, и последующим их разупорядочением. Корректное вычисление обоих вкладов не всегда возможно, хотя и предложены методы их оценки как для (сравнительно) коротких [28–31], так и для длинных [32–35] цепей. Вместе с тем интересно поискать корреляцию непосредственно между \bar{P}_f и экспериментальными температурами плавления $T_{пл}$ в ряду сходных по структуре молекул. Например, хорошо известно [36, 37], что при увеличении количества двойных связей одного типа в цепях жирных кислот длиной 10–20 звеньев температура плавления понижается (это отвечает увеличению их структурной нежесткости (рис. 2)). Показа-

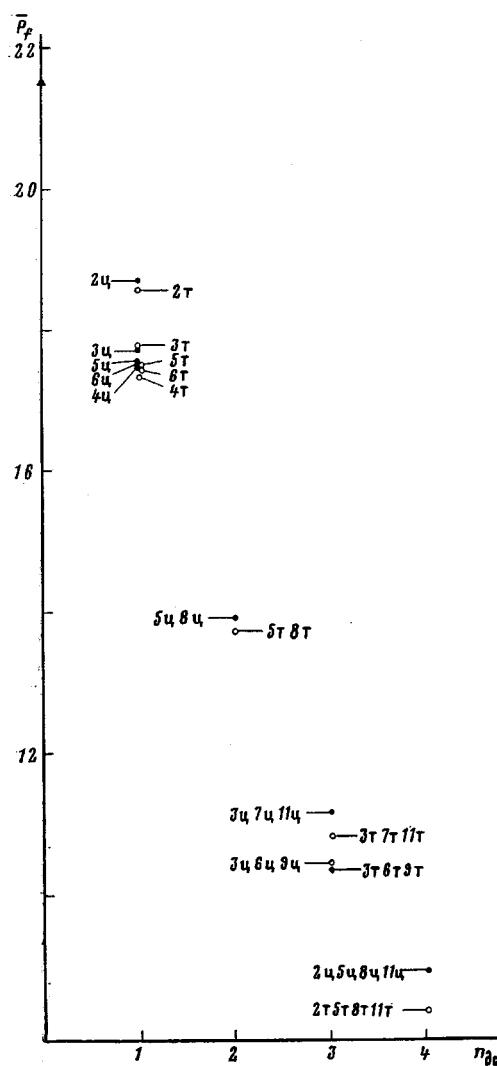


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость параметра \bar{P}_f структурной нежесткости 12-звенных углеродных цепей ($T=473$ К) от количества двойных связей n_{dc} в них: ц — цис-, т — транс-, треугольником на оси ординат отмечено \bar{P}_f для алканы $C_{12}H_{28}$. Местоположения двойных связей в цепи обозначены номерами соответствующих атомов углерода

Рис. 3. Зависимость параметра \bar{P}_f структурной нежесткости n -алканов C_{18} от местоположения двойной связи в цепи: 1, 3 — цис-; 2, 4 — трансдвойная связь. Расчет при $T=278$ (1, 2 — левая ось ординат) и при 403 К (3, 4 — правая ось)

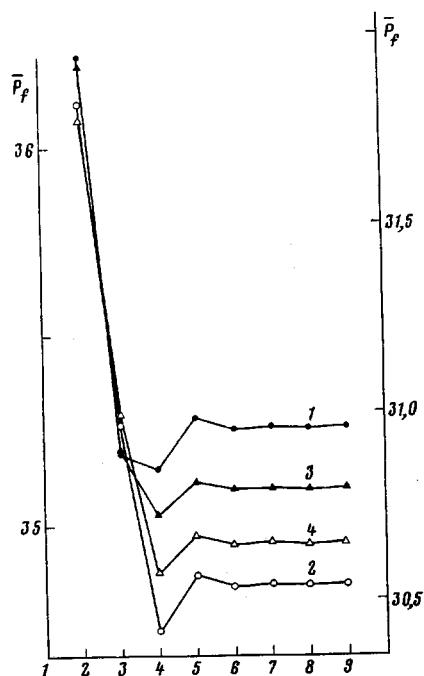


Рис. 3

тельно влияние местоположения одной двойной связи на \bar{P}_f 12- (рис. 2) и 17-звенных (рис. 3) цепей алканов. Экспериментальные данные по $T_{пл}$ алканов C_{18} [38] (рис. 4) обнаруживают вполне симметричную с \bar{P}_f зависимость: во-первых, $T_{пл}$ меньше, чем для кристаллов алкана $C_{18}H_{38}$; во-вторых, они образуют характерный «прогиб» в зависимости от местоположения двойной связи в цепи. Межмолекулярные взаимодействия, по-видимому, несколько искажают корреляцию между \bar{P}_f и $T_{пл}$.

Оказывается, экспериментально наблюдался [39] и аналогичный по физическому смыслу эффект, возникающий при введении в углеродную цепочку элемента, уменьшающего структурную нежесткость (а не увеличивающего, как выше): в алканах $C_{18}H_{38}$ и $C_{17}H_{36}$ одну из метиленовых групп CH_2 заменили кетогруппой $C=O$. Согласно данным таблицы (фрагменты 1 и 11), такая замена на конце короткой цепочки уменьшает P_f . Разумно допустить, что и в иных положениях группы $C=O$ структурная нежесткость фрагмента и всей цепи уменьшится (\bar{P}_f увеличивается). Согласно работе [39], температуры плавления всех кристаллов $C_{18}H_{38}O$ и $C_{17}H_{36}O$ оказываются выше, чем у $C_{18}H_{38}$ и $C_{17}H_{36}$ соответственно (на рис. 4 представлены данные только для $C_{18}H_{38}O$). При локализации группы $C=O$ вблизи середины и концов цепи $T_{пл}$ повышается. По-видимому, этот «про-

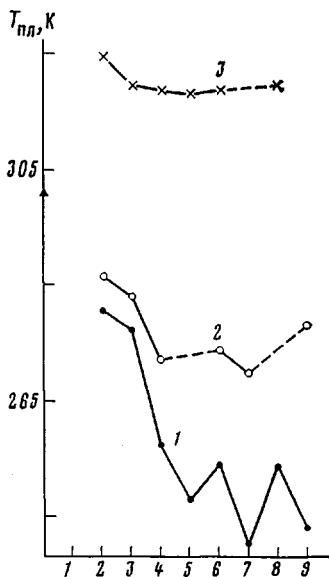


Рис. 4

Рис. 4. Температуры плавления кристаллов *n*-алканов $C_{18}H_{36}$ [38] (1 – цис-, 2 – транс-) и кристаллов $C_{18}H_{36}O$ [39] (3). Штриховыми линиями соединены точки, экспериментальные значения $T_{\text{пл}}$ между которыми отсутствуют. Треугольник на оси ординат – $T_{\text{пл}}$ алкана $C_{18}H_{38}$ [37]

Рис. 5. Зависимость величин ГЖХ удерживания $\Delta I = I^{\text{CW}} - I^{\text{HC}}$ от положения двойной связи в цепи *n*-алканов C_{18} [42]: 1 – цис-, 2 – транс-двойная связь ($T = 403$ К, надстрочный индекс CW соответствует неподвижной фазе Carbowax 20 M, HC – углеводороду C_{87})

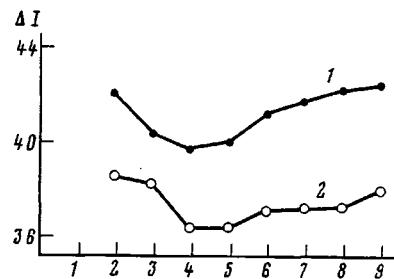


Рис. 5

гиб», выраженный в большей или меньшей степени на всех кривых рис. 4, накладывается как эффект второго порядка и зависит от передвижения некоторого «дефекта» вдоль цепи, ибо как двойная связь, так и «привесок» $C=O$ в цепи алкана эквивалентны дефекту, изменяющему спектр крутильных колебаний кристалла.

Как нам представляется, существует также корреляция между рассматриваемыми здесь свойствами олигомеров и их удерживанием в ГЖХ. Изменение свободной энергии ΔG° при переходе 1 моля вещества из одной среды в другую (например, из газа в жидкость), взятое по отношению к эталонному веществу, связано с его относительным объемом удерживания t [40] соотношением [41]

$$\Delta G^\circ = -RT \ln t \quad (8)$$

С другой стороны, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, где изменение энталпии ΔH° в соответствии с традиционными представлениями равно сумме изменения энергии межмолекулярного взаимодействия и работы по образованию полости («дырки» [41]) в среде растворителя, ΔS° – соответствующая относительная разность энтропий. Вычислению этих членов для конкретных систем (как правило, при достаточно грубых предположениях) посвящен ряд работ [41]. Оценим ΔG° несколько другим способом. В конформационном анализе при рассмотрении системы макромолекула – растворитель подразумевают, что энергия $U(\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{N-2})$ «перенормирована» присутствием растворителя, т. е. фактически это энергия системы, состоящей из макромолекулы и N_s окружающих молекул растворителя, образующих в совокупности объем V , усредненная (при любом данном состоянии $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{N-2}$ макромолекулы) по всем положениям и ориентациям молекул растворителя [5, 9]. Свободную энергию макромолекулы $F = -RT \ln z$, где

$$z = \text{const} \int \int \dots \int \exp[-U(\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{N-2})/RT] d\varphi_2 d\varphi_3 \dots d\varphi_{N-2},$$

можно трактовать (условно) и как свободную энергию всей системы (точнее, интересующую нас часть ее). Легко видеть, что изменение свободной энергии $F_2 - F_1 = RT(\ln z_1 - \ln z_2)$ на 1 моль одной и той же молекулы при замене растворителя (первого на второй) выражается также в виде разности соответствующих величин (2): $RT[\ln(P_f)_1 - \ln(P_f)_2]$. Переходя от P_f к \bar{P}_f и полагая $F_2 - F_1 \sim \Delta G^\circ$, при учете соотношения (8) получим

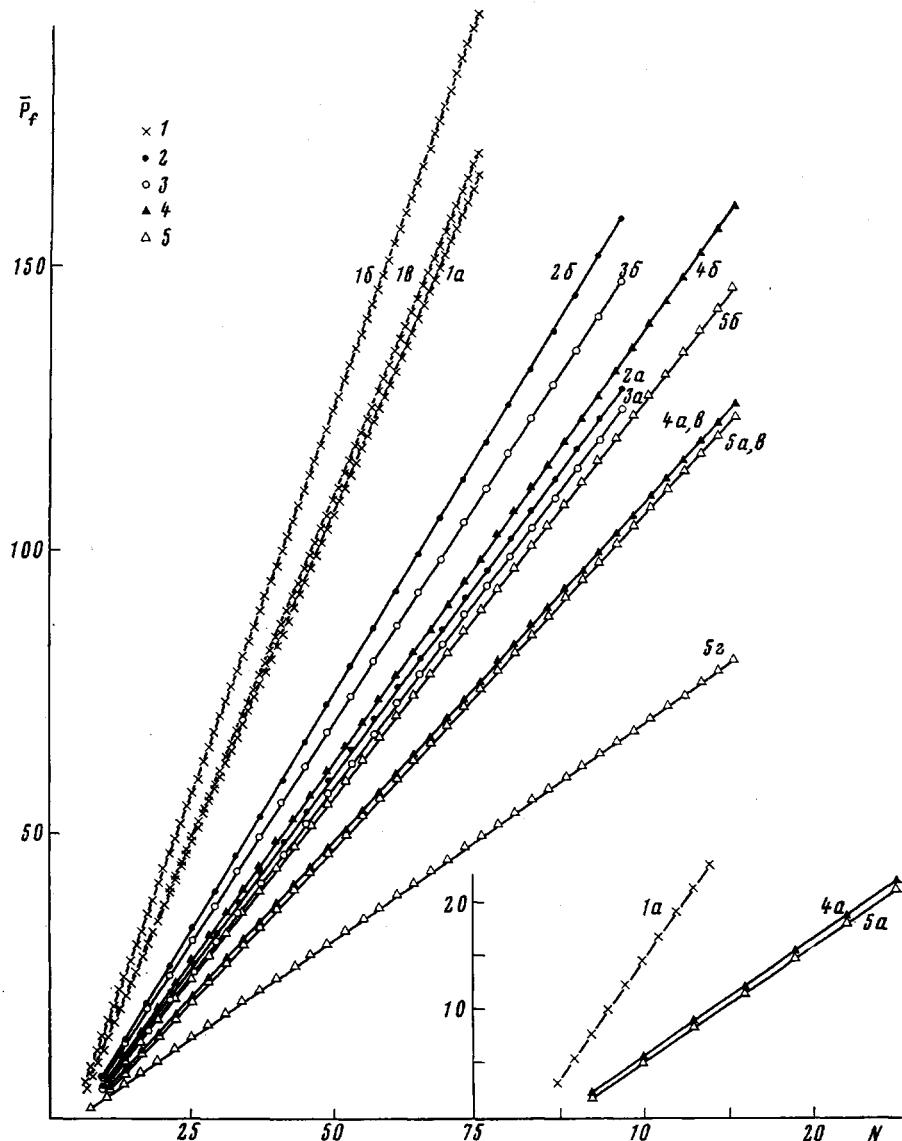


Рис. 6. Зависимость параметра \bar{P}_f структурной нежесткости от длины макромолекулы ПМ (1), 1,4-цис- (2) и 1,4-транс-ПБД (3), цис- (4) и транс-ППН (5). Условия расчетов: а – $T=473$ К, $m=60$; б – $T=298$ К, $m=60$; в – $T=473$ К, $m=20$; г – данные для транс-ППН, $T=473$ К, $m=60$, без учета фрагмента 22. На вставке приведены значения \bar{P}_f для малых N

$(\bar{P}_f)_1 - (\bar{P}_f)_2 \sim \ln t$ (вместо $\ln t$ можно использовать индексы I Ковача [40, 41]). Если предположить, что для некоторых реальных растворителей разность $(\bar{P}_f)_1 - (\bar{P}_f)_2$ можно заменить величиной \bar{P}_f в θ -растворителе (т. е. $\bar{P}_f = -\ln P_f$ с использованием формулы (3)), то разумно искать системы, на которых (или при переходе между которыми) в ряду молекул данного класса выполняются корреляционные соотношения $\bar{P}_f \sim \ln t$ или $\bar{P}_f \sim I$.

Такие зависимости для алканов C_{18} , различающихся местоположением двойной связи в цепи, представлены на рис. 5 [42] (I^{CW} , I^{HC} – индексы Ковача, измеренные на неподвижных фазах Carbowax 20M и углеводороде C_{87} соответственно). Они подобны зависимостям для \bar{P}_f (рис. 3). Ряд аналогичных примеров в ГЖХ-анализе МЭЖК можно найти в обзоре [43]. Отметим, однако, что вопросы прогнозирования величин удерживания конкретных веществ на конкретных неподвижных фазах не разрешаются приведенными выше простыми корреляционными соотношениями.

Полимеры. Исследована структурная нежесткость при разных температурах полимеров 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-полибутадиена (ПБД), поли-*цис*- и поли-*транс*-пропенилена (ППН), а также (для сравнения) полиметилена (ПМ). При конструировании этих цепей использованы фрагменты 1 (ПМ), 2,26 (*цис*-ПБД), 21,24 (*транс*-ПБД), 6,7 (*цис*-ППН) и 22,25 (*транс*-ППН).

Как отмечалось, приращения \bar{P}_f на повторяющуюся единицу цепи постоянны (рис. 6). В наших машинных экспериментах линейность соблюдается начиная с минимально возможного числа переменных углов вращения, хотя, строго говоря, она обязана иметь место лишь для достаточно длинных цепей. Интересно отметить, кроме того, что на продолжении прямой \bar{P}_f для ПМ при $N=5$ (два угла вращения φ) лежит и значение \bar{P}_f для «полиметиленового» фрагмента 1 (это изображено на вставке рис. 6), а на продолжениях прямых для *цис*- и *транс*-ППН при $N=7$ (также два угла вращения) лежат значения \bar{P}_f фрагментов 6 и 25 (малых цепочек той же структуры) соответственно. Способы же расчета \bar{P}_f , в этих случаях математически различны — при наличии двух углов вращения использовано интегрирование по Симпсону, а при большем числе углов — перемножение матриц.

Для всех цепей вычислены отношения приращений \bar{P}_f к контурной длине цепи, приходящейся на повторяющуюся единицу $\delta\bar{P}_f/L$. При расчете L использованы следующие значения длин связей и валентных углов [3, 22]: $b(\text{CH}_2, \text{CH}_2)=0,1535$, $b(\text{CH}_2, \text{CH})=0,1507$, $b(\text{CH}, \text{CH})=0,1333$ нм; $\tau(\text{CH}_2, \text{CH}_2, \text{CH}_2)=112$, $\tau(\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH})=112$, $\tau(\text{CH}_2, \text{CH}, \text{CH})=125^\circ$. При 298 и 473 К эти отношения равны соответственно для ПМ 21,0 и 17,9 нм⁻¹, для *транс*-ПБД 12,1 и 10,2 нм⁻¹, для *цис*-ПБД 14,4 и 11,6 нм⁻¹, для *транс*-ППН 10,1 и 8,5 нм⁻¹, для *цис*-ППН 14,4 и 11,2 нм⁻¹. При повышении температуры структурная нежесткость цепи увеличивается (\bar{P}_f уменьшается). Она возрастает также с увеличением содержания двойных связей — для *транс*-цепей в большей степени, чем для *цис*- . Этот результат для флюктуационной гибкости коррелирует с таким же результатом для гибкости термодинамических цепей ПБД, полученным по измерению характеристической вязкости и двойного лучепреломления в потоке [44]: для *транс*-ПБД имеет место большая относительная равновесная гибкость (по отношению к свободному вращению) по сравнению с *цис*-ПБД.

Уместно показать, что неучет фрагментов 21, 22 при конструировании *транс*-цепей эквивалентен допущению о существовании полной свободы вращений вокруг связей, примыкающих с двух сторон к *транс*-двойной связи, что понижает \bar{P}_f (дополнительно увеличивает структурную нежесткость). На рис. 6 для сравнения приведены зависимости \bar{P}_f *транс*-ППН с учетом и без учета фрагмента 22, иллюстрирующие данное утверждение.

Введенная нами мера флюктуационной гибкости макромолекул — структурная нежесткость P_f (а также \bar{P}_f и $\delta\bar{P}_f/L$) — позволяет не только количественно охарактеризовать одно из важнейших и интереснейших свойств молекул, но и установить существенные для теории и практики закономерности (в частности, связи между \bar{P}_f и $T_{\text{пл}}$, между \bar{P}_f и ГЖХ-удерживанием углеводородных олигомеров, содержащих двойные связи в основной цепи).

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 468 с.
2. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964. 392 с.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
4. Эйзенберг Д., Каузман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975, с. 154.
5. Gö N., Scheraga H. A. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, № 11, p. 4751.
6. Gö N., Scheraga H. A. Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 535.
7. Балабаев Н. К., Шноль Э. Э. Об углах внутреннего вращения углеродной щепочки. — Пущино, 1974. 18 с. (Препринт/Научный центр биологических исследований АН СССР); Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1632.
8. Fixman M. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1974, v. 71, № 8, p. 3050.

9. Flory P. J. *Macromolecules*, 1974, v. 7, № 3, p. 381.
10. Светогорски Д. А. Классическая статистическая механика полимеров с гибкими связями. Сообщения Р17-11116, Р17-11117, Р17-11118. Дубна: Объединенный ин-т ядерных исследований, 1977.
11. Svetogorsky D. A. *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 1974, t. 27, № 1, p. 31.
12. Svetogorsky D. A. *J. Phys. A.*, 1978, v. 11, № 11, p. 2349.
13. Svetogorsky D. A., Koynova R. D. *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 1979, t. 32, № 11, p. 1471.
14. Шноль Э. Э. Замечания к статистической механике макромолекул. — Пущино, 1981, 24 с (Препринт/Научный центр биологических исследований АН СССР). Пущино, 1981. 24 с.
15. Спиридонос В. П., Ищенко А. А., Засорин Е. З. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 101.
16. Чаркин О. П., Болдырев А. И. Потенциальные поверхности и структурная неизвестность неорганических молекул. В кн.: Неорганическая химия. Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1980, т. 8, 156 с.
17. Muetterties E. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, № 19, p. 5097.
18. Muetterties E. L. *Accounts Chem. Res.*, 1970, v. 3, № 8, p. 266.
19. Yathindra N., Rao V. S. R. *J. Polymer Sci. A-2*, 1972, v. 10, № 7, p. 1369.
20. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2471.
21. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 944.
22. Дащевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
23. Дащевский В. Г. Ж. структ. химии, 1970, т. 11, № 5, с. 912.
24. Рабинович А. Л., Дащевский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 537.
25. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычислений. М.: Наука, 1966, т. 1, с. 182.
26. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 4, с. 677.
27. Волькенштейн М. В. Ж. техн. физ., 1956, т. 26, № 10, с. 2287.
28. Starkweather H. W., Jr., Boyd R. H. *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, № 3, p. 410.
29. Kirshenbaum I. J. *Polymer Sci. A*, 1965, v. 3, № 5, p. 1869.
30. Smith R. P. *J. Polymer Sci. A-2*, 1966, v. 4, № 6, p. 869.
31. Hobbs S. Y., Billmeyer F. W. *J. Polymer. Sci. A-2*, 1970, v. 8, № 8, p. 1395.
32. Tonelli A. E. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, № 9, p. 4749.
33. Tonelli A. E. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, № 11, p. 4637.
34. Tonelli A. E. *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, № 11, p. 5533.
35. Sundararajan P. R. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1978, v. 22, № 5, p. 1391.
36. Davenport J. B. In: *Biochemistry and methodology of lipids*. N. Y.: Wiley Intersci., 1971, p. 47.
37. Справочник химика/Под ред. Никольского Б. П. 3-е изд. испр. Л.: Химия, 1971, т. 2, с. 398.
38. Elsner B., Paul P. F. M. *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3156.
39. Уббелоде А. Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969, с. 164.
40. Король А. Н. Успехи химии, 1980, т. 49, № 5, с. 903.
41. Король А. Н. Успехи химии, 1982, т. 51, № 7, с. 1225.
42. Soják L., Krupčík J., Janák J. *J. Chromatogr.*, 1980, v. 195, № 1, p. 43.
43. Ackman R. G. In: *Progress in the Chemistry of the Fats and other Lipids*/Ed. Holman R. T. N. Y.: Pergamon Press, 1972, p. 165.
44. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Еремина М. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1381.

Институт биологии Карельского
филиала АН СССР

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
6.IV.1983

STUDY OF STRUCTURAL NONRIGIDITY OF MOLECULES WITH DOUBLE BONDS IN THE MAIN CHAIN

Rabinovich A. L., Dashevskii V. G.

Summary

The term of structural nonrigidity of the molecule is proposed for the measure of fluctuational flexibility related with the motion of atoms around the equilibrium position. In the physical meaning that is the relative volume of states being accessible for the molecule at given temperature in the configurational space. The calculations of the structural nonrigidity are performed for molecules of various length and type containing the double bonds in the main chain: short 4-7-unit fragments with two mutually dependent angles of internal rotation, 12- and 17-unit chains of oligomers and polymers – 1,4-*cis*- and 1,4-*trans*-polybutadiene, poly-*cis*- and poly-*trans*-propenylene, polymethylene. The structural nonrigidity is increased with increasing of content of double bonds in the molecule and of temperature and depends on the type of the bond and on the length of the molecule. The values characterizing the structural nonrigidity correlate with melting points of studied oligomers and their retention in gas-liquid chromatography.