

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ. ВЛИЯНИЕ УДАЛЕННЫХ ЗВЕНЬЕВ

© 1993 г. В. В. Яшин, М. Н. Стрикица, О. В. Ноа, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук

117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 18.06.92 г.

Впервые теоретически исследовано влияние удаленных прореагировавших звеньев на строение продуктов макромолекулярной реакции с учетом "эффекта соседа". Аналитическое решение получено в рамках первого порядка теории возмущений с помощью разработанной диаграммной техники. Интервал степеней превращения, для которого такое приближение корректно, оценен сравнением с результатами расчета методом Монте-Карло. Установлено, что ускоряющий эффект удаленных групп может существенно повышать вероятность образования чередующихся последовательностей звеньев в цепи полимера.

Различные аспекты влияния гибкости полимерной цепи на кинетику химических превращений макромолекул являются объектом теоретических исследований вот уже более двух десятилетий. На примере гидролиза поливинилацетата рассмотрено расширение клубка в ходе реакции и связанное с этим увеличение эффективной константы скорости реакции как следствие большей доступности эфирных групп для низкомолекулярного реагента [1]. Неоднократно рассматривалась реакция между концевыми группами одной или двух макромолекул [2 - 4]. Описан также внутримакромолекулярный катализ гидролиза *n*-нитрофениловых эфиров под действием пиридиновых оснований, когда и субстрат, и катализатор включены в качестве подвесок в одну и ту же цепь [5].

Одной из интереснейших особенностей макромолекулярных реакций является влияние прореагировавших звеньев на реакционную способность непрореагировавших групп, в первую очередь ближайших соседей по цепи. Теория "эффекта соседа" достаточно хорошо разработана [6]. Однако вследствие гибкости макромолекулы на реакционную способность, а следовательно, и на строение продукта могут влиять и удаленные по цепи прореагировавшие группы. Такого типа конформационные эффекты могут быть существенны, если на реакционную способность значительное влияние оказывают межмолекулярные взаимодействия. В таком случае различают влияние внутренних (ближайших по цепи) и внешних соседей (к числу которых принадлежат и удаленные группы той же цепи) [7]. Для реакции в блоке, например в расплаве полимера, влиянием удаленных групп в первом приближении можно пренебречь, как это сделано при описании кинетики разложения боковых групп поли-*трет*-бутилакрилата [8]. Однако в случае

квазизолированных макромолекул для оценки возможного вклада такого конформационного эффекта требуется специальное исследование.

В настоящей работе впервые рассматривается задача о совместном влиянии как ближайших соседних, так и удаленных прореагировавших групп на строение цепи продукта макромолекулярной реакции. Для этой цели использовали два подхода: аналитическое решение с помощью математического аппарата, аналогичного развитому в работах [9 - 11], и метод Монте-Карло.

Математическая модель и аналитическое решение

Рассмотрим изолированную макромолекулу без объемных взаимодействий, в которой протекает полимераналогичная реакция с эффектом соседних звеньев [6]: звенья типа А необратимо превращаются в звенья типа В, причем вероятности реакции в единицу времени для центральных звеньев триад AAA, AAB (BAA), BAB равны α , β и γ соответственно (считаем, что число звеньев в цепи $N \gg 1$, так что концевыми эффектами можно пренебречь). Кроме того принимаем, что наличие в пространственном окружении звена А несоседнего прореагировавшего звена В изменяет соответствующие вероятности на величины ϵ_α , ϵ_β , ϵ_γ . Если процесс конформационной динамики цепи происходит гораздо быстрее, чем сама реакция, что и предполагается в дальнейшем, то вероятность реакции *i*-го звена, находящегося, например, в центре триады AAA, в произвольный момент времени может быть записана в виде

$$\alpha_i = \alpha + \epsilon_\alpha \sum_{j \neq i} g(|i-j|) (1 - n_j). \quad (1)$$

Здесь $g(|i-j|)$ – равновесная вероятность контакта *i*- и *j*-го звеньев, вид которой определяется физической моделью цепи (свободносочлененная

цепь, персистентная и т.д.), а величины n_j задают тип звеньев: $n_j = 1$, если j -го звено имеет тип А, и $n_j = 0$ – тип В. Выражения для вероятностей β_i и γ_i записываются аналогично выражению (1).

Полное вероятностное описание строения реагирующей цепи дается совокупностью зависящих от времени вероятностей всевозможных последовательностей звеньев А и В $P(n_1, n_2, \dots, n_N; t) \equiv P(\{n_i\}; t)$ с очевидным условием нормировки

$$\sum_{\{n_i\}} P(\{n_i\}; t) = 1, \quad (2)$$

где суммирование ведется по всем 2^N наборам $\{n_i\}$. При этом такие стандартные характеристики строения цепи, как вероятность найти последовательность из m непрореагировавших звеньев (m -туплет) $p(A_m)$ и вероятность найти непрореагировавшие звенья, разделенные m звеньями (парная корреляционная функция), $p(AX_mA)$, выражаются через $P(\{n_i\}; t)$ следующим образом:

$$p(A_m) = \sum_{\{n_k\}} n_i n_{i+1} \dots n_{i+m-1} P(\{n_k\}; t), \quad (3)$$

$$p(AX_mA) = \sum_{\{n_k\}} n_i n_{i+m+1} P(\{n_k\}; t), \quad (4)$$

причем в пределе бесконечно длинной цепи правые части этих выражений от i не зависят.

Эволюция системы описывается управляющим кинетическим уравнением (master equation)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{n_i\}; t) = \hat{K} P(\{n_i\}; t). \quad (5)$$

Будем рассматривать упрощенную модель, в рамках которой

$$\alpha - \beta = \beta - \gamma \equiv u, \quad \epsilon_\alpha = \epsilon_\beta = \epsilon_\gamma \equiv \epsilon. \quad (6)$$

В этом случае кинетический оператор \hat{K} имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{K} = & -\gamma \sum_i (n_i - \hat{f}_i) - u \sum_i (n_i - \hat{f}_i) (n_{i-1} + n_{i+1}) - \\ & - \epsilon \sum_{i,j} g(|i-j|) (n_i - \hat{f}_i) (1 - n_j), \end{aligned} \quad (7)$$

где оператор \hat{f}_i определен как

$$\hat{f}_i P(\dots n_i \dots; t) = \delta_{n_i, 0} P(\dots 1_i \dots; t),$$

а штрих у знака суммы означает, что суммирование ведется по несовпадающим значениям индексов i и j . Первые два слагаемых в кинетическом операторе (7) описывают собственно эффект соседа, а третье – влияние контактов с удаленными прореагировавшими звеньями.

Включение в рассмотрение влияния внутрицепных контактов существенно усложняет задачу о вычислении характеристик строения цепи, и получить ее точное решение (в отличие от модели эффекта соседа) не удается. Поэтому необходимо привлечение приближенных методов.

Для построения различных приближений удобно воспользоваться общим методом [9 - 11], который позволяет при исследовании классических систем применять аппарат квантовой теории, в частности диаграммную технику теории возмущений. О реализации указанного метода в приложении к задачам теории полимераналогичных реакций сообщалось в работе [12]. Оставляя подробное изложение для последующих публикаций, кратко опишем суть используемого подхода.

Процесс необратимой полимераналогичной реакции A → B удобно представить как необратимый переворот изинговских спинов в одномерной цепочке. Следуя работам [9 - 11], набору вероятностей $P(\{n_i\}; t)$ сопоставляется вектор состояний $|\Psi(t)\rangle$ – аналог волновой функции. Управляющее кинетическое уравнение (5) записывается в виде уравнения Шредингера с мнимым временем

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle,$$

причем оператор \hat{H} – аналог гамильтонiana – однозначно определяется кинетическим оператором (7) и состоит из спиновых операторов, известных из теории магнетизма [13]. Вычисление средних величин, например вероятностей (3, 4), производится по правилам, которые внешне похожи на квантово-механические, но не совпадают с последними в силу неквантового характера задачи.

Формально-квантовая запись позволяет стандартным способом [14] развить диаграммную технику теории возмущений для учета влияния внутрицепных контактов на разные характеристики строения продуктов полимераналогичной реакции. Использование диаграммной техники дает возможность строить различные приближения и, в принципе, оценивать пределы их применимости.

В настоящей работе с помощью диаграммной техники получены выражения для вероятностей m -туплетов (3) и парной корреляционной функции (4) в рамках упрощенной модели (6) и в простейшем приближении: учет внутрицепных контактов произведен в первом порядке теории возмущений по параметру ϵ .

Результаты вычислений в силу их громоздкости отнесены в Приложение. Как следует из приведенных выражений (II. 1 - 2), ограничение первым порядком теории возмущений при учете влияния внутрицепных контактов допустимо лишь в области малых времен и при малой гибкости цепи, а именно, если

$$\epsilon t \sum_{j=1}^{\infty} g(j) \ll 1. \quad (8)$$

Математическое моделирование

Линейную макромолекулу моделировали цепью из N звеньев на объемноцентрированной

решетке с расстоянием между ближайшими узлами, равным $3^{1/2}$. Самопересечения цепи разрешались, шаг назад был запрещен. Элементарный акт реакции, т.е. химическое превращение одного звена, моделировался переходом $1 \rightarrow 0$ в соответствующей ячейке компьютера. Считалось, что на реакционную способность данного звена может влиять удаленное по цепи звено, если эти два звена образуют самопересечение, т.е. попадают в один узел решетки.

Процедура моделирования состояла в следующем. Строили случайную конформацию линейной цепи из N звеньев, подсчитывали число самопересечений и запоминали номера звеньев, образующих эти самопересечения. Затем в данной конформации проверяли возможность реакции. Для этого случайнным образом выбирали звено цепи, и если оно оказывалось непрореагировавшим, переводили его в прореагировавшее с одной из шести вероятностей: k_0, k_1, k_2 (при наличии 0, 1, 2 ближайших прореагировавших соседей по цепи и при отсутствии в данном узле удаленного прореагировавшего звена) или k_0^*, k_1^*, k_2^* (при наличии 0, 1, 2 ближайших прореагировавших соседей по цепи и еще прореагировавшего удаленного звена в данном узле). Номера прореагировавших звеньев запоминали, после чего строили новую случайную конформацию. Процедуру многократно повторяли. После построения определенного числа случайных конформаций M подсчитывали среднюю степень превращения в цепи и содержание некоторых элементов микроструктуры (триады, тетрады, пентады). По достижении достаточно высокой степени превращения данной цепи процесс прекращали и начинали моделирование реакции в следующей цепочке.

Процедуру проводили при значениях параметров $N = 50$ и 100 , число реализаций $Q = 50$ и 100 , усреднение по реализациям проводили в 10 точках, число построенных случайных конформаций между двумя значениями M (которое имеет физический смысл времени) определялось абсолютноными значениями вероятностей реакции k_i , которые выбирались так, чтобы максимальное из них было близко к единице, а их отношение равнялось отношению соответствующих констант скорости $\alpha : \beta : \gamma : (\alpha + \varepsilon_\alpha) : (\beta + \varepsilon_\beta) : (\gamma + \varepsilon_\gamma)$. Расчеты проводили для широкого набора соотношений констант, включая случаи замедления, слабого и сильного ускорения реакции прореагировавшими соседями. В частности, для сопоставления с аналитическим решением использовали и моделирование при условии $\alpha - \beta = \beta - \gamma$ и $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = \varepsilon_\gamma = \varepsilon$.

Результаты вычислений

Методом Монте-Карло для различных соотношений кинетических констант были получены кинетические кривые и зависимость некоторых параметров распределения звеньев от степени

превращения $P(B)$. Как показали расчеты, конформационный эффект в наибольшей степени оказывается на вероятностях чередующихся последовательностей звеньев A и B в случае сильно-го ускоряющего действия удаленных прореагировавших звеньев, сопоставимого по величине с действием ближайшего соседа B.

Рассмотрим два случая соотношений $k_0 : k_1 : k_2 : k_0^* : k_1^* : k_2^*$, т.е. соотношений индивидуальных констант скорости реакции $1 : 5 : 9 : 5 : 9 : 13$ (именно эти соотношения использованы в аналитическом решении) и $1 : 5 : 100 : 5 : 100 : 150$.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости вероятностей образования триад $P(ABA)$ и $P(BAB)$ соответственно от степени превращения $P(B) = 1 - P(A)$ для соотношений констант скорости $1 : 5 : 9 : 5 : 9 : 13$. Как видим, под влиянием удаленных звеньев максимальные значения вероятностей возникновения этих триад увеличиваются в 1.7 - 1.8 раз по сравнению с "чистым" эффектом ближайшего соседа. Этот результат можно объяснить следующим образом. Ускоряющий эффект ближайшего соседа приводит к блочному распределению звеньев. Взаимодействие с удаленными звеньями B увеличивает скорость превращения, причем сильнее всего в наиболее длинных последовательностях звеньев A. В результате в цепи продукта уменьшается средняя длина блоков, возрастает содержание чередующихся последовательностей и растет вероятность границ между блоками $P(AB)$, как показано на рис. 3.

На рис. 4 и 5 приведена зависимость вероятностей образования триад $P(ABA)$ и $P(BAB)$ от степени превращения для соотношений констант скорости $1 : 5 : 100 : 5 : 100 : 150$, т.е. для сильного ускорения двумя ближайшими соседями. Как видно, конформационный эффект в этом случае повышает вероятность образования чередующихся триад, но если максимальное значение $P(ABA)$ увеличивается в 1.4 - 1.5 раза, то значение $P(BAB)$ растет в 6 раз.

Это различие можно интерпретировать, сопоставляя скорости образования и расходования триад. Для триады ABA, полагая $k_0 = 1$, нетрудно получить уравнения

$$\begin{aligned} dP(ABA)/dt &= P(AAA) - \\ &- 2\Phi [5P(BAA) + 100P(BAB)]; \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} dP(ABA)/dt &= 5P(AAA) - \\ &- 2\Phi [100P(BAA) + 150P(BAB)]; \end{aligned} \quad (10)$$

в отсутствие и при наличии конформационного эффекта соответственно, где $\Phi = P(ABA)/[P(BAA) + P(BAB)]$.

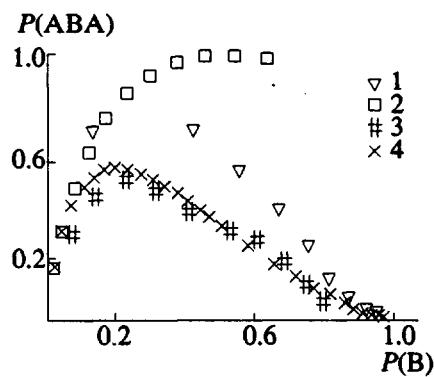


Рис. 1. Зависимость вероятности триад $P(\text{ABA})$ от конверсии $P(\text{B})$ с учетом (1, 2) и без учета (3, 4) конформационного эффекта. $k_0 : k_1 : k_2 : k_0^* : k_1^* : k_2^* = 1 : 5 : 9 : 5 : 9 : 13$. 1 – результаты, полученные методом Монте-Карло; 2, 4 – аналитическое решение.

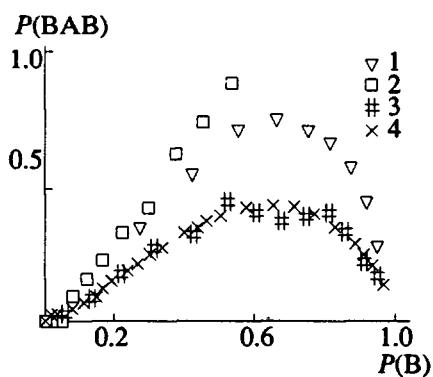


Рис. 2. Зависимость вероятности триад $P(\text{BAB})$ от конверсии $P(\text{B})$. $k_0 : k_1 : k_2 : k_0^* : k_1^* : k_2^* = 1 : 5 : 9 : 5 : 9 : 13$. Обозначения как на рис. 1.

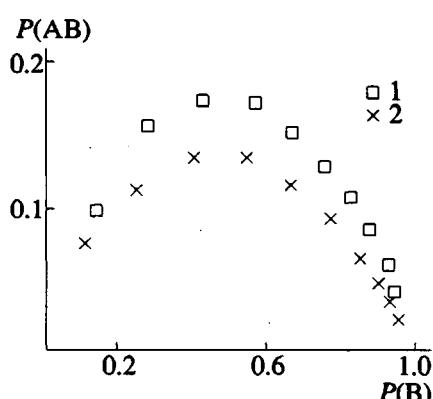


Рис. 3. Зависимость параметра блочности $P(\text{AB})$ от конверсии $P(\text{B})$ с учетом (1) и без учета (2) конформационного эффекта. $k_0 : k_1 : k_2 : k_0^* : k_1^* : k_2^* = 1 : 5 : 9 : 5 : 9 : 13$. Результаты расчета методом Монте-Карло.

Для триады ВАВ имеем аналогично

$$\frac{dP(\text{BAB})}{dt} = 2\theta [P(\text{AAA}) + 5P(\text{BAA})] - 100P(\text{BAB}), \quad (11)$$

$$\frac{dP(\text{BAB})}{dt} = 2\theta [5P(\text{AAA}) + 100P(\text{BAA})] - 150P(\text{BAB}), \quad (12)$$

где $\theta = P(\text{BAA})/[P(\text{AAA}) + P(\text{BAA})]$.

Из уравнений (9) и (10) видно, что эффект удаленных звеньев В приводит к увеличению скорости образования триад АВА в 5 раз, но одновременно в ~20 раз возрастает скорость их расходования вследствие более быстрого превращения триад ВАА; именно поэтому достигаемое максимальное содержание триад АВА лишь немного превышает величину, полученную для “чистого” эффекта соседа. В то же время, как следует из уравнений (11) и (12), под действием удаленных звеньев В с конверсией достигается почти 20-кратное увеличение скорости образования триад ВАВ по сравнению со случаем “чистого” эффекта соседа, тогда как скорость их расходования возрастает лишь в 1.5 раза; в связи с этим можно ожидать значительного увеличения содержания таких триад в цепи полимера.

Как видно из рис. 1 и 2, аналитическое решение (в приближении первого порядка по ϵ) соглашается с результатами машинного эксперимента вплоть до конверсии ~30%. Для аналитического описания эффекта удаленных звеньев в широком диапазоне степеней превращения необходимо, очевидно, перейти к приближению более высокого порядка.

Приложение

Введем функции

$$G_n(\tau, t) = \frac{(-u/\alpha)^n}{n!} (e^{-\alpha\tau} - e^{-\alpha t})^n,$$

$$G(\tau, t) = \sum_{n=0}^{\infty} G_n(\tau, t) = \exp\left(-\frac{u}{\alpha}(e^{-\alpha\tau} - e^{-\alpha t})\right),$$

$$R_n(\tau, t) = \sum_{k=0}^{n-1} G_k(0, \tau) \sum_{l=0}^{n-k-1} G_l(0, t) - \\ - 2u \sum_{m=0}^{n-1} \int_0^{\tau} d\tau' e^{-2u\tau'} G_m(\tau', t) G_{n-m-1}(\tau', t),$$

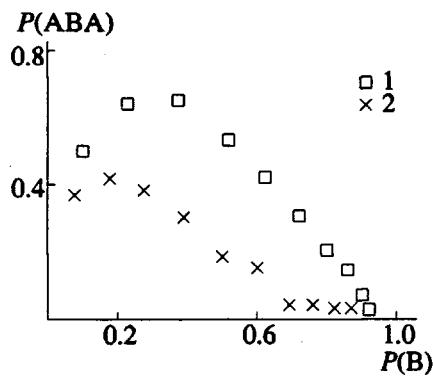


Рис. 4. Зависимость вероятности триад $P(ABA)$ от конверсии $P(B)$ с учетом (1) и без учета (2) конформационного эффекта. $k_0 : k_1 : k_2 : k_0^* : k_1^* : k_2^* = 1 : 5 : 100 : 5 : 100 : 150$. Результаты расчета методом Монте-Карло.

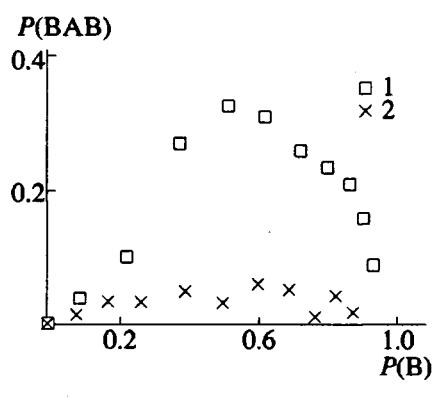


Рис. 5. Зависимость вероятности триад $P(BAB)$ от конверсии $P(B)$ с учетом (1) и без учета (2) конформационного эффекта. $k_0 : k_1 : k_2 : k_0^* : k_1^* : k_2^* = 1 : 5 : 100 : 5 : 100 : 150$. Результаты расчета методом Монте-Карло.

$$\begin{aligned}
 G^{(1)} = & -2\epsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{\infty} g(j) \int_0^t (-u\tau) e^{-\alpha\tau} G_{i-1}(\tau, t) \times \\
 & \times G(0, \tau) d\tau + \epsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{\infty} g(j-i) \int_0^t e^{-\gamma\tau} G(0, \tau) d\tau \times \\
 & \times \int_{\tau}^t (-u) e^{-\alpha\tau'} R_{j-i}(\tau, \tau') G_{i-1}(0, \tau') d\tau' + \\
 & + \epsilon \sum_{j=1}^{\infty} g(j) \int_0^t e^{-\gamma\tau} R_j(\tau, t) G(0, \tau) d\tau.
 \end{aligned}$$

В этих обозначениях средние (3, 4) в случае чистого эффекта соседа имеют вид

$$p^{(0)}(A_m) = e^{-(m-1)\alpha - \gamma t} G^2(0, t),$$

$$p^{(0)}(AX_mA) = e^{-2\gamma t} G^2(0, t) R_{m+1}(t, t).$$

Вычисление вероятности m -туплетов при учете влияния внутрицепных контактов в первом порядке теории возмущений по параметру ϵ дает следующий результат:

$$\begin{aligned}
 p(A_m) = & p^{(0)}(A_m) \left(1 - 2\epsilon m t \sum_{j=m}^{\infty} g(j) - \right. \\
 & - 2\epsilon t \sum_{j=1}^{m-1} j g(j) + 2 \frac{G^{(1)}}{G(0, t)} + 4\epsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{m-1} g(i+j) \times \\
 & \times \int_0^t (-u\tau) e^{-\alpha\tau} \frac{G_{i-1}(\tau, t)}{G(\tau, t)} d\tau + 2\epsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{m-1} g(i+j) \times \\
 & \times \int_0^t e^{-\gamma\tau} \frac{R_i(\tau, t)}{G(\tau, t)} d\tau + 2\epsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} g(i+j+m-1) \times \\
 & \times \sum_{k=i}^{\infty} \sum_{l=j}^{\infty} \int_0^t \frac{G_k(\tau, t) G_l(\tau, t)}{G^2(\tau, t)} d\tau + \\
 & + 2\epsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} g(i+j+m-1) \times \\
 & \times \left. \sum_{k=i}^{\infty} \int_0^t e^{-\gamma\tau} \frac{G_k(\tau, t) R_j(\tau, t)}{G^2(\tau, t)} d\tau \right). \quad (\text{II.1})
 \end{aligned}$$

Результат вычисления поправок к парной корреляционной функции ввиду громоздкости выражений приведем лишь для случая $m = 1$

$$\begin{aligned}
 p(AXA) = & p^{(0)}(AXA) \left(1 - 4\epsilon t \sum_{j=1}^{\infty} g(j) + 2g(2)\epsilon t + \right. \\
 & + 2 \frac{G^{(1)}}{G(0, t)} + 2\epsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} g(i+j+2) \times \\
 & \times \sum_{k=i}^{\infty} \sum_{l=j}^{\infty} \int_0^t \frac{G_k(\tau, t) G_l(\tau, t)}{G^2(\tau, t)} d\tau + \\
 & + 2\epsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} g(i+j+2) \times \\
 & \times \sum_{k=i}^{\infty} \int_0^t e^{-\gamma\tau} \frac{G_k(\tau, t) R_j(\tau, t)}{G^2(\tau, t)} d\tau - \frac{4\epsilon}{R_2(t, t)} \times \\
 & \times \sum_{j=1}^{\infty} g(j) \int_0^t (-u\tau) e^{-(\alpha+2u)\tau} d\tau + \frac{8\epsilon}{R_2(t, t)} \times
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{j=1}^{\infty} g(j+1) \sum_{k=j}^{\infty} \int_0^t \frac{(-u)}{\alpha+2u} (e^{-(\alpha+2u)\tau} - e^{-(\alpha+2u)t}) \times \\
 & \times G_k(\tau, t) G(0, \tau) d\tau + \frac{4\varepsilon}{R_2(t, t)} \sum_{j=1}^{\infty} g(j+1) \times \\
 & \times \int_0^t \frac{(-u)e^{-\gamma\tau}}{\alpha+2u} (e^{-(\alpha+2u)\tau} - e^{-(\alpha+2u)t}) R_j(\tau, t) \times \\
 & \times G(0, \tau) d\tau + 2\varepsilon \sum_{j=1}^{\infty} g(j+2) \int_0^t (2(-u\tau) \times \\
 & \times e^{-\alpha\tau} \frac{G_{j-1}(\tau, t)}{G(\tau, t)} + e^{-\gamma\tau} \frac{R_j(\tau, t)}{G(\tau, t)}) d\tau. \quad (\text{II.2})
 \end{aligned}$$

Вероятности $p(\text{ABA})$ и $p(\text{BAB})$, которые изменились в численном эксперименте, связаны с вычисленными выше величинами очевидным образом

$$\begin{aligned}
 p(\text{ABA}) &= p(\text{AXA}) - p(\text{AAA}), \\
 p(\text{BAB}) &= p(\text{A}) - 2p(\text{AA}) + p(\text{AAA}).
 \end{aligned}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хван А.М., Ноа О.В., Зенков И.Д., Шаблыгин М.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2251.
2. Cuniberti C., Perico A. // Prog. Polym. Sci. 1984. V. 10. P. 271.
3. Friedman B., O'Shaughnessy B. // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. N. 10. P. 5950.
4. Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 476.
5. Goodman N., Morawetz H. // J. Polym. Sci., A-2. 1971. V. 9. N. 9. P. 1657.
6. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
7. Litmanovich A.D. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. N. 3. P. 269.
8. Litmanovich A.D., Cherkezyan V.O. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. N. 11. P. 1041.
9. Doi M. // J. Phys. A. 1976. V. 9. N. 9. P. 1465, 1479.
10. Зельдович Я.Б., Овчинников А.А. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 5. С. 1588.
11. Grassberger P., Scheunert M. // Fortschritte der Phys. 1980. B. 28. N. 10. S. 547.
12. Яшин В.В. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах". Ленинград, 1990. Ч. 2. С. 96.
13. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. Статистическая механика магнитоупорядоченных систем. М.: Наука, 1987.
14. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1962.

Conformational Effects in Macromolecular Reactions: the Influence of Distant Units

V. V. Yashin, M. N. Strikitsa, O. V. Noah, A. D. Litmanovich, and N. A. Platé

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii Prospect 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract – The influence of distant reacted units on the structure of products of a macromolecular reaction proceeding with the “neighboring group effect” has been studied theoretically. The analytical solution is obtained in the framework of the first-order perturbation theory using the proposed diagram technique. The range of degrees of conversion, where this approximation is valid, is evaluated by a comparison with the results of the Monte-Carlo simulation. The accelerating effect is shown to increase the probability of formation of alternating unit sequences in the polymer chain.