# Высокомолекулярные соединения

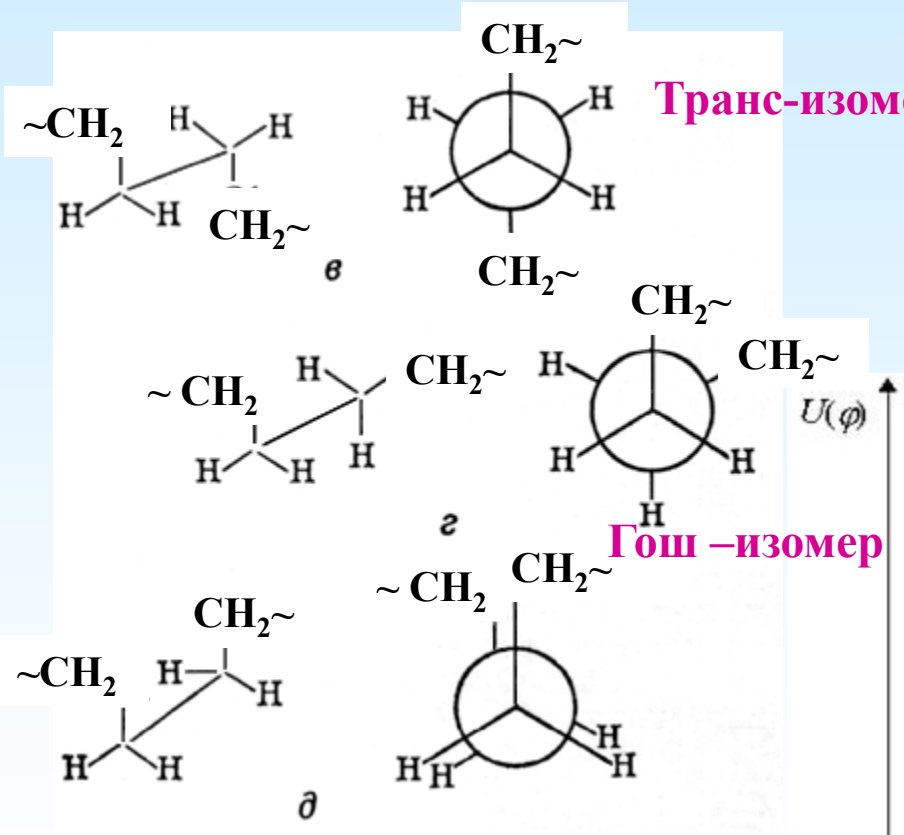
(*Лысенко Е.А.*)

## Лекция № 4

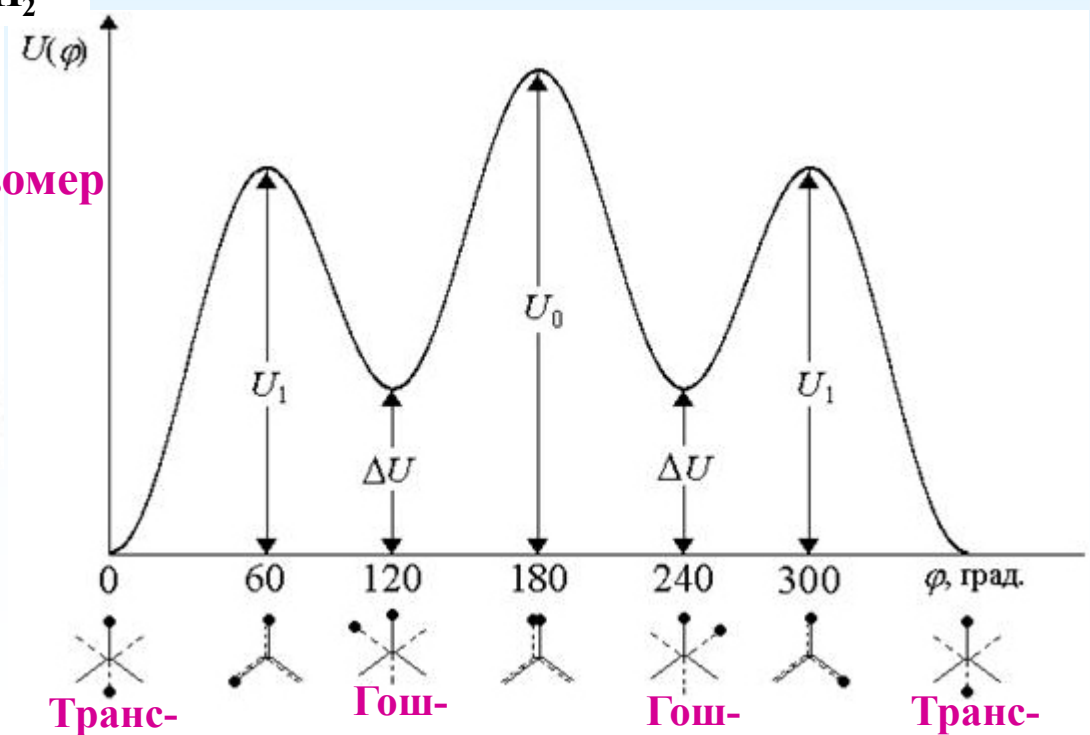
## Конформация макромолекул. 2. Заторможенное вращение.

# (III). Модель цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением

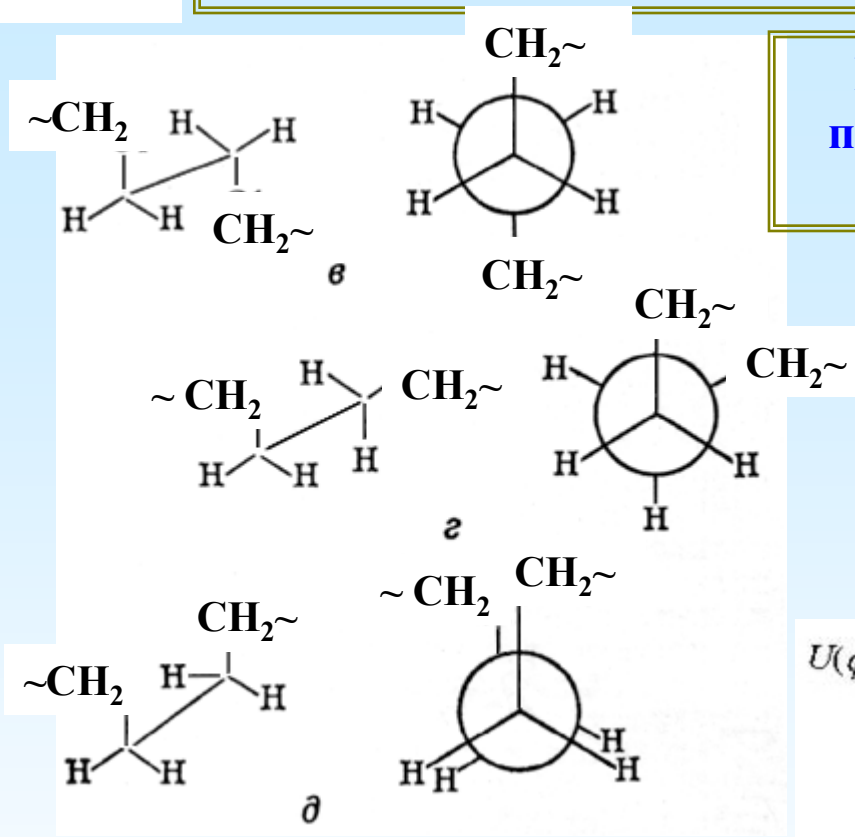
***Реально вращение вокруг С-С связей не является свободным из-за стерического отталкивания заместителей при вращении.***




**поворотная изомерия на примере полиэтилена**



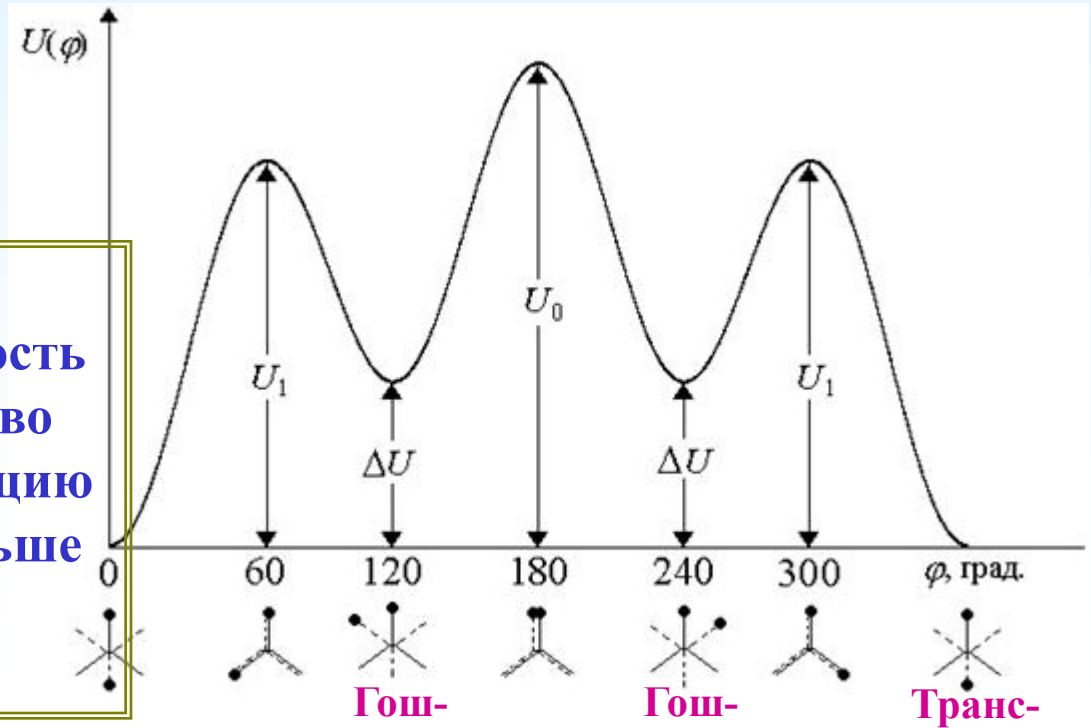
# Кинетическая и термодинамическая гибкость




**Поворотно – изомерный механизм гибкости полимеров; цепь при этом можно представить ломанной линией**

**Величина ΔU определяет термодинамическую (равновесную) гибкость. Чем меньше ΔU, тем больше термодинамическая гибкость макромолекулы**

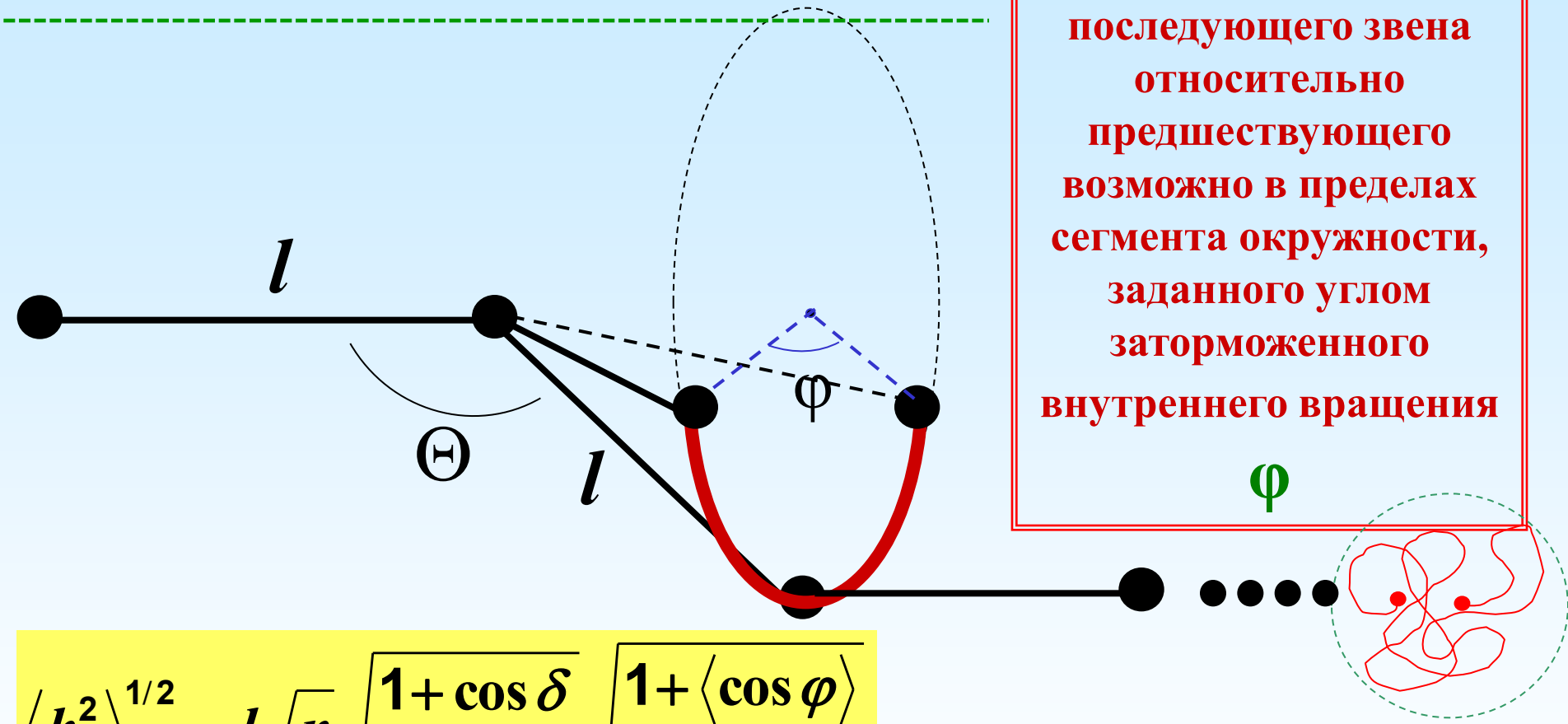
**Величина $U_0$ определяет кинетическую гибкость – скорость конформационных переходов во внешнем силовом поле (см. лекцию № 11). Чем меньше $U_0$, тем больше кинетическая гибкость макромолекулы**



# Модель цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением -

**В полимерной цепи вращение последующего звена относительно предшествующего возможно в пределах сегмента окружности, заданного углом заторможенного внутреннего вращения**

**φ**




$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = l\sqrt{n}\sqrt{\frac{1+\cos\delta}{1-\cos\delta}}\sqrt{\frac{1+\langle\cos\varphi\rangle}{1-\langle\cos\varphi\rangle}}$$

$$\langle \cos\varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} exp\left(\frac{-U(\varphi)}{kT}\right)\cos\varphi\, d\varphi}{\int_0^{2\pi} exp\left(\frac{-U(\varphi)}{kT}\right) d\varphi}$$

*Ч. Тэнфорд, Физическая химия полимеров, М. Химия, 1965, стр. 184 – 185.*

# Достигли ли мы цели в последней модели?

**Полиэтилен молекулярной массы 280000 (n = 10000)**

| Модель цепи | $\langle h^2 \rangle^{1/2}$, нм |
|---|---|
| Свободно-сочлененная | 25.0 |
| С фиксированными валенными углами | 35.4 |
| С заторможенным вращением | 49.3 |
| Реальная цепь | 52.9 (экспериментальное значение) |

**Ответ: не совсем, модель не совпадает с экспериментом, хотя и близка к нему.**

## 3. Модель цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением – учет кооперативности (эффекта дальнодействия)

7

$$\left\langle h^2 \right\rangle^{1/2} = l\sqrt{n}\sqrt{\frac{1+\cos\delta}{1-\cos\delta}}\sqrt{\frac{1+\left\langle\cos\varphi\right\rangle}{1-\left\langle\cos\varphi\right\rangle}}\sqrt{1+\Delta}$$

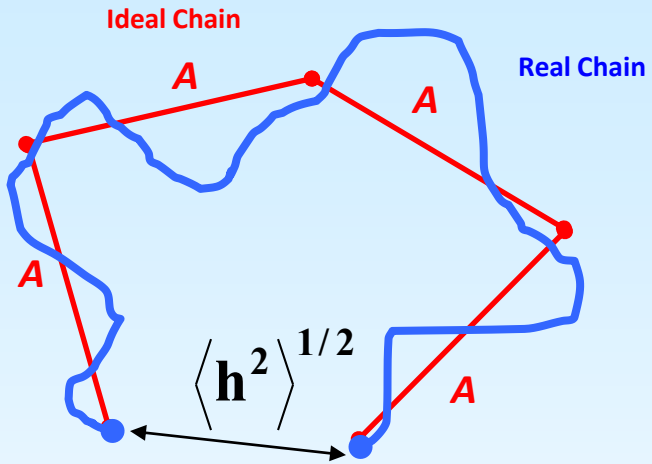
***Кооперативность (Δ)– параметр, учитывающей влияние общей конформации цепи на возможность вращения данной пары звеньев относительно друг друга***

***Проблема:<cosφ> и Δ - часто не определяемые, эмпирические параметры. А ещё нужно учесть запрет на самопересечение цепи, полярность звеньев, конфигурационные эффекты и другие уточняющие, но часто неопределяемые факторы***

# Что делать ?

# (IV). Описание реальной цепи моделью свободно-сочлененной цепи с использованием сегмента Куна вместо мономерного звена

# Использование понятия сегмента Куна для оценки гибкости полимерных молекул.




Заменим реальную цепь идеальной свободно-сочлененной, состоящей из N гипотетических звеньев длины A, так, чтобы контурная длина L и среднеквадратичное расстояние между концами реальной и идеальной цепи совпадали. Гипотетическое звено A называется статистическим сегментом (или термодинамическим сегментом или сегментом Куна).

$$\langle h^2 \rangle^{1/2}_{идеал} = \langle h^2 \rangle^{1/2}_{реал} = A\sqrt{N}$$

$$L_{реал} = L_{идеал} = NA$$

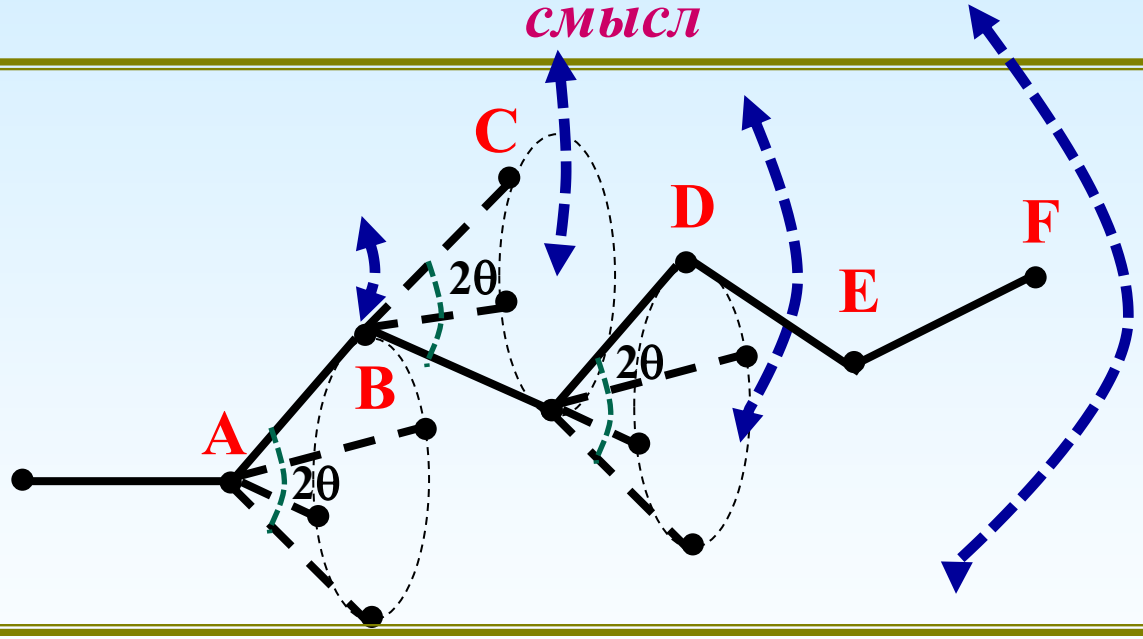
$$A = \frac{\langle h^2 \rangle_{реал}}{L_{реал}}$$

$$N = \frac{L_{реал}}{A} = \frac{L^2_{реал}}{\langle h^2 \rangle_{реал}}$$

***! Длину сегмента Куна легко рассчитать, зная экспериментальные значения контурной длины цепи и среднеквадратичного расстояния между её концами***

# Использование понятия сегмента Куна для оценки гибкости полимерных молекул.

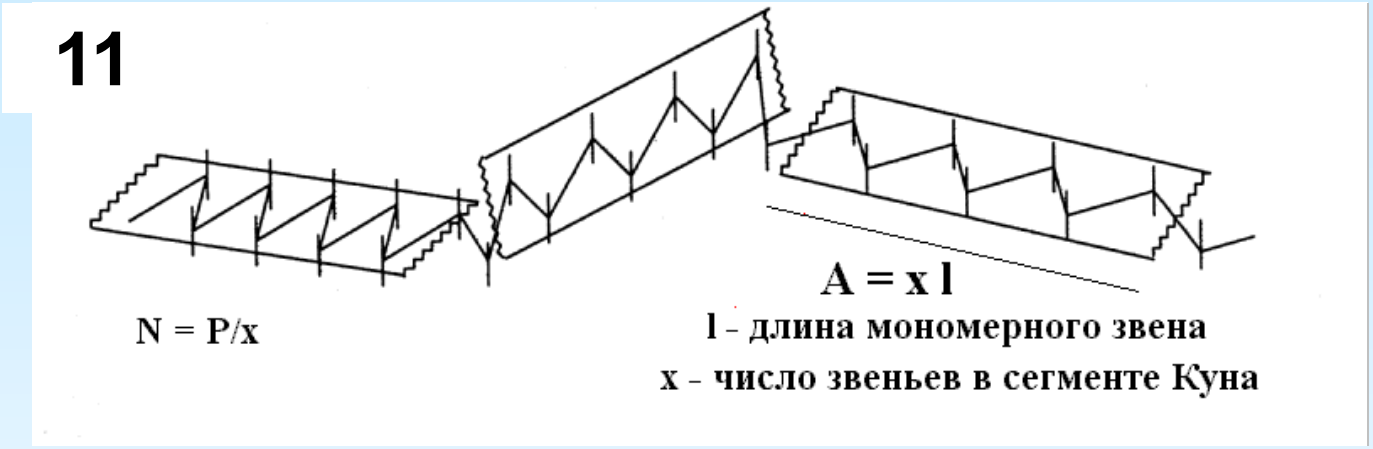
***Оказалось, что величина A = const для полимера данной химической структуры и не зависит от его молекулярной массы! Это значит, что величина A имеет физический смысл***

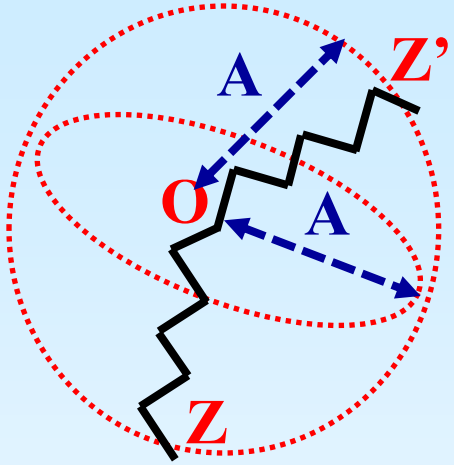



***Физический смысл сегмента Куна – это длина участка цепи, на котором полностью утрачивается угловая корреляция в расположении атомов, т.е. цепь приобретает свойства свободно-сочленённой (при длине отрезка цепи больше A)***

# Сегмент Куна – количественный критерий гибкости макромолекул

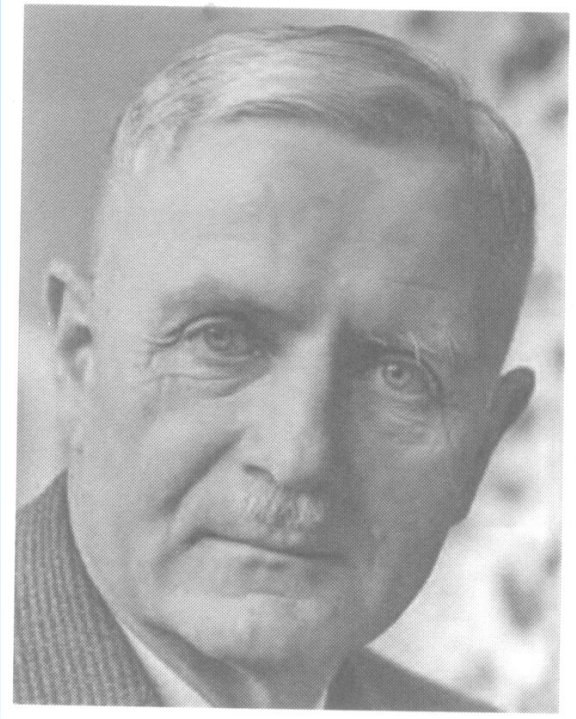
**Масштаб сегмента *(1 – 100 нм)***

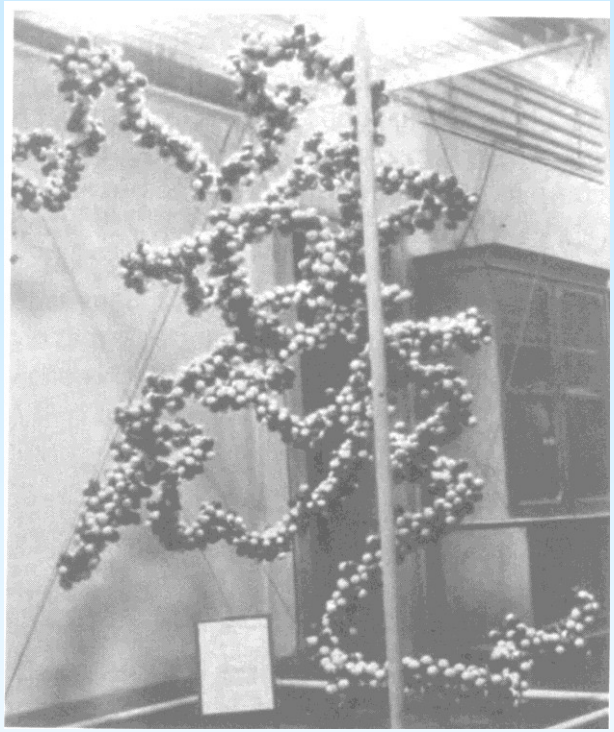



**A – длина сегмента**

***Сегмент Куна – количественный критерий гибкости макромолекул, не зависящий от их молекулярной массы. Чем меньше величина A, тем свободнее вращение в основной цепи и тем выше гибкость макромолекулы. Полимеры с малой величиной A (A≤3 нм) называют гибкоцепными, полимеры с большой величиной A (A ≥10 нм) называют жесткоцепными***

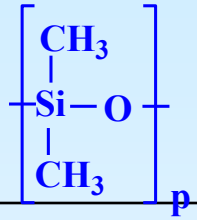
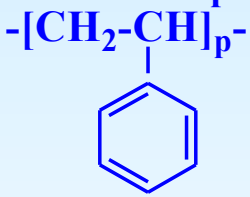
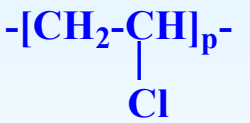
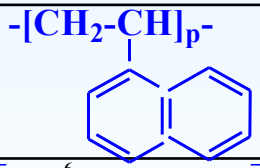
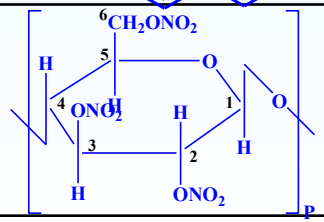
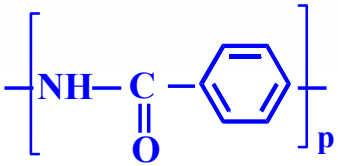




*Модель клубка по Куну*

**Вернер Кун (1899 – 1963) – швейцарский химик. В 1933 г., исследуя вязкость полимерных растворов, пришел к выводу о свёрнутости макромолекул в растворах в клубки из-за вращения атомов вокруг углеродного скелета. Почти 15 лет отстаивал свою позицию в одиночку против мнения большинства научных «авторитетов», включая Г. Штаудингера.**

# Сегмент Куна – количественный критерий гибкости макромолекул

| Полимер | Формула | Величина сегмента, нм | Число мономерных звеньев в сегменте |
|---|---|---|---|
| Полидиметилсилоксан |  | 1.4 | 4.9 |
| Полистирол |  | 2.0 | 7.9 |
| Поливинилхлорид |  | 3.0 | 11.7 |
| Поливинилнафталин |  | 3.9 | 17.4 |
| Тринитроцеллюлоза |  | 20.0 | 30 |
| Поли-*п*-бензамид |  | 62.0 | 100 |

**Жесткость цепи повышают (гибкость уменьшаеют)**

- ***Наличие объёмных заместителей (поливинилнафталин);***
- ***Увеличение полярности заместителя (поливинилхлорид);***
- ***Наличие циклов в основной цепи (целлюлоза);***
- ***Наличие эффекта сопряжения в основной цепи (т.е. частично двойной характер химической связи, - поли-п-бензамид )***

## 4. Использование сегмента Куна для количественных расчётов размеров макромолекул

15

$$\left\langle h^2 \right\rangle^{1/2} = A\sqrt{N}$$

$$L = AN$$

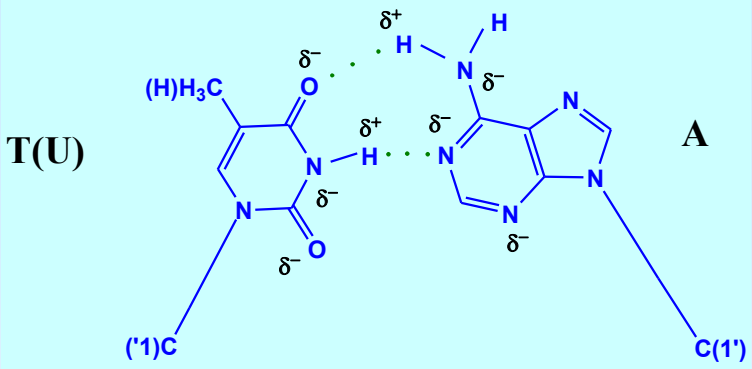
$$S = \sqrt{N}$$

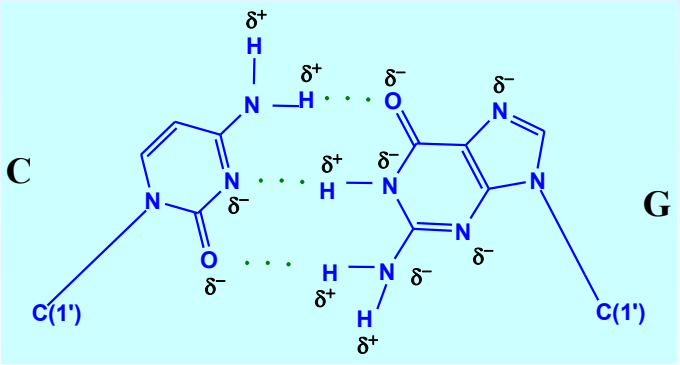
$$N = \frac{P}{x}$$

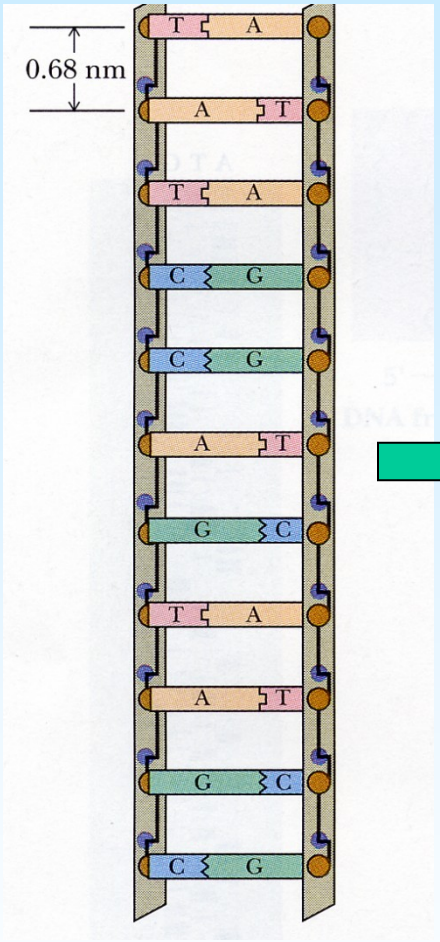
**x – число звенев в сегменте Куна, P (также обозначаемая как n, P ≡ n) – степень полимеризации (число хзвеньев). Величина x и A берем из таблиц. Тогда мы можем рассчитать размеры и степень свёрнутости для любой макромолекулы, если известна её степень полимеризации (молекулярная масса).**

# (V.) Гибкость «невращающихся» макромолекул и понятие персистентной длины

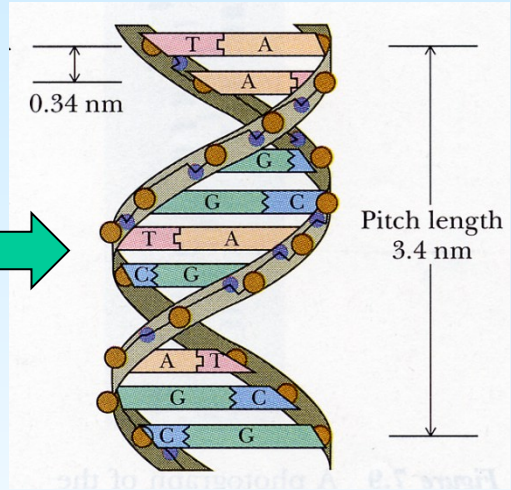
# Вторичная структура ДНК – двойная спираль

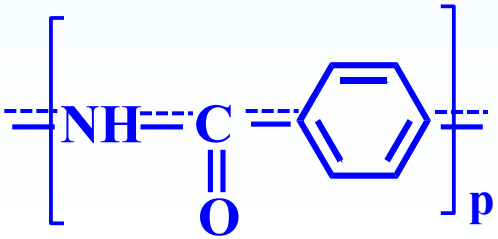



*Двойная спираль ДНК - вращение в цепи запрещено*



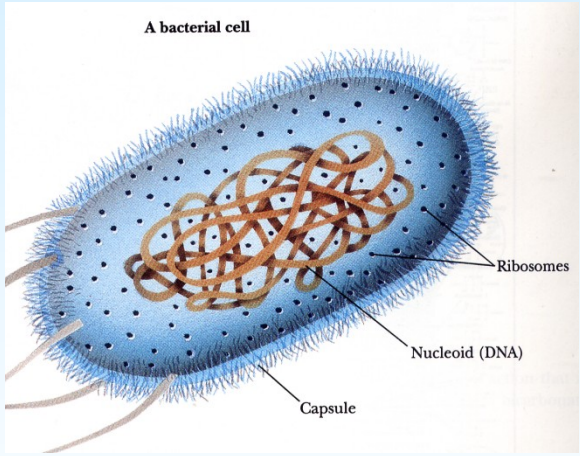



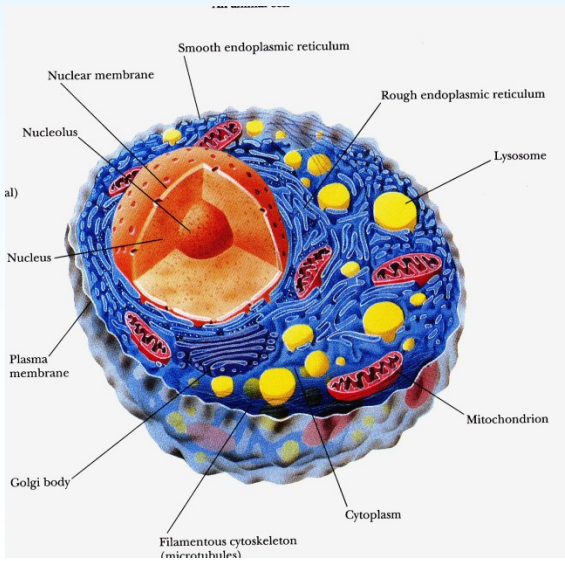

*Поли-пара-бензамид – сопряженные связи - вращение в цепи запрещено.*

***А «гнуться» ли такие макромолекулы?***

# Гибкость двойной спирали ДНК – почему ДНК гибкая?

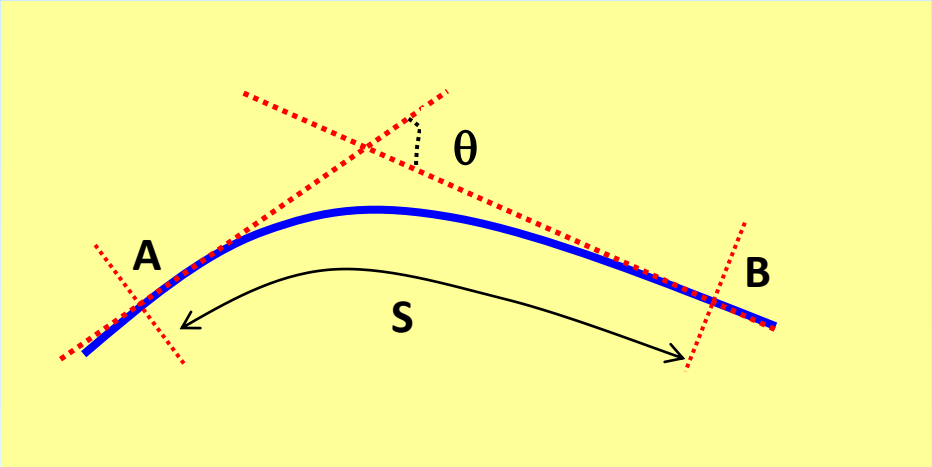
***Ещё как, но только когда они очень длинные!***




**Механизм гибкости: небольшие возможные деформации валентных углов (1 – 3°) и длин связей, которые, суммируясь вдоль цепи, приводят к утере корреляции в расположении звеньев. Цепь при этом можно представить дугой с плавно изменяющейся кривизной**

# Гибкость ДНК – персистентный механизм гибкости




$$\langle \cos\theta \rangle = e^{-\frac{S}{a}}$$

$$S << a \Rightarrow \langle \cos\theta \rangle = 1 \Rightarrow \theta = 0$$

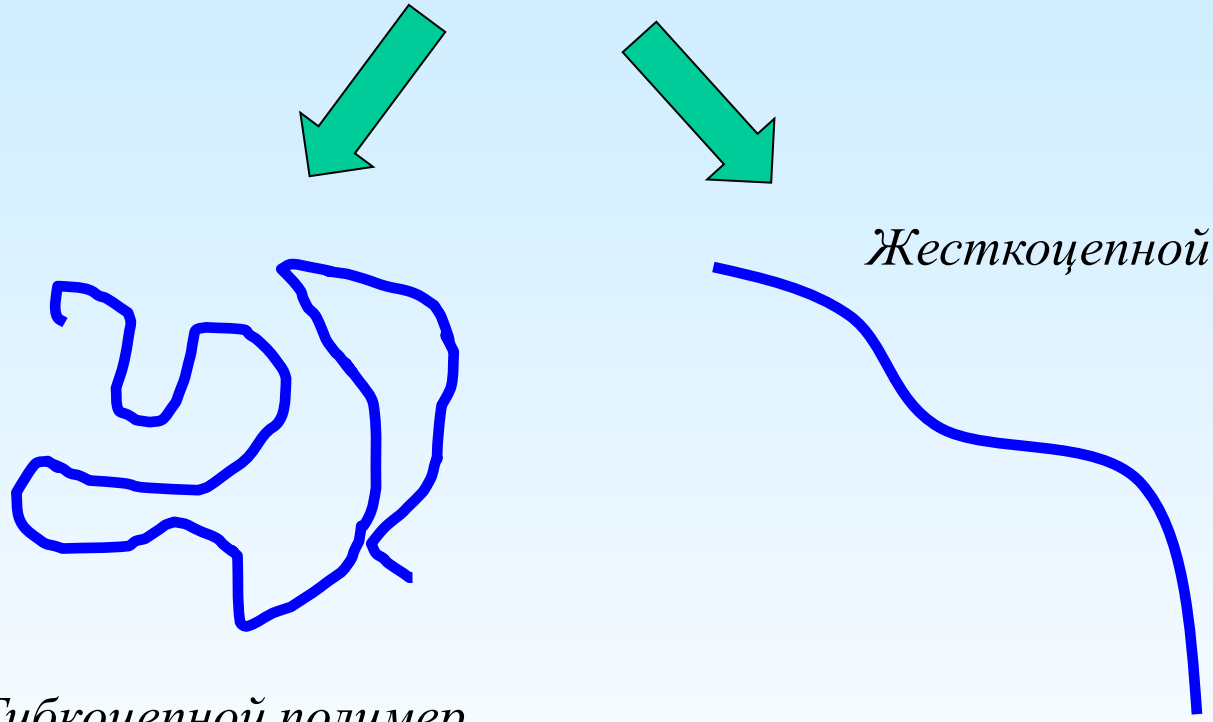
$$S >> a \Rightarrow \langle \cos\theta \rangle = 0 \Rightarrow \theta - \textit{любой}$$

**а – Персистентная длина – максимальная длина отрезка цепи, который условно можно считать прямолинейным. Для двойной спирали ДНК а ≈ 50 нм (150 пар звеньев)**

$$A = 2a$$

*А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов, Введение в физико-химию полимеров, М: Научный Мир, 2009, стр. 40-43*

*Макромолекула*




***Причина гибкости макромолекул – гигантская анизометрия их продольных и поперечных размеров.***

# Что было главное в лекции?

1) Модель цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением недостаточна для адекватного описания конформации реальной цепи.

2) Конформация реальной цепи может быть адекватно описана моделью свободно-сочлененной цепи с использованием экспериментально определяемого параметра - статистического сегмента Куна, количественно характеризующего гибкость макромолекул данной химической природы.

3) Гибкость является фундаментальным свойством всех макромолекул и обусловлена их гигантской анизометрией. Вращение вокруг одинарных связей основной цепи резко увеличивает гибкость макромолекул.