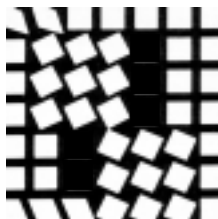


Глава VIII

Различные типы взаимодействий в макромолекулах



Первичная структура, или основная последовательность звеньев полимерной цепи (аминокислоты в цепи белка, нуклеотиды в цепи нуклеиновых кислот), определяется химическими или валентными взаимодействиями. Помимо этого, между молекулами действуют также слабые невалентные силы, которые приводят к притяжению на больших и к отталкиванию — на малых расстояниях. На рис. VIII.1 изображена типичная зависимость потенциальной энергии взаимодействия $U(r)$ двух частиц молекулярной природы от расстояния (r) между ними. Энергия взаимодействия $U(r)$, или потенциал взаимодействия, связана с силой взаимодействия $F(r)$:

$$F(r) = -dU(r)/dr.$$

На малых расстояниях вследствие отталкивания молекул при взаимном проникновении их электронных оболочек преобладают силы отталкивания: $dU_{\text{отт}}(r)/dr < 0$, а на больших расстояниях превалирует притяжение: $dU_{\text{пр}}(r)/dr > 0$. Общий потенциал взаимодействия $U(r)$ представляет собой алгебраическую сумму:

$$U(r) = U_{\text{отт}}(r) - U_{\text{пр}}(r).$$

Минимум на кривой $U(r)$ при $r = r_0$ (рис. VIII.1) соответствует равновесному положению, в котором силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания.

Существуют различные типы взаимодействий, от которых в основном зависит вторичная структура макромолекул. Ниже будут кратко рассмотрены природа этих взаимодействий и их вклад в стабилизацию структуры биомacroмолекул.

§ 1. Взаимодействия Ван-дер-Ваальса

☐ Силы Ван-дер-Ваальса играют большую роль в образовании конденсированных жидких и твердых состояний, во взаимодействиях на поверхности раздела фаз. Ими определяются взаимодействия в газах и возникающие отклонения от законов

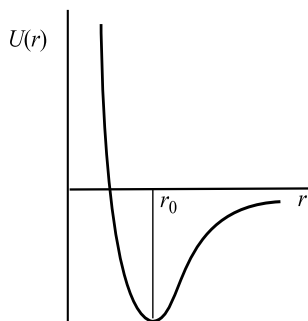


Рис. VIII.1

Типичный вид зависимости энергии взаимодействия от расстояния (объяснение см. в тексте)

идеальных газов. В первом приближении эти отклонения подчиняются известному уравнению Ван-дер-Ваальса для газов

$$(p + a/v^2)(v - b) = nRT, \quad \square \quad (\text{VIII.1.1})$$

где a , b — константы, определяющие взаимное притяжение и отталкивание молекул. В зависимости от соотношения между давлением p и объемом v могут осуществляться разные агрегатные состояния жидкости и газа и переходы между ними. В частности, для жидкости энергия межмолекулярных взаимодействий определяет теплоту испарения.

Биологические макромолекулы можно также рассматривать как своего рода конденсированную систему, состояние которой определяется слабыми невалентными взаимодействиями. Именно последние и дают основной вклад в стабилизацию конформационного состояния и его изменение в процессах функционирования.

Значение характерной энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий лежит обычно в диапазоне от 4–8 кДж/моль и выше, в то время как тепловая энергия молекулы при комнатной температуре ($T = 300$ К) составляет $RT \simeq 48$ Дж/моль·град, а энергия ковалентных связей 170–630 кДж/моль. Силы Ван-дер-Ваальса имеют электромагнитную природу и определяются взаимодействием электрических диполей в соседних молекулах. В зависимости от того, обладают ли взаимодействующие молекулы постоянными электрическими дипольными моментами или последние возникают вследствие поляризуемости электронных оболочек, существуют различные типы сил Ван-дер-Ваальса. \square

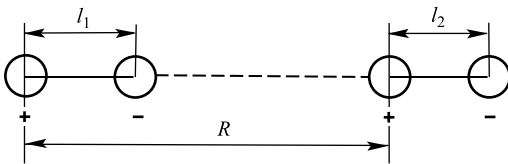


Рис. VIII.2

Взаимодействие двух диполей, расположенных вдоль прямой ($|R| \gg l_1, l_2$)

Дипольные моменты P_1 и P_2 равны соответственно

$$P_1 = el_1, \quad P_2 = el_2, \quad (\text{VIII.1.2})$$

где e — заряд электрона, l_1, l_2 — расстояние между противоположными зарядами. В системе СГСЭ $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ и при $l \simeq 10^{-8}$ см (длина химической связи) $P \simeq 10^{-18}$ в единицах СГСЭ или 1 Д (дебай)

Ориентационные взаимодействия

Рассмотрим взаимодействие двух диполей, ориентированных так, как это показано на рис. VIII.2. По закону Кулона, энергия ориентационного взаимодействия $U_{\text{ор}}$ дипольных моментов P_1, P_2 равна

$$U_{\text{ор}}(R) = -\frac{e^2}{R - l_1} - \frac{e^2}{R + l_2} - \frac{e^2}{R + l_2 - l_1} + \frac{e^2}{R} \quad (\text{VIII.1.3})$$

и при $R \gg l_1, l_2$

$$U_{\text{оп}}(R) = -\frac{2e^2 l_1 l_2}{R^3} = -\frac{2P_1 P_2}{R^3}. \quad (\text{VIII.1.4})$$

Если диполи свободны и совершают тепловое движение, то в среднем они будут принимать ориентации, соответствующие притяжению, поскольку их собственная энергия E при этом понижается. Вероятность взаимного расположения диполей, следовательно, зависит от их энергии и определяется фактором Больцмана $\exp(-E/k_B T)$. Усредняя величины $E \exp(-E/k_B T)$ по всем ориентациям, при $E \ll k_B T$ можно найти, что

$$U_{\text{оп}} = -\frac{2P_1^2 P_2^2}{3k_B T R^6}. \quad (\text{VIII.1.5})$$

Индукционные взаимодействия

Когда одна молекула имеет постоянный дипольный момент \mathbf{P}_1 , она может навести диполь \mathbf{P}_2 в другой молекуле, если последняя обладает определенной поляризуемостью α :

$$\mathbf{P}_2 = \alpha \mathbf{E}_1, \quad (\text{VIII.1.6})$$

где \mathbf{P}_2 — наведенный диполь; α — коэффициент поляризуемости второй молекулы; \mathbf{E}_1 — локальная напряженность электрического поля в центре поляризуемой молекулы, создаваемая постоянным диполем \mathbf{P}_1 первой молекулы. Поле \mathbf{E}_1 диполя \mathbf{P}_1 на расстоянии R от постоянного диполя равно $\mathbf{E}_1 = 2\mathbf{P}_1/R^3$, если \mathbf{P}_1 и \mathbf{R} расположены параллельно. Отсюда можно показать, что энергия индукционного взаимодействия $U_{\text{инд}}$, усредненная по всем ориентациям постоянного диполя \mathbf{P}_1 , равна

$$U_{\text{инд}} = -\frac{1}{2} E_1^2 = -2\alpha P_1^2 / R^6. \quad (\text{VIII.1.7})$$

Очевидно, смещение электронов в одну сторону при поляризации молекулы соседним постоянным диполем компенсируется их смещением в противоположную сторону за счет действия такого же постоянного диполя с обратным направленным моментом, который расположен по другую сторону молекулы. Поскольку в жидких и твердых телах поляризуемая молекула испытывает симметричное влияние большого количества соседних молекул, их результирующее действие в значительной степени компенсируется. \square

Дисперсионные взаимодействия

Наиболее распространенными видами невалентных взаимодействий являются дисперсионные, или поляризационные, взаимодействия, которые наблюдаются между молекулами, не обладающими постоянными дипольными моментами. Основная часть подобного взаимодействия обусловлена внешними наиболее слабо связанными электронами. Природа дисперсионных взаимодействий носит квантово-механический характер и является результатом появления «мгновенных» диполей,

которые возникают при движении электронов в молекулах, не обладающих постоянными дипольными моментами. □

В гармоническом приближении движение электрона в молекуле можно рассматривать в виде линейного гармонического осциллятора, энергия которого, как известно из квантовой механики, равна

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega_0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (\text{VIII.1.8})$$

где ω_0 — частота колебаний такого электронного осциллятора, вычисляемая по правилам классической механики; n — квантовое число, значение которого определяет энергетический уровень электрона.

Видно, что в низшем квантовом состоянии при $n = 0$ энергия осциллятора не обращается в нуль и равна

$$E_0 = \hbar\omega_0/2. \quad (\text{VIII.1.9})$$

Значение $E_0 = 1/2\hbar\omega_0$ называется нулевой энергией. Ее существование является следствием соотношения неопределенностей, согласно которому электрон как квантовая частица не может обладать одновременно определенной координатой x и импульсом p . Импульс p частицы равен

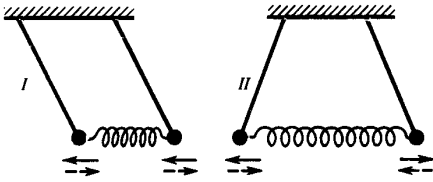
Рис. VIII.3
Симметричные (I) и несимметричные (II) колебания связанных маятников

произведению ее массы m на скорость v : $p = mv$, или $E = p^2/2m$. Неопределенности в значениях координаты Δx и импульса Δp электронов связаны соотношением Гейзенберга

$$\Delta x \Delta p \simeq \hbar, \quad (\text{VIII.1.10})$$

которое называется также соотношением неопределенностей. Вследствие (VIII.1.9) координата и импульс электрона не могут принимать одновременно строго определенных значений, т. е. $\Delta x \neq 0$, $\Delta p \neq 0$ а это возможно только в том случае, если электрон обладает какой-то минимальной энергией ($E_0 = 1/2\hbar\omega_0$). □

Иными словами, при $n = 0$ существуют нулевые колебания электрона с энергией E_0 , которые связаны с быстрыми движениями и смещениями заряда из положений равновесия, а следовательно, с появлением «мгновенных» дипольных моментов в молекуле, находящейся в состоянии покоя. Появление дипольного момента в одной молекуле вызывает в окружающем пространстве поле и индуцирует дипольный момент в другой. Взаимодействие этих быстро меняющихся дипольных моментов приводит к тому, что изменение дипольного момента одного осциллятора вызывает добавочную поляризацию в другом, и наоборот. Таким образом, эти два осциллятора оказываются взаимосвязанными. Строгий анализ показывает, что если раньше каждый из них колебался с частотой ω_0 , то теперь в системе связанных осцилляторов появляются две частоты ω_+ и ω_- , соответствующие симметричным и антисимметричным колебаниям (рис. VIII.3). Энергии связанных осцилляторов



имеют дискретные квантовые значения

$$E_{n_+} = \hbar\omega_+(n_+ + 1/2), \quad E_{n_-} = \hbar\omega_-(n_- + 1/2) \quad (\text{VIII.1.11})$$

или в нулевом состоянии $n_+ = n_- = 0$

$$E_{n_+} = \hbar\omega_+/2, \quad E_{n_-} = \hbar\omega_-/2, \quad (\text{VIII.1.12})$$

где

$$\begin{aligned} \omega_+ &= \omega_0 \left(1 - \frac{e^2}{R^3 f} - \frac{e^4}{2R^6 f^2} \right), \\ \omega_- &= \omega_0 \left(1 + \frac{e^2}{R^3 f} - \frac{e^4}{2R^6 f^2} \right), \end{aligned} \quad f = m\omega_0^2.$$

Полная энергия системы связанных осцилляторов будет

$$E = E_{n_+} + E_{n_-} = \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{e^4}{2R^6 f} \right). \quad (\text{VIII.1.13})$$

При сравнении этого выражения с суммой нулевых энергий несвязанных осцилляторов (VIII.1.9)

$$E = \hbar\omega_0/2 + \hbar\omega_0/2 = \hbar\omega_0$$

видно, что полная энергия системы меньше этой суммы на величину $e^4\hbar\omega_0/2R^6 f^2$, которая и есть энергия связи, или энергия дисперсионного взаимодействия $U_{\text{дисп}}$:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{e^4\hbar\omega_0}{2f^2} \frac{1}{R^6}. \quad (\text{VIII.1.14})$$

Таким образом, изменение уровней энергии, связанное с появлением мгновенной асимметрии в распределении зарядов, является физической причиной сил межмолекулярных взаимодействий между молекулами, находящимися в основном состоянии. Более строгий расчет дисперсионного взаимодействия дает выражение

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6}$$

где I_1, I_2 — ионизационные потенциалы; α_1, α_2 — поляризуемости молекул. \square

Относительная роль разных видов сил Ван-дер-Ваальса для отдельных веществ приведена в табл. VIII.1.

Таблица VIII.1. Значения поляризуемости, дипольного момента, потенциала ионизации и энергии различных видов слабых взаимодействий между некоторыми атомами и молекулами

Вещество	α , см ³ · 10 ²⁴	P , э. е. × 10 ¹⁸	I , эВ	$U_{\text{ор}}$ $U_{\text{инд}}$ $U_{\text{дис}}$		
				(× 10 ⁵ Дж)		
H	0,667	0	13,6	0	0	6,1
O ₂	1,57	0	13,6	0	0	39,8
N ₂	1,74	0	15,8	0	0	57,2
H ₂ O	1,48	1,84	18,0	190	10	47
NH ₃	2,24	1,5	11,7	84	10	70

Суммарное ван-дер-ваальсово взаимодействие двух молекул определяется суммой выражений (VIII.1.5), (VIII.1.7) и (VIII.1.6) и составляет от 4,0 до нескольких десятков кДж/моль. Для многих биологически важных макромолекул глубина ван-дер-ваальсового энергетического минимума лежит в диапазоне 1–13 Дж/моль в пересчете на число взаимодействующих пар групп, что по порядку сравнимо с величиной тепловой энергии молекул при комнатной температуре (2,5 кДж/моль). Существенным отличием дисперсионных сил от ориентационных и индукционных является их аддитивность. Это связано с тем, что при одновременном взаимодействии нескольких молекул каждая из них наводит во всех остальных молекулах координированные мгновенные диполи, находящиеся в фазе с соответствующими возбуждающими диполями. Каждый из этих введенных диполей ориентирован всегда так, что он притягивается к соответствующему индуцирующему. В то же время другие диполи, не находящиеся в фазе с этим последним, только периодически взаимодействуют с ним и после усреднения по всем возможным фазам дают нулевой вклад в энергию.

На малых расстояниях начинают сказываться силы отталкивания между атомами, которые связаны с эффектами отталкивания электронных облаков при их взаимопроникновении. Более подробно физическая природа сил отталкивания раскрывается в квантовой механике и связана с обменными взаимодействиями с учетом принципа Паули.

В последующих главах эти вопросы будут обсуждаться в связи с проблемой миграции энергии в биоструктурах. Сейчас необходимо отметить, что обменные взаимодействия происходят при перекрывании волновых функций электронов, т. е. на расстояниях $\sim 0,1$ нм (т. е. длин химических связей), и убывают с расстоянием скорее, чем притяжение диполей, индуцированных посредством действия электромагнитных полей.

Потенциалы взаимодействия. Как видно из рис. VIII.1, эти потенциалы складываются из энергии притяжения $-A/R^6$ и отталкивания; их, как правило, не рассчитывают строго теоретически, а задают в виде атом-атомных потенциалов Букингема

$$U(R_{ik}) = -A/R_{ik}^6 + B \exp(-\mu R_{ik}) \quad (\text{VIII.1.15})$$

или Леннарда–Джонса

$$U(R_{ik}) = -A/R_{ik}^6 + B/R_{ik}^{12}, \quad (\text{VIII.1.16})$$

где A , B , μ — константы; R_{ik} — расстояние между взаимодействующими атомами i и k . Первые члены (VIII.1.15) и (VIII.1.16) соответствуют притяжению, вторые — отталкиванию. Например, значения эмпирических параметров A и B потенциала Леннарда–Джонса для $O \cdots O$ -взаимодействий составляют $A = 1547,7$ кДж \cdot нм⁶/моль, $B = 895,23 \cdot 10^3$ кДж \cdot нм¹²/моль, а для $H \cdots C$ -взаимодействий они снижаются до значений 536,7 и $238,1 \cdot 10^3$ соответственно. Формулы (VIII.1.15) и (VIII.1.16) при заданных значениях констант определяют минимальное расстояние R_0 , на котором система из двух взаимодействующих атомов устойчива. Если ограничиться только силами Ван-дер-Ваальса, не принимая во внимание других взаимодействий, то силовое поле вокруг атома обладает центром симметрии.

Тогда можно определить тот эффективный объем вокруг атома, или эффективный радиус взаимодействия, в пределах которого невозможно одновременное нахождение двух атомов.

Г. Рамачандран (1963) нашел минимальные расстояния для пар различных атомов и небольших атомных групп (CH_3 , CH_2). Например, для пары ковалентно не связанных атомов $\text{C} \cdots \text{C}$ обычное расстояние составляет 0,32 нм, а минимально возможное — 0,3 нм; для $\text{C} \cdots \text{O}$ это соответственно 0,28 и 0,27, а для $\text{C} \cdots \text{N}$ — 0,29, для $\text{H} \cdots \text{H}$ — 0,2 и 0,19 нм.

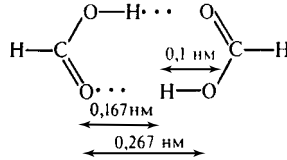
Использование этих расстояний полезно при составлении стерических карт биополимеров, так как позволяет определить стерически разрешенные области взаимного расположения атомных групп. Однако недостатком данного подхода явилось предположение о центрально-симметричной картине взаимодействия и пренебрежение направленным характером сил, что, как будет показано дальше, существенно в случае других видов взаимодействий. Силы Ван-дер-Ваальса лежат в основе формирования ряда биоструктур и, в частности, биспиральных полинуклеотидов. Упаковка плоских молекул азотистых оснований в вертикальные пачки обеспечивается «вертикальными» (стэкинг) взаимодействиями, в которые дисперсионный член $U_{\text{дисп}}$ (VIII.1.14) вносит существенный вклад. Так, для стэкинг-взаимодействий пар цитозин–гуанин $U_{\text{дисп}} = -39,1$ кДж/моль, а значение $U_{\text{отт}} = +18,14$ кДж/моль. С учетом водородных связей и электростатического отталкивания суммарное значение энергии взаимодействий в этом случае составляет $-27,9$ кДж/моль. «Горизонтальные» взаимодействия ответственны за упаковку азотистых оснований в одной плоскости и определяют образование элементарных пар аденин–тимин (А–Т) и гуанин–цитозин (Г–Ц). В этом случае дисперсионные взаимодействия играют меньшую роль, а основной вклад вносит электростатическое притяжение. Так, для пары А–Т $U_{\text{дисп}} = -7,18$ кДж/моль, $U_{\text{эл-стат}} = 19,32$ кДж/моль, $U_{\text{отт}} = +16,0$ кДж/моль, $U_{\text{вода}} = -2,48$ кДж/моль, что в сумме дает $\sum U = 12,01$ кДж/моль. В гл. XV рассматриваются взаимодействия Ван-дер-Ваальса между двумя плоскостями.

§ 2. Водородная связь. Заряд-дипольные взаимодействия

Наряду с обычными силами Ван-дер-Ваальса большую роль в стабилизации биоструктур играют также водородные связи и электростатические взаимодействия между заряженными и полярными группами. В частности, известно, что водородные связи стабилизируют вторичную структуру полипептидных цепей. □

Водородная связь. Водородная связь осуществляется между электроотрицательными атомами (O, N, F, Cl) с участием водорода, который образует ковалентную связь с одним из них. Природа водородной связи сложна и не сводится только к электростатическому притяжению, хотя оно и дает значительный вклад в энергию водородной связи. По данным структурного анализа кристаллов, расстояние между электроотрицательными атомами, связанными водородной связью, обычно меньше ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов примерно на 0,02–0,09 нм. Например, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов для пары атомов $\text{O} \cdots \text{O}$ составляет 0,32–0,36 нм, а при образовании водородной связи $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ это расстояние сокра-

чается до 0,25–0,3 нм. Так, в димере муравьиной кислоты



где расстояние O–H в гидроксигруппе равно 0,1 нм, длина водородной связи, как видно, составляет 0,167 нм. Теплота димеризации муравьиной кислоты 59,22 кДж/моль; следовательно, на энергию одной H-связи приходится 29,6 кДж/моль.

Наряду с электростатическим взаимодействием, ван-дер-ваальсовым притяжением и отталкиванием (см. VIII.1.15), (VIII.1.16)) в энергию водородной связи $U_{\text{водор}}$ вносит вклад и энергия делокализации $U_{\text{делок}}$ двух электронов связи (A–H) и неподеленной пары электронов другого электроотрицательного атома (B), что также уменьшает ее длину. Например, для связи O–H...O

$$U_{\text{водор}} = U_{\text{эл-стат}} + U_{\text{дисп}} + U_{\text{делок}} + U_{\text{отт}},$$

что дает соответственно $U_{\text{водор}} = |-25,2 - 12,6 - 33,6 + 35,28| = |-36,12|$ кДж/моль. □

Как правило, значения энергии H-связи лежат в пределах 12,6–33,6 кДж/моль. Протон может двигаться между электроотрицательными атомами водородной

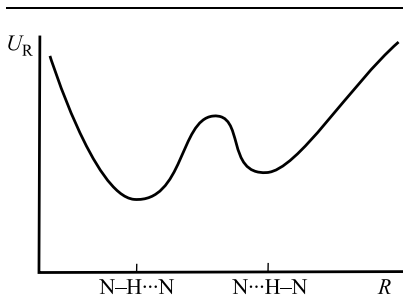


Рис. VIII.4

Потенциальная функция водородной связи с двумя минимумами (схема, отвечающая локализации H около двух разных атомов азота) (по Я. Ладику, 1975)

связи вдоль прямой, соединяющей их. Однако в различных точках протон испытывает влияние различных по напряженности электрических полей, образованных ядрами атомов молекулы и распределенными электронами. Экспериментальные и квантово-механические исследования показали, что потенциальная функция водородной связи имеет вид асимметричной кривой с двумя минимумами (рис. VIII.4), локализованными вблизи электроотрицательных атомов, между которыми протон совершает туннельные переходы (о туннельном механизме см. § 3 гл. XIII). Проявляется водородная связь в спектрах, приводя, в частности, к уширению и увеличению интенсивности инфракрасных полос поглощения O–H-групп. Частоты колебаний групп, содержащих водород, снижаются при образовании с ним водородных связей.

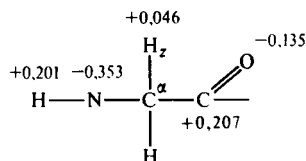
Электростатические взаимодействия. Этот вид взаимодействий не только дает вклад в энергию водородных связей, но и играет важную самостоятельную роль в стабилизации биоструктур. Различные атомы в пептидных цепочках сильно различаются по характеру распределения на них зарядов. Взаимодействие частично

заряженных атомов характеризуется электростатическим потенциалом, вид которого задается уравнением

$$U_{\text{эл-стат}} = \sum \frac{q_i q_j}{\varepsilon R_{ij}}. \quad \square \quad (\text{VIII.2.1})$$

где q_i, q_j — величины парциальных зарядов на атомах (i, j) , R_{ij} — расстояние между атомами, ε — диэлектрическая постоянная, зависящая от поляризуемости атомов и их взаимного расположения, значение которой для белков обычно принимается равным $\sim 3,5$. Величины парциальных зарядов определяются как сумма σ и π атомных зарядов. При расчете методом Дель Ре σ -заряд на i -м атоме складывается из частичных зарядов q_i^j , индуцированных всеми атомами j , которые отделены от i только одной связью. Определение π -зарядов проводят методами квантовой химии (метод Хюккеля) для π - (делокализованных) электронов. Критерием правильности значений параметров в таких расчетах служит совпадение рассчитанных распределений зарядов и порядков связей в молекулах с экспериментальными значениями дипольных моментов и длин связей. Например, характер распределения парциальных зарядов на атомах глицина:

Атом	Заряд
H	+0,201
N	-0,353
C	+0,207
O	-0,135
H _z	+0,046



Учет электростатических взаимодействий наряду с собственно ван-дер-ваальсовыми силами несколько изменяет, хотя и незначительно, расстояния между атомами и, следовательно, их общее стерическое расположение в структуре биополимеров. Представления о точечной локализации зарядов на атомных центрах не позволяют учитывать закономерности, связанные с объемным и направленным распределением зарядовой плотности. Сравнение зависимости энергии от расстояния, вычисленной между двумя точечными зарядами и двумя $1s$ -электронными облаками атома водорода, показывает совпадение обоих результатов на расстояниях $R \geq 0,175 \div 0,2$ нм; иными словами, для атома водорода точечное приближение оправдано на расстояниях, составляющих 60–70% от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

§ 3. Внутреннее вращение и поворотная изомерия

Рассмотрим зависимость конформации линейной полимерной цепи от характера взаимодействий атомных групп, природа которых обсуждалась в предыдущем разделе.

Энергия внутреннего вращения. В нормальных условиях длины связей и валентные углы (между прилегающими связями) остаются практически постоянными, поскольку они испытывают при обычных температурах лишь незначительные тепловые флуктуации (не превышают 3% от длины связей ($\pm 0,005$ нм) и $\pm (3 \div 5)^\circ$)

для валентных углов). Остающиеся переменные, которые определяют конформацию полимерной молекулы, представляют собой углы поворота вокруг связей или углы внутреннего вращения φ_i . Это двугранные углы между двумя плоскостями, образованными парами связей $i-1, i$ и $i, i+1$.

На рис. VIII.5 показана в качестве примера полиметиленовая цепь в транс-конформации, где все углы φ_i , внутреннего вращения атомов водорода СН-групп

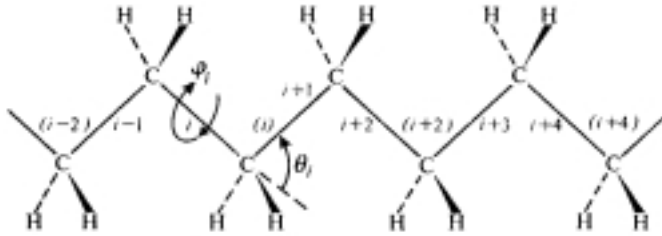


Рис. VIII.5

Участок полиметиленовой цепи (по П. Флори, 1971):

θ — валентный угол, φ_i — угол внутреннего вращения

вокруг единичной i -связи равны нулю. На рис. VIII.5 знак φ_i , взят положительным для правого вращения и измеряется относительно трансформы. Так как все длины связей и валентные углы θ_i остаются постоянными, то конфигурация главной цепи определяется набором $n-2$ величин $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{n-1}$ или $\{\varphi\}$. Таким образом, разные конформации получаются вследствие вращения атомных групп вокруг отдельных единичных связей. Принципиальным обстоятельством является то, что внутренние вращения связей не являются независимыми. Следовательно, энергию полимера нельзя представить в виде простой суммы энергий мономерных звеньев

$$E\{\varphi\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_i), \quad (\text{VIII.3.1})$$

поскольку взаимное влияние поворотов звеньев проявляется в зависимости E_i , не только от φ_i , но и от φ_{i-1} и φ_{i+1} . Влиянием более удаленных связей можно, вообще говоря, пренебречь. Отсюда следует, что энергия конформации $E\{\varphi\}$ зависит от энергии взаимодействия соседних звеньев или от соседних углов вращения:

$$E\{\varphi\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i), \quad (\text{VIII.3.1})$$

где каждый из членов суммы E_i рассматривается как вклад в общую конформационную энергию $E\{\varphi\}$, обусловленный состоянием связей i и $i-1$. Взаимодействие связей i и $i+1$ описывается следующим членом суммы $E_{i+1}(\varphi_i, \varphi_{i+1})$, зависящим от соответствующей пары последовательных углов внутреннего вращения.

Подобная статистическая система, где энергия составляющих элементов зависит от взаимодействия их друг с другом, называется кооперативной. Линейная

полимерная система одномерна и, следовательно, представляет собой одномерную кооперативную систему с координационным числом, равным 2 (по числу соседних звеньев у каждого звена).

Потенциал внутреннего вращения. Как было показано, энергия ближних взаимодействий атомных групп, проявляющаяся при вращении их вокруг единичных связей, определяет общую конформационную энергию полимерной цепи. Природа

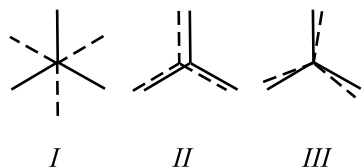


Рис. VIII.6

Расположение СН-связей этана в транс- (*I*), цис- (*II*) и промежуточной (*III*) конформациях (проекция на плоскость, перпендикулярную С-С-связям)

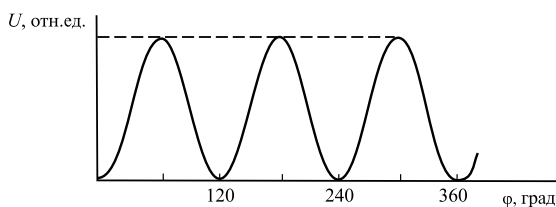


Рис. VIII.7

Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения в этане от угла поворота. Значения углов 0, 120° и т. д. соответствуют случаю *I* рис. VIII.6, значения углов 60°, 180° и т. д. — случаю *II* рис. VIII.6

этих взаимодействий связана в основном с отталкиванием атомов, у которых перекрываются электронные оболочки, вследствие чего появляется тормозящий энергетический потенциал внутреннего вращения, препятствующий вращению атомных групп. В зависимости от расстояния между вращающимися атомными группами при изменении угла поворота вокруг единичной связи значение тормозящего потенциала будет различно и, следовательно, различные поворотные изомеры дают различный вклад в конформационную энергию всей молекулы. □

Барьер в основном возникает в результате стерического отталкивания близко расположенных валентно не связанных атомов, причем определенную роль играют поляризационные эффекты, зависящие от вращения. Кроме того, у единичной связи (sp^3) имеется и собственный тормозящий потенциал, обусловленный взаимодействиями орбиталей и заместителей одного из атомов с орбиталями и заместителями другого. Это так называемый квантово-механический эффект ориентации связей, примыкающих к оси вращения (Л. Полинг, 1959).

Как видно из рис. VIII.6 и VIII.7, молекула этана имеет минимум конформационной энергии в трансконформации и максимум в цисконформации. Энергетический барьер при переходе одной трансконформации в другую через цисформу при повороте вокруг С-С-связи на угол $\varphi = 120^\circ$ равен $\sim 12,5$ кДж/моль. На основе только ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий эта величина должна составлять лишь $\sim 2,1$ кДж/моль. Минимум энергии осуществляется, если заместители соответствующих групп находятся в скрещенных конформациях, а максимумы соответствуют затемненным конформациям. Зависимость потенциала

внутреннего вращения от угла поворота в этом случае можно аппроксимировать выражением

$$E(\varphi) = (E_0/2)(1 - \cos 3\varphi), \quad (\text{VIII.3.3})$$

где E_0 — высота барьера.

На рис. VIII.8 представлена кривая зависимости конформационной энергии от угла поворота вокруг С–С-связи в *n*-бутане.

Как видно, кривая $E(\varphi)$ в этом случае несимметрична: один, наиболее глубокий, минимум ($0^\circ, 360^\circ$) отвечает трансконформации, два других — конформациям,

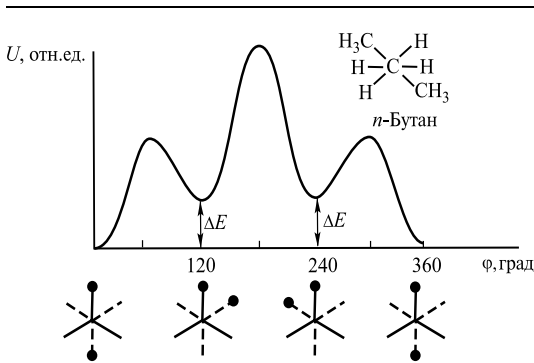


Рис. VIII.8

Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения в *n*-бутане от угла поворота (объяснение в тексте)

получаемым поворотом из трансположения одной CH_3 -группы относительно другой на $+120^\circ$ и -120° . Эти конформации называются «свертками» или гошконформациями (g^+ , g^-). Совершенно иная ситуация происходит в случае цепи сопряженных связей, вращение вокруг которых затруднено (см. гл. IX).

Поворотная изомерия. Различающиеся между собой устойчивые конформации, возникающие в результате поворотов вокруг единичных связей, называются поворотными изомерами. При значениях высоты барьеров около 12,5 кДж/моль частота перескоков между поворотными изомерами при комнатной температуре составляет 10^{10} с^{-1} ,

так что разделить поворотные изомеры в этом случае невозможно. Поэтому целый ряд равновесных характеристик молекул (дипольный момент, сила вращения и пр.) есть результат усреднения по всем поворотным изомерам. Однако спектральные линии для них несколько различаются, так как проявляются за времена, меньшие времени жизни поворотного изомера. Впервые это было обнаружено Ф. Кольраушем (1932) с помощью спектров комбинационного светорассеяния.

В настоящее время поворотные изомеры могут быть также обнаружены с помощью ЯМР-, ИК-, радиочастотной спектроскопии. Заселенность отдельных минимумов определяется разностью внутренних энергий поворотных изомеров ΔE и температурой. Оценка изменения интенсивностей спектральных линий с температурой, связанного со сдвигом равновесного распределения по энергиям поворотных изомеров, дает возможность найти разность энергий между поворотными изомерами ΔE . При $T \rightarrow \infty$ $N_T = N_{g^+} = N_{g^-} = \frac{1}{3}N$, где N — полное число молекул (для поворотных изомеров *n*-бутана). При понижении температуры спектр сильно обедняется за счет вымораживания менее устойчивых поворотных изомеров или ротамеров.

В 1951 г. М. В. Волькенштейн выдвинул теорию поворотной изомерии биополимеров. Он предложил заменить непрерывную функцию $E(\varphi)$ разрывной в соответствии с набором дискретных поворотных состояний. Такое

поворотно-изомерное приближение, согласно которому непрерывное распределение по φ заменяется распределением по нескольким дискретным состояниям, оправдано, когда минимумы энергии разделены барьерами, величина которых существенно превышает $k_B T$. \square

На основе поворотной-изомерной теории, зная энергии различных поворотных изомеров, можно вычислить вероятность определенной конформации молекулы. Вращательная статистическая сумма i -й связи, определяемая интегралом

$$Z_i = \int_0^{2\pi} \exp\left[-\frac{E_i(\varphi)}{RT}\right] d\varphi, \quad (\text{VIII.3.4})$$

в поворотной-изомерном приближении заменяется на сумму из ν членов, где ν — число поворотных изомеров данной i -связи;

$$Z_i = g_1 + g_2 + \dots + g_\nu, \quad (\text{VIII.3.5})$$

где g_1, g_2 и т. д. — статистические веса, характеризующие соответствующие изомеры i -связи. Они равны

$$g_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i) = \exp[-E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i)/(RT)]. \quad (\text{VIII.3.6})$$

Статистический вес конфигурации цепи в целом выражается в виде

$$\Omega\{\varphi\} = \prod_{i=2}^{n-1} g_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i), \quad (\text{VIII.3.7})$$

где учтены изомеры уже всех N -связей в цепи. Полная конфигурационная статистическая сумма для всей цепи формально выражается следующим образом:

$$Z = \sum_{\{\varphi\}} \Omega\{\varphi\} = \sum_{\{\varphi\}} \prod_{i=2}^{n-1} g_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i), \quad (\text{VIII.3.8})$$

где суммирование ведется по всем конфигурациям.

Статистический вес $\Omega\{\varphi\}$ конфигурации $\{\varphi\}$ определяет частоту, с которой она встречается в равновесном статистическом ансамбле молекул. Вероятность $p\{\varphi\}$ того, что данная молекула обладает именно этой конфигурацией, равна статистическому весу, деленному на сумму статистических весов всех возможных конфигураций, т. е. определяется частным от деления выражения (VIII.3.7) на (VIII.3.8):

$$p\{\varphi\} = Z^{-1} \prod_{i=2}^{n-1} g_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i). \quad (\text{VIII.3.9})$$

Вычисление статистической суммы обычными способами оказывается весьма трудоемким, но может быть проведено матричными методами. Члены суммы (VIII.3.8) состоят из произведений

$$\dots g_k(\varphi_{k-1}, \varphi_k) g_{k+1}(\varphi_k, \varphi_{k+1}) \dots,$$

в которых первый индекс каждого множителя должен совпадать со вторым индексом предшествующего ему в произведении множителя. Величины статистических весов $g_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i)$ можно рассматривать как элементы некоторой матрицы:

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} g(1, 1) & g(1, 2) & \dots & g(1, r) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ g(i, 1) & g(i, 2) & \dots & g(i, r) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ g(r, 1) & g(r, 2) & \dots & g(r, r) \end{pmatrix}, \quad (\text{VIII.3.10})$$

где элементы матрицы $g(i, j)$ суть статистические веса соответствующих изомеров.

Математические вычисления показывают, что статистическая сумма Z в (VIII.3.8) аппроксимируется выражением

$$Z \simeq \lambda_1^n, \quad (\text{VIII.3.11})$$

где λ_1 — максимальное собственное число матрицы (VIII.3.10). Из равенства (VIII.3.11), используя обычные выражения статистической физики, можно, например, найти значение свободной энергии:

$$F = -k_B T \ln Z = -nk_B T \ln \lambda_1$$

или внутренней энергии системы:

$$E = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = nk_B T^2 \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial T}.$$

Рассмотрим следующий пример. Энергии различных пар связей в полиметиле (см. рис. VIII.5) оценены как

$$E_{tt} = 0, \quad E_{g^+t} = 0, \quad E_{g^-t}, \quad E_{tg} = E_{g^\pm g^\pm} = E_g \simeq 2,1 \text{ кДж/моль}, \\ E_{g^\pm g^\mp} \simeq 12,5 \text{ кДж/моль}.$$

Отсчет ведется от плоской трансконформации. К энергии E_i , относятся все вклады, обусловленные переходом связи i из транссостояния t в гош-состояния g^+ или g^- при изменении угла φ_i до соответствующих его значений.

Статистические веса полученных повторных изомеров образуют матрицу

$$\hat{g} = \begin{matrix} & \begin{matrix} (t) & (g^+) & (g^-) \end{matrix} \\ \begin{matrix} (t) \\ (g^+) \\ (g^-) \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & g & g \\ 1 & g & 0 \\ 1 & 0 & g \end{pmatrix} \end{matrix}. \quad (\text{VIII.3.12})$$

Энергия каждого состояния в (VIII.3.12) определяется по отношению к трансконформации по формуле, аналогичной (VIII.3.6):

$$g = \exp[-E_g/(k_B T)],$$

где E_g — энергия g^\pm -состояния относительно t -состояния. В (VIII.3.12) значение $E_{g^+g^-}/k_B T$ принимается равным нулю, а $\exp(-E_{g^+g^+}/k_B T) \simeq 1$. Состояния предыдущей связи приведены слева от строки, а состояния самой связи обозначены

над столбцами. Элементы первого столбца, соответствующие отсчету энергии от трансположения связи i , равны единице.

Вычисления показывают, что в полиметилеене доли (p_t) связей, находящихся в состояниях t, g^+, g^- , равны соответственно

$$p_t = 1/2, \quad p_{g^+} = p_{g^-} = 1/4.$$

Подобные расчеты основаны на вычислении общей энергии конформации молекулы и соответствующего статистического веса этой конформации, причем поворотнo-изомерное приближение учитывает кооперативные свойства линейного полимера в виде попарных взаимодействий соседних звеньев. Часто бывает удобным представлять полимерную цепь в виде, показанном на рис. VII.4. Здесь цепь является последовательностью прямолинейных сегментов с фиксированным валентным углом θ и потенциалом внутреннего вращения $U(\varphi)$. Эта модель пригодна для описания цепей с симметричными привесками (например, полиэтилен $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Можно произвести строгий расчет среднего размера клубка \bar{L}^2 для этой модели. В результате вместо (VII.1.7) получается так называемая формула Ока:

$$\bar{L}^2 = Nl^2 = \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \quad (\text{VIII.3.13})$$

где η — средний косинус угла внутреннего вращения:

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{E(\varphi)}{k_B T}\right) \frac{\cos \varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp\left[\frac{-E(\varphi)}{k_B T}\right] d\varphi}. \quad (\text{VIII.3.14})$$

Таким образом, для вычисления η по формуле (VIII.3.14) необходимо знание формы потенциальной энергии $E(\varphi)$.

В поворотнo-изомерном приближении при усреднении $\cos \varphi = \eta$ интегрирование заменяется на суммирование по всем поворотным изомерам с учетом их статистических весов, т. е.

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \frac{\sum_i \cos \varphi_i \exp(-E/k_B T)}{\sum_i \exp(-U_i/k_B T)} = \frac{\sum_i \cos \varphi \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-\Delta U_i/k_B T)}, \quad (\text{VIII.3.15})$$

где φ_i — углы, соответствующие поворотным изомерам; E_i — энергии поворотных изомеров; $g_i = \exp(-\Delta U_i/k_B T)$ — их статистические веса и, наконец, $\Delta E_i = E_i - E_1$.

Интересно, что если ось вращения является осью симметрии второго и более высокого порядка, то из (VIII.3.15) следует, что $\cos \varphi$, $\sin \varphi$ и т. д. равны нулю. Следовательно, все равновесные свойства молекулы такие же, как и при свободном вращении. Поворотнo-изомерная теория позволяет понять физические механизмы растяжения полимеров, когда изменяется перераспределение ротамеров и их взаимодействие в цепи, а также показывает, что гибкость цепи определяется «перескоками» между энергетическими ямами отдельных поворотных изомеров.