

## Деление гомологического ряда химических соединений на низкомолекулярные, олигомерные и полимерные

Э. Ф. Вайнштейн

*ЭДУАРД ФРИДРИХОВИЧ ВАЙНШТЕЙН — доктор химических наук, профессор, заведующий подразделением Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН). Область научных интересов: химия и физика высокомолекулярных соединений, химическая кинетика и катализ, химическая термодинамика.*

117334 Москва, ул. Косыгина, 4, ИБХФ РАН, тел. (095)939-74-65.

Представлен подход к делению гомологического ряда химических соединений на полимерные, олигомерные и низкомолекулярные на основании зависимости термодинамических свойств (а также химических и физических свойств) от длины цепи. В низкомолекулярных соединениях изменение термодинамических потенциалов, в частности изменение свободной энергии Гиббса по длине цепи, линейно связано с длиной цепи (количеством повторяющихся единиц), а в полимерных соединениях эта зависимость слабая. Для олигомерных соединений существует нелинейная (неаддитивная) зависимость термодинамических потенциалов от длины цепи, что приводит к появлению новых химических процессов и новых физических свойств. В олигомерах возникает неравноценность локальных мест цепи и проявляются различия между локальными и общими свойствами системы. Такой же подход может быть распространен на плоскостные (двумерные) и объемные (трехмерные) соединения. Данный подход к классификации может быть использован для разработки структур и композиций с заданными свойствами, например для создания интеллектуальных материалов и конструкций на основе олигомеров.

Изучение свойств молекул с физических позиций проводится в рамках трех наук: молекулярной физики низкомолекулярных соединений, молекулярной физики высокомолекулярных соединений и молекулярной биологии. В каждой науке используются свои постулаты и гипотезы, хотя, естественно, имеются общие для этих наук модели и постулаты. Так, молекулярная физика низкомолекулярных соединений [1] основана на классических моделях Больцмана [2] и Гиббса [3]. В отношении высокомолекулярных соединений, имеющих бесконечно большую длину цепи, обычно принимается, что свойства отдельных участков молекул в них не зависят друг от друга [4]. В разделах молекулярной биологии [5] на основе собственных моделей описываются молекулы со свойствами, близкими по свойствам к олигомерным молекулам [6].

В классической химии считается, что химические свойства цепных молекул слабо зависят от длины цепи и определяются ближайшим окружением реакционного центра. Однако, исходя из принципа единства природы, можно предположить, что в рядах молекул с одинаковым химическим строением повторяющейся (мономерной) единицы, но различающихся по молекулярной массе, т.е. в гомологическом ряду, существуют определенные закономерности в изменении свойств [7].

В настоящей работе дается попытка анализа изменения термодинамических свойств и соответственно физических и химических свойств в гомологическом ряду химических соединений  $R^1(R^2)_nR^3$ , где  $R^2$  — серединные (повторяющиеся единицы) группы в гомологическом ряду,  $n$  — их количество,  $R^1$  и  $R^3$  — концевые группы.

Понятно, что первые члены ряда ( $n = 0, 1$ ) имеют свойства, выпадающие из спектра общих свойств, присущих всем остальным членам ряда, поскольку при  $n = 0$  формула характеризует другое соединение ( $R^1R^3$ ), а при  $n = 1$  нет химических связей между радикалами ( $R^2—R^2$ ). Например, в ряду предельных углеводов  $H—(CH_2)_n—H$  нулевой член ряда — водород ( $H_2$ ), а первый член ряда — метан не содержит  $CH_2—CH_2$  связи. В ряду простых эфиров этиленгликоля  $H(OCH_2CH_2)_nOH$  нулевым членом ряда является вода, первым — этиленгликоль  $HOCH_2CH_2OH$  и лишь третий член ряда — диэтиленгликоль представляет простой эфир  $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ . Следовательно, гомологический ряд начинается с  $n = 2$ .

С ростом  $n$  изменяется соотношение между химическими группами в гомологах (изменяется количественное соотношение между концевыми и серединными группами), хотя все химические группы, свойственные данному гомологическому ряду присутствуют в соединении. В пределе для бесконечно больших цепей относительное количество концевых групп настолько мало по сравнению с количеством серединных групп, что ими можно пренебречь, т.е. бесконечно большие цепи рассматриваются как содержащие только серединные группы  $R^2$ . Очевидно, что проявление свойств концевых групп в цепях определяется точностью метода измерения свойства.

### Гибкость цепных молекул как критерий существования низкомолекулярных, олигомерных и полимерных соединений

При описании свойств цепных молекул наряду с химическим строением используются еще две характеристики (рис. 1): контурная длина цепи  $L$  и ее форма, определяемая средним квадратом расстояний между концами цепи  $R^2$  [8, 9]. Изменение этих параметров есть следствие двух основных механизмов гибкости цепи: поворотной изомерии и крутильных колебаний. Отметим, что если контурная длина цепи, равная сумме длин всех мономерных единиц, находящихся в различных конформациях, определяется только поворотной

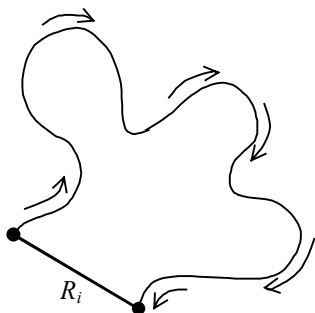


Рис. 1. Контурная длина цепи  $L$  и форма цепи, определяемая расстоянием  $R_i$  между концами цепи.

$L$  вычисляется по контуру, указанному стрелками,  
 $\overline{R^2} = \sum_i R_i^2 / n$ , где  $n$  — число молекул в растворе

изомерией (соотношением конформеров и их длиной), то за величину  $\overline{R^2}$ , характеризующую форму цепи, ответственны как поворотная изомерия, так крутильные колебания каждого конформера, приводящие к изгибу цепи. Крутильные колебания, вызывающие изгиб цепи, могут характеризоваться формой потенциальной кривой — зависимостью потенциальной энергии от угла поворота (рис. 2) [8], а контурная длина мономерного звена определяется минимумом потенциальной кривой.

Оценим, как каждый из этих механизмов проявляется в цепях различной длины (молекулярной массы).

Роль крутильных колебаний и влияние их на свойства цепных молекул рассмотрим на примере цепи, построенной на основе одного вида конформера. Такая цепь моделируется флуктуирующей нерастяжимой нитью Ландау—Лифшица [10]. Поскольку в данной модели возможен только изгиб цепи за счет крутильных колебаний, то вкладом толщины нити (поперечный размер нити много меньше ее длины) в свойства макромолекулы можно пренебречь. В более сложных случаях следует учитывать и поперечный размер (ленты) или диаметр нити.

Изгиб в каждой точке цепи сравнительно мал, однако вследствие большой длины нити относительные смещения отдаленных друг от друга точек могут быть значительными, что заметно скажется на форме цепи ( $\overline{R^2}$ ).

Минимизация свободной энергии цепи в предположении о малых углах изгиба в каждой точке и учете флуктуации изгиба приводит к зависимостям [10]

$$\overline{\cos \Theta} = \exp(-LRT/a)$$

$$\overline{R^2} = 2(a/RT)^2 [LRT/a - 1 + \exp(-LRT/a)]$$

где  $\overline{\cos \Theta}$  — средний косинус угла поворота вектора кривизны;  $a$  — локальная жесткость (сопротивление изгибу прямолинейной цепи);  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

При больших длинах  $L$  значение  $\overline{\cos \Theta}$  стремится к нулю, что соответствует статистической независимости участков, достаточно удаленных друг от друга по разным направлениям.

Нетрудно видеть, что модель Ландау—Лифшица дает то же выражение для  $\overline{R^2}$ , что и цепь Порода—

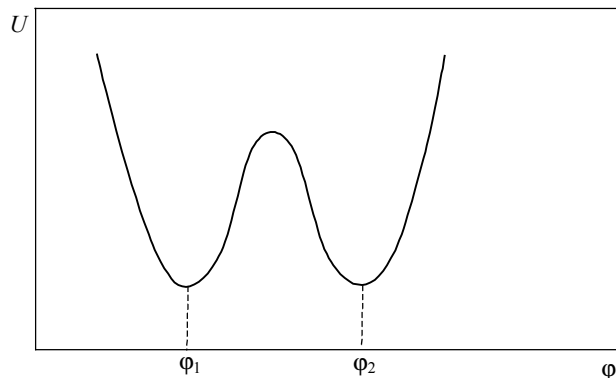


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии  $U$  молекулярной цепи, содержащей два конформера, от угла поворота  $\phi$  между связями при постоянстве длины связи и валентного угла

Кратки [10]. В случае больших длин цепи ( $\overline{\cos \Theta}$  приближается к нулю) описание свойств молекул может быть выполнено в рамках теории масштабной инвариации (де Жен) [11]. При больших длинах цепей или малом значении  $a$  (полимеры) [10] средний квадрат расстояний между концами цепи равен

$$\overline{R^2} = 2La/RT$$

В этом случае свободная энергия изгиба, отнесенная к единице длины цепи (правильнее, к одной связи) и обуславливающая крутильные колебания, равна  $RT$ . Из курса физической химии (см., например, [12]) известно, что эта величина характеризует подвод тепловой энергии на две степени свободы (колебания в плоскостях, перпендикулярных оси цепи).

При заданном значении количества групп в цепи  $n$  энергия изгиба, отнесенная к локальным местам, определяет различное число состояний всей цепи. Так, если локальная жесткость стремится к бесконечности или если  $L$  стремится к малому значению (влияние  $L$  противоположно влиянию  $a$ ), то цепь существует в виде «жесткой палки» (цепь существует в одном состоянии). Поэтому ее энтропия (изгиба) в соответствии с уравнением  $S = k \ln W$ , где  $W$  — число термодинамических состояний системы [10], равна 0. Если же цепь очень гибкая и/или имеет большую длину, то все звенья цепи являются статистически независимыми. Энтропия изгиба цепи, отнесенная к одной связи, равна  $R$ . Во всех остальных случаях энтропия изгиба цепи, отнесенная к одной связи, имеет промежуточное значение.

Свободную энергию образования цепи, состоящей из одного вида конформера, можно представить в виде двух слагаемых: свободной энергии образования цепи в вытянутом состоянии (обычно эта составляющая пропорциональна числу повторяющихся звеньев и учитывает концевые группы или другие элементы цепи, которые отличаются по строению от основной цепи) и свободной энергии изгиба. Вследствие нелинейной зависимости энтропии изгиба цепи от ее длины удобно проводить сравнение гибкостей (локальных жесткостей), отнесенных к мономерной единице (к одной связи). В модели рассматривается единица длины цепи [10]. Необходимо учитывать, что модель применима к цепям, начиная с определенной длины, поскольку при выводе уравнений, описывающих свойства цепных молекул, используется интегрирование. В этом случае длина связи сравнима с единицей длины цепи.

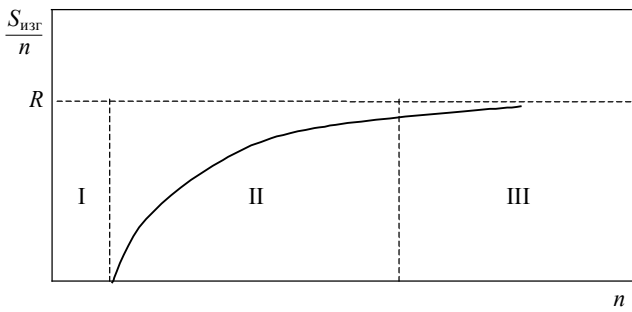


Рис. 3. Зависимость энтропии изгиба, отнесенной к единице длины,  $S_{изг} / n$  от длины цепи (числа повторяющихся единиц  $n$ ):

I — область низкомолекулярных соединений; II — область олигомерных соединений; III — область полимерных соединений

Энтропия молекулярной цепи, отнесенная к одному мономерному звену (правильнее, к единичной связи), изменяется от 0 до  $R$  (рис. 3). Функция не содержит экстремумов, так как ее статистическая зависимость или независимость характеризуется  $\overline{\cos\Theta}$ .

Из рис. 3 видно, что при заданной локальной жесткости и постоянных внешних условиях зависимость энтропии изгиба цепи, отнесенная к мономерному звену, от длины цепи имеет три участка. На первом участке удельная энтропия близка к 0 (цепь представляет собой «жесткую палку»); на втором участке она существенно изменяется с длиной цепи (цепь сворачивается в «статистический клубок»), а на третьем участке слабо зависит от длины цепи и близка к  $R$  (цепь существует в виде «статистического клубка»).

Физически это удобно понять на следующем примере. При приложении к одному концу нити некоторой нагрузки, приводящей этот конец в движение, второй конец нити при малой ее длине будет совершать в пространстве те же движения. По мере увеличения длины нити (при той же зависимости движения закрепленного конца) подвижность второго конца будет уменьшаться и в случае очень больших длин при движении одного конца нити другой ее конец двигаться не будет. Очевидно, что длина цепи (нити), при которой достигается статистическая независимость второго конца, определяется величиной приложенной нагрузки и локальной жесткостью цепи.

Зависимость энтропии изгиба цепи, отнесенной к единице длины цепи, от длины цепи (см. рис.3) или от числа звеньев  $n$  в гомологическом ряду соединений позволяет провести деление этого ряда на низкомолекулярные (I участок), олигомерные (II участок) и полимерные (III участок) соединения. Таким образом, можно заключить, что низкомолекулярные соединения — это цепи (молекулы), у которых практически отсутствует изгиб цепи; олигомеры — цепи с неполной свободой вращения связей, а полимеры — цепи такой длины, у которых достигнута полная свобода вращения связей (мономерных звеньев).

Локальная жесткость  $a$ , определяющая степень изгиба, может быть найдена, исходя из формы потенциальной ямы [13, 14]. Потенциальная яма, определяемая межатомным взаимодействием валентно не связанных атомов макромолекулы, тем эже, чем сильнее это взаимодействие. В то же время, чем уже яма, тем при больших длинах цепей наблюдается переход от олигомеров к полимерам. Значение  $n$ , при котором осуществляется этот переход, коррелирует с характеристиками гибкости бесконечно больших цепей (полимеров). Так, наиболее

гибкими являются полимерные простые и сложные эфиры, в которых этот переход наблюдается при сравнительно малых  $n$ . Фактически те же факторы, которые влияют на гибкость бесконечно больших цепей, влияют и на число звеньев  $n$ , при котором наблюдается переход от олигомеров к полимерам. Заметим, что данное значение  $n$  определяется точностью метода измерения величины  $\overline{R^2}$ .

При анализах энтропии изгиба цепи ее удобно выражать через отношение  $\overline{R_0^2}$  при «свободном вращении связей» ( $S/n = R$ ) к значению  $\overline{R^2}$  ( $\overline{R^2} > \overline{R_0^2}$ ), определяемому экспериментально [15].

Другой важнейший механизм гибкости цепей обусловлен поворотной изомерией. Допустим, в цепи присутствуют два вида конформеров (обычно в цепях существуют три вида конформеров), соотношение между которыми определяется соотношением экспонент, входящих в выражение для вероятности по Гиббсу [10]

$$p_i = A \exp[-E_i / RT]$$

где  $E_i$  — мольная энергия образования цепи, содержащей  $i$  конформеров с энергией образования мономерного звена  $e_i$  ( $E_i = ie_i$ ), энергия образования другого конформера принята за нуль.

Тогда короткие цепи, в которых может реализоваться только один вид конформера, будут существовать в виде индивидуальных молекул с различным пространственным строением. Подчеркнем, что это утверждение справедливо для цепей, в которых присутствует только один конформер. По мере увеличения молекулярной массы становится возможным существование различных конформеров как в пределах одной молекулярной цепи, так и в различных молекулах (возникает статистика расположения конформеров в цепи). В молекулах среднего размера число расположений конформеров в цепи, отнесенное к мономерному звену (повторяющейся единице) и характеризуемое числом их перестановок, зависит от длины цепи, а в бесконечно больших цепях число перестановок, отнесенных к одному мономерному звену, стремится к постоянной величине.

Число перестановок  $g_m$  конформеров  $m$  в цепи входит в предэкспоненциальный множитель распределения Гиббса. Тогда вероятность существования данного числа конформеров в цепи  $i = m$  запишется в виде

$$p_m = A g_m \exp(-E_m / RT)$$

Общее соотношение между конформерами определим, усредняя содержание конформеров цепи в соответствии с условием  $\sum p_m = 1$  [10]. Здесь  $m$  изменяется от 0 до максимально возможного количества звеньев цепи, которые могут существовать в виде данного конформера (в пределе все звенья цепи могут представлять собой как один, так и другой вид конформера, а количество вероятностей существования данного конформера в цепи при условии возможности нахождения отдельного мономерного звена в этой конформации равно числу мономерных звеньев).

При построении зависимости соотношения между конформерами от длины цепи необходимо учитывать индивидуальные особенности строения цепей, приводящие к отклонению от равновероятности в распре-

лении конформеров. Например, в полиэтиленгликолях при конформации плоского трансoidalного зигзага (спираль 2<sub>1</sub>) должны располагаться подряд два мономерных зигзагообразных звена, а при спиральной конформации 7<sub>2</sub> — семь расположенных подряд мономерных звеньев [9].

Соотношение между конформерами, отнесенное к длине цепи, плавно изменяется с ростом длины цепи, стремясь к пределу (рис. 4). Начальное значение длины цепи, начиная с которого в одной цепи могут существовать различные конформеры, определяется конкретным строением цепи. Зависимость соотношения между конформерами от длины цепи (см. рис. 4) позволяет характеризовать полимеры как цепи, в которых соотношение между конформерами постоянно, а олигомеры — как цепи с переменным соотношением конформеров. Преобладающей локальной конформацией цепи будет наиболее устойчивый конформер.

Статистическая природа полимерных цепей позволяет в соответствии с распределением Гиббса определить вероятность нахождения конформера на заданном месте цепи [8, 15]. Эту задачу удобнее рассмотреть на примере цепи, состоящей из двух видов конформера, энергия перехода между которыми в расчете на один моль мономерных звеньев равна  $U$  (напомним, что реальные полимеры обычно содержат три вида конформеров). Энергию образования локальной конформации первого конформера примем за нуль. Общая энергия образования всей цепи равна  $E = Un_k$ , где  $n_k$  — суммарное количество конформеров в цепи с энергией  $U$ , расположенных в различных местах молекулы.

Предположим, что в данной конформации может находиться любое количество мономерных звеньев. Тогда в соответствии с законами равновесной термодинамики (см., например, [17]) возможны любые варианты построения цепи, при этом вероятность каждого состояния различна, т.е. возможно существование спиралей любой длины в любом месте цепи. Перебирая все типы построения цепей, можно оценить вероятность их существования в соответствии с распределением Гиббса. При этом необходимо учитывать, что сумма вероятностей существования всех (любых) цепей равна 1.

Энергия цепей будет изменяться от нуля — цепь содержит только первый конформер до  $UL/l_3$  — цепь содержит только второй конформер ( $l_3$  — длина мономерного звена). После оценки вероятности существования цепей при заданном строении выбираем те цепи, у которых в фиксируемом месте находится конформер одного вида. Данное локальное место цепи при расче-

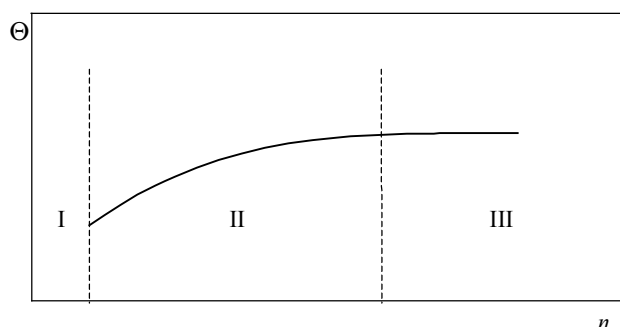


Рис. 4. Зависимость соотношения между конформерами  $\Theta$  от длины цепи  $n$ :

I — область низкомолекулярных соединений (в одной цепи существует только один конформер); II — область олигомерных соединений; III — область полимерных соединений

тах удобнее обозначать через координаты цепи, а не через расстояние, указывающее точку расположения конформера от начала цепи. При таком рассмотрении не учитывается изгиб цепей, т.е. предполагается, что цепи полностью растянуты или находятся при «свободном вращении связей». На рис. 5 представлены зависимости вероятности существования заданного конформера в различных местах цепи для низкомолекулярных, олигомерных и полимерных соединений.

Очевидно, что при малых и больших различиях в значениях энергии образования конформеров  $U$ , вероятности расположения конформеров в различных местах цепи будут близки. Если характеризовать неравновероятное расположение конформеров вдоль цепи отношением вероятности их нахождения на конце и в середине цепи, то зависимости этого соотношения от температуры, энергии конформационного перехода и длины цепи будут экстремальными [8]. Зависимость на рис. 5 показывает, что при малых и больших молекулярных массах вероятность существования конформеров вдоль цепи одинакова (их расположение равновероятно, а при средних длинах — неравновероятно).

В больших цепях неравновероятность расположения конформеров заметна лишь на концах цепей, но вклад этой неравновероятности в общее соотношение между конформерами с ростом длины цепи стремится к нулю. Если же в реакционной системе сильно проявляются локальные свойства, то они могут быть заметны вплоть до значительных длин цепей. Так, локальные свойства цепи отчетливо обнаруживаются в случае существования различающейся реакционной способности конформеров [18]. Однако при очень больших длинах цепей особенности поведения различных конформеров не будут заметно проявляться.

С ростом молекулярной массы должны различаться также и значения средних вероятностей существования конформеров, поскольку увеличивается число различных построений цепи (возрастает энтропия цепи).

Переход от равновероятного распределения конформеров вдоль длины цепи к неравновероятному, а затем вновь к равновероятному также может служить критерием деления гомологического ряда на низкомолекулярные соединения — равновероятное расположение конформеров, олигомеры — неравновероятное расположение конформеров и полимерные соединения — неравновероятное расположение конформеров.

Очевидно, что различные конформеры характеризуются разной глубиной потенциальной ямы, а следова-

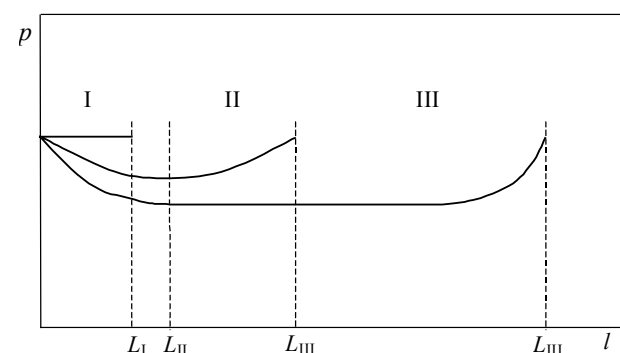


Рис. 5. Зависимость вероятности существования данного конформера  $p$  от его расположения в цепи для низкомолекулярных (I), олигомерных (II) и полимерных (III) соединений ( $L_I$ ,  $L_{II}$  и  $L_{III}$  — контурные длины соответственно низкомолекулярных, олигомерных и полимерных соединений)

тельно, и различной локальной жесткостью [8]. В более растянутых участках цепей взаимодействие валентно не связанных атомов обычно слабее (чем в свернутых структурах) и, следовательно, при прочих равных условиях растянутые участки являются наиболее устойчивыми конформерами. Такие цепи — более гибкие и более длинные (в обоих случаях увеличивается энтропия системы), что обуславливает их термодинамическую устойчивость. Именно поэтому устойчивой конформацией политетрагидрофурана —  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$  — является конформация плоского зигзага, а не свернутые типы спирали, хотя энергия перехода между ними близка к нулю [9].

Поскольку распределение конформеров вдоль цепи определяется не только экспонентой, но и предэкспоненциальным множителем распределения Гиббса, характеризующим число состояний цепи при заданном ее строении, то наиболее термодинамически выгодным будет расположение гибких участков цепи (конформеров) в середине олигомерной цепи.

Для подтверждения высказанного суждения рассмотрим число состояний цепи, построенной из одного гибкого участка (для простоты примем его за точечный шарнир  $l$ ) и двух жестких участках  $[0; l; l; L-l]$  (рис. 6). В плоскостной диаграмме (обычно она трехмерная) энергию растянутой цепи при постоянной контурной длине можно считать постоянной независимо от расположения участков. Число состояний цепи  $q$ , характеризующее вероятность существования цепи заданного строения, определяется произведением длин окружностей  $2\pi l$  и  $2\pi(L-l)$ , деленным на расстояние  $t$ , на котором можно различить одно состояние от другого

$$q = 2\pi \cdot 2\pi(L-l)/t$$

где  $l$  — место расположения точечного шарнира, отсчитываемое от начала координат.

В рассматриваемом случае число состояний определяется не только длиной цепи  $L$ , но и величиной  $l$ . Максимальное значение  $q$  достигается при расположении шарнира посередине, а минимальное — по концам цепи, в то время как максимальное значение  $\overline{R^2}$  достигается при расположении шарнира на концах цепи, а минимальное — посередине, т.е. чем меньше  $\overline{R^2}$ , тем более энтропийно выгодна цепь ( $S = k \ln q$ ). При оценке вероятности существования таких цепей число состояний входит в предэкспоненциальный множитель ( $p_i = Aq \exp[-E_i / RT]$ ).

С ростом числа гибких участков зависимость числа состояний цепи от расположения гибких и жестких участков будет уменьшаться. Поэтому при увеличении

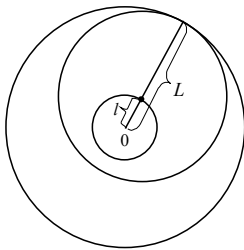


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая число состояний «жесткой» цепи, содержащей шарнир, в плоскости.

Число состояний исходной цепи  $q_n = 2\pi L/t$ ;  
 $q = 2\pi \cdot 2\pi(L-l)/t$ ,  $t$  — минимальное расстояние, на котором соседние состояния различимы;  $l$  — место расположения шарнира от начала координат

длины цепи, что эквивалентно усилению ее гибкости, будет достигнута такая длина, начиная с которой расположение гибких и жестких участков в цепи будет равновероятным (полимеры).

Поскольку гибкие участки цепи при относительно малых молекулярных массах термодинамически более выгодны и их термодинамическая устойчивость повышается с ростом длины цепи, то значит, при определенных значениях молекулярной массы возникает такая ситуация, когда предпочтительнее иметь более гибкий участок, чем более выгодный энергетически. При этой длине цепи и произойдет изменение соотношения между конформерами. При переходе от олигомеров к полимерам гибкость цепи стремится к своему пределу (к статистической независимости различных участков цепей), этот переход является плавным и определяется в основном точностью методов измерения свойств. Во всех случаях переходы объясняются преимущественно изменением энтропии системы.

Неравновероятность распределения конформеров вдоль цепи усиливается вследствие зависимости изменения свободной энергии при конформационном переходе от места расположения конформеров [8]. Для оценки этой зависимости сделаем следующие предположения: 1) потенциальные ямы очень узкие и, следовательно, свободной энергией изгиба можно пренебречь; 2) угол между двумя различными конформерами очень мал. При угле, отклоняющемся от  $180^\circ$ , существует зависимость изменения свободной энергии от угла между конформерами в цепи, которую можно оценить аналогичным способом; 3) цепь состоит из  $n_0$  мономерных звеньев, длина мономерного звена в первой конформации  $l_1$ , а во второй —  $l_2$  ( $l_1 \neq l_2$ ); 4) конформационный переход может происходить только на участке, кратном по размеру мономерным звеньям.

В рамках равновесной термодинамики (изменение свободной энергии не зависит от пути перехода) рассмотрим переход звеньев с координатами  $[l, l+l_1]$  из первой конформации во вторую, осуществляемый в виде последовательности стадий, представленной на рис. 7.

Разорвем две связи, соединяющие мономерное звено с цепью, соответственно изменение свободной энергии процесса равно  $2G_c$ . Произведем конформационный переход. При этом длина участка (координаты  $[l, l+l_1]$ ) станет равной  $l_2$   $[l, l+l_2]$ ; изменение свободной энергии конформационного перехода составит  $G_n$ . Для соединения всех участков необходимо переместить участки цепи с координатами  $[0; l]$  и  $[l+l_1; L]$ , что обусловлено

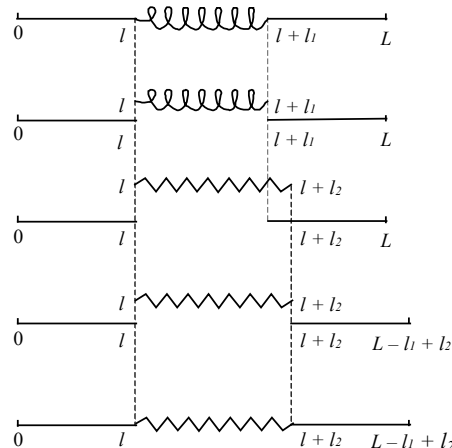


Рис. 7. Схема конформационного перехода звеньев макромолекулярной цепи

Обозначения см. в тексте

несовпадением координат участка, в котором произошел конформационный переход, и оставшихся частей цепи. Следовательно, в этом случае необходимо совершить работу по перемещению участков. Эта работа зависит от размера перемещаемых участков, т.е. от места конформационного перехода. Работа перемещения  $A_n$  должна быть минимальной.

При соединении участков (образовании химических связей) изменение свободной энергии процесса равно  $-2G_c'$ .

Общее изменение свободной энергии конформационного перехода составит

$$\Delta G_{\text{кп}} = 2G_c - 2G_c' + G_n + A_n$$

Предполагая, что изменения свободной энергии разрыва и образования одинаковых связей равны по абсолютной величине, имеем

$$\Delta G_{\text{кп}} = G_n + A_n$$

Зависимость  $A_n$  от места цепи, где осуществляется конформационный переход, представлена на рис. 8, из которого видно, что изменение свободной энергии перехода минимально в случае, если он произошел на концах цепи (участки не надо перемещать) и максимально — посередине цепи (максимальная работа перемещения).

Поскольку изменение свободной энергии при конформационном переходе зависит от длины цепи (размеров перемещаемых участков), то в случае очень жестких цепей соотношение между конформерами будет зависеть от молекулярной массы. При большой гибкости цепи этот эффект не будет замечен вследствие достижения статистической независимости участков цепи, начиная с определенной длины цепи. Поэтому в полимерах (бесконечно больших цепях) зависимость изменения свободной энергии при конформационном переходе от длины цепи практически не наблюдается. Начиная с этой длины цепи, форму потенциальной ямы можно считать независимой от места расположения участка цепи и ее длины.

Если же цепь обладает очень большой локальной жесткостью, то при значительных длинах  $L$  конформационный переход будет происходить только на конечных участках цепи. Следовательно, с ростом молекулярной массы доля таких конформеров будет умень-

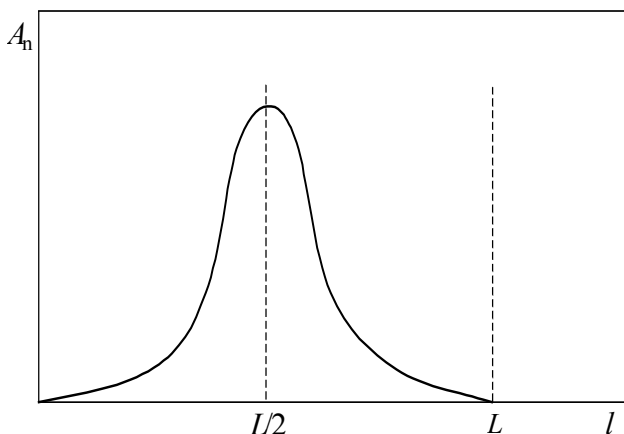


Рис. 8. Зависимость работы перемещения участков цепи  $A_n$  от места конформационного перехода  $l$

шаться.

Данная зависимость не наблюдается при  $G_n \gg A_n$ .

В соответствии с определением константы равновесия  $K = \exp[-G_n / RT]$  для конформационного перехода запишем

$$K_n = K_{0n} \exp[-A_n / RT]$$

где  $K_{0n}$  — константа равновесия конформационного перехода участка, расположенного на концах цепи.

Эта зависимость обусловлена энтропийными причинами, ибо она связана с перемещением участков цепи (теплота процесса изменения конформации локального участка цепи слабо зависит от ее молекулярной массы).

Энергия перехода в олигомерной области зависит от места перехода и длины цепи, поэтому форма потенциальной ямы в олигомерной области должна строиться с учетом этой зависимости. Чем ближе к середине цепи, тем же должна быть потенциальная яма. На практике используются средние значения глубины потенциальной ямы, т.е. предполагается, что переход между конформерами энергетически равновероятен (минимум потенциальной ямы везде одинаков). Для полимеров значения минимума потенциальной ямы не зависят от длины цепи.

Неравновероятность распределения конформеров в цепи может быть усилена (реже ослаблена) конкретными особенностями строения цепей, например, невозможностью иметь участки некоторых видов спиралей с числом мономерных звеньев ниже определенного предела. Так, в полиэтиленгликоле не могут существовать спирали  $T_2$ , включающие участки из менее семи мономерных звеньев.

### Влияние внешних условий на гибкость цепных молекул

Естественно, во многих случаях необходимо учитывать взаимное влияние изложенных выше факторов на границы деления гомологического ряда химических соединений. Поскольку внешние условия (температура, растворитель и т.д.) влияют на локальную жесткость, конформерный состав и проявление свойств концевых групп, то они влияют и на границы деления гомологического ряда химических соединений. Так, энтропия (изгиба) цепи, отнесенная к мономерному звену (связи),  $S_{\text{изг}}/n$  с повышением температуры изменяется по функции с пределом  $R$  (рис. 9), а свободная энергия изгиба растет по абсолютной величине непрерывно ( $G_{\text{изг}} = -nT(S_{\text{изг}}/n)$ ). С повышением температуры при заданной длине цепи локальная жесткость уменьшается от бесконечности (при  $T = 0$ ) до величины, характерной для «свободного вращения связей» (при больших значениях  $T$ ). Поэтому цепи заданной длины при различных температурах могут представлять собой то олигомеры, то полимеры.

Поскольку соотношение между конформерами и их распределение вдоль цепи определяются отношением энергии к  $RT$ , то с ростом температуры граница деления гомологического ряда на полимеры и олигомеры смещается в сторону цепей меньших длин.

Полимерные и некоторые олигомерные соединения с относительно большой молекулярной массой термодинамически неустойчивы в газовой фазе (при переходе в газовую фазу они разлагаются). Как это принято в тер-

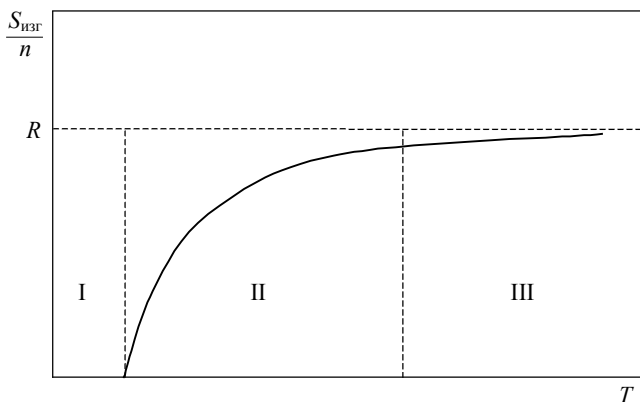


Рис. 9. Зависимость энтропии изгиба цепи, отнесенной к мономерному звену,  $S_{\text{изг}} / n$  от температуры:

I — область низкомолекулярных соединений, II — область олигомерных соединений, III — область высокомолекулярных соединений

модинамике, моделью для исследования изменения свойств в пределах гомологического ряда могут служить разбавленные растворы. Очевидно, что при этом необходимо учесть влияние взаимодействия цепь—растворитель. Эффект растворителя с термодинамической точки зрения в олигомерной области проявляется в его влиянии на форму (локальную жесткость) и глубину (конформерный состав) потенциальной ямы [8]. При длинах цепей больших (полимеры) и малых (низкомолекулярные соединения) форма потенциальной ямы слабо зависит от места расположения конформера в цепи и его длины, такие цепи характеризуются только глубиной потенциальной ямы. Чем сильнее локальное взаимодействие цепь—растворитель, тем же форма ямы и больше ее глубина. Поэтому с ростом силы взаимодействия цепь—растворитель диапазон существования олигомерных соединений увеличивается.

#### Закономерности изменений физических и химических свойств в гомологическом ряду

Перейдем к рассмотрению изменения физических и химических свойств в пределах гомологического ряда с учетом зависимости свободной энергии образования цепей, отнесенной к мономерному звену, от ее длины.

Поскольку физические свойства относятся к данному состоянию системы (к заданной длине цепи при определенных условиях), а химические — характеризуют переход из одного состояния в другое (переход от одного

химического строения цепи к другому), то зависимости этих свойств от длины цепи имеют различный характер. Так, изменение физических свойств должно описываться гладкой функцией, начинающейся с определенной молекулярной массы и стремящейся к пределу, а химические свойства (константа скорости, наблюдаемая энергия активации) могут выражаться экстремальной функцией (разность двух качественно одинаковых функций — конечного и начального состояний). Естественно, зависимость свойств от длины цепи определяется и конкретными особенностями строения цепи. Отметим, что физические свойства могут быть локальными характеристиками (локальная жесткость) или относиться к цепи в целом (характеристики деформации), в то время как химические свойства являются локальными характеристиками. Поэтому измеряемые экспериментально локальные свойства, отнесенные к цепи (правильнее, к общему числу центров цепи), представляют собой усредненные величины.

Физические и химические свойства полимеров практически не зависят от длины цепи, поскольку в них достигнута статистическая независимость отдельных участков цепей. В ряде случаев физические свойства полимеров (при более сильной зависимости данного свойства от длины цепи по сравнению с термодинамическими свойствами) описываются «скейлинговыми» зависимостями [11], которые обусловлены приближением параметров участков цепи к параметрам участков при их «статистической независимости». В то же время любое изменение молекулярной массы олигомеров приводит к изменению физических и химических свойств, отличных от «скейлинговых» зависимостей.

Анализ зависимостей парциальных значений некоторых физических параметров (плотность, температуры плавления и кипения) в гомологических рядах соединений от  $n$  [19] позволил выявить три области в этих зависимостях (рис. 10). На первом участке изменение свойств, отнесенное к мономерному звену, постоянно ( $\Delta X / \Delta n = \text{const}$ ), а сама зависимость свойств линейна, на втором участке изменения свойств уменьшаются по абсолютной величине, соответственно уменьшаются приращения свойств, а на третьем — приращения свойств близки к нулю, т.е. свойства не зависят от длины цепи. В случае «скейлинговых» закономерностей свойства полимеров на последнем участке целесообразно представить в виде логарифмической зависимости. Первый участок зависимости характеризует низкомолекулярные соединения, второй — олигомеры, третий — полимеры.

В соответствии с вышеизложенным к олигомерам

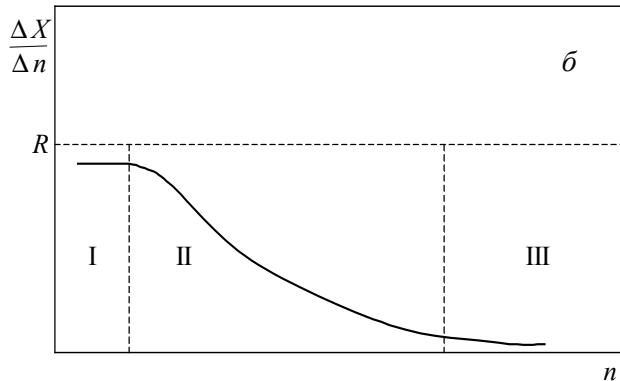
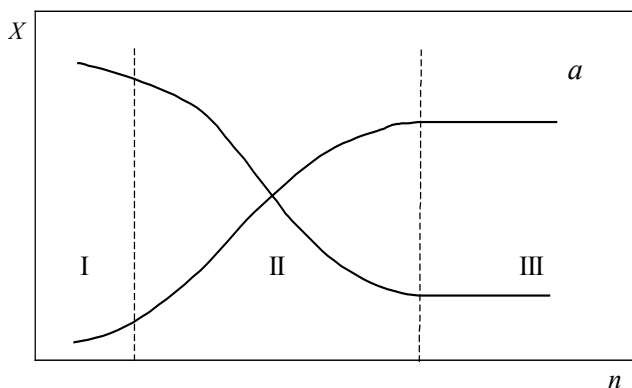


Рис. 10. Зависимость физических свойств  $X$  гомологического ряда соединений (а) и приращений свойств  $\Delta X / \Delta n$  (б) от длины цепи  $n$

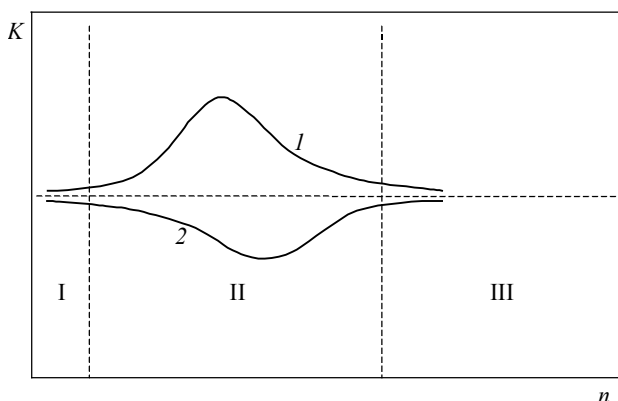
следует отнести очень многие вещества природного и искусственного происхождения.

Зависимость реакционной способности гомологов от числа мономерных звеньев  $n$ , как было указано выше, может быть экстремальной (рис. 11). Отсутствие экстремальной зависимости обычно указывает на протекание процесса с участием различных пространственных форм, например, с участием изомеров, соотношение между которыми, а следовательно, и наблюдаемая реакционная способность зависят от длины цепи. Однако во всех случаях в полимерной области реакционная способность локальных участков цепи не зависит от длины всей цепи и приближается к реакционной способности аналогичного низкомолекулярного соединения при близости пространственного строения полимерного и низкомолекулярного соединений (принцип П. Флори) [20].

Поскольку свободная энергия образования цепей в области олигомеров, отнесенная к мономерному звену, зависит от молекулярной массы, а при наличии различающихся по локальной жесткости мест, например, в случае образования новых по химическому строению участков в ходе реакции, зависит и от размещения их в цепи, то и реакционная способность, а также константа равновесия будут функциями места расположения реагирующего участка и длины цепи. Поэтому различная реакционная способность локальных мест (различное проявление локальных свойств системы) и приводит к возникновению в олигомерах распределения «по месту» и усреднению наблюдаемых экспериментально локальных характеристик. Подчеркнем здесь, что распределение «по месту» определяет все другие типы распределений, возможных в цепных молекулах, и проявляется только в олигомерной области гомологического ряда химических соединений [8].

Отличительная особенность протекания химических процессов в олигомерной области — это так называемый «эффект цепи», сущность которого заключается в изменении реакционной способности (константы равновесия) за счет изменения гибкости цепи. Подробнее этот эффект изложен в [21].

Именно вследствие неаддитивной зависимости свободной энергии образования цепи от ее длины в олигомерной области гомологического ряда возникают (исче-



**Рис. 11. Зависимость константы равновесия (реакционной способности)  $K$  реакции цепи—низкомолекулярное соединение от длины цепи  $n$ :**

1 — локальная жесткость прореагировавшего участка ниже локальной жесткости исходной цепи; 2 — локальная жесткость прореагировавшего участка выше локальной жесткости исходной цепи;

I □ — область низкомолекулярных соединений; II — область олигомерных соединений; III — область полимерных соединений

зают) новые химические реакции и качественно новые физические свойства, например прочность.

## Заключение

Обобщая вышеизложенный материал, сформулируем основные представления об изменении свойств в ряду низкомолекулярных соединений—олигомеры—полимеры.

Локальные свойства полимеров характеризуются пределом, к которому цепи стремятся при бесконечном увеличении их длины. Этот предел зависит не только от строения цепей, но и от внешних условий, методов измерения свойств и их точности. В полимерах цепь свернута в «статистический клубок» (отдельные участки цепей статистически независимы), что обеспечивает равновероятное распределение конформеров в цепи и равную реакционную способность локальных мест. Поскольку цепь достигла полной гибкости, то соотношение между конформерами не меняется, а цепь может характеризоваться контурной длиной (размер цепи) или  $\overline{R^2}$  (форма цепи). Характеристики полимерных соединений, как и сами исходные соединения (смесь гомологов) являются усредненными.

В олигомерах форма цепи варьирует от «жесткой палки» до «статистического клубка», что и обуславливает неравновероятное распределение конформеров вдоль цепи. В растворе цепи характеризуются контурной длиной и  $\overline{R^2}$ . Вследствие неравновероятности распределения конформеров вдоль цепи и зависимости  $\overline{R^2}$  от расположения гибких и жестких участков в олигомерах наблюдаются особенности протекания химических реакций — «эффект цепи». Физические свойства олигомеров существенно отличаются от свойств полимеров и низкомолекулярных соединений (имеют промежуточные значения). Вследствие нелинейности изменения свободной энергии, отнесенной к длине цепи (мономерному, повторяющемуся звену), с изменением длины цепи в олигомерной области возможно проявление качественно новых физических и химических свойств. Именно в области олигомерных соединений возникают различие в локальных и общих свойствах системы и статистическое распределение конформеров вдоль цепи. Если начальные члены гомологического ряда могут быть выделены как индивидуальные соединения, то наибольшие из олигомерных соединений обычно не удается разделить на индивидуальные соединения. Физические и химические свойства олигомерных соединений изменяются нелинейно с ростом длины цепи.

Низкомолекулярные соединения представляют собой «жесткие палки», распределение конформеров в них равновероятно (как правило, различные конформеры существуют индивидуально, в виде разных молекул). Свойства таких систем обычно рассматриваются в рамках классических моделей Больцмана и Гиббса с введением поправок в виде осмотических коэффициентов, коэффициентов активности и т.д. Физические свойства характеризуются для соединения в целом (отсутствует понятие о локальных и общих свойствах). Малый размер (он определяется только химическим строением) обеспечивает быстрое растворение, малую вязкость растворов, быструю диффузию и т.д.

Изложенный подход к делению гомологического ряда химических соединений относится к одномерным системам [изменяется один параметр  $L(n)$ ]. Очевидно,



что использованные принципы можно применить и к классификации плоскостных (двумерных) и объемных (трехмерных) химических соединений (композиций) с учетом особенностей их строения, неодинакового изменения свойств по направлениям и угла между направлениями. На правомерность такого подхода к аналогичному делению соединений в плоскостных и трехмерных системах указывают зависимости химических и физических свойств, например, каталитической активности [22] и поверхностного натяжения [23] от размеров системы. Плоскостные и трехмерные системы можно разделить на точечные, ограниченных и бесконечно больших размеров. Именно в области систем ограниченных размеров и лежат возможности нелинейного усиления (ослабления) имеющихся свойств и даже возникновения (исчезновения) качественно новых свойств, обусловленные неаддитивной зависимостью свободной энергии образования от размера системы. Физические и химические свойства локальных мест систем могут отличаться от определяемых экспериментально средних значений.

По-видимому, этим объясняется повышенный интерес к наночастицам (системы ограниченных размеров) [24]. Отметим, что при изучении зависимости свойств трехмерных частиц от размеров необходимо различать частицы, набухающие и не набухающие в растворителе. Зависимости свойств набухающих в растворителе частиц от размеров могут быть качественно аналогичны зависимостям свойств линейных цепей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берман В.П. Строение атомов и молекул. М.: Изд-во МГУ, 1998, с. 240.
2. Больцман Л. Лекции по теории газов. М.: ГИТТЛ, 1953, с. 187.
3. Гиббс Дж Термодинамика. М.: Мир, 1982, с. 516.
4. Кучанов С.И., Хохлов А.Р. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000, с. 192.
5. Эллиот В., Эллиот Д. Биохимия и молекулярная биология. М.: Мир, 1999, с. 372.
6. Вайнштейн Э.Ф. МНТС «Технология». Сер. Конструкции из композиционных материалов, 1995, № 2, с. 21.
7. Вайнштейн Э.Ф. Там же, 1995, № 2, с. 30.
8. Вайнштейн Э.Ф. Дис. ... докт. хим. наук, Москва, ИХФ РАН, 1981, с. 316.
9. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 357.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1986, с. 473.
11. П. де Жен. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 308.
12. Стромберг А.Г., Семченко Д.Г. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1999, с. 327.
13. Дашевский В.Г. Органическая химия. Теоретические аспекты конформации макромолекул. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1975, с. 216.
14. Ключкова Л.В. Влияние эффекта «изменения гибкости цепи» на процесс слабого комплексообразования. Москва, ИХФ АН СССР, 1982, с. 146.
15. Vainstein E.F. Polymer Yearbook, 1991, № 8, p. 85.
16. Комаров В.М. Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. Москва, ИХФ АН СССР, 1982, с. 26.
17. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, с. 504.
18. Вайнштейн Э.Ф., Лившиц В.С. Хим.-фарм. ж., 1987, № 11, с. 1305.
19. Berlin A.A., Matveeva N.G. J. Polym. Sci.: Macromol. Revs, 1980, v. 15, p. 107.
20. Flory P. J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 3354.
21. Vainstein E.F., Zaikov G.E. Polymer Yearbook, 1993, № 10, p. 231.
22. Вайнштейн Э.Ф. Росс. хим. ж. (Ж. Росс. хим об-ва им. Д. И. Менделеева), 2000, т. 44, № 1, с. 84.
23. Вайнштейн Э.Ф. Текстильная химия, 1997, № 2 (11), с. 11.
24. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, с. 672.