

причем прямая $f(T)$ проходит вблизи начала координат. Иными словами,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T \approx 0. \quad (3.6)$$

Подобно тому как внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема, внутренняя энергия каучука не зависит от длины. Возникновение упругой силы и в том, и в другом случае определяется изменением не внутренней энергии, а энтропии

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T. \quad (3.7)$$

В этом и состоит принципиальное отличие высокоэластичности полимера от упругости твердого тела (скажем, стальной пружины), определяемой изменением внутренней энергии.

Энтропийный характер упругости идеального газа означает, что при уменьшении объема газа возрастает число ударов молекул о стенки — упругая сила связана с тепловым движением молекул. Сжатие газа уменьшает его энтропию, так как газ переходит из более вероятного разреженного состояния в менее вероятное — сжатое. Очевидно, что сходный процесс происходит и в каучуке, т. е. каучук состоит из большого числа независимо перемещающихся элементов, и растяжение каучука означает переход от более вероятного их расположения к менее вероятному, т. е. уменьшение энтропии. Только в этом и заключается смысл аналогии между каучуком и идеальным газом.

Поведение полимера — каучука — в блоке объясняется свойствами макромолекулярных цепей, из которых он построен. Независимые движения элементов полимерной цепи определяются ее конформационной лабильностью. Иными словами, полимерная цепь обладает гибкостью. Гибкость полимерной цепи — ее важнейшее свойство в аспекте рассматриваемых здесь вопросов. При этом необходимо различать *термодинамическую* гибкость и *кинетическую* гибкость. Первая ответственна за равновесные свойства полимера, в частности за высокоэластичность каучука; она определяется числом конформаций цепи, обладающих одинаковыми или близкими энергиями. Кинетическая гибкость характеризует скорость конформационной перестройки цепи. Она определяется высотами энергетических барьеров, которые при этом необходимо преодолеть.

§ 3.2. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ

Классическая органическая химия предполагала, что вращение атомных групп вокруг единичных связей происходит совершенно свободно. Тем самым любые конформации, например этана, возникающие в результате внутренних поворотов, имеют

одинаковую свободную энергию; изменение угла поворота не требует затраты энергии. Некоторые из конформаций этана изображены на рис. 3.2.

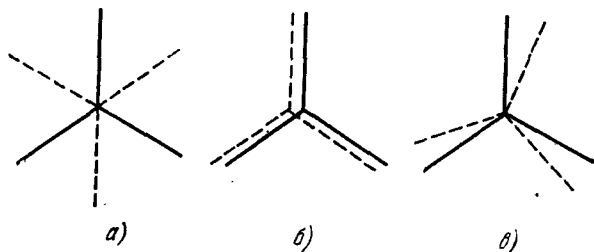


Рис. 3.2. Расположение СН-связей этана в *транс* (а), *цис* (б) и свернутой (в) конформациях.

Проекция на плоскость, перпендикулярную СС-связям.

Однако исследования термодинамических свойств этана и других соединений с единичными связями, а также структурные исследования, проведенные методами спектроскопии, ЯМР и т. д.,

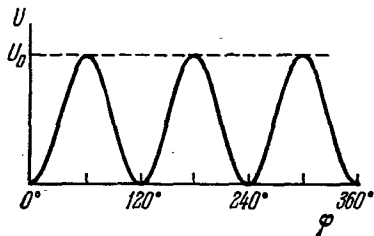


Рис. 3.3. График зависимости потенциальной энергии внутреннего вращения в этане от угла поворота.

показали, что внутреннее вращение всегда несвободно. Молекула этана имеет минимум энергии в скрещенной, или *транс*-конформации (рис. 3.2, а) и максимум — в затененной, или *цис*-конформации (рис. 3.2, б). Для поворота на 120° , т. е. для перехода из одной *транс*-конформации в другую, ей тождественную, нужно преодолеть энергетический барьер, равный 2900 кал/моль . Для этана, а также для других молекул с осевой симметрией C_3 зависимость потенциальной энергии

внутреннего вращения U от угла поворота φ можно приближенно представить формулой

$$U = \frac{1}{2}U_0(1 - \cos 3\varphi), \quad (3.8)$$

где U_0 — высота потенциального барьера (рис. 3.3). Значение U_0 возрастает при замене атомов Н в этане на более объемистые атомы и группы (CH_3 , галогены) и уменьшается при удлинении оси вращения (ср. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}_3$, $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$). Экспериментальные значения U_0 приведены в табл. 3.1 (см. также [2]).

Потенциальная энергия внутреннего вращения определяется взаимодействием валентно не связанных атомов и групп. Строгий квантовомеханический расчет U_0 затруднителен, так как эта величина значительно меньше полной энергии молекулы и она определяется как малая разность двух больших величин — полных энергий молекулы в затененной (*цис*) и скрещенной (*транс*) конформациях. В результате приближенных расчетов тормозящего потенциала установлена его сложная природа (см. [2—5]).

Таблица 3.1

Высоты потенциальных барьеров при внутреннем вращении в ккал/моль

Вещество	U_0	Вещество	U_0
H_3C-CH_3	2,9	H_3C-OCH_3	2,72
$H_3C-CH_2CH_3$	3,4	H_3C-SH	1,27
$H_3C-CH(CH_3)_2$	3,9	$H_3C-CH:CH_2$	1,98
$H_3C-C(CH_3)_3$	4,4	$H_3C-CH:O$	1,17
H_3C-CH_2F	3,31	H_3C-SiH_3	1,7
H_3C-CH_2Cl	3,69	$H_3Si-SiH_3$	1,0
H_3C-CH_2Br	3,57	$H_3C-C:C-CF_3$	0
H_3C-OH	1,07		

Барьер возникает вследствие стерического, ван-дер-ваальсова отталкивания валентно не связанных атомов и квантовомеханического взаимодействия связей, примыкающих к оси вращения (*эффект ориентации связей*). И то, и другое делает более устойчивой *транс*-конформацию (*принцип скрещенных связей*). Ван-дер-ваальсово взаимодействие можно оценить, зная характерные кривые зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия от межмолекулярного расстояния для модельных веществ. Напротив, эффект ориентации связей определить трудно. Грубую оценку можно получить, считая, что в этане из-за малого ван-дер-ваальсова радиуса атома водорода $U(\varphi)$ целиком определяется эффектом ориентации и что у производных этана и у него самого этот эффект одинаков. Тогда для производных этана получаем

$$U(\varphi) = \frac{1}{2}U_{\text{ориент}}(1 - \cos 3\varphi) + \sum_{i,k} U(r_{ik}); \quad (3,9)$$

$U(r_{ik})$ — «стерическая» потенциальная энергия взаимодействия валентно не связанных атомов i и k , находящихся на расстоянии r_{ik} друг от друга. Очевидно, что r_{ik} зависит от φ .

Если молекула содержит сильно полярные связи, то к правой части (3.9) нужно добавить члены, учитывающие

электростатическое взаимодействие электронных облаков связей, примыкающих к оси вращения. Это обстоятельство существенно для биополимеров.

Взаимодействие $U(r_{ik})$ атомов водорода и атомов углерода связей С—Н и С—С описывается эмпирически потенциалами, оцененными Хиллом [6], Бартеллом [7], Китайгородским [8, 9] и др. на основе данных о кристаллохимических и термодинамических свойствах простых углеводородов. Эти потенциалы имеют вид

$$U(r) = K \exp(-ar) - K'/r^6, \quad (3,10)$$

где a, K, K' — константы. Кривые $U(r)$ изображены на рис. 3.4.

Китайгородский ввел универсальную функцию $U(r)$, так называемый атом — атом потенциал. В случае пары атомов он выражает взаимодействие «универсальных нейтральных атомов» и характеристических зарядов на ядрах, вообще говоря, отличных от атомного номера. Функция Китайгородского имеет вид

$$U = U_{2/3} \left(z^{-6} - \frac{6}{\alpha} \exp(\alpha - \alpha z) \right) \times \left(11,4 - \frac{6}{\alpha} e^{\alpha/3} \right), \quad (3,11)$$

где $z = r/r_0$, $\alpha = ar_0$, r_0 — сумма ван-дер-ваальсовых радиусов взаимодействующих атомов, $U_{2/3}$ — значение U при $r = 2/3 r_0$. Для связей С—С, С—Н, Н—Н Китайгородский принимает $U_{2/3} = 3,5$ ккал/моль и $\alpha = 13$. При этих значениях

$$U = 3,5 (8600e^{-13z} - 0,04z^{-6}).$$

Потенциал Китайгородского содержит, таким образом, лишь один параметр r_0 . Приведенное выше выражение дает очень хорошие результаты при вычислении конформаций малых молекул и макромолекул, в частности биополимеров (см. [10]).

Если молекула, в отличие от этана, лишена аксиальной симметрии, кривая $U(\varphi)$ несимметрична и не может быть описана формулой типа (3.8). Так, для молекулы *n*-бутана

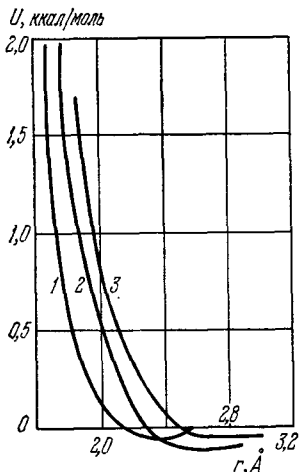
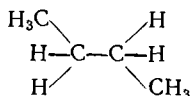


Рис. 3.4. Потенциалы взаимодействия несвязанных атомов водорода связей С—Н по Хиллу (1), Бартеллу (2) и Китайгородскому (3).

ствующих атомов, $U_{2/3}$ — значение U при $r = 2/3 r_0$. Для связей С—С, С—Н, Н—Н Китайгородский принимает $U_{2/3} = 3,5$ ккал/моль и $\alpha = 13$. При этих значениях

кривая зависимости внутренней энергии от угла поворота вокруг центральной связи С—С имеет вид, показанный на рис. 3.5. В этом случае имеются три минимума энергии: один, наиболее глубокий, отвечает *транс*-конформации, два других одинаковой глубины — конформациям, получаемым поворотом из *транс*-положения одной группы C_2H_5 относительно другой на 120° и -120° . Эти конформации называются свернутыми или *гош*-конформациями.

Очевидно, что молекулы, характеризуемые несколькими неэквивалентными минимумами энергии $U(\varphi)$, будут существовать именно в этих состояниях, переходя из одной конформации в другую со скоростью, определяемой высотой барьера, разделяющего минимумы.

Относительное равновесное содержание молекул *n*-бутана в свернутых и *транс*-конформациях выражается величинами

$$N_t = N \frac{1}{1 + 2 \exp(-\Delta E/RT)}, \quad N_d = N_l = N_i \frac{\exp(-\Delta E/RT)}{1 + 2 \exp(-\Delta E/RT)}; \quad (3.12)$$

здесь N_t — число молекул в *транс*-конформации, N_d и N_l — число молекул в конформациях, свернутых вправо и влево на 120° . Очевидно, что $N_t + N_d + N_l = N$, где N — полное число молекул. Таким образом, вещество представляет собой динамическую смесь конформаций, которые в этих случаях принято называть поворотными изомерами или *ротамерами*, или конформерами. Состав термодинамически равновесной смеси определяется разностью внутренних энергий поворотных изомеров ΔE и температурой. При $T \rightarrow \infty$ $N_t = N_d = N_l = 1/3 N$. При понижении температуры вещество кристаллизуется в форме одного наиболее устойчивого ротамера, и формулы (3.12) становятся неприменимыми (см. стр. 132).

При высотах барьера порядка нескольких *ккал/моль* время поворотной изомеризации, т. е. время превращения одного ротамера в другой, имеет порядок величины 10^{-10} *сек*. К такой оценке приводит выражение для скорости поворотной изомеризации, полученное на основе теории абсолютных скоростей реакций [11] (см. гл. 6).

Следовательно, ротамеры не могут быть отделены друг от друга. Наличие ротамеров в равновесной смеси устанавливается

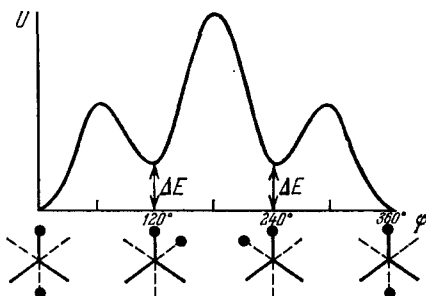


Рис. 3.5. График зависимости потенциальной энергии внутреннего вращения в *n*-бутане от угла поворота.

путем изучения ее химических и физических свойств. Пространственное строение ротамеров различно; соответственно различаются и их колебательные спектры. Спектр вещества представляет собой результат наложения спектров ротамеров. Действительно, за время жизни ротамера происходят сотни и тысячи колебаний (с частотами порядка 10^{12} — 10^{13} сек⁻¹) [11]. Существование поворотной изомерии было впервые установлено Кольраушем с помощью спектров комбинационного рассеяния [2, 12].

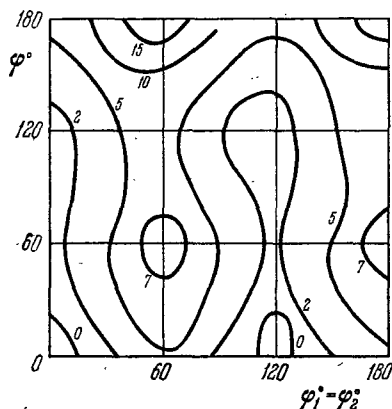


Рис. 3.6. Зависимость энергии внутреннего вращения *n*-бутана от углов поворота.

Числа у изоэнергетических кривых указывают энергию в ккал/моль.

деляющих поворотные изомеры, можно провести с помощью потенциалов Китайгородского, Хилла и др. на полуэмпирической основе. Для молекул типа *n*-бутана и более сложных приходится учитывать повороты вокруг нескольких связей — энергия внутреннего вращения зависит соответственно от нескольких углов вращения и изображается уже не кривой, а поверхностью, вообще говоря, многомерной. Впервые расчет такой поверхности был проведен в работе [14] (см. также [3]) для *n*-бутана. Расчет основывался на формуле (3,9) и на величинах потенциалов С—С Китайгородского (см. стр. 124) и Н—Н Хилла. На рис. 3.6 приведена «геодезическая карта», изображающая зависимость энергии внутреннего вращения бутана от углов поворота φ ($-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$) и $\varphi_1 = \varphi_2$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$). Минимумам энергии соответствуют углы φ , равные 0 и $\pm 120^\circ$ при φ_1 и φ_2 , близких к 0 и 120° . Переход от *транс*-ротамера к свернутому требует преодоления барьера порядка 3 ккал/моль, раз-

Отношение интенсивностей спектральных линий, отвечающих различным ротамерам, зависит от их содержания в смеси. Оно меняется с температурой и, следовательно, разности энергий ротамеров ΔE можно определять по температурному ходу интенсивностей спектральных линий. Так, для *n*-бутана $\Delta E \approx 600$ ккал/моль. Данные для ряда других молекул приведены в [2].

Информацию о ротамерии получают также с помощью радиочастотной спектроскопии, ЯМР, электронографии, измерения дипольных моментов молекул и т. д. (см. монографии [2, 3, 13]). Теоретический расчет величин ΔE , равно как и энергетических барьеров, раз-

ность энергий ротамеров оценена в 900 кал/моль . В дальнейшем был проведен аналогичный анализ условий внутреннего вращения в соединениях, содержащих атомы кислорода [15] и двойные связи [16], а также многих других [17, 18].

Изучение поворотной изомерии — конформационных превращений молекул — приобрело сейчас очень большое значение в органической и биоорганической химии. Химические и физико-химические свойства молекул существенным образом зависят от их конформаций [19, 20]. Главные особенности физического поведения макромолекул определяются поворотной изомерией.

§ 3.3. ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНАЯ ТЕОРИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

В макромолекулярной цепи полиэтилена (см. стр. 117), состоящей из единичных связей С—С, внутренние повороты происходят в каждом звене цепи. Именно внутренним вращением и определяется гибкость цепи, ответственная за высокоэластичность полимера.

Предположим, что цепь свободно сочленена, т. е. в ней нет фиксированных валентных углов и повороты происходят свободно. Тем самым набор конформаций, возникающих при поворотах вокруг данного атома цепи, непрерывен в интервале углов от 0 до 4π и энергия при поворотах не меняется. Цепь можно охарактеризовать вектором \mathbf{h} , проведенным от первого атома цепи к последнему (рис. 3.7). Очевидно, что среднее по всем конформациям значение вектора \mathbf{h} равно нулю, так как при тепловом движении его направления равновероятны. Как при этом распределены вероятности осуществления тех или иных значений $h \equiv |\mathbf{h}|$, которые могут меняться от нуля до максимальной длины цепи, равной Zb (Z — число звеньев, b — длина звена)? Решение этой задачи аналогично решению задач теории диффузии — нахождению вероятности перемещения броуновской частицы на путь h в результате Z шагов, каждый из которых имеет длину b [21]. Распределение оказывается гауссовым — вероятность того, что расстояние между концами цепи лежит в интервале от h до $h + dh$, равна

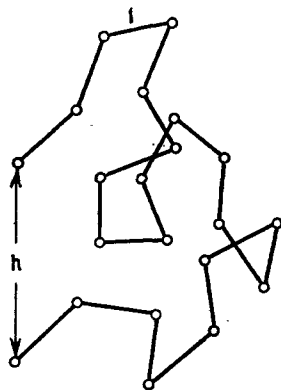


Рис. 3.7. Схема свободно сочлененной цепи.

$$W(h) dh = \left(\frac{3}{2\pi Zb^2} \right)^{3/2} 4\pi h^2 \exp\left(-\frac{3h^2}{2Zb^2} \right) dh. \quad (3,13)$$