

Тема 5. Конформації та гнучкість макромолекул

1. Механізми гнучкості макромолекулярного ланцюга.
2. Ідеальний клубок. Модель вільнозчленованого ланцюга. “Правило квадратного кореня”.
3. Ефективний сегмент (сегмент Куна). Персистентна довжина.
4. Виключений об’єм для окремої макромолекули.
5. Фактори, що впливають на кінетичну та термодинамічну гнучкість.
6. Розподіл макромолекул за розмірами.
7. Густина полімерного клубка.
8. Високоеластичність – універсальна властивість полімерних сіток. Ентропійна пружність полімерного ланцюга.

Гибкость макромолекулярной цепи

Энергии различных типов связей

Тип связи	Энергия связи, кДж/моль
Химическая: ионная	590-1050
ковалентная	До 710
металлическая	110-350
Водородная	До 50
Дисперсионная	До 40
Ориентационная	До 20
Индукционная	До 2

конфигурации

Значения энергии σ – связей

Связь	Энергия связи, кДж/моль
C–C	336
C–Si	241
C–S	258
Si–Si	189

Межмолекулярные взаимодействия: не приводят к образованию / разрыву химических связей

Электростатические (ориентационные); поляризационные (индукционные); дисперсионные + водородные связи.

Длинные полимерные цепи.

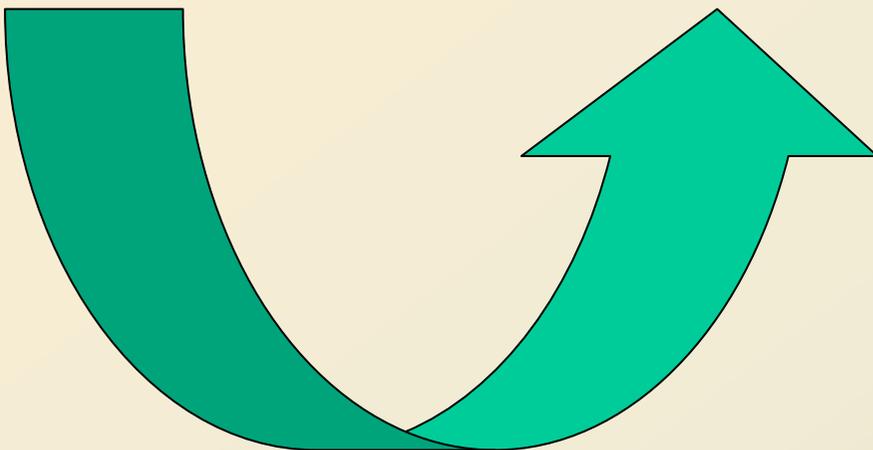
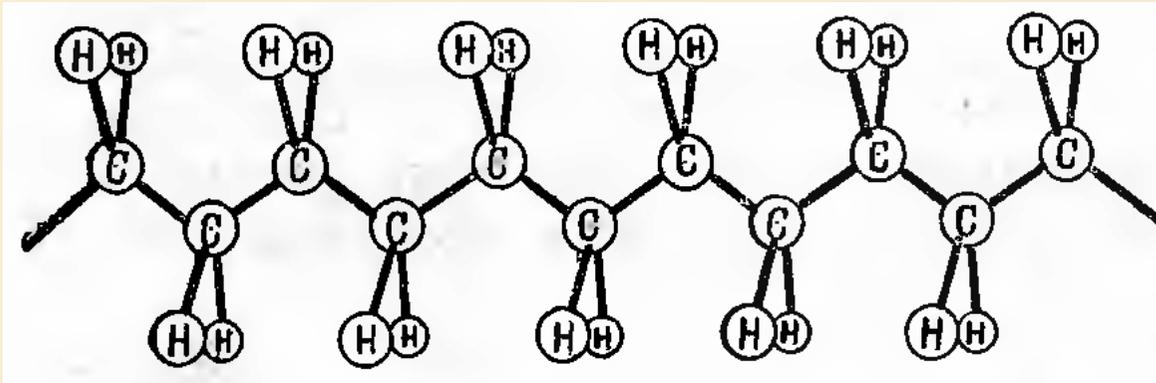
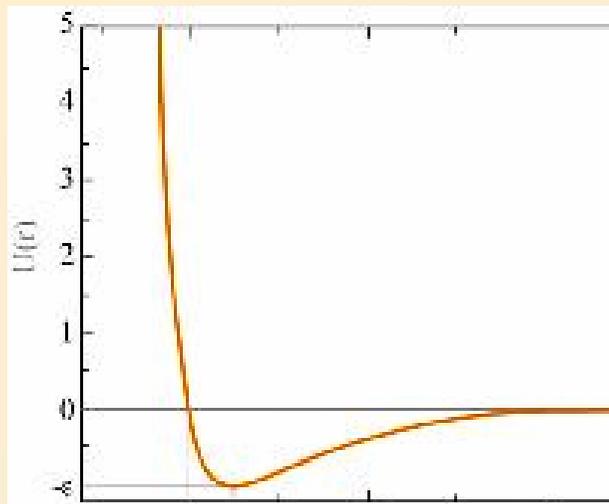


Электронная фотография бактериальной ДНК, частично выпущенной из нативной клетки (*Dictionary of Science and Technology*, Christopher Morris, ed., San Diego, CA: Academic Press, 1992).

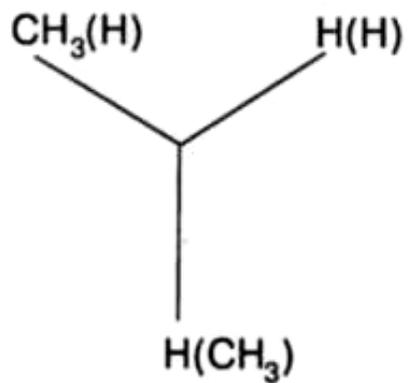
Гибкость макромолекул:

способность полимерных цепей изменить **свою форму** под действием теплового движения или механических нагрузок

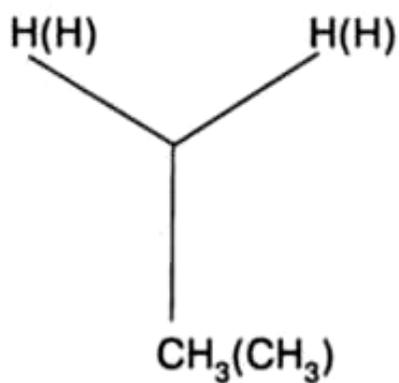
Клубок	Спираль	Глобула	Стержень	Складки	Коленвал
					



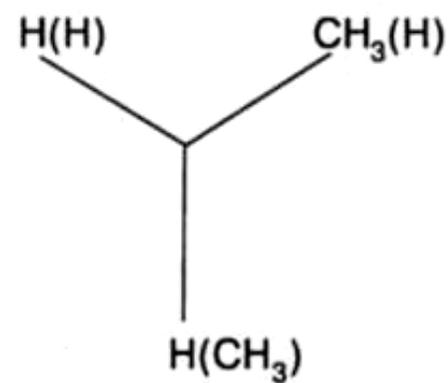
**Конформация
полиэтилена с
минимальной
энергией**



+ *цис-гош*

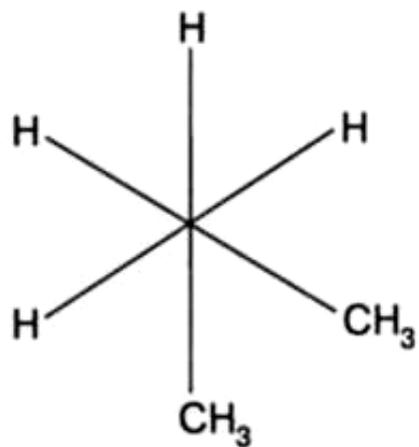


цис-

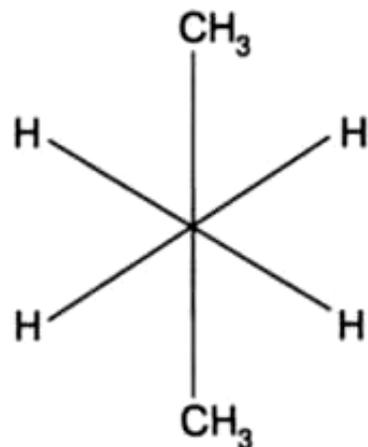


- *цис-гош*

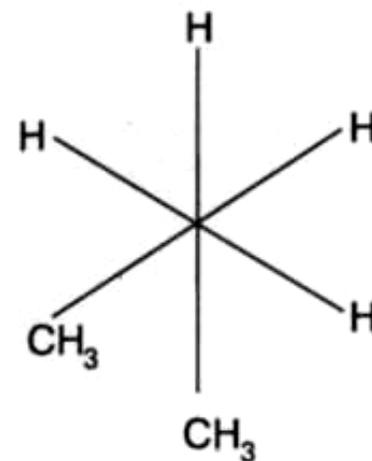
заслоненные конформации



+ *транс-гош*



транс-

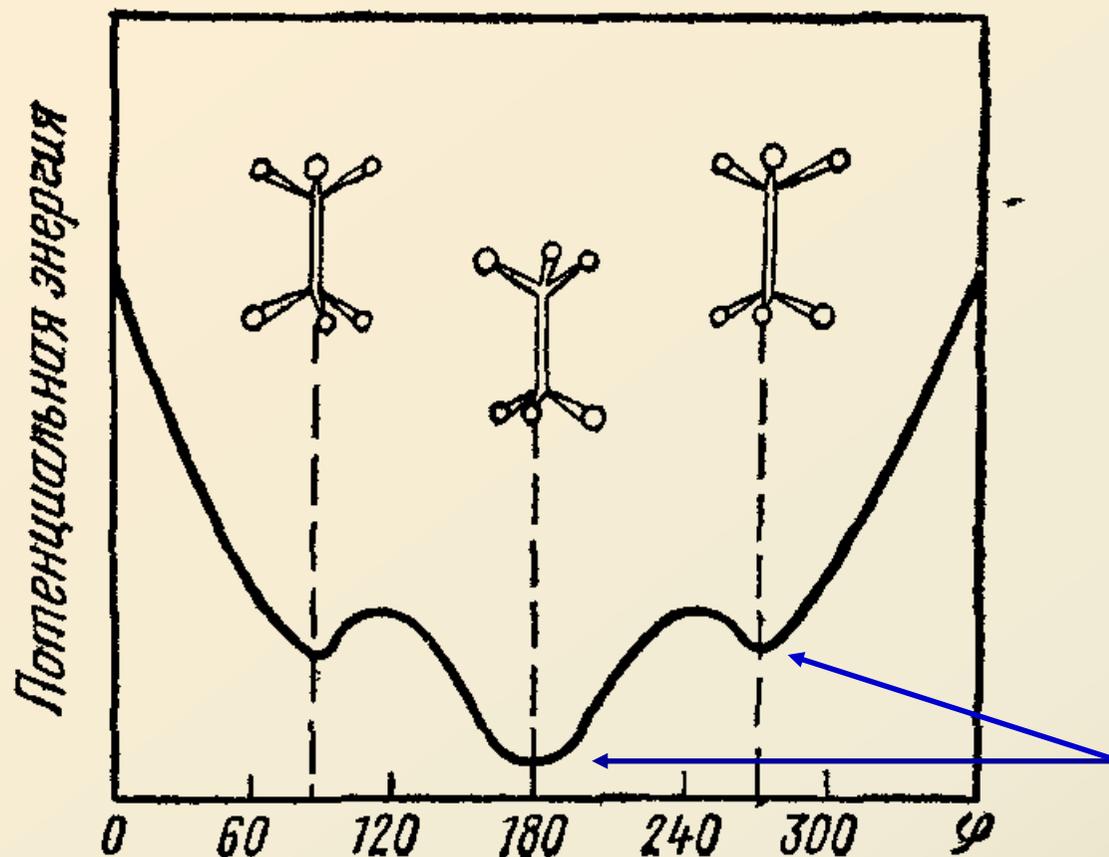


- *транс-гош*

скрещенные конформации

Проекция Ньюмена н-бутана

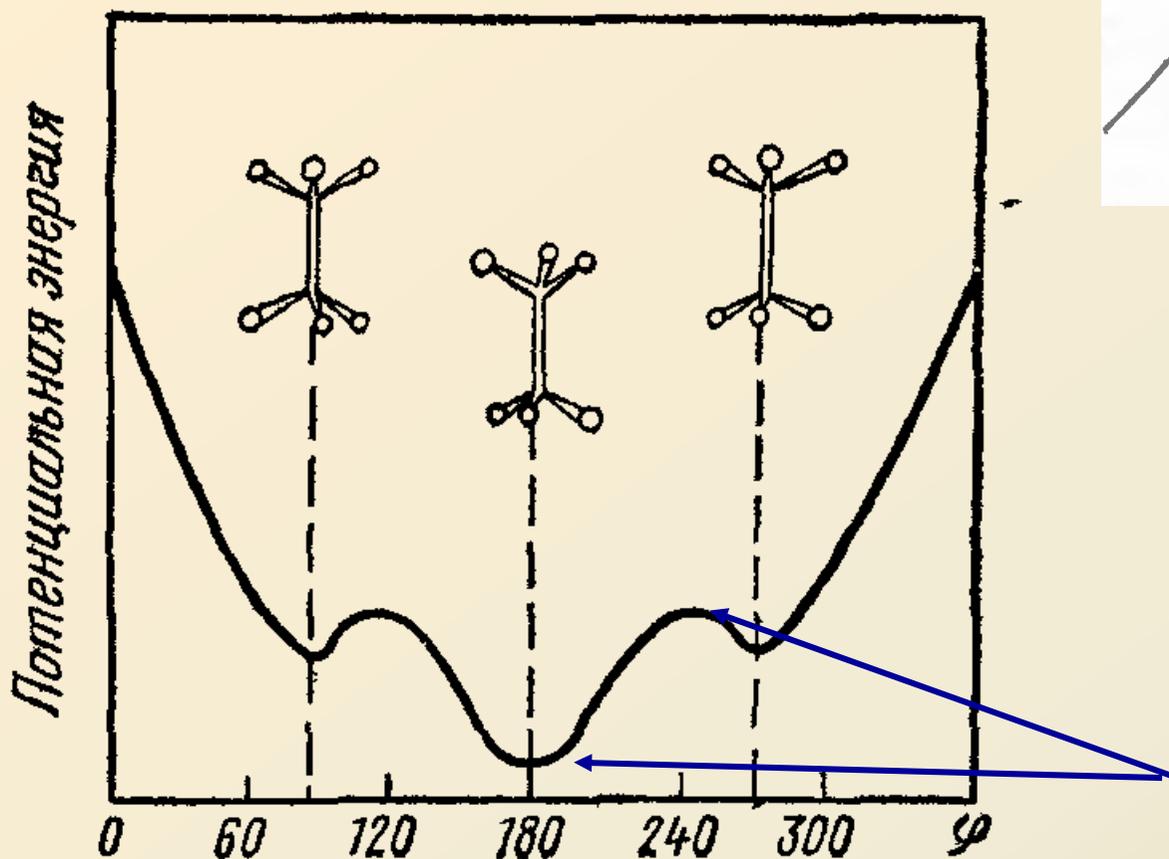
Поворотно-изомерный механизм гибкости (М.В. Волькенштейн)



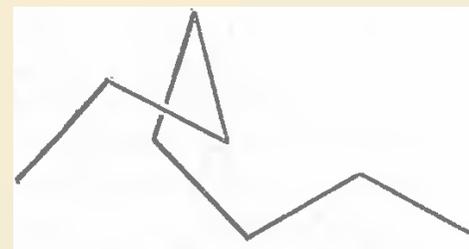
Зависимость потенциальной энергии
н-бутана от угла поворота.

Гибкость обусловлена внутренним вращением звеньев или частей макромолекул относительно друг друга.

Термодинамическая гибкость характеризует гибкость цепи, реализуемую при термодинамическом равновесии.



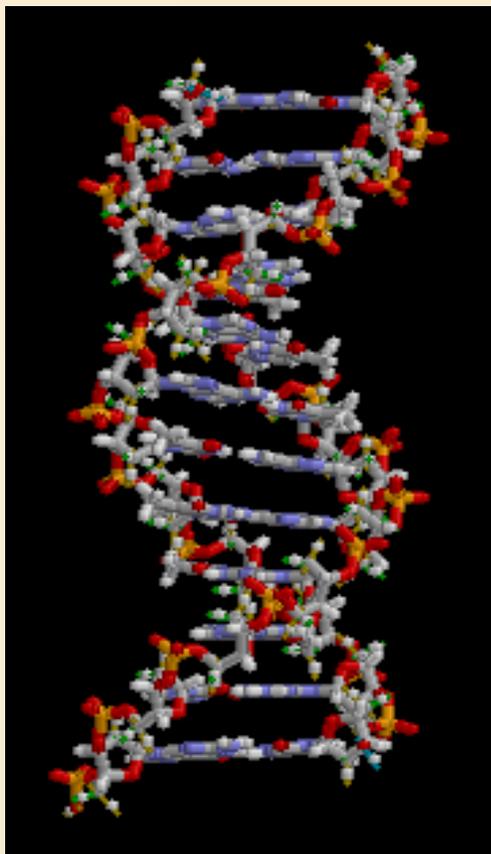
Зависимость потенциальной энергии н-бутана от угла поворота.



Кинетическая гибкость:
определяется величиной потенциального барьера внутреннего вращения.
При комнатной температуре изомерные формы присутствуют в смеси в сопоставимых количествах, если энергетический барьер перехода между ними составляет $\sim 80-100$ кДж/моль.

Персистентный механизм гибкости

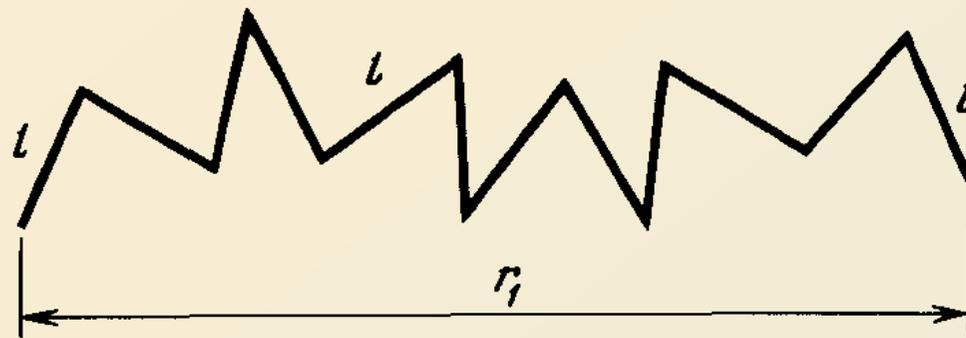
Только деформации
валентных углов



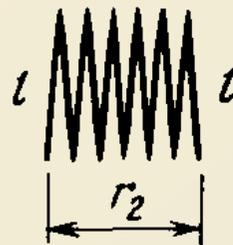
*Контурная длина молекулы ДНК,
если ее расправить - сантиметры.
Размер клубка ДНК в клеточном
ядре – $\sim 10^{-6}$ м...*

Модель вільнозчленованого ланцюга

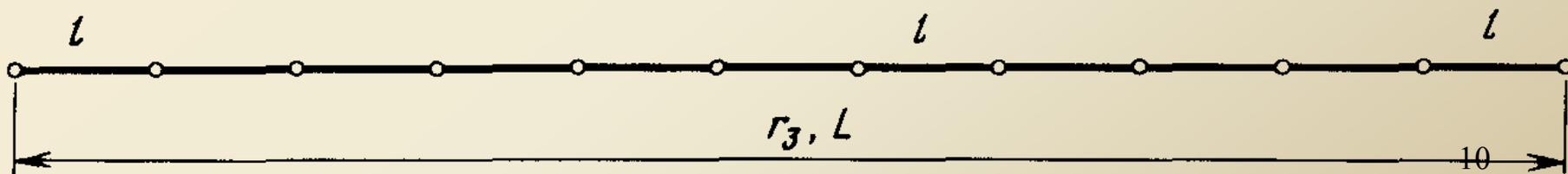
a



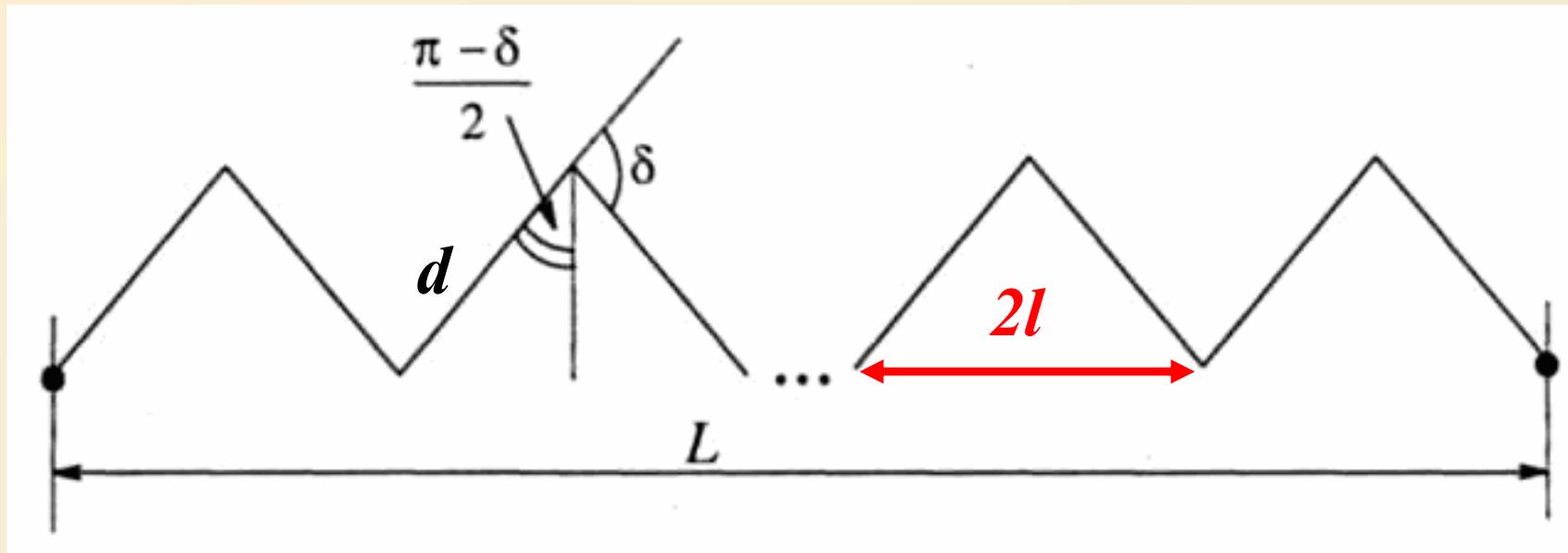
б



в



К расчету контурной длины свободносочлененной цепи винилового полимера



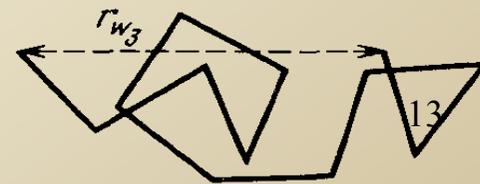
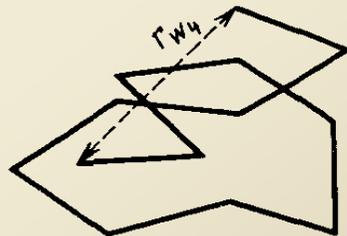
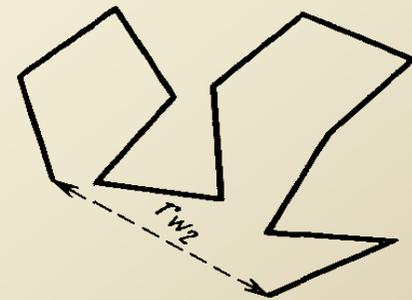
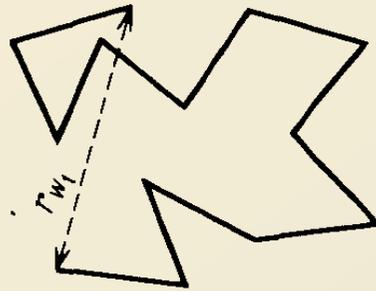
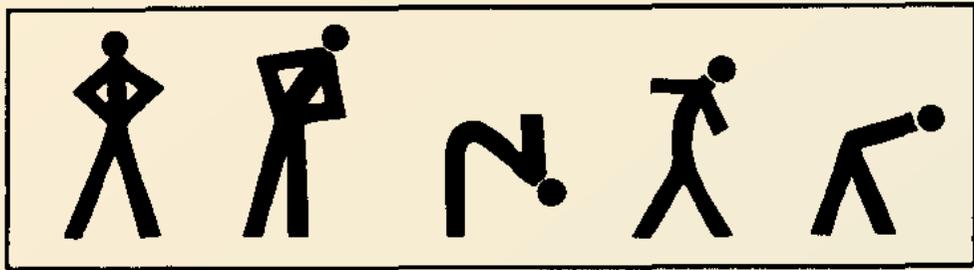
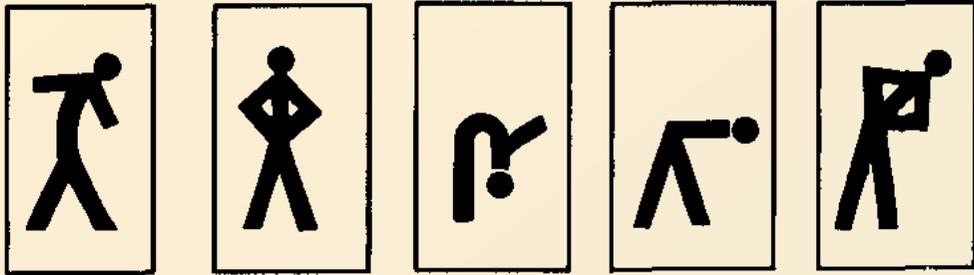
Чему равно l ?

Чему равна контурная длина?

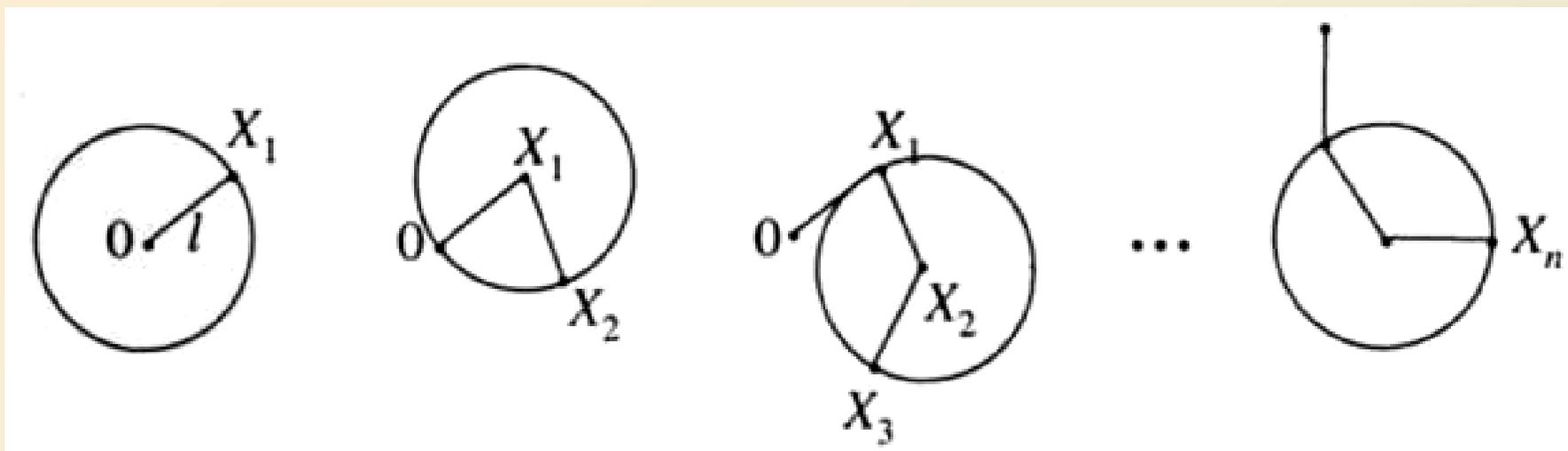
Запишите формулы.

$$l = d \cdot \sin \frac{\pi - \delta}{2}$$

$$L = l \cdot n = d \cdot n \cdot \sin \frac{\pi - \delta}{2}$$



Вывод формулы квадратного корня. Метод пьяных блужданий



*Что и как мы можем обсуждать зависит от
языка, на котором мы говорим.*

А.И. Коробов

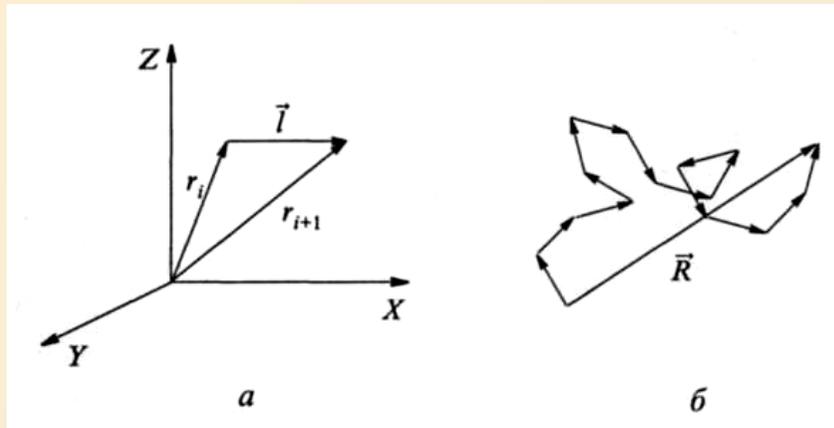
*Окружающую нас реальность мы познаем
посредством нами же созданных моделей...*

А. Кофман

*Если человек не понимает проблемы - он пишет
много формул, а когда поймет в чем дело, их
остается в лучшем случае две.*

Нильс Бор

$$L = N \cdot l$$



$$\vec{R} = \sum^n \vec{l},$$

$$R_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} r_i, \quad R_N = \sum_{i=1}^N r_i,$$

$$R_N = R_{N-1} + r_N$$

$$\langle R_N \rangle = 0,$$

$$R_N^2 \equiv \langle R_N^2 \rangle = \langle R_N \cdot R_N \rangle = \langle |R_N|^2 \rangle$$

$$R_N^2 = R_{N-1}^2 + 2R_{N-1}r_N + r_N^2 = R_{N-1}^2 + 2|R_{N-1}|l \cos \gamma_N + l^2,$$

$$\langle \cos \gamma_N \rangle = 0$$

$$\langle R_N^2 \rangle = \langle R_{N-1}^2 \rangle + l^2$$

$$\langle R_N^2 \rangle = Nl^2 = Ll$$

Правило квадратного корня

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = l \cdot n^{1/2}$$

Таким образом:

- конформация идеальной цепи далека от линейной;
- цепь формирует запутанный клубок;
- траектория цепи аналогична траектории броуновской частицы.

**Выведите формулу, которая
показывает связь среднего
расстояния между концами
макромолекулы со средней
молекулярной массой**

**Невозмущенные размеры клубков поли-2-
винилнафталина в идеальном растворителе
толуол-декалин, 30,2 °С**

$M \cdot 10^{-6}$	$\langle R_0^2 \rangle^{1/2}$, нм	$\langle R_0^2 \rangle^{1/2} / M^{1/2}$
1,57	103	0,082
1,00	79	0,079
0,78	70	0,079
0,64	64	0,080
0,43	54	0,082
0,24	40	0,082



**Рудольф
Пайерлс
1907-1995**

Model-making in physics

Contemp. Phys.,
January/February
1980, V. 21, pp. 3-17.

1983 г. Июнь

Том 140, вып. 2

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

530.001.572

ПОСТРОЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ *)

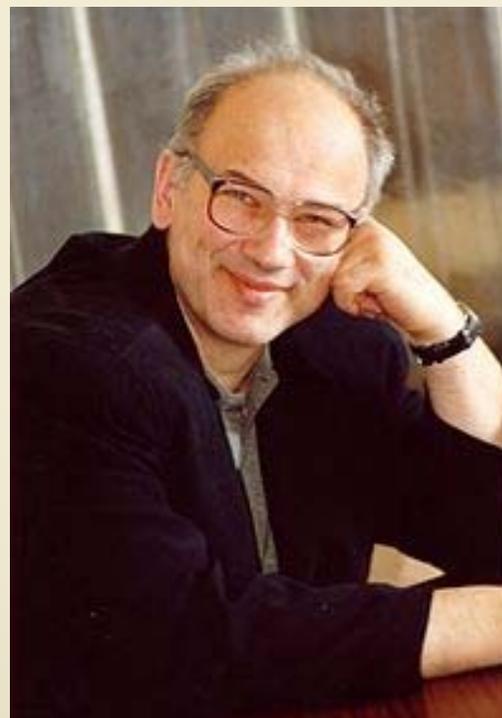
Р. Пайерлс

«Лучшая книга по математическому моделированию,
написанная в XX веке»

Академик Н. Н. Моисеев



М.: Наука, 1988. – 208 с.



ТИП 1: ГИПОТЕЗА (ТАКОЕ МОГЛО БЫ БЫТЬ)

ТИП 2: ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
(ВЕДЕМ СЕБЯ ТАК, КАК ЕСЛИ БЫ...)

Птолемей (эпициклы) (тип 2?)

Коперник/Кеплер

Модели Вселенной: Эйнштейн, де Ситтер, Фридман

Модель Непрерывной эволюции мира в противовес модели Большого взрыва

Эфир Максвелла (тип 2?)

Модель атома Дж. Дж. Томсона

Модель атома Резерфорда

Боровская модель атома водорода

Птолемей (эпициклы)?

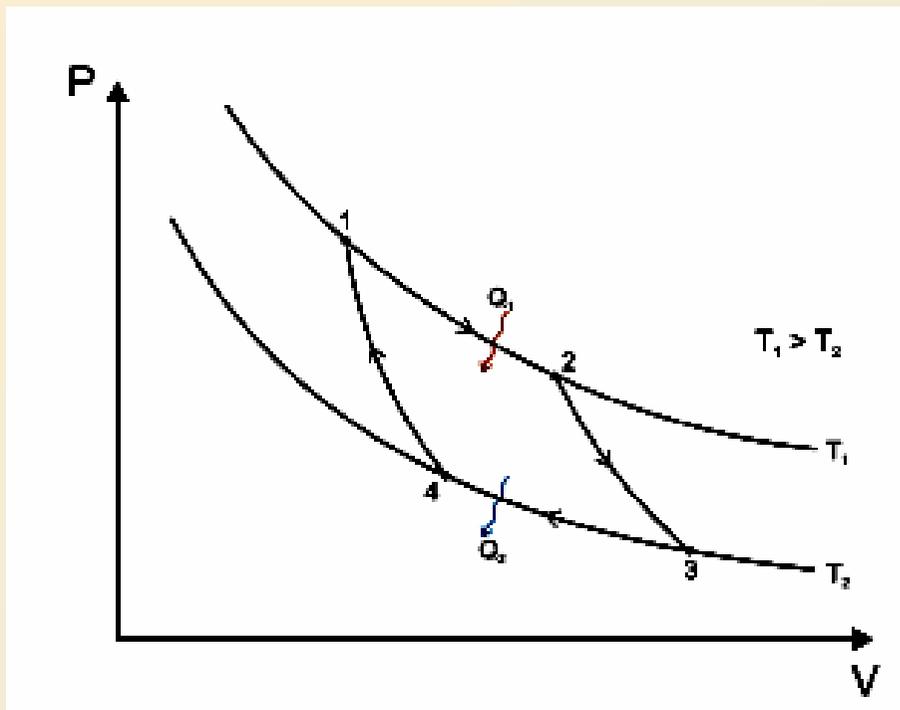
Флогистон

Эфир Максвелла (тип 1?)

Атомизм (→тип 1)

Сади Карно:

Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития; ее количество исключительно определяется температурами тел, между которыми, в конечном счете, производится перенос теплорода



$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Тип 3: Упрощение (опустим для ясности некоторые детали).

Тип 5: Эвристическая модель (количественного подтверждения нет, но модель способствует более глубокому проникновению в суть дела).

- В качестве типичного примера остановимся на понятии о средней длине свободного пробега в кинетической теории.
- Исходят из предположения о том, что каждой молекуле присуща определенная вероятность столкновения с другой молекулой на единице пройденного пути и что после такого столкновения движение пробной частицы носит случайный характер, т. е. она «не помнит» о своей скорости или направлении движения до момента удара.
- В силу излишнего переупрощения ситуации получаемые в итоге значения отношений между коэффициентами переноса не обязательно являются правильными. **Обычно, однако, они правильно отражают порядок величины эффекта.**

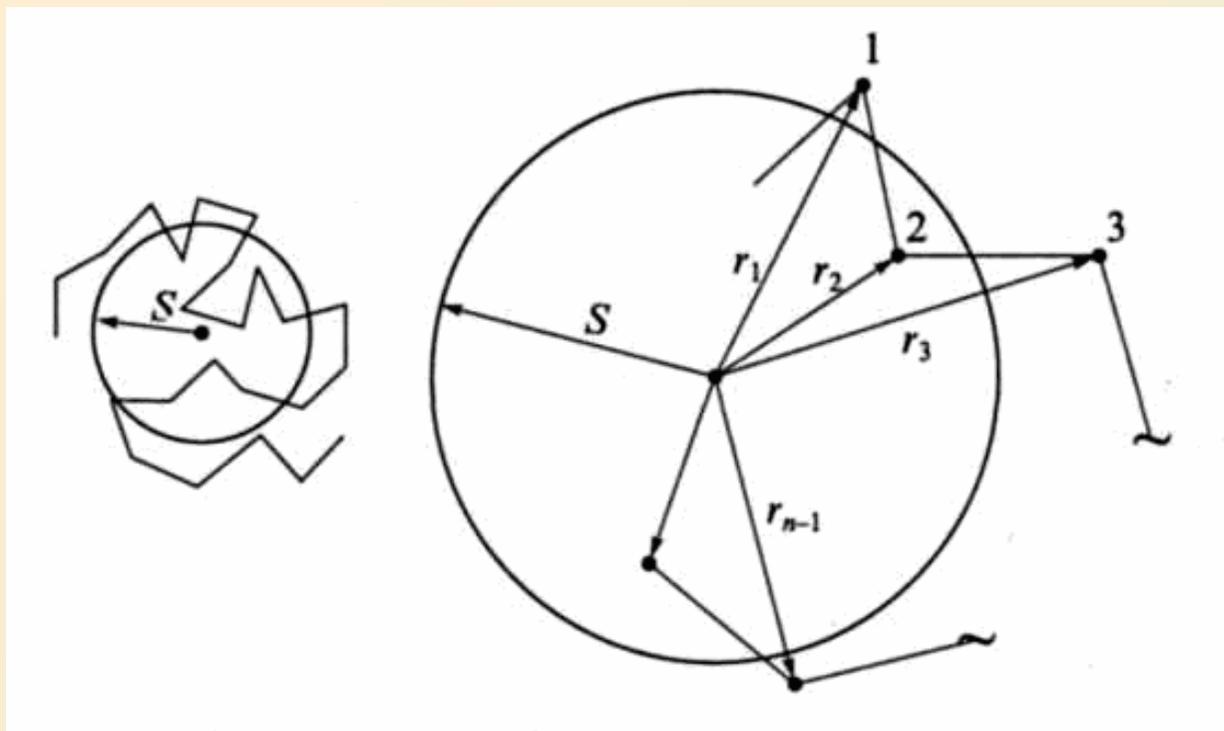
ТИП 6: АНАЛОГИЯ (УЧТЕМ ТОЛЬКО НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ)

**ТИП 7: МЫСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ (ГЛАВНОЕ СОСТОИТ
В ОПРОВЕРЖЕНИИ ВОЗМОЖНОСТИ)**

Модель никогда не бывает полностью идентична реальному объекту. При построении любой модели обычно не учитываются какие-нибудь уже известные (воспринимаемые) стороны реальности.

При построении и использовании модели всегда так или иначе применяются умозаключения по аналогии - а как иначе можно пройти путь от реального объекта к идеальному и обратно?

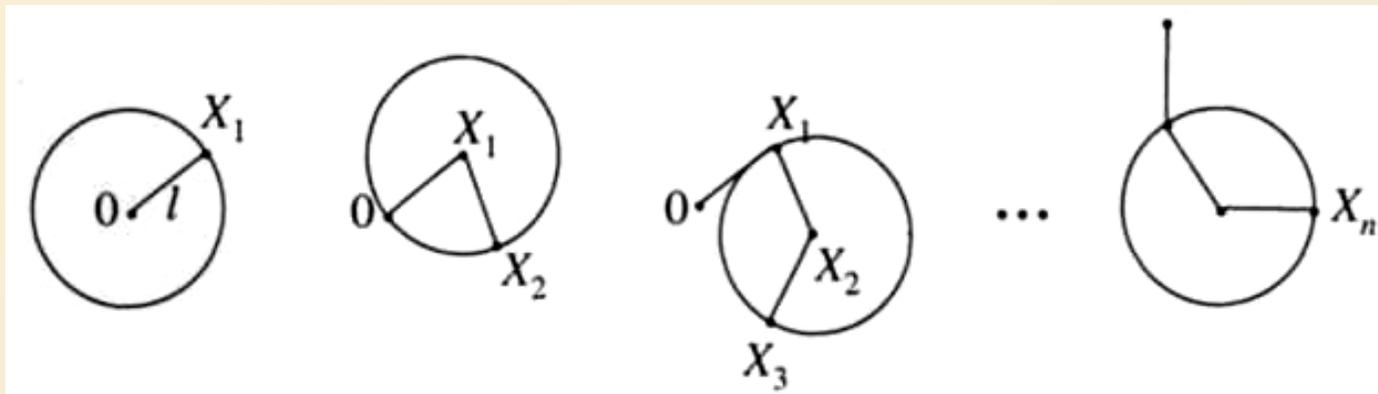
При построении модели всегда мысленно “проигрывается” существование (движение, поведение, функционирование) идеальных объектов в возможном мире. Здесь есть место мысленному эксперименту и демонстрации возможности.



Радиус инерции макромолекулы. Формула Дебая

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2, \quad \langle R^2 \rangle = 6 \langle S^2 \rangle .$$

Число конформаций свободно сочлененной бестелесной цепи



$$P_{(X_1, X_2 \dots X_n)} = P_{X_1} P_{X_2} \dots P_{X_n}, \quad P_{(X_1, X_2 \dots X_n)} = P_X^n.$$

$$P_{(X_1, X_2 \dots X_n)} \ll 1,$$

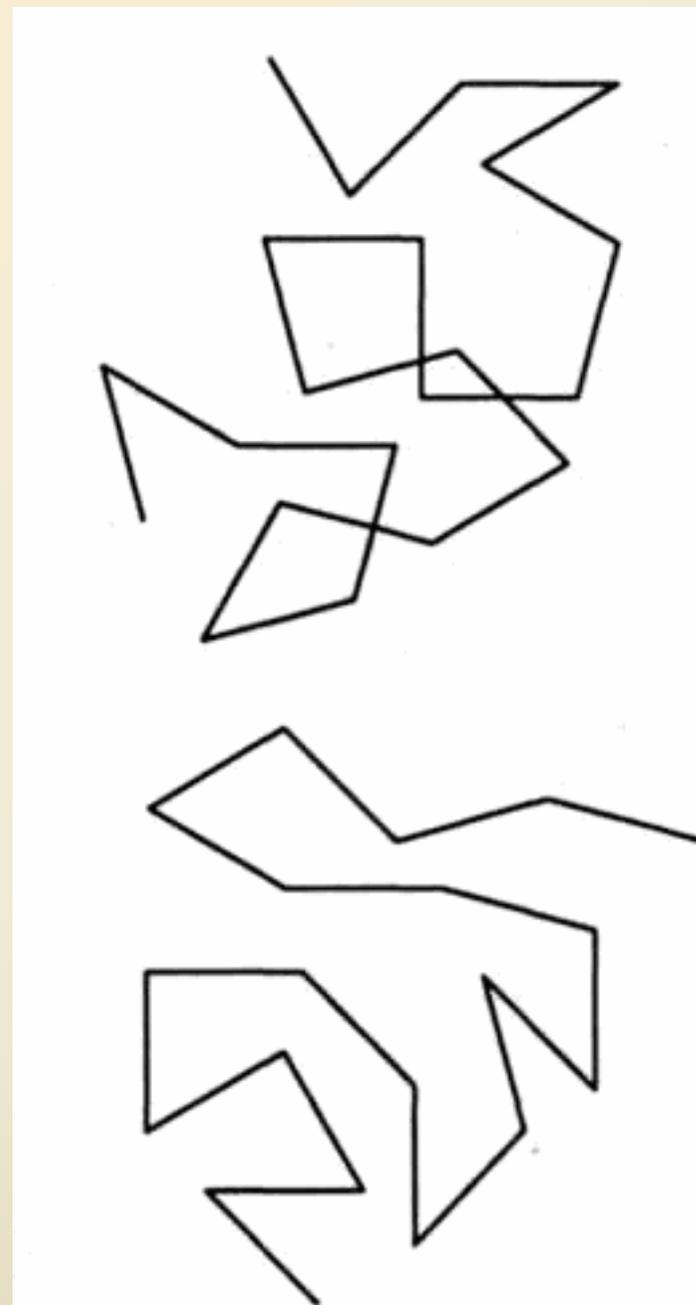
Число конформаций

$$N = 1/P_X^n.$$

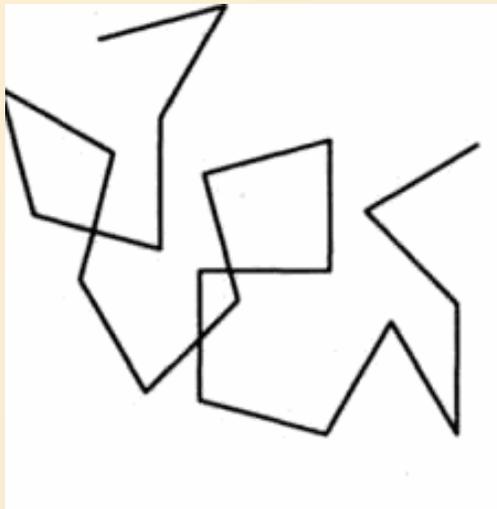
**Проблема
исключенного объема
для отдельной цепи**

*Bolivar, he's plenty tired, and
he can't carry double*

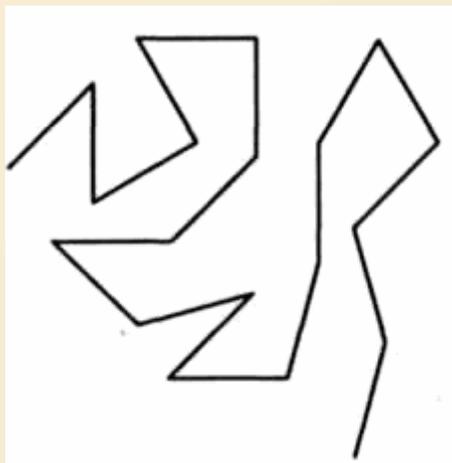
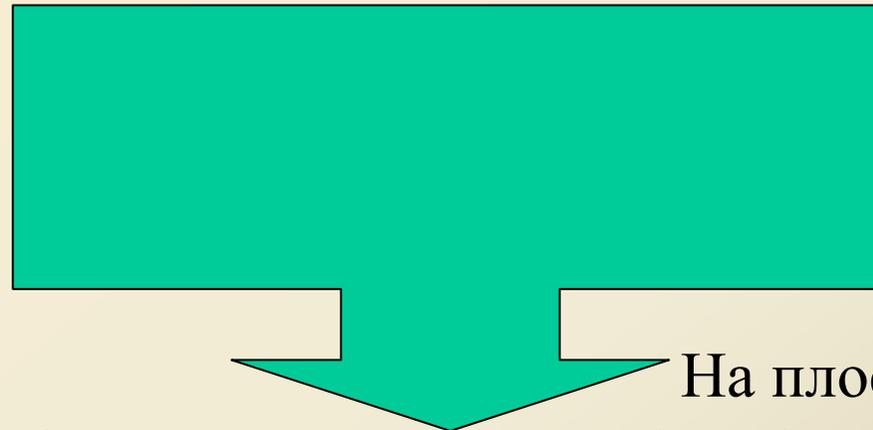
*Очень мне жалко, что
твоя Гнедая сломала ногу,
Боб... Мне очень
неприятно это говорить,
но место есть только для
одного. Боливар выдохся,
и двоих ему
не снести*



Объемные взаимодействия



$$\langle R_0^2 \rangle = l \cdot n$$



$$\langle R^2 \rangle \sim n^{6/5}$$

В пространстве

На плоскости

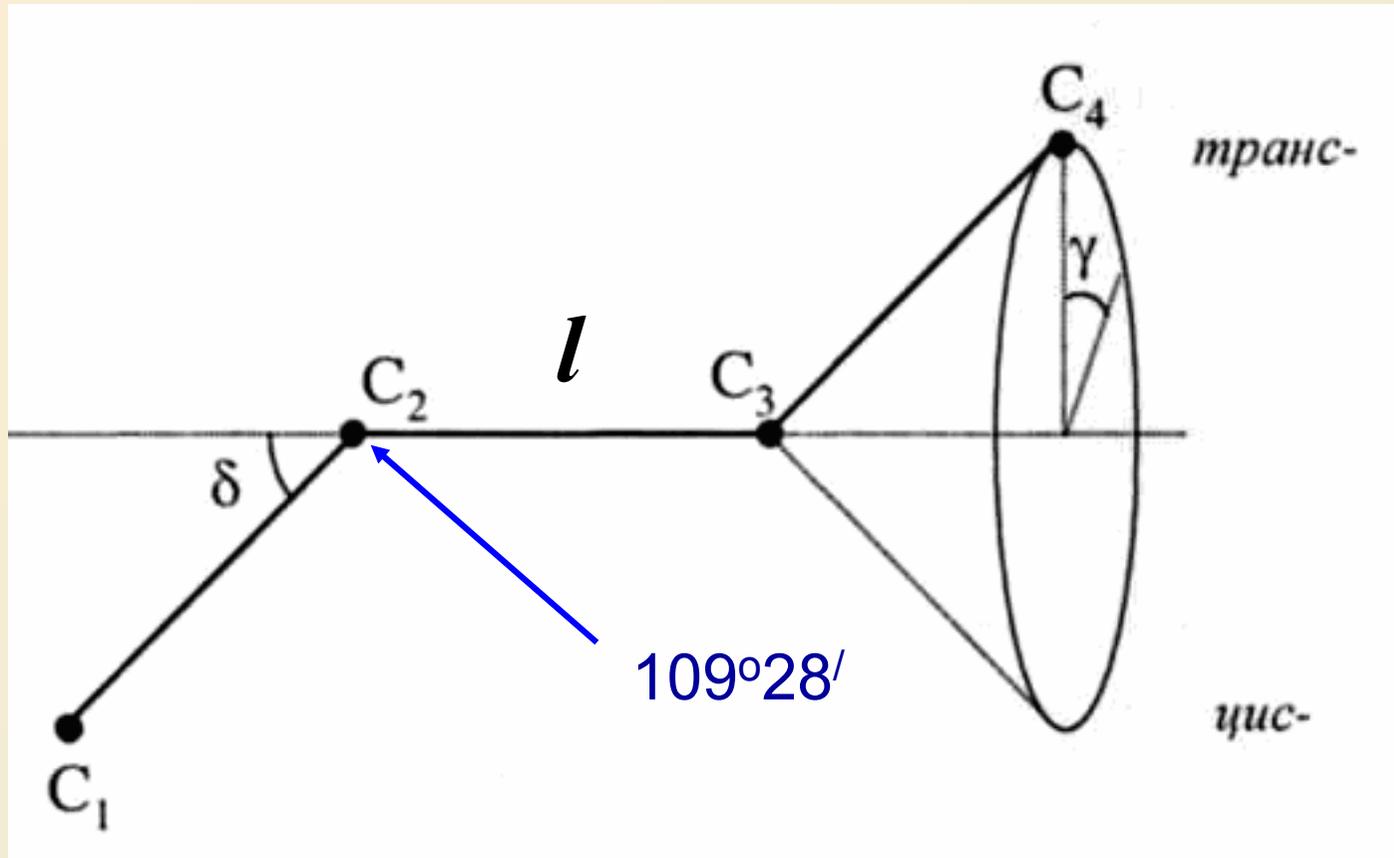
$$\langle R^2 \rangle \sim n^{3/2}$$

Коэффициент набухания

$$\alpha = \frac{\langle R^2 \rangle^{1/2}}{\langle R_0^2 \rangle^{1/2}}$$

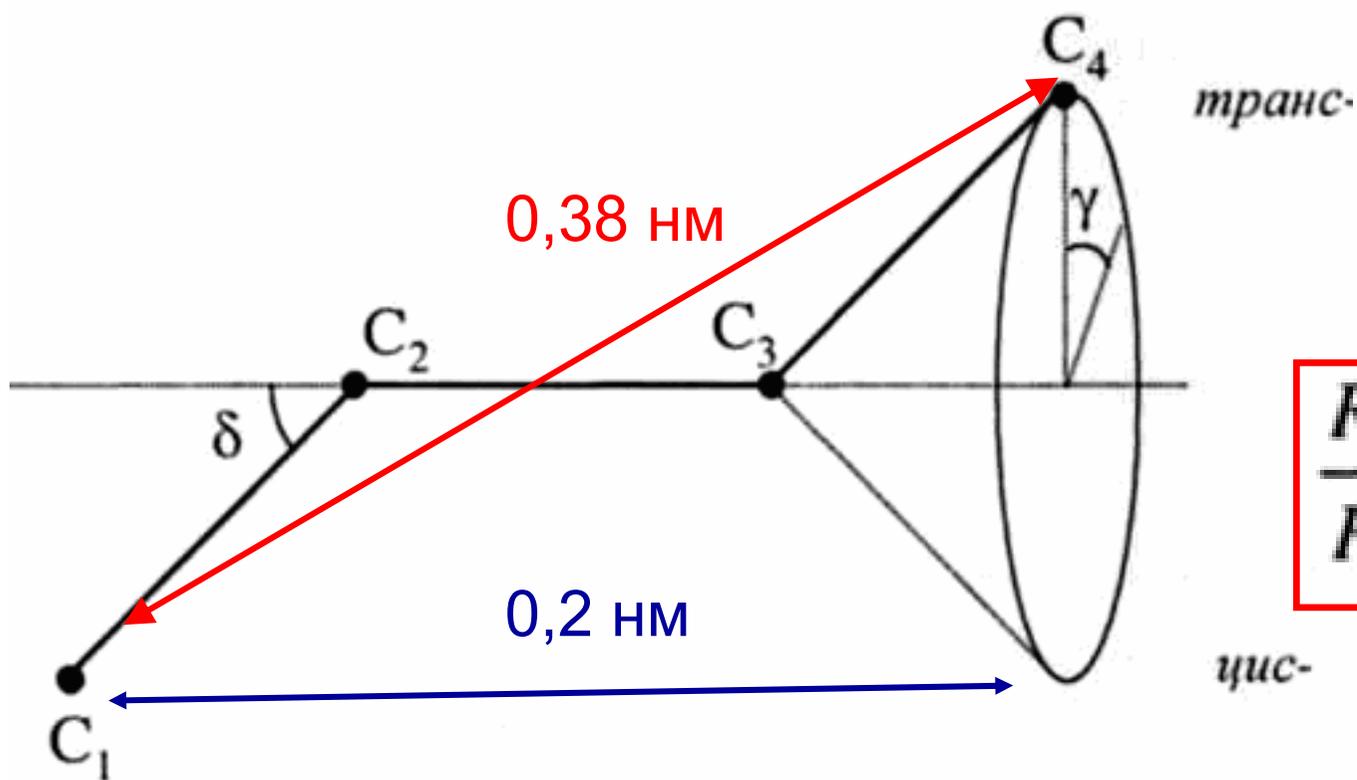
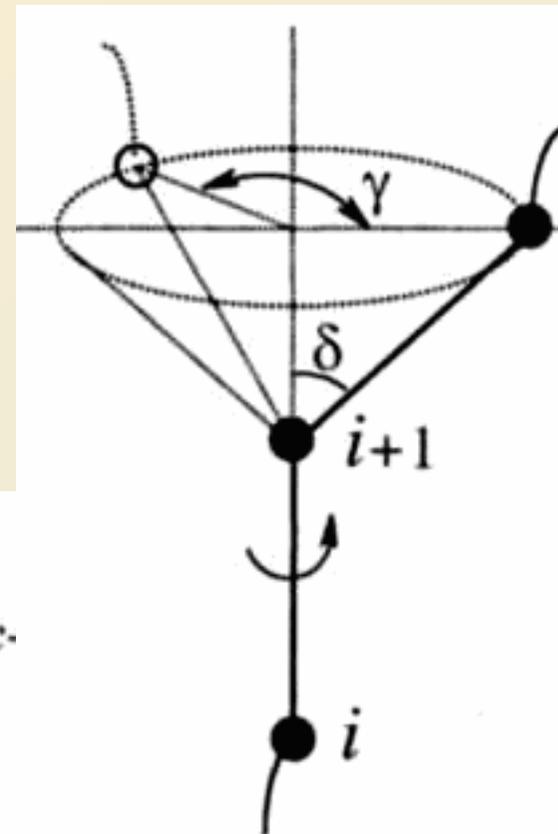
Что меняется, когда от модели “пьяного блуждания” переходим к более реальной модели цепи с фиксированными валентными углами?

$$L = l \cdot n \qquad \tilde{L} = L \cdot \frac{(1 + \cos \delta)}{(1 - \cos \delta)}$$

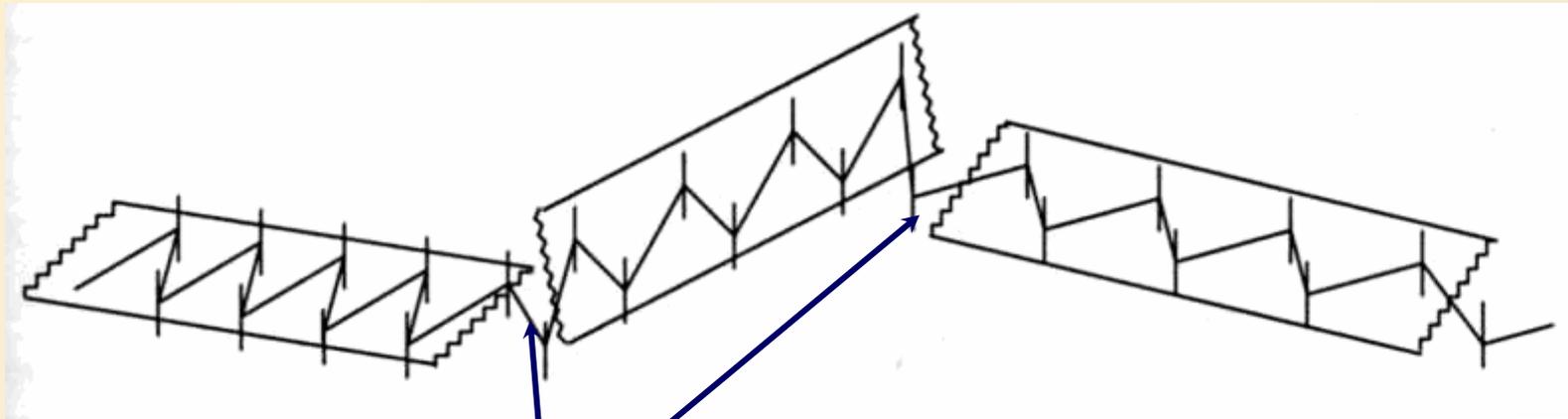


Модель цепи с заторможенным вращением:

влияние заместителей на вращение вокруг связи $C_2 - C_3$



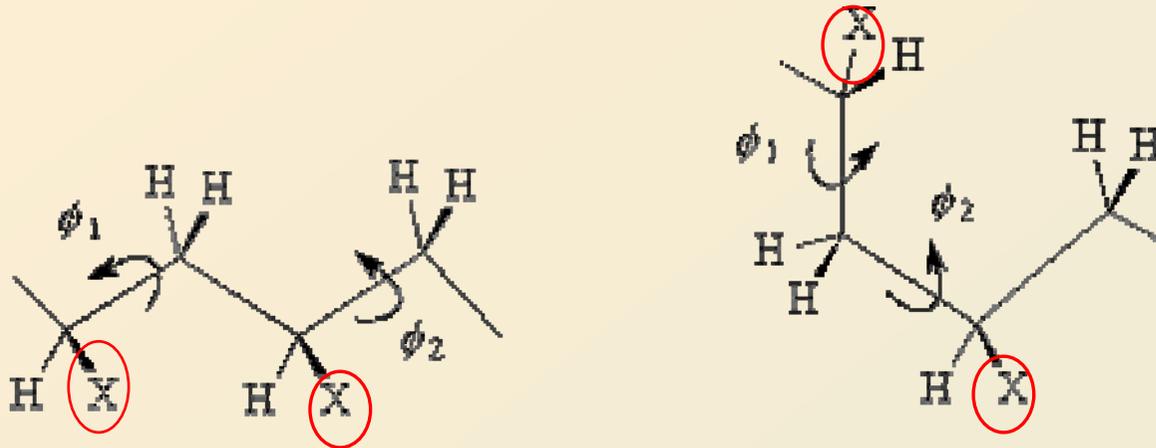
$$\frac{R_{\text{ТР}}}{R_{\text{СВ}}} = \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma}$$



$\gamma \neq 0$

$$\tilde{L} = L \cdot \frac{(1 + \cos \delta)}{(1 - \cos \delta)} \cdot \frac{(1 + \cos \gamma)}{(1 - \cos \gamma)}$$

Учет кооперативности



Влияние угла поворота ϕ_2 на свободу вращения вокруг связи C1-C2 (ϕ_1) в изотактической диаде винилового полимера.

В каком случае – а или б – разрешенный угол поворота ϕ_1 больше ?

$$\tilde{L} = L \cdot \frac{(1 + \cos \delta)}{(1 - \cos \delta)} \cdot \frac{(1 + \cos \gamma)}{(1 - \cos \gamma)} \cdot (1 + \Delta)$$

Сегмент Куна

Эксперимент: оценка R^2

Модель свободно-
сочлененной цепи:
расчет L

$$L = 2nd \sin \frac{\pi - \delta}{2}$$

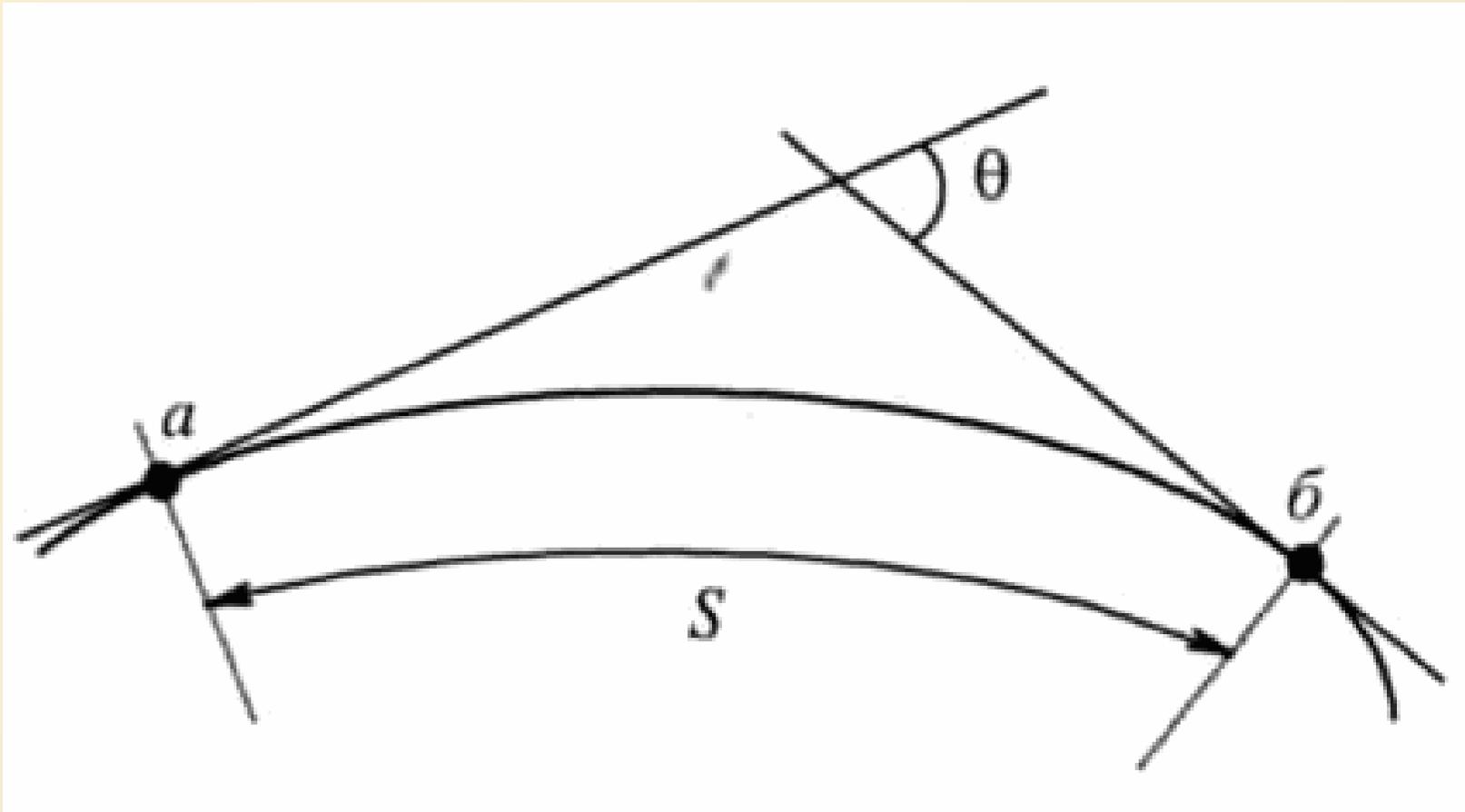
$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = l \cdot n^{1/2} \quad \langle R^2 \rangle = l^2 \cdot n = L \cdot l$$

$$l^* = R^2 / L$$

$$A = l^* / l$$

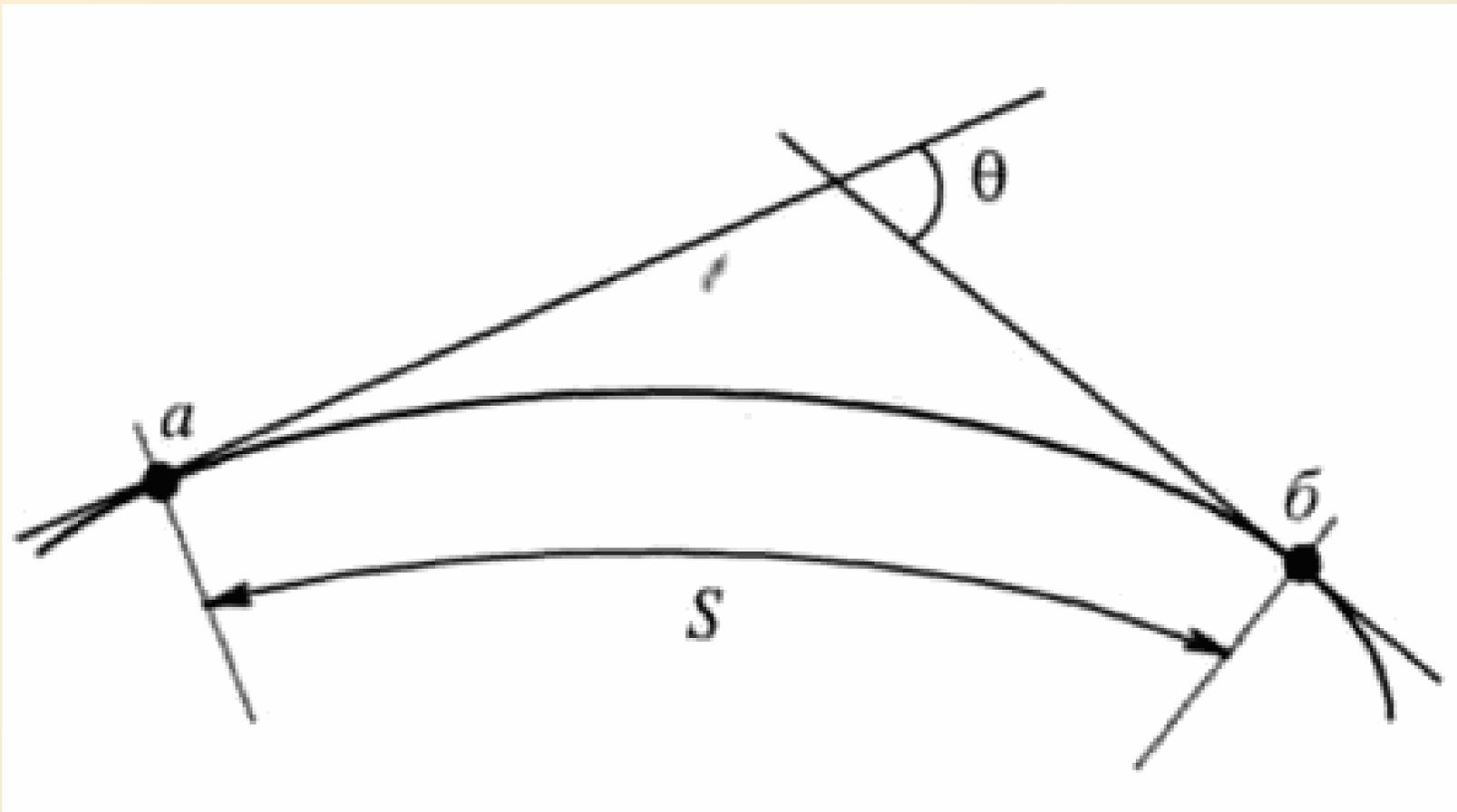
Персистентная длина

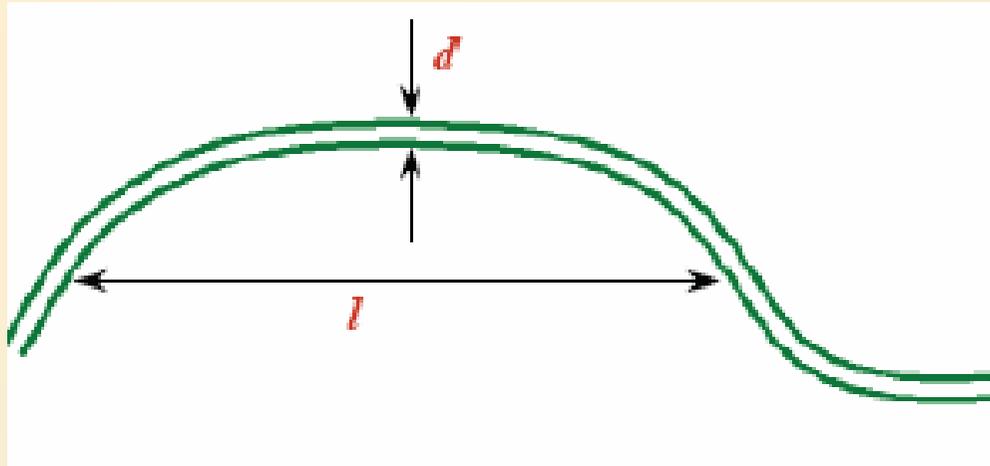
$$\cos \theta(s) = e^{-s/\tilde{l}}$$



$$l^* = 2 \times \tilde{l}$$

Объясните, почему





Различают **гибкие** цепи, в которых $l \sim d (l_0)$ и **жесткие**, в которых $l \gg d (l_0)$.

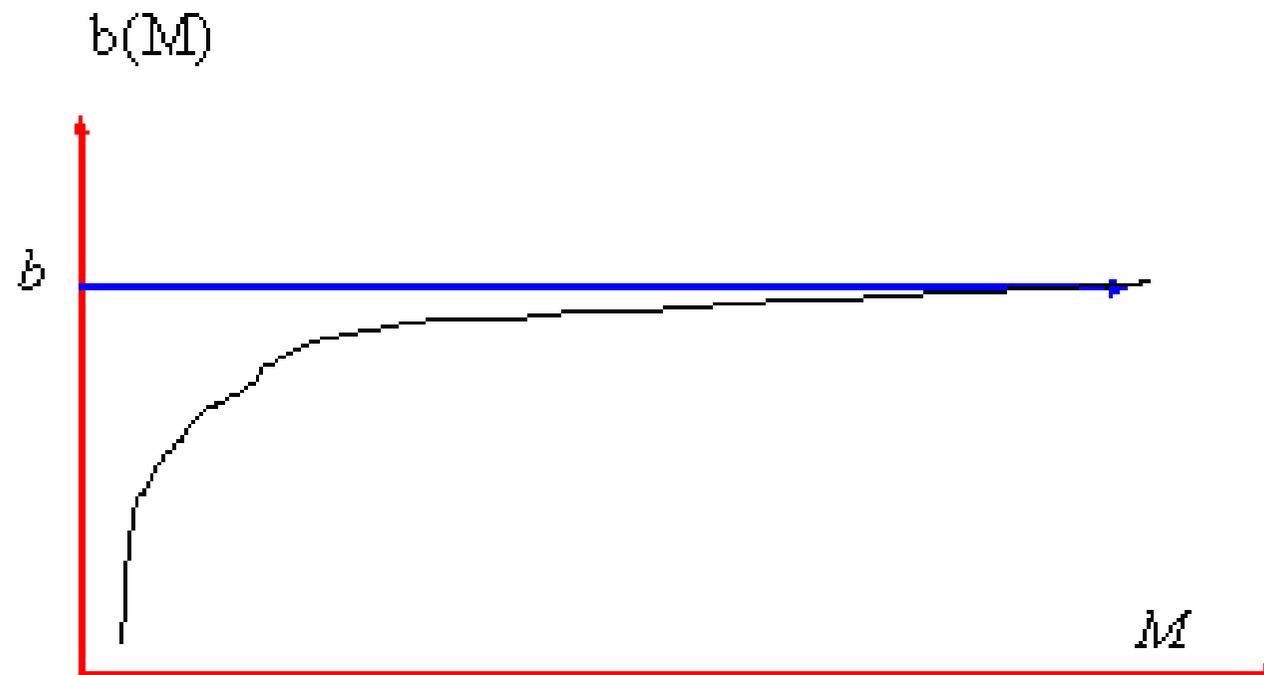
Полимер	Формула	Величина сегмента l^* , нм	Число мономерных звеньев в сегменте (A)
Полидиметилсилоксан	$\text{-(Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O)}_n\text{-}$	14,0	4,9
Полипропилен	$\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{))}_n\text{-}$	21,7	8,6
Полистирол	$\text{-(CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{))}_n\text{-}$	20,0	7,9
Поливинилхлорид	$\text{-(CH}_2\text{-CH(Cl))}_n\text{-}$	29,6	11,7

К **гибкоцепным** относятся большинство полимеров с углеродным остовом, например:

	l/l_0		l/l_0
полиэтиленоксид	2.5	поливинилхлорид	4
полиэтилен	3.5	полистирол	5
полиметиметакрилат	4	полиакриламид	6.5

К **жесткоцепным** полимерам относятся ДНК, спиральные белки, ароматические полиамиды и т.д. Несколько примеров жесткоцепных макромолекул:

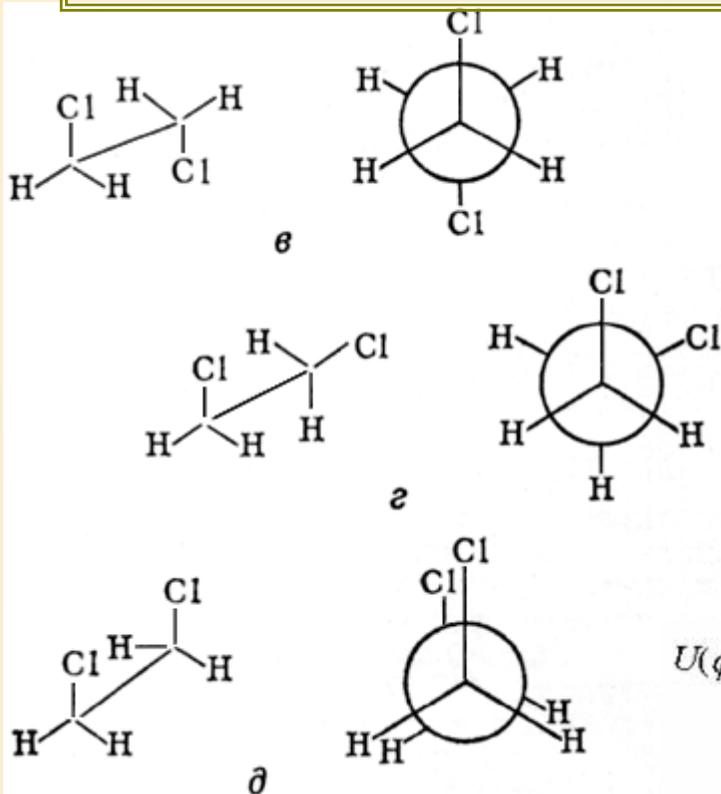
	l/l_0		l/l_0
диацетат целюлозы	26	ДНК (дв. спираль)	300
поли(парабензамид)	200	поли(бензил-L-глутамат)	500



Типичная зависимость длины сегмента Куна от молекулярной массы.

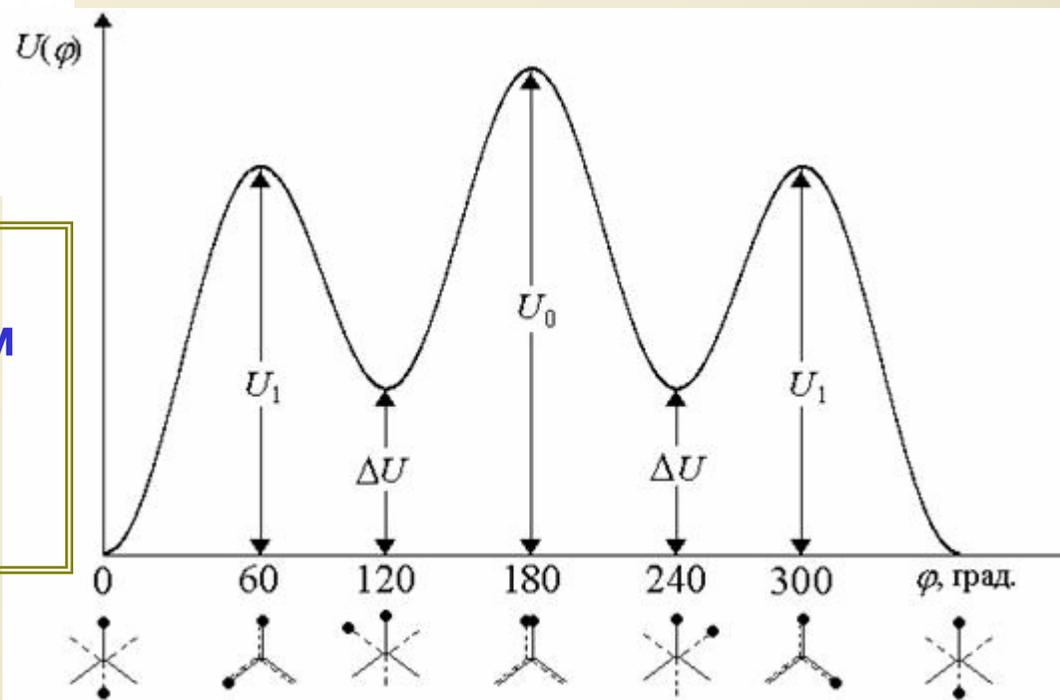
Полимер	Формула	Величина сегмента l^* , нм	Число мономерных звеньев в сегменте (A)
Поливинил- нафталин		38,7	17,4
Тринитро- целлюлоза		200	30

Кинетическая и термодинамическая гибкость



Величина ΔU определяет термодинамическую гибкость. Чем меньше ΔU , тем больше термодинамическая гибкость макромолекулы.

Величина U_0 определяет кинетическую гибкость. Чем меньше U_0 , тем больше кинетическая гибкость макромолекулы.



Фактори, що впливають на кінетичну та термодинамічну гнучкість

Кинетическая гибкость цепи зависит от

1. величини потенциального барьера вращения в цепи
2. химического строения.
3. молекулярной массы.
4. температуры.
5. размера заместителей.
6. степени сетчатости полимера.

Термодинамическая гибкость определяется химическим строением повторяющегося звена и конфигурацией макромолекулы

- Термодинамическая гибкость повышается при
- Введении объемных боковых заместителей
 - Циклизации в цепях
 - Сопряжении кратных связей в цепях

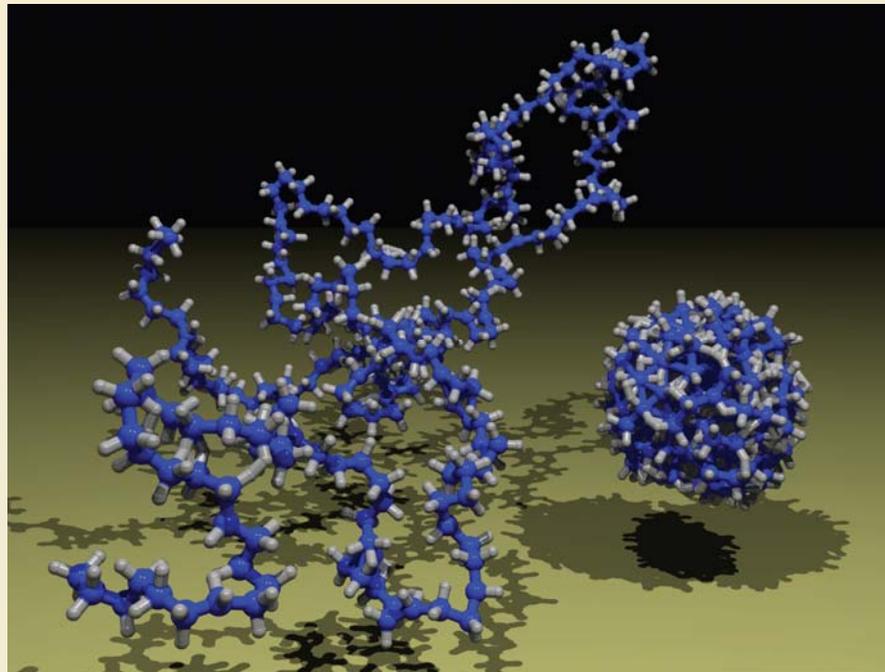
Густина полімерного клубка

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = l \cdot N^{1/2} \quad \text{Об'єм клубка} \quad V = \frac{4}{3} \pi R^3 \sim R^3 = l^3 N^{3/2}$$

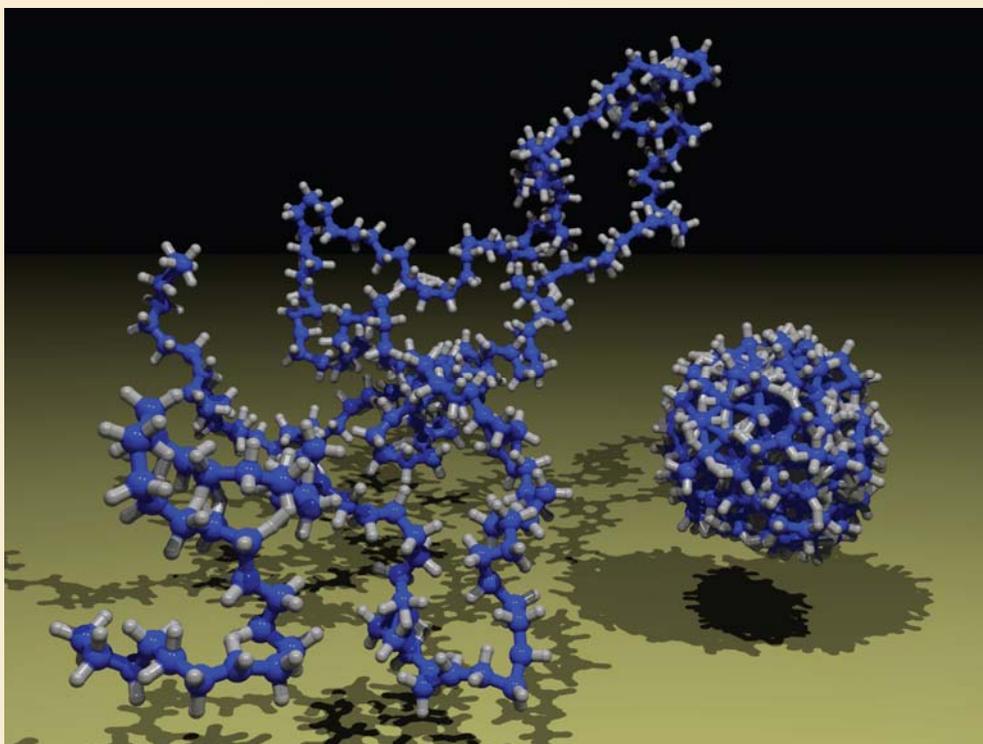
Концентрація ланок у клубку

$$c^* = N/V \approx N / (l^3 N^{3/2}) = l^{-3} N^{-1/2}$$

$$N \rightarrow \infty \implies c^* \rightarrow 0$$



Объемная доля полимера в идеальном клубке



Объемная доля, занятая полимером, очень мала, в клубке очень много “пустых мест”.

Клубковые конформации полимера могут быть реализованы в разбавленных полимерных растворах, в которых цепи не перекрываются.

Результати вивчення теми

1. Два механізми гнучкості макромолекулярного ланцюга. Модель вільнозчленованого ланцюга як граничний випадок поворотно-ізомерного механізму.
2. Ідеальний клубок. Виведення та зміст “правила квадратного кореня”.
3. Виключений об’єм для окремої макромолекули.
4. Ефективний сегмент (сегмент Куна). Персистентна довжина.
5. Більш реальні моделі, в яких реалізується поворотно-ізомерного механізм гнучкості.
6. Кінетична та термодинамічна гнучкість. Фактори, що впливають на кінетичну та термодинамічну гнучкість.