

Effetti della condensazione dei controioni nei polielettroliti

Pressione osmotica

Consideriamo la pressione osmotica di una soluzione polimerica di un polimero non carico. In questo caso posso scrivere che, nel limite di diluizione elevata:

$$\pi = RTC_p$$

Dove C_p è la concentrazione molare del polimero. Se ora considero un polielettrolita, nell'espressione della pressione osmotica devo considerare anche i controioni liberi, perché questi sono osmoticamente attivi. Supponiamo che il polielettrolita presenti una carica per unità ripetitiva e che il numero di unità ripetitive sia N . Ogni catena del polielettrolita si porta dietro quindi N controioni che per semplicità assumiamo essere monovalenti. L'effetto di questi controioni sulla pressione osmotica dipenderà dalla loro disponibilità e quindi, in ultima analisi, dal valore della densità di carica lineare, ξ .

I caso: $\xi \leq 1$

In questo caso non ho condensazione dei controioni e quindi tutti gli N controioni per catena polimerica sono liberi e osmoticamente attivi. La pressione osmotica diventa ora:

$$\pi = RTC_p(1 + N)$$

Con $N \gg 1$

$$\pi = NRTC_p$$

La pressione osmotica dipende dal numero di controioni (il contributo della catena polimerica è trascurabile).

II caso: $\xi > 1$

In questo caso, a causa del valore della densità di carica lineare che supera il valore critico, ho una condensazione di una frazione di controioni per unità di carica sul polimero, r . Gli ioni osmoticamente attivi sono solo quelli liberi, quindi la pressione osmotica diventa:

$$\pi = RTC_p(1 + N - rN)$$

Con rN il numero di controioni condensati. Posso ora scrivere che:

$$\pi = RTC_p(1 + N(1 - r)) = RTC_p \left(1 + \frac{N}{\xi}\right)$$

Che può essere approssimata, se N è molto grande, a:

$$\pi = RTC_p \frac{N}{\xi}$$

Maggiore è ξ minore è l'effetto dei controioni perché aumenta la loro frazione di condensazione.

Condensazione degli ioni polivalenti:

la presenza in soluzione di ioni di valenza diversa va a influenzare la frazione di ioni condensati. Se ad una soluzione di ioni monovalenti aggiungo ioni divalenti, anche se sono in rapporto molto sfavorevole rispetto ai monovalenti, questi andranno nel volume di condensazione. Questo sia per ragioni elettrostatiche (la schermatura delle interazioni tra le cariche fisse del polielettrolita è migliore) ma anche per ragioni entropiche. Infatti, la presenza di ioni divalenti nel volume di condensazione rende minore la frazione di controioni condensati (minor perdita energetica) ed espelle ioni monovalenti condensati, questo è un vantaggio entropico.

Se considero ioni multivalenti, maggiore è la carica dello ione multivalente maggiore sarà la sua presenza nel volume di condensazione. Questo spiega come mai il DNA si avvolga sugli istoni (proteine con elevata carica negativa).

Lo stesso avviene per l'interazione tra proteine (patch positivi) e DNA.

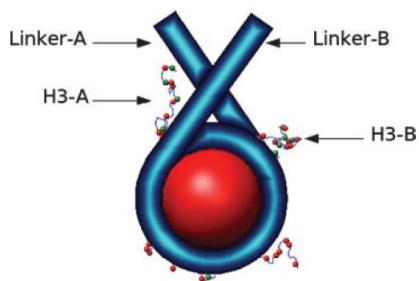


Table I Turns of DNA Wrapped on the Nucleosome^a

Z	50	100	134	exp
Turns Model 1	0.479	0.780	0.983	1.58
Turns Model 2	0.792	1.58	2.12	1.58

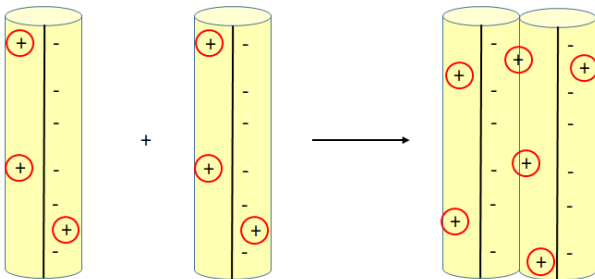
Attrazione tra catene della stessa carica.

Consideriamo due polielettroliti con la stessa carica. Istintivamente, ci aspettiamo che le due catene polielettrolitiche si respingano, stiano lontane tra loro. In realtà, esistono molti esempi di polianioni che formano bundles in presenza di controioni, in particolare divalenti o trivalenti, ma anche con monovalenti. Questi sono determinati da una attrazione tra polielettroliti dello stesso segno. Esistono numerose prove sperimentali di queste interazioni.

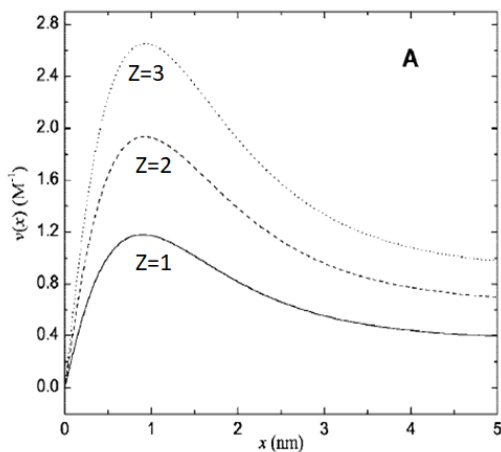
Questo fenomeno è difficilmente spiegabile attraverso un approccio di tipo Poisson-Boltzmann. Invece, nel caso della condensazione dei controioni posso proporre una spiegazione che mostra quale sia la spinta energetica (entropica) per la formazione di una forza attrattiva anche se i polimeri hanno la stessa carica.

Questo fenomeno è dovuto al fatto che un polielettrolita molto carico (DNA ad esempio), presenta una elevata frazione di controioni condensati all'interno di un volume ristretto che è il volume di condensazione. Questa condensazione è una perdita di entropia per i controioni.

Quando due polielettroliti si avvicinano, possiamo considerare che ci sia una fusione dei due volumi di condensazione. Questo fa sì che il volume di confinamento aumenti e quindi la perdita di entropia dei controioni si riduce.



Come si può vedere nella figura di seguito, l'avvicinamento di due catene di DNA, descritte secondo la teoria della condensazione dei controioni, porta ad un aumento del volume di condensazione.

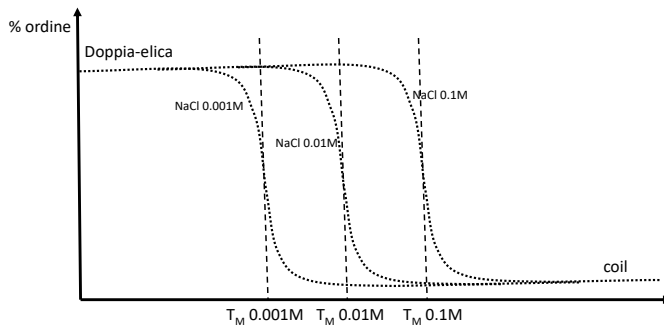


Effetti della presenza di polielettroliti

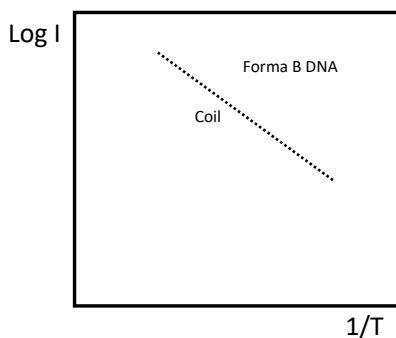
Stabilità delle strutture ordinate

Vediamo l'effetto della forza ionica sulla stabilità delle conformazioni caratterizzate da una densità di carica lineare strutturale diverse. Il tipico caso di queste transizioni è quello del passaggio da doppia elica a coil per la forma B della doppia elica del DNA, il melting della doppia elica. E' noto che questa transizione dipende dalla forza ionica. Aumentando la forza ionica aumenta la

temperatura di melting, T_M , della doppia elica (T_M è definita come la temperatura a cui ho il 50 % della transizione).



Tipicamente, la relazione tra la forza ionica e la temperatura di melting si vede nel grafico seguente che può essere paragonato ad un diagramma di fase.

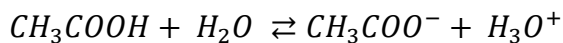


L'aumento della forza ionica riduce la repulsione tra le cariche negative a breve distanza nella forma B del DNA, quindi la struttura ordinata riesce a resistere a temperature più alte.

Polilisina ecc...

Titolazione dei polielettroliti

Consideriamo la titolazione dell'acido acetico.



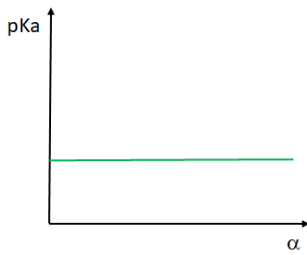
Posso definire il grado di dissociazione, α , come:

$$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-] + [CH_3COOH]}$$

Posso trovare una relazione tra il pH e il pKa dell'acido tramite il grado di dissociazione:

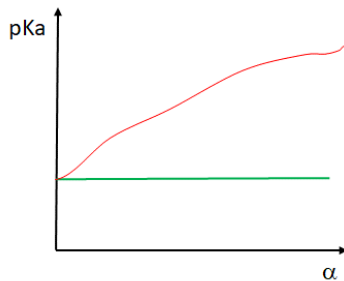
$$pK_a = pH + \text{Log} \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)$$

Se riporto in grafico il valore di pKa contro α trovo una retta di pendenza nulla.



Cioè il pKa è una costante che non dipende dalla dissociazione. Questo è vero per un acido debole singolo, non legato in una catena polimerica.

Nel caso di un polielettrolita non è così. Man mano che i gruppi acidi vengono titolati, si accumula carica negativa sulla catena ed estrarre un altro protone è sempre più difficile. pKa non è costante ma è una funzione di α .



In questo caso determino un pKa apparente, che dipende da come varia l'energia libera elettrostatica in funzione del grado di dissociazione.

$$pK_{a,app} = pH + \text{Log} \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)$$

Con $pK_{a,app}$ definito come:

$$pK_{a,app}(\alpha) = pK_{a,0} + \Delta pK_a(\alpha)$$

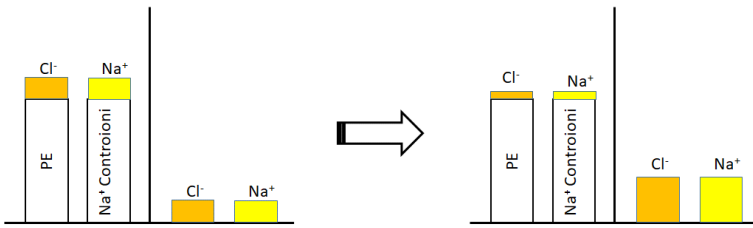
e

$$\Delta pK_a(\alpha) \propto \frac{\partial G_{ion}(\alpha)}{\partial \alpha}$$

Effetto Donnan (esclusione del sale)

Consideriamo l'effetto della presenza di un polielettrolita sulla concentrazione di un sale (elettrolita semplice). Prendiamo due soluzioni che sono a contatto attraverso una membrana semipermeabile che permette il passaggio dei piccoli ioni e del solvente ma non del polimero. In uno scompartimento mettiamo una quantità limitata di sale (NaCl) e del polimero e nell'altro scompartimento la stessa quantità limitata di polimero.

Supponiamo di utilizzare un polianione con il suo controione (Na^+) e come elettrolita semplice NaCl.

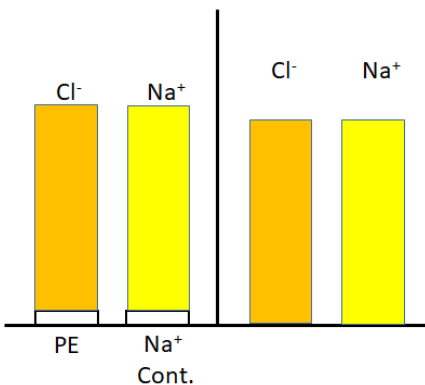


All'inizio, nello scompartimento di sinistra c'è solo il polielettrolita e poco sale aggiunto. Nello scompartimento di destra la stessa piccola quantità di sale aggiunto. Il sistema non è all'equilibrio. Se confrontiamo gli ioni Na^+ , sono molti di più a sinistra che a destra. Questo perché un contributo importante viene dai controioni del polielettrolita.

Il sistema evolve spostando un po' del sale dallo scompartimento del polielettrolita a quello del solo sale (il polielettrolita non può passare). Non si può spostare completamente il sale perché lo spostamento di Na^+ sbilancia la distribuzione dello ione Cl^- .

Il risultato è che la presenza del polielettrolita esclude il sale dal suo scompartimento.

Consideriamo ora lo stesso esperimento ma utilizziamo grandi quantità dell'elettrolita di supporto (NaCl in questo caso).



Anche in questo caso la concentrazione dello ione Na^+ è sbilanciata, ma molto poco. La elevata quantità di sale annulla l'effetto del polielettrolita.

Questo porta a concludere che posso effettuare misure con polielettroliti, come ad esempio misure di osmometria, ma devo effettuarle in presenza di una quantità rilevante di sale di supporto.

Salting in e salting out delle proteine.

Interazioni tra polielettroliti

Dal punto di vista generale è complicato mantenere in soluzione due polimeri diversi, perché l'entropia di mescolamento è comunque molto piccola.

Polielettroliti di carica uguale (polianione-polianione).

Nel caso di mescolamento di due polianioni, la separazione di fase del sistema, ad esempio una separazione liquido-liquido, prevede che si formino due fasi, ciascuna con un polimero della

miscela. Questo tuttavia comporta una perdita di entropia da parte dei controioni di ciascun polielettrolita. Infatti, mentre i controioni, senza separazione di fase, possono stare in tutta la soluzione (almeno quelli non condensati), se si ha una separazione questi controioni sono poi confinati in una parte della soluzione, quindi c'è una netta perdita di entropia. Due polielettroliti in assenza di sale di supporto si separano più difficilmente.

Supponiamo adesso di aggiungere sale di supporto. Questo farà sì che anche se c'è una separazione di fase, comunque in tutte e due gli scompartimenti della soluzione, in cui ciascun polielettrolita si è separato, ci sia già molto sale di supporto. La perdita di entropia dovuta alla separazione è limitata a causa della presenza già in soluzione di sale di supporto. I polielettroliti di carica uguale si separano più facilmente (separazione liquido-liquido) se si aggiunge sale di supporto.

Polielettroliti di carica opposta (polianione-policatione).

In questo caso, mescolo tra loro un policatione e un polianione, supponiamo di densità lineare di carica superiore al valore critico. Ognuno dei due si porta dietro i propri controioni. Il sistema evolve verso la precipitazione di un coacervato tra i due polielettroliti (PEC – polyelectrolyte complexes). Questo processo è guidato dall'entropia. Infatti, se i due polielettroliti di carica opposta si legano tra loro, possono liberare nel resto della soluzione molti controioni che così riacquistano enorme libertà traslazionale. Il rilascio dei controioni altrimenti condensati (o comunque per elettroneutralità costretti a viaggiare con il polielettrolita) rappresenta la spinta entropica per la coacervazione dei polielettroliti. Due polielettroliti di carica opposta precipitano facilmente in assenza di sale di supporto (separazione solido-liquido).

Supponiamo ora di aggiungere, assieme ai polielettroliti di carica opposta, sale di supporto (elettrolita semplice). In questo caso, nella soluzione acquosa sono già presenti molti ioni derivanti dal sale semplice. In questo caso, la condensazione dei due polielettroliti rilascia sempre i controioni che prima erano condensati, ma in una soluzione dove ce ne sono già molti. Questo fa sì che il guadagno entropico sia molto più contenuto. Inoltre, il sale di supporto aumenta la schermatura tra le cariche che hanno una minor interazione.

La presenza del sale di supporto riduce/limita la coacervazione di polielettroliti di carica opposta (tuttavia la formazione dei coacervati dipende anche molto dal peso molecolare, dalla densità di carica lineare di ciascuno ecc...).