

a.a. 2021-2022

Corso di
Chimica delle Macromolecole I

Prof. R. URBANI
Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

CONFORMAZIONE E CONFIGURAZIONE

ISOMERIA nei POLIMERI

Costituzionale

- a) Natura chimica dell'unità monomerica
- b) Successione degli atomi e dei legami
- c) Distribuzione delle unità in un copolimero

Configurazionale

Disposizione relativa dei sostituenti attorno all'elemento di stereoisomeria (stereoisomeri, relazione di specularità, composti chirali)

Enantiomeri

Tassia (ή ταξις = disposizione): polimero isotattico, sindiotattico, atattico

Conformazionale

Disposizione nello spazio dovuto alla rotazione attorno ai legami semplici, senza cambiare configurazione

Uguale costituzione
Diversa configurazione



STEREoisomeri

Cambiamento di configurazione ← Rottura e ricostituzione di legami chimici ← elevata energia di attivazione

Uguale costituzione
Uguale configurazione
Diversa conformazione



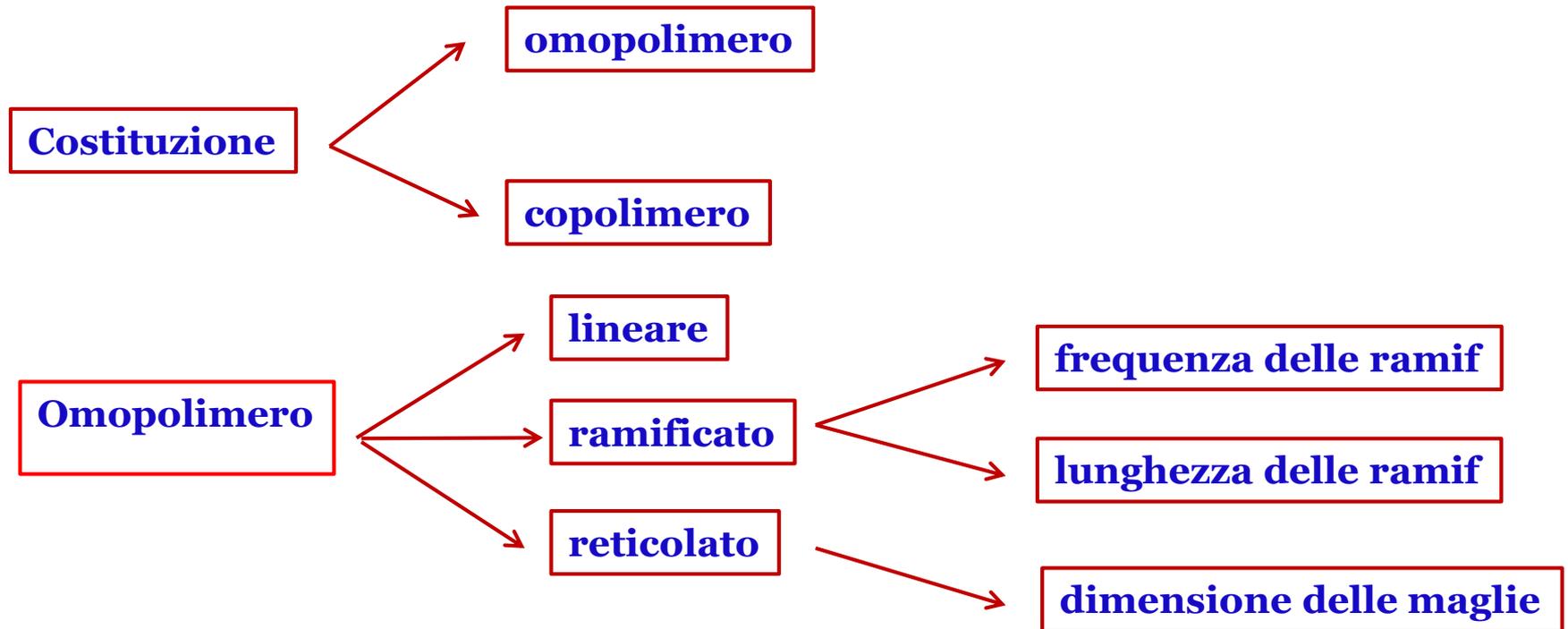
CONFORMERI

Cambiamento di conformazione ← Rotazione NON distruttiva attorno a legami singoli ← processo veloce bassa energia di attivazione

Isomeria costituzionale:

- Tipologia di arrangiamento degli atomi in catena
- Natura dei sostituenti e dei gruppi terminali
- La sequenza delle unità monomeriche
- Tipologia e lunghezza delle catene laterali
- Il peso molecolare e la sua distribuzione

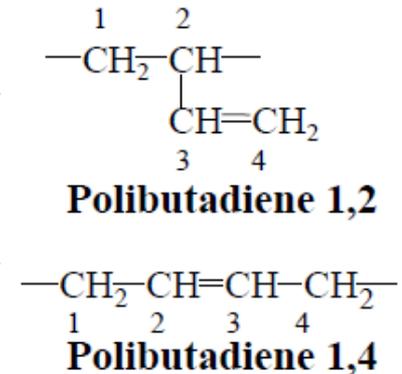
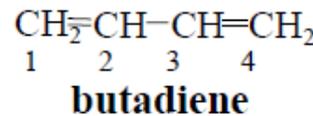
PROPRIETÀ STRUTTURALI (COSTITUZIONALI)



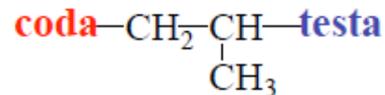
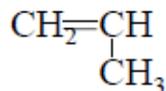
Isomeria costituzionale:

Concatenamento testa-coda (polimeri vinilici)

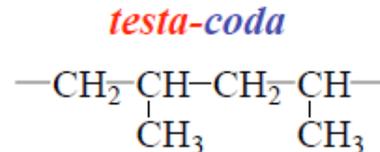
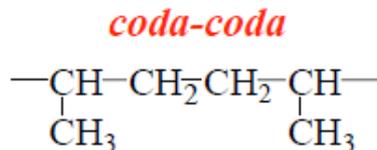
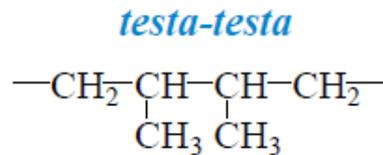
da uno stesso monomero
è possibile avere più
unità costituzionali



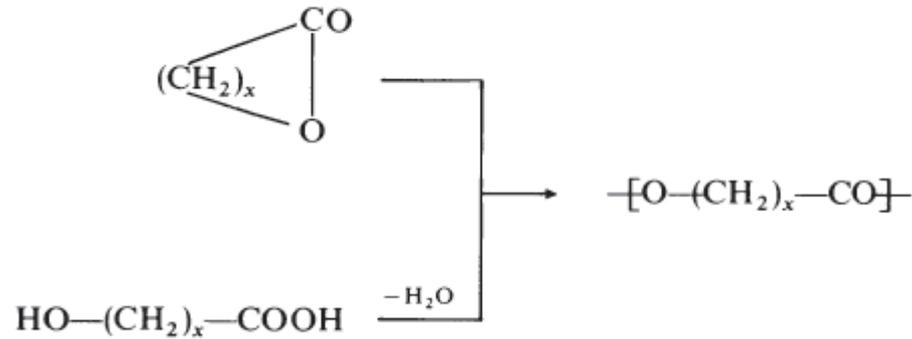
unità costituzionali a struttura non simmetrica dei polimeri vinilici possono concatenarsi in modi diversi



polimero regioregolare
concatenamento regolare
(testa-coda)

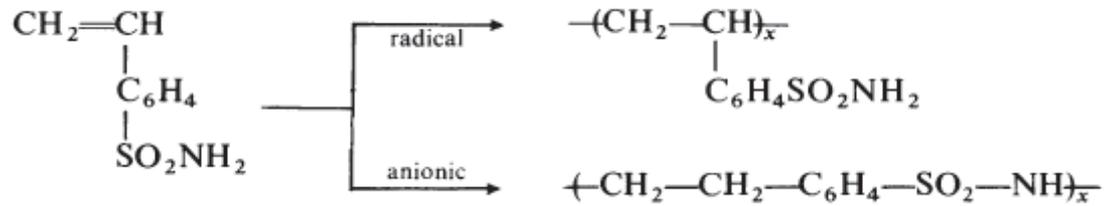


ESEMPI:

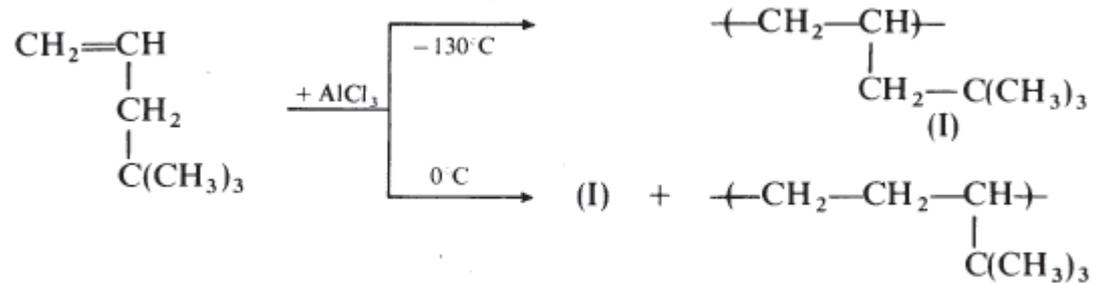


Testa-coda

Stirene-*p*-solfammide



4,4-dimetil-1-pentene



Nelle macromolecole **l'ISOMERIA CONFIGURAZIONALE**
è dovuta a due motivi:

1. presenza di atomi di **carbonio asimmetrici (chirali)**
2. la presenza di atomi C legati con **doppi legami**

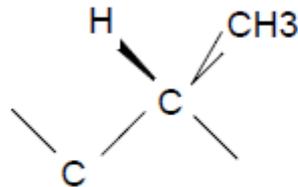
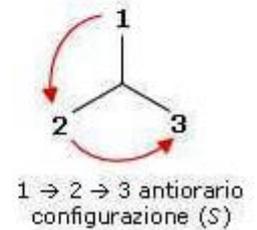
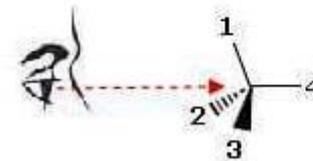
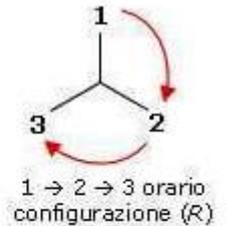
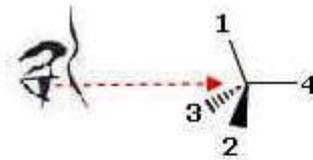
Isomeria configurazionale

Presenza di atomi di carbonio asimmetrici.

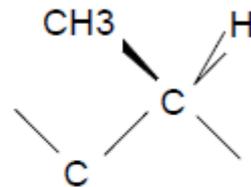
Nel polipropilene ogni unità di ripetizione contiene un atomo di carbonio asimmetrico, con quattro sostituenti diversi:

R ed S regola di Cahn-Ingold-Prelog

Non resta che disegnare una freccia circolare che va dal gruppo a priorità maggiore al gruppo a priorità minore perciò nella direzione $1 > 2 > 3$.



Configurazione R



Configurazione S

Esempio: 2,4 dicloro pentano

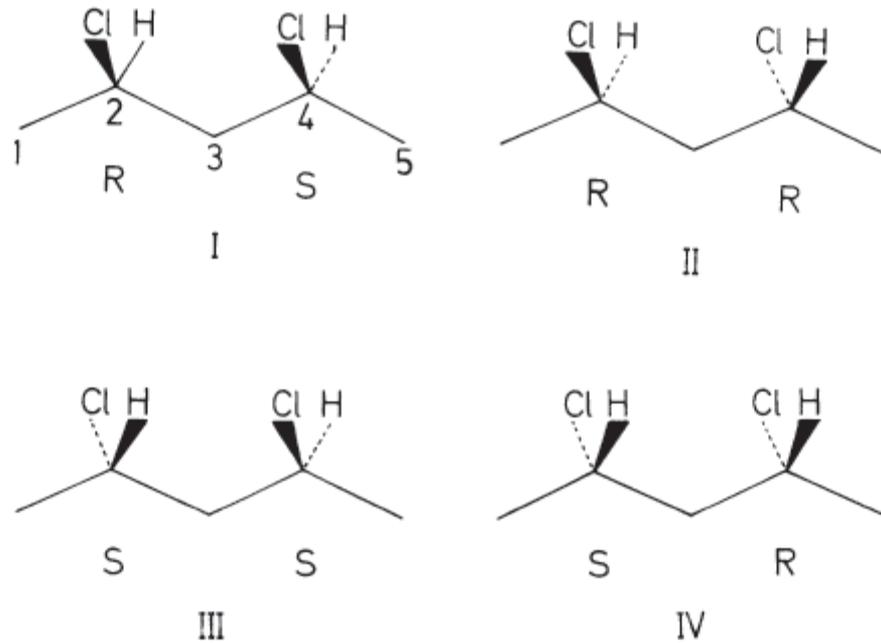


Figure 3-1. The different configurations of 2,4-dichloropentane.

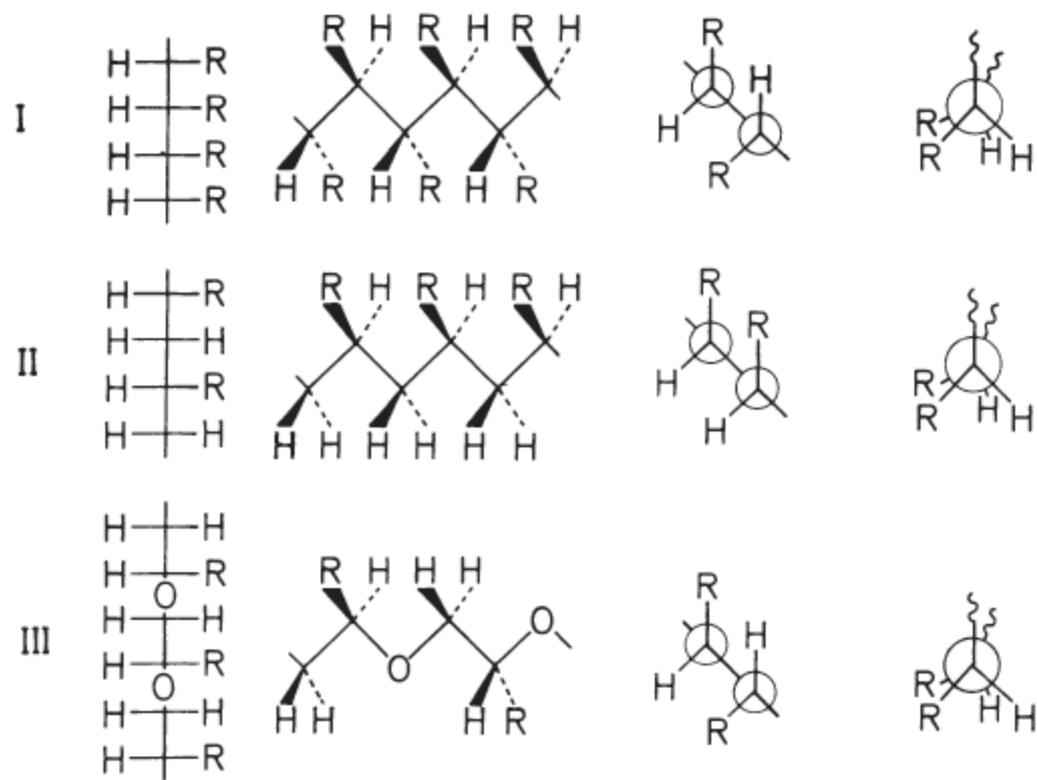
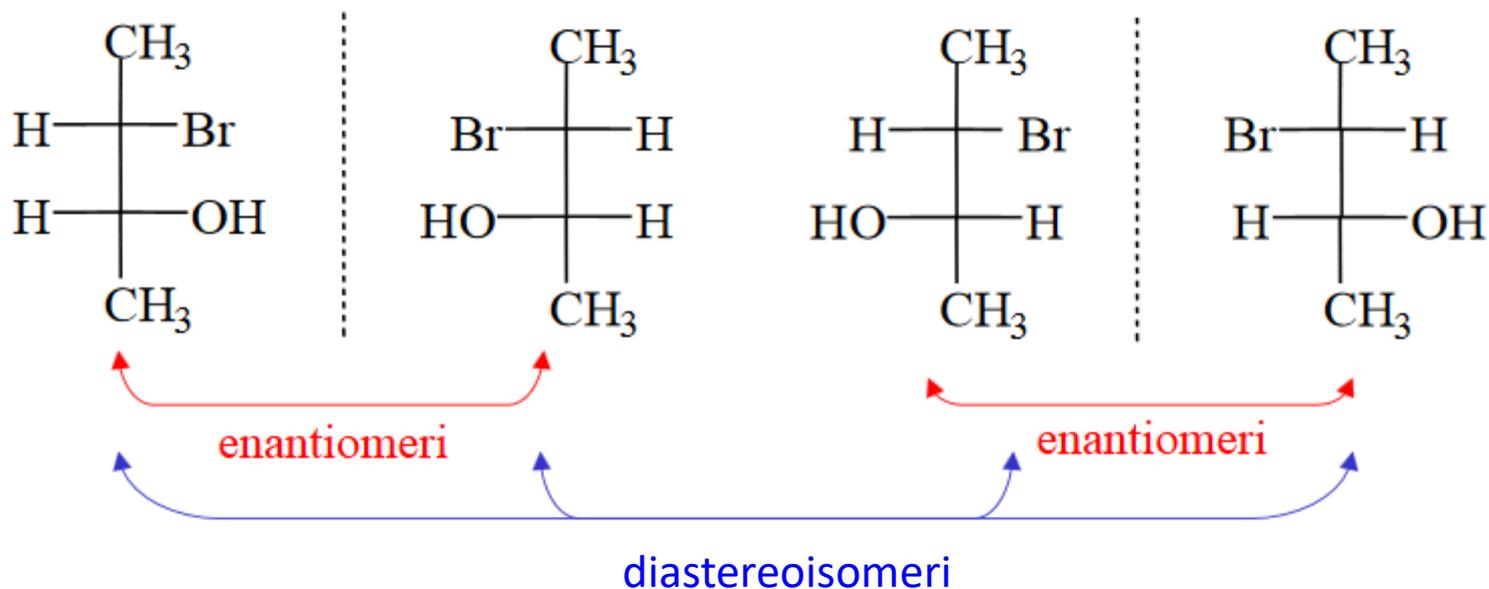
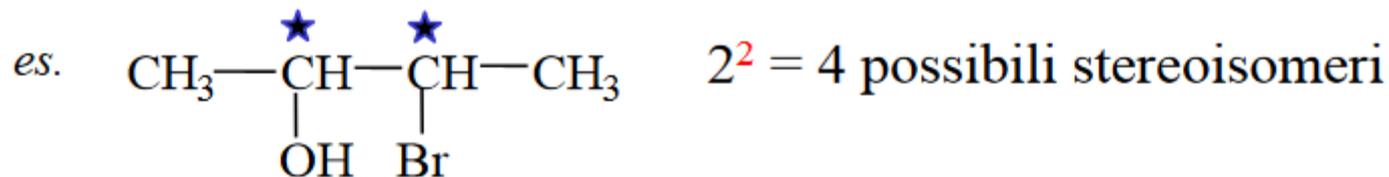


Figure 3-5. Comparison of different projections of isotactic polymers with the base units $(-\text{CHR}-)$ (I), $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)$ (II), and $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{O}-)$ (III). From left to right: Fischer projection (*cis*-eclipsed chain conformation), Natta projection (*trans*-staggered), Newman projection (*trans*-staggered), and Newman projection (*cis*-eclipsed).

ripasso.....

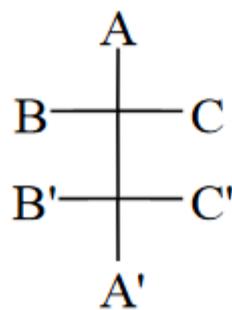
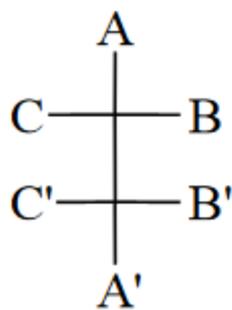
Composti con due stereocentri



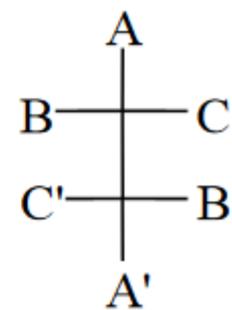
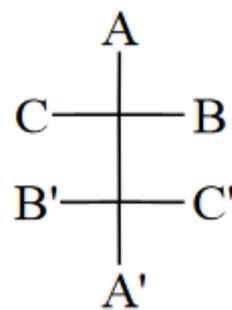
ripasso.....

Composti con *due* stereocentri

Diastereomeri: coppie di enantiomeri **eritro** e **treo**

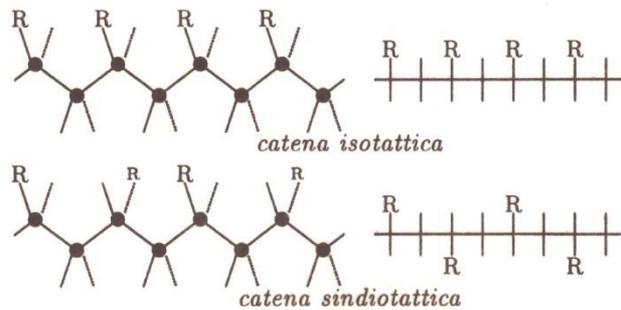


diastereomero eritro

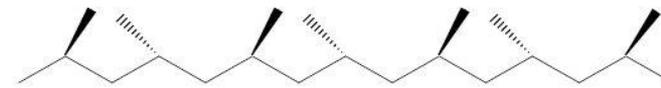


diastereomero threo

Tassia = ordine presente in catena



isotattico



sindiotattico



atattico

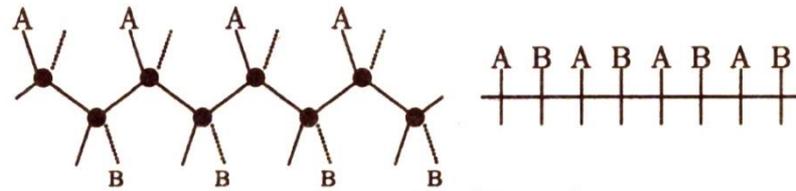
Figura 2.3. Polimeri isotattici e sindiotattici nella rappresentazione a zig-zag planare e in proiezione di Fischer modificata.

Se gli atomi di carbonio chirale sono tutti **R** o tutti **S** il polimero si dice “**isotattico**”.

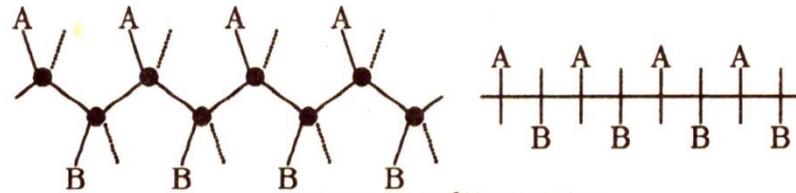
Se gli atomi di carbonio chirale sono alternativamente **R** ed **S** il polimero si dice “**sindiotattico**”.

Se gli atomi di carbonio chirale si susseguono disordinatamente nelle loro configurazioni **R** o **S** il polimero si dice “**atattico**”.

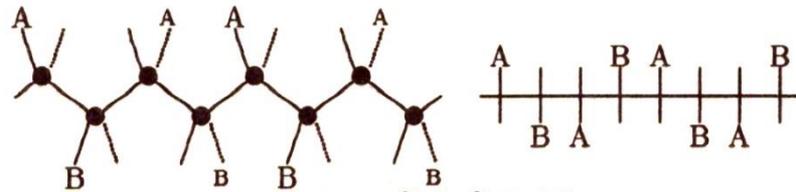
2 centri chirali



catena eritrodiisotattica



catena treodiisotattica



catena disindiotattica

Polimeri ditattici da olefine 1,2-bisostituite di tipo $\text{CHA}=\text{CHB}$

NB: dal nome di due zuccheri (a 4 atomi di carbonio)
con 2 centri chirali: l'Eritrosio e il Treosio

Polimerizzazioni per apertura di anello

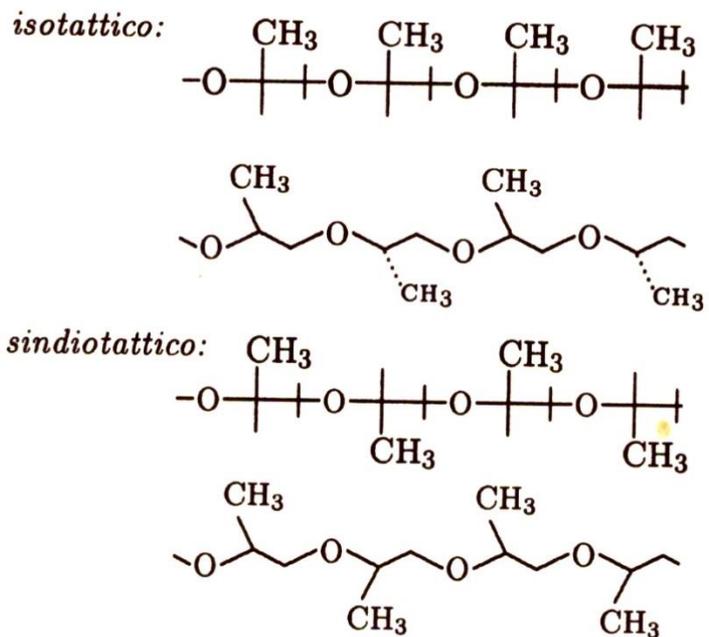
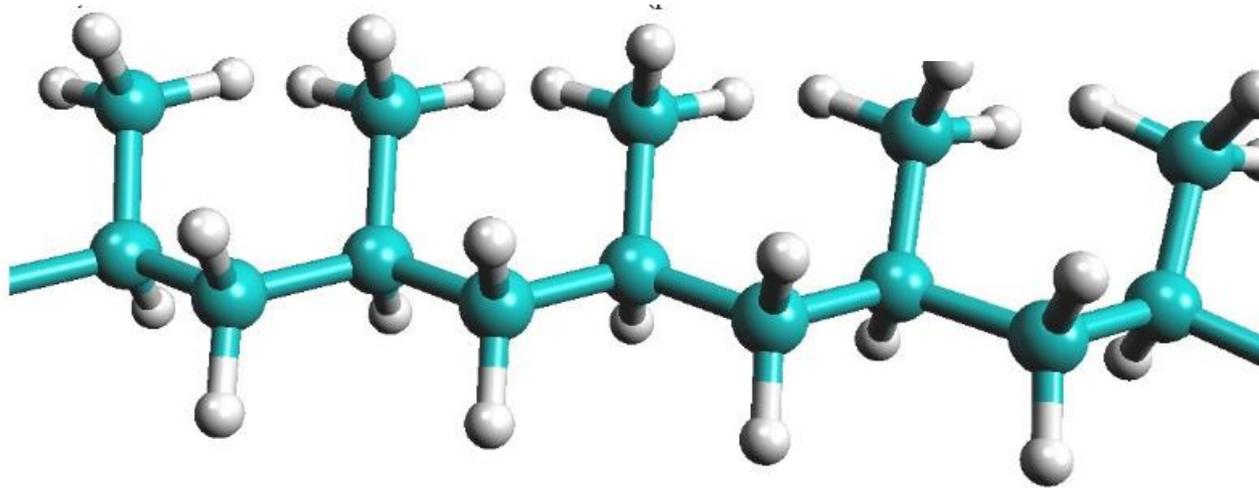


Figura 2.5. Rappresentazione a zig-zag ed in proiezione di Fischer del polipropilenoossido isotattico e sindiotattico.

Poliaddizione anionica coordinata Ziegler-Natta



polipropilene isotattico ad alta cristallinità le cui caratteristiche principali sono: rigidità, lucentezza, buona resistenza al calore anche oltre i 100 °C (p.f. 165 °C), alta resistenza agli agenti chimici

I **catalizzatori Ziegler-Natta** sono costituiti da due componenti:

- Il **catalizzatore**, un composto di un metallo di transizione del IV, V, VI gruppo (Ti, V, Cr, Co) in uno stato di ossidazione inferiore al massimo. Generalmente si usa **α -TiCl₃ (struttura cristallina esagonale compatta)**.
- Il **co-catalizzatore**, un composto metallorganico con metalli del I, II e III gruppo con un piccolo diametro ionico (Li, Be, Mg, Al) e con una elettronegatività non inferiore a 1,6 (quindi solo Be, Al). Generalmente si usa **Al(C₂H₅)₃**.

Struttura del complesso catalitico

Il catalizzatore Ziegler-Natta più usato è formato da $\alpha\text{-TiCl}_3$ trattato con AlEt_3 .

Nella struttura cristallina esagonale compatta di $\alpha\text{-TiCl}_3$, il Ti^{3+} è **esacoordinato** e si trova al centro di un ottaedro ai cui vertici sono disposti sei ioni Cl^- (**fig 2**).

Sulla superficie del cristallo gli ioni Ti^{3+} sono pentacoordinati data l'interruzione della struttura cristallina e quindi, dove manca uno ione Cl^- , hanno un orbitale d vuoto (**fig 3**).

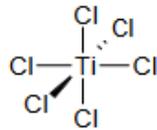


fig 2

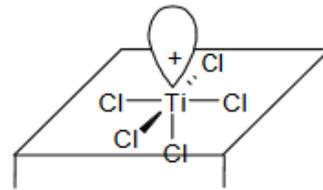
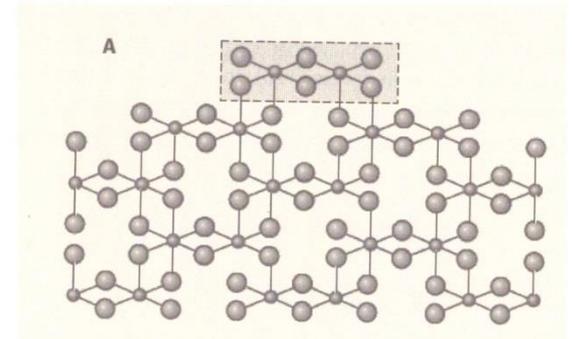


fig 3

Studi al microscopio elettronico hanno rivelato, però, che i centri catalitici sui quali avviene la crescita delle catene di polimero **si trovano sui bordi del cristallo**

Il titanio deve infatti possedere oltre ad **una vacanza elettronica** anche un altro sito disponibile non ingombro stericamente, dato che, **durante la reazione, deve legare attorno a sé sia il monomero che il polimero in crescita.**



Sui bordi del cristallo gli ioni Ti^{3+} sono pentacoordinati, ma possono perdere un secondo ione Cl^- e quindi dispongono di due orbitali d vuoti (fig 4a).

Quando un gruppo alchilico R sostituisce uno ione Cl^- si forma il **centro attivo** capace di catalizzare la reazione. Infatti il titanio in questo centro attivo possiede un orbitale d libero per la coordinazione del monomero e un gruppo R con carattere carbanionico che può reagire col monomero coordinato (fig 4b).

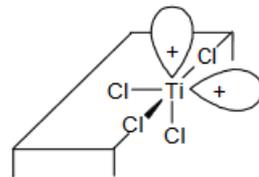


fig 4a

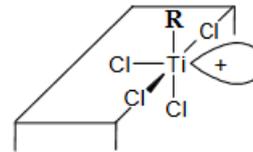


fig 4b

Meccanismo di reazione

Esistono due teorie in proposito:

- a) **teoria del complesso bimetallico**, secondo la quale il centro attivo è costituito da un complesso al quale partecipano i due metalli titanio e alluminio uniti da un legame a ponte nel quale si formano legami multicentrici nei quali due carboni hanno coordinazione 5:

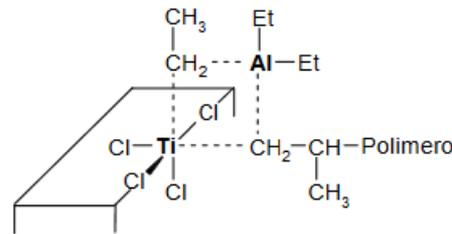


fig 5

- b) **teoria del complesso monometallico**, secondo la quale il centro attivo è situato sui bordi del cristallo di α -TiCl₃ ed è costituito soltanto dallo ione Ti³⁺ alchilato, con una vacanza elettronica.

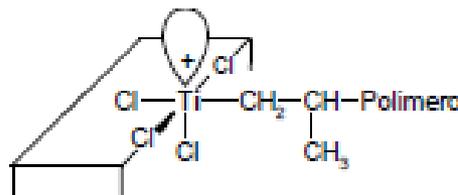


fig 6

Prenderemo in considerazione solo la teoria del **complesso monometallico**.
 Esaminiamo nei dettagli il meccanismo monometallico di reazione prendendo come esempio la **poliaddizione del propilene**. Come in tutte le reazioni a catena il meccanismo si articola in tre fasi distinte:

iniziazione, propagazione, terminazione

1) Iniziazione: formazione del complesso catalitico

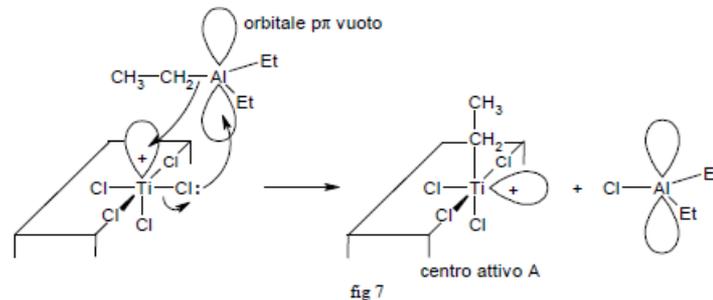
L'iniziatore utilizzato è $\text{Al}(\text{Et})_3$ un composto organometallico usato anche nella poliaddizione anionica convenzionale per la sua capacità di generare carbanioni. La formazione dei centri attivi sul bordo dei cristalli di TiCl_3 si realizza con l'alchilazione del titanio da parte del composto organometallico:



Il meccanismo di inizio con formazione del centro attivo è mostrato in **figura 7**. Il gruppo etilico, come carbanione, attacca il titanio positivo alchilandolo e contemporaneamente uno ione Cl^- attacca l'orbitale p vuoto dell'alluminio.

Il composto organometallico si comporta da base di Lewis con i suoi gruppi alchilici e da acido di Lewis grazie all'orbitale vuoto p dell'alluminio.

Si è formato quello che chiameremo **centro attivo A**.



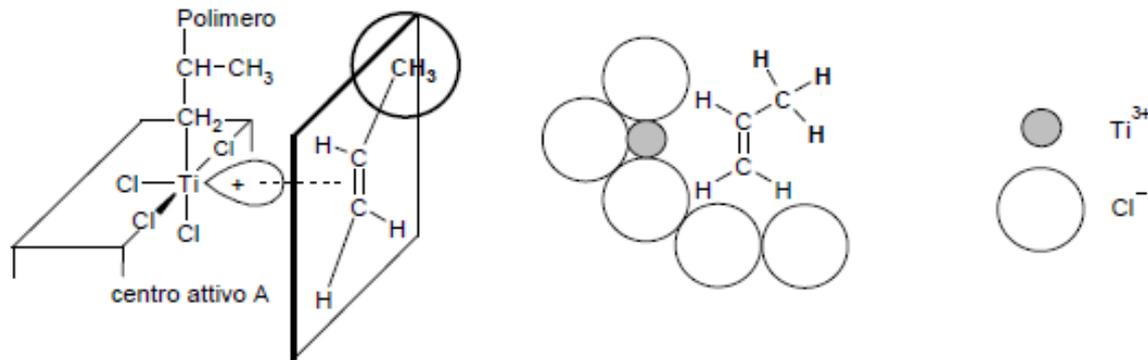
Propagazione

La propagazione consiste in tre fasi distinte che avvengono nell'ordine:

- 1) **adsorbimento** del monomero sulla superficie del catalizzatore con formazione di un complesso π
- 2) **addizione** del monomero
- 3) **migrazione** della catena formata verso la sua posizione originale con ripristino del sito vacante iniziale.

1) Adsorbimento e formazione del complesso π .

Prima della formazione del legame tra monomero e titanio, il monomero viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore formando un complesso π che spiega come il propilene si avvicini al metallo di transizione sempre con una ben precisa orientazione disponendo il **gruppo più ingombrante**, il metile, sempre **dalla stessa parte** dove è minore l'ingombro sterico.

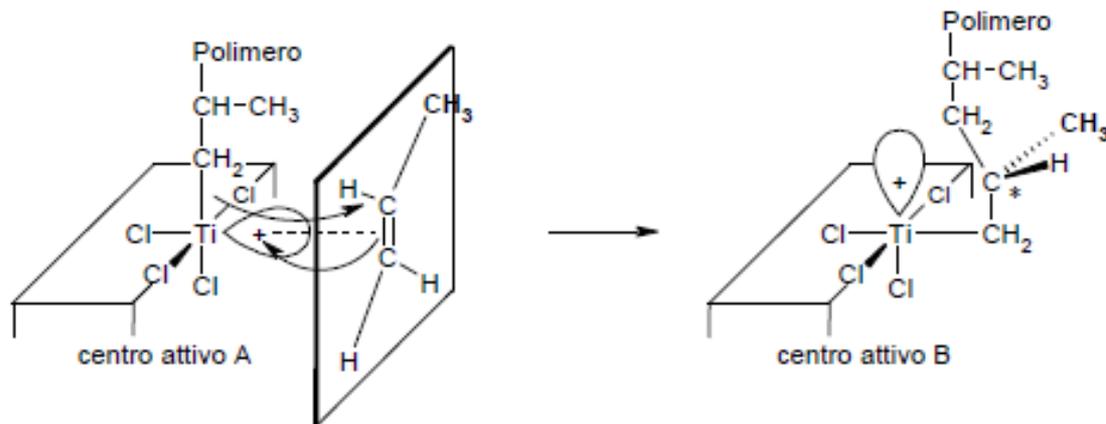


2) Addizione del monomero.

Si realizza attraverso due passaggi che avvengono contemporaneamente.

Dapprima l'**anione del polimero** in crescita si stacca dal controione titanio e **attacca il carbonio più sostituito** del propene,

poi il carbonio terminale del propene, diventato **anione**, **attacca il titanio positivo**. Chiameremo questa nuova struttura **centro attivo B**.



3) Migrazione.

Nell'ultima fase, la catena del polimero accresciuto migra verso la sua posizione originale, la meno ingombrata stericamente, rigenerando il **centro attivo A** che poi continuerà la catena di reazioni.

In questo modo tutte le addizioni di monomero avvengono sempre su un centro catalitico di struttura costante A-A-A-A-A ecc.

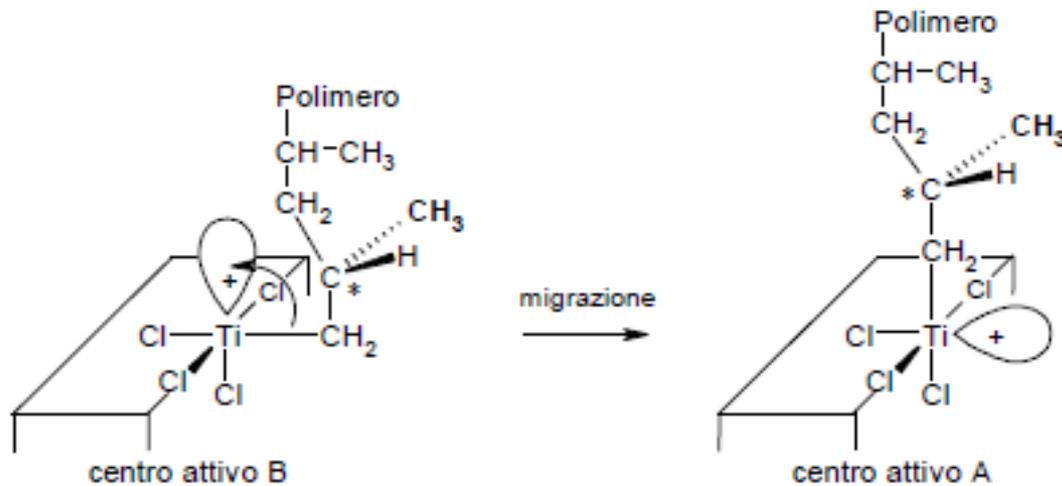


fig 10

ogni addizione di monomero crea un **nuovo carbonio asimmetrico** che può avere due diverse configurazioni R o S.

Il polimero, infatti, può attaccare l'alchene da un lato o dall'altro del piano molecolare. Dato, però, che il propene si avvicina al centro attivo sempre con la stessa orientazione a causa dell'ingombro sterico del metile rivolge sempre la stessa faccia del piano molecolare verso il polimero che traspone.

Quindi i carboni asimmetrici del polimero che si formano durante la propagazione hanno tutti la stessa configurazione a patto però che anche la struttura del centro attivo resti sempre la stessa A-A-A-A-A

Si forma così **polipropilene stereoregolare isotattico** cioè con carboni asimmetrici tutti di uguale configurazione la cui struttura è mostrata in figura

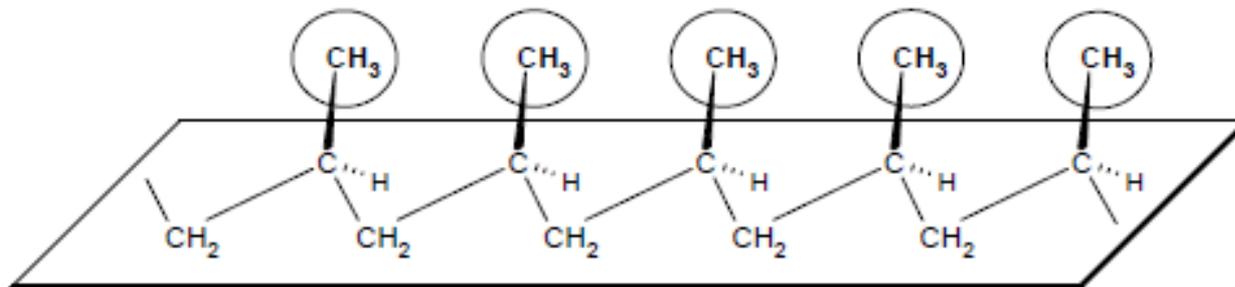


fig 11 - Polipropilene isotattico

Se, invece, dopo l'addizione del monomero non avvenisse la migrazione che rigenera il centro attivo A (fig 10), ma la nuova addizione avvenisse sul centro attivo B, la struttura del catalizzatore cambierebbe ad ogni addizione.

Le addizioni di monomero avverrebbero su un catalizzatore di struttura A-B-A-B-A-B ecc. In questo caso si avrebbe la formazione di **polipropilene sindiotattico** cioè con carboni asimmetrici di **configurazione alternata R-S-R-S-R-S** ecc. la cui struttura è mostrata in figura 12.

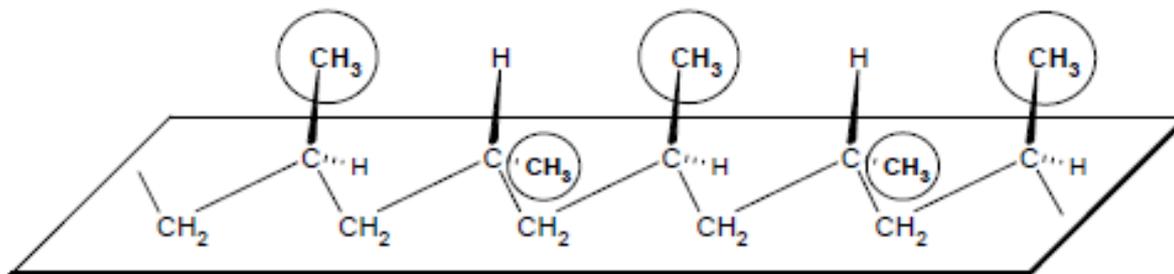


fig 12 – Polipropilene sindiotattico

In realtà le due reazioni di migrazione del polimero e di addizione del monomero sono competitive e a seconda di quella che prevale si otterrà polipropilene isotattico o sindiotattico. Nelle normali condizioni di reazione, a circa 65 °C, si ottiene polipropilene isotattico, mentre solo operando a temperature molto basse, -70 °C, si è ottenuto polipropilene sindiotattico.

temperature normali

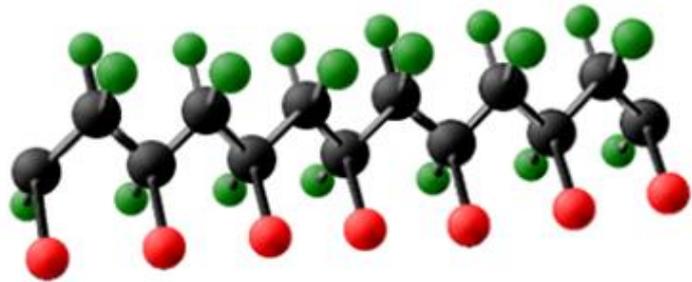
$V(\text{mig}) > V(\text{add})$

polipropilene isotattico

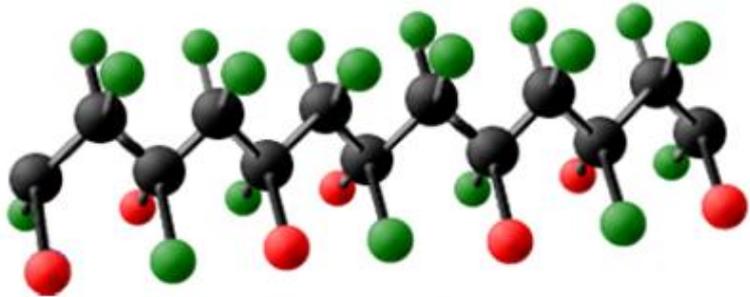
temperature molto basse

$V(\text{mig}) < V(\text{add})$

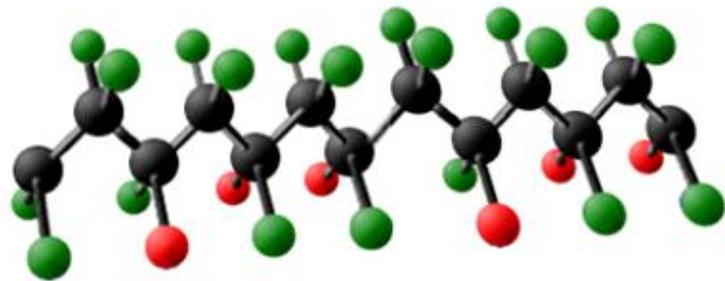
polipropilene sindiotattico



→ **isotattico**



→ **sindiotattico**



→ **atattico, senza controllo della reazione**

la maggior parte dei biopolimeri (naturali) essendo polimerizzati in condizioni di controllo stereospecifico da parte di enzimi, sono caratterizzati da regolarità strutturale e configurazionale

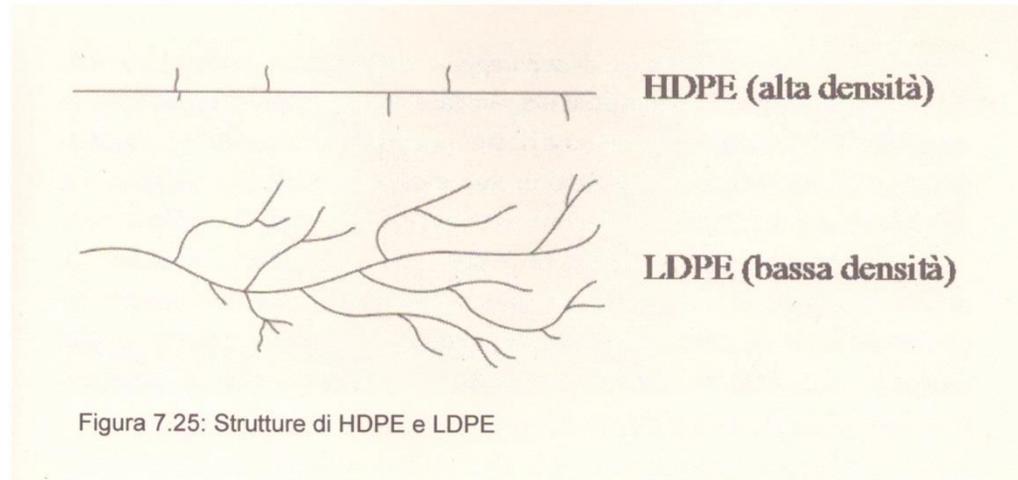
Polimeri **isotattici** e **sindiotattici** ottenuti da Giulio Natta (1903-1975) con l'utilizzo dei catalizzatori a base di titanio - cloruro di alluminio alchile, introdotti dal tedesco Karl Ziegler (1898-1973). Entrambi ebbero il **Nobel per la chimica** nel 1963.



Polimerizzazione Ziegler-Natta

Il polietilene lineare è impossibile da sintetizzare tramite polimerizzazione radicalica, la quale porta alla formazione di PE altamente ramificato (LDPE).

LDPE ha basso grado di cristallinità e scarsa resistenza meccanica.



Il PE lineare ottenuto per polimerizzazione Ziegler-Natta invece si impaccano bene dando un polimero ad alta densità (HDPE)

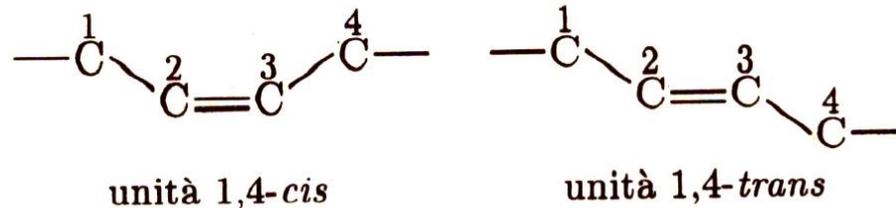
HDPE ha alto grado di cristallinità ed elevata resistenza meccanica

Isomeria Configurazionale delle macromolecole

Isomeria cis-trans relativa alla presenza di doppi legami.

Polimeri dienici, quando presentano il concatenamento 1-4, hanno in catena un doppio legame per ogni unità di ripetizione (poliisoprene).

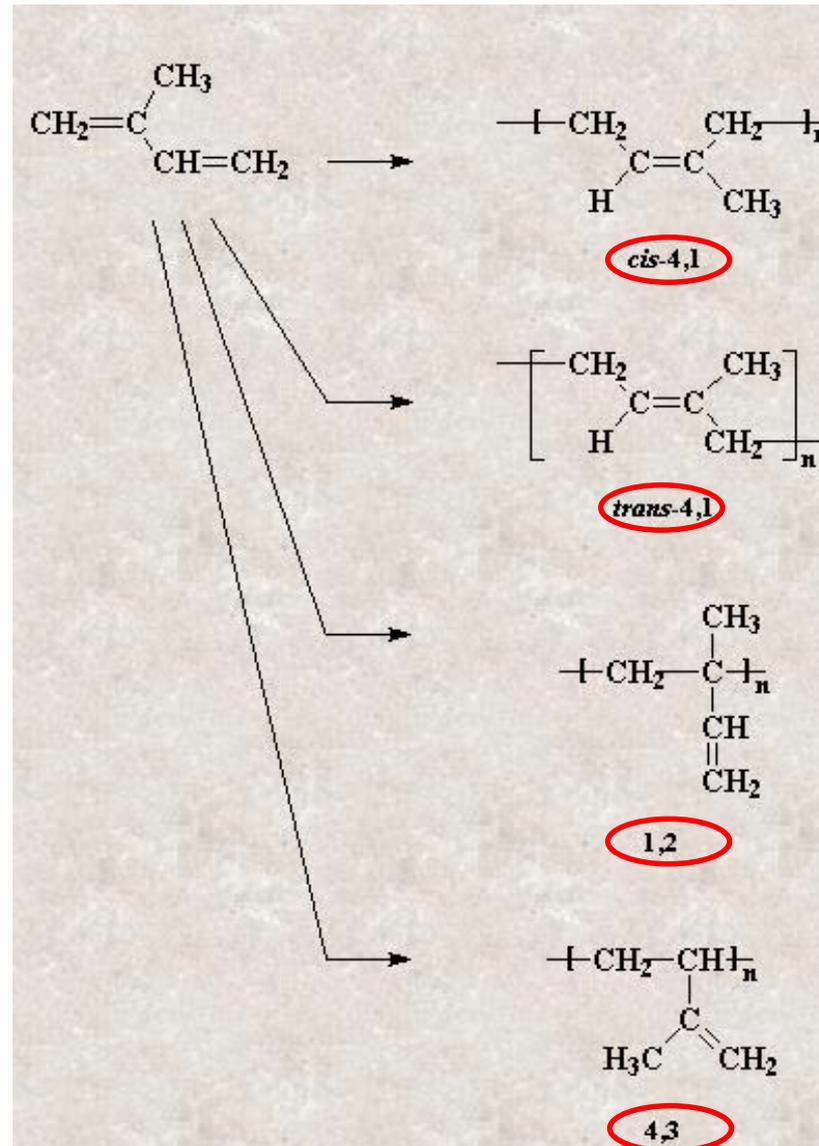
La disposizione dei due tratti della macromolecola rispetto al doppio legame può essere di tipo **cis** o **trans**.



Se la reazione non è opportunamente pilotata, i due tipi di unità si susseguono in modo casuale: in questo caso il polimero si dice “**atattico**” cioè privo di regolarità. E’ possibile utilizzare catalizzatori fortemente specifici nei confronti non solo del concatenamento, ma anche della stereospecificità, cioè si possono avere polimeri concatenati in 1,4 e con un grado di **tatticità** superiore al 99%

ESEMPIO:

Isoprene \rightarrow poliisoprene



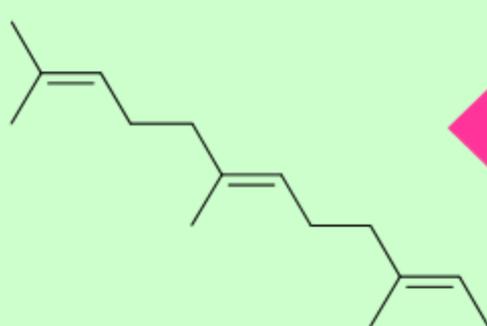
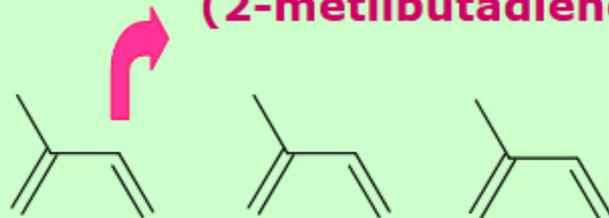
ESEMPIO:

Isoprene → poliisoprene

GOMME

isoprene

(2-metilbutadiene)



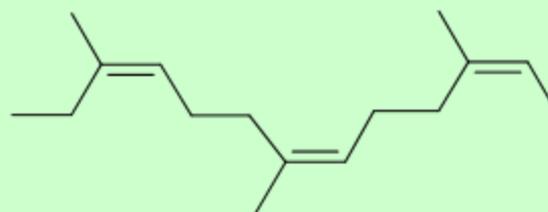
1,4-trans-poliisoprene

GUTTAPERCA

dura, rigida

catena allineata lungo un asse

alta simmetria



1,4-cis-poliisoprene

CAUCCIU'

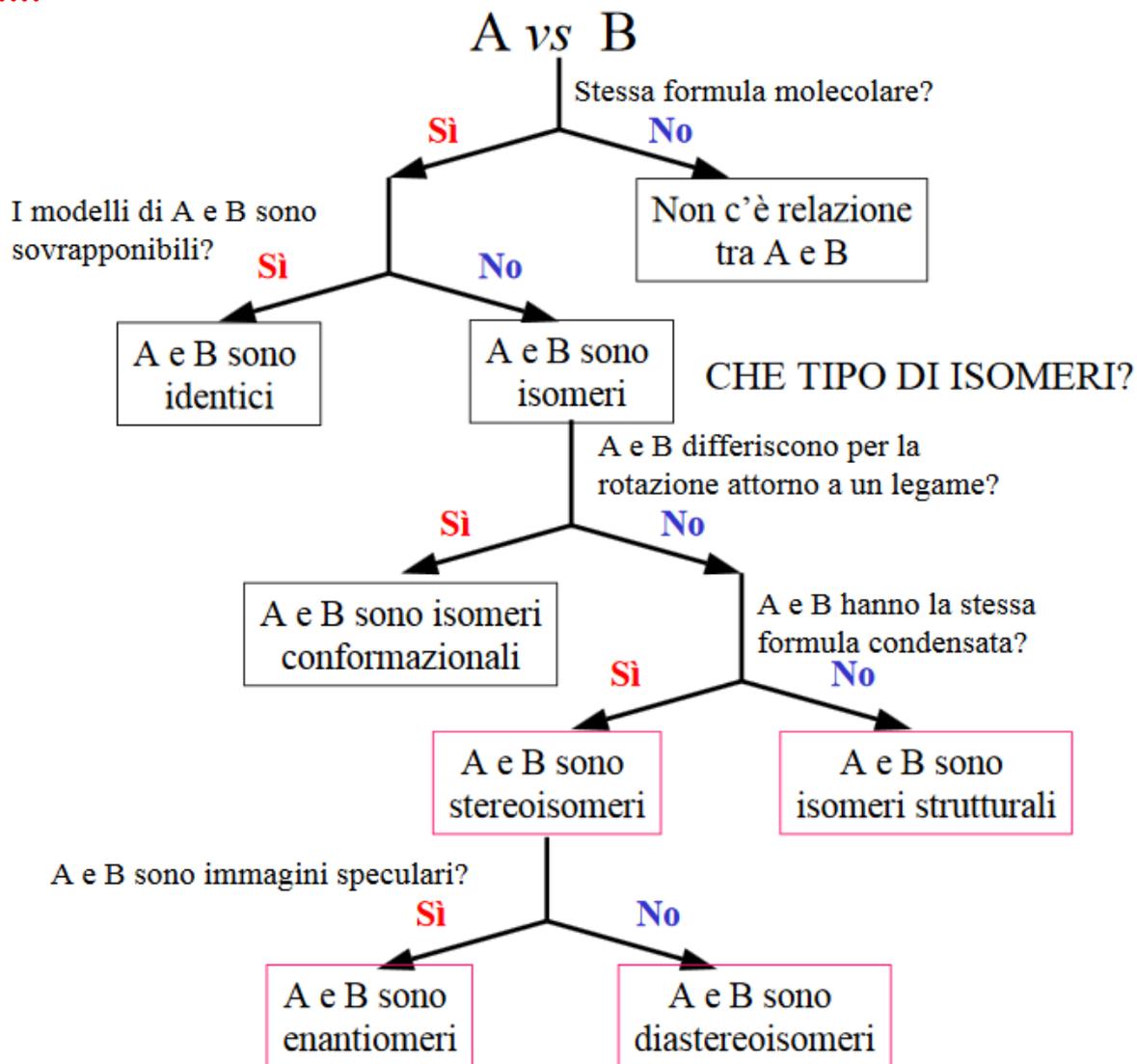
pastoso

catena non allineata lungo un asse

minor simmetria

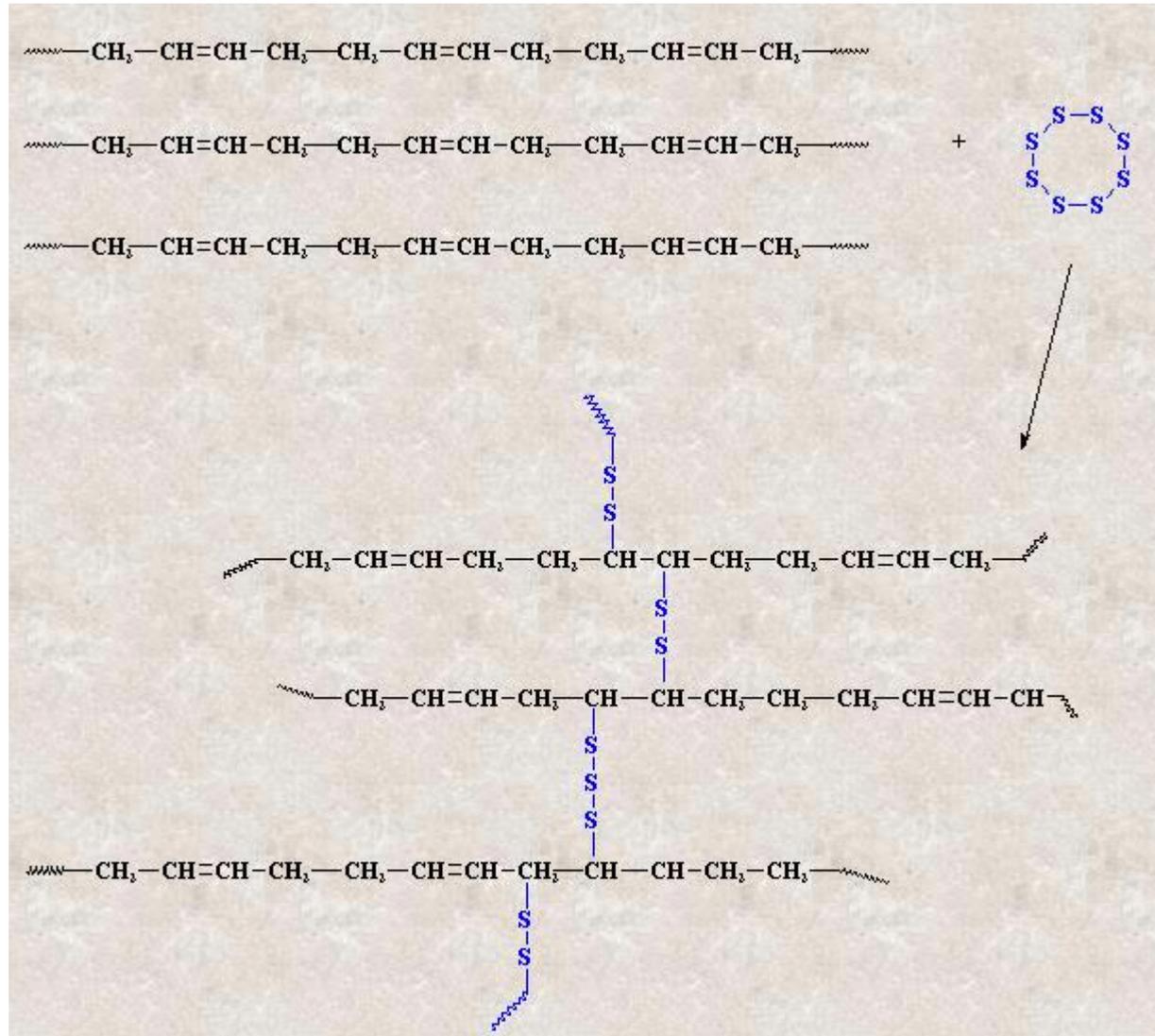


riassumendo.....



ESEMPIO:
Reticolazione di
polidieni

Grazie alla presenza di doppi legami lungo la catena polimerica, questi polimeri possono essere **reticolati** mediante un processo detto **vulcanizzazione**



CONFORMAZIONE DELLE MACROMOLECOLE

I polimeri in condizioni termodinamiche opportune possono passare da uno **stato amorfo disordinato** (formalmente un liquido) per raggiungere uno **stato ordinato (cristallino)** oppure, eventualmente, uno **stato di ordine parziale (semicristallino)** oppure uniforme (**stato mesomorfo dei cristalli liquidi polimerici**).

Sia nello stato amorfo che in quello mesomorfo o cristallino, le **caratteristiche dei polimeri** sono il risultato delle dimensioni e delle geometrie delle catene.

E' opportuno pertanto definire e comprendere le diverse conformazioni (**forma=shape**) delle catene, oltre alle dimensioni (**size**).

Una catena polimerica, costituita da molte unità di ripetizione, può assumere diverse conformazioni: **compatta, estesa, casuale (random), a bastoncino (rod) o sferica, elicoidale**.



Compact



Extended



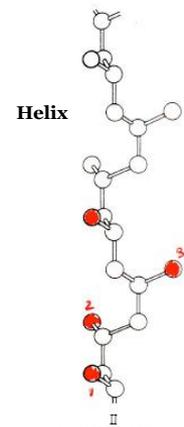
Random



Rod



Sphere





Compact



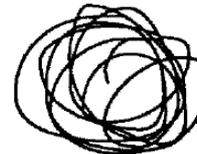
Extended



Random



Rod



Sphere



**Quali sono i fattori stabilizzanti di queste strutture?
Come posso determinare/predire la topologia, le proprietà, delle catene?**

Metodologie sperimentali

Quali sono le tecniche
che mi danno informazioni sulla
dimensione e forma
delle macromolecole?

Approccio teorico

Quali sono i modelli descrittivi
che permettono di predire le
dimensioni e forma delle
macromolecole?

MECCANICA MOLECOLARE

Le conformazioni di una catena polimerica sono stabilizzate da legami non covalenti (**interazioni deboli**) intramolecolari

Interazioni che stabilizzano le conformazioni:

forza di van de Waals :

1. forza dipolo permanente-dipolo permanente o **forza di Keesom** (esempio: legame idrogeno) (energia dell'ordine di 4 kJ/mole);
2. forza dipolo permanente-dipolo indotto (o **forza di Debye**);
3. forza dipolo indotto istantaneo-dipolo indotto istantaneo (o **forza di dispersione di London**)

forza di Coulomb :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

legame idrogeno:

Forze di dispersione di London



- ◇ Deriva dalle fluttuazioni della carica (e quindi della densità elettronica) di una molecola A . Queste fluttuazioni creano un campo elettromagnetico che interagisce con la densità di carica della seconda molecola B . Il risultato netto è un termine di energia attrattivo. ■
- L'espressione per l'energia potenziale si ricava attraverso un trattamento quantomeccanico dell'oscillatore armonico, in cui le frequenze di oscillazione per A e B sono ν_A e ν_B (modello di Drude),

$$U_{\mu_A^{\text{ind}} \mu_B^{\text{ind}}}(R) = -\frac{3h\alpha_A\alpha_B}{2(\epsilon_0\epsilon)^2} \frac{\nu_A\nu_B}{(\nu_A + \nu_B)} \frac{1}{R^6}$$

h è la costante di Planck.

L'energia media è sempre attrattiva e varia come R^{-6}

Dipoli indotti e polarizzabilità

- ◇ Quando una distribuzione di carica elettrica (orbitali) si trova in un campo elettrico si può generare una deformazione: le cariche positive vengono attratte nella direzione di \mathbf{E} quelle negative nella direzione opposta.
- Si genera quindi un momento di dipolo elettrico indotto μ^{ind}
- La relazione tra \mathbf{E} e μ^{ind} definisce la matrice di polarizzabilità α

$$\mu^{\text{ind}} = \alpha \cdot \mathbf{E}$$

$$\begin{bmatrix} \mu_x^{\text{ind}} \\ \mu_y^{\text{ind}} \\ \mu_z^{\text{ind}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{yx} & \alpha_{zx} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{zy} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$



«Tensore polarizzabilità»

- ◇ Per distribuzioni piuttosto simmetriche di carica (ad esempio una piccola molecola) o per una macromolecola a grande distanza (ad esempio una proteina) si può approssimare la matrice di polarizzabilità con una più semplice polarizzabilità scalare

$$\boldsymbol{\mu}^{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad \alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

- ◇ In questo caso $\boldsymbol{\mu}^{\text{ind}}$ ha sempre la direzione e il verso di \mathbf{E}
- Si può dimostrare che il termine α/ϵ_0 ha le dimensioni di un volume: pertanto più grande è il volume molecolare, più grande risulta la polarizzabilità.

Carica-carica

(Potenziale di Coulomb)

- ◇ E' il termine più semplice, necessario ad esempio per descrivere l'interazione tra due ioni. Le cariche hanno simmetria sferica, per cui non è necessaria nessuna variabile angolare,

$$U_{Q_A Q_B}(R) \equiv \langle U_{Q_A Q_B} \rangle (R) = \frac{Q_A Q_B}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{R}$$

L'energia è positiva (e quindi di tipo repulsivo) se le cariche hanno stesso segno, negativa (attrattiva) se il segno delle cariche è opposto.

Carica-dipolo

- ◇ Immaginiamo che la molecola B abbia un momento di dipolo elettrico permanente μ_B (come l'acqua) e che interagisca con uno ione A dotato di carica Q_A .
- ◇ Conviene calcolare prima il campo elettrico \mathbf{E} generato da A e quindi scrivere l'energia di interazione tra \mathbf{E} e μ_B

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{Q_A}{R^2} \mathbf{u}_R \quad \mathbf{u}_R \text{ vettore unitario lungo } \mathbf{R}$$

$$U_{Q_A\mu_B}(R, \theta) = -\mu_B \cdot \mathbf{E} = -\mu_B E \cos \theta = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cos \theta \frac{Q_A\mu_B}{R^2}$$

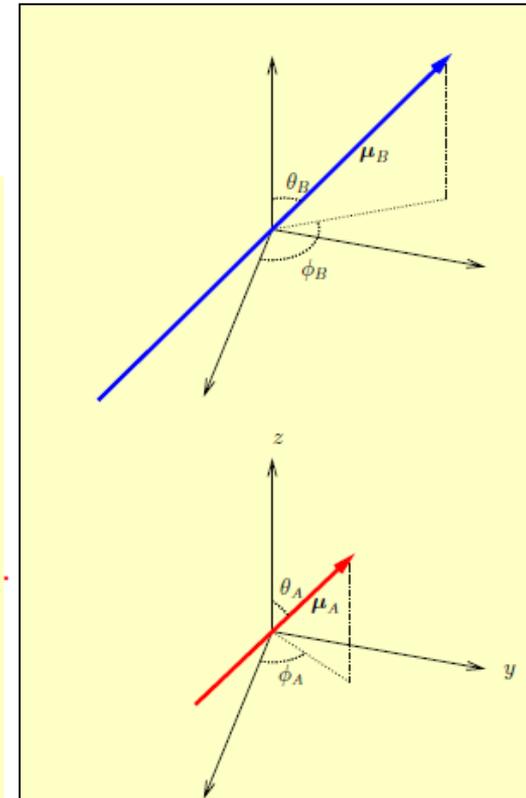
L'energia è repulsiva o attrattiva in funzione di θ

Dipolo-dipolo

- ◇ In questo caso sia A che B hanno momenti di dipolo permanenti, μ_A e μ_B . Ad esempio due molecole d'acqua. Per descrivere correttamente tutte le possibili posizioni abbiamo bisogno di due angoli per ciascun dipolo: θ_A, ϕ_A e θ_B, ϕ_B
- L'energia potenziale si ricava dapprima calcolando il campo elettrico \mathbf{E} generato da μ_A e quindi applicando la nota relazione $U = -\mu_B \cdot \mathbf{E}$.
Risulta

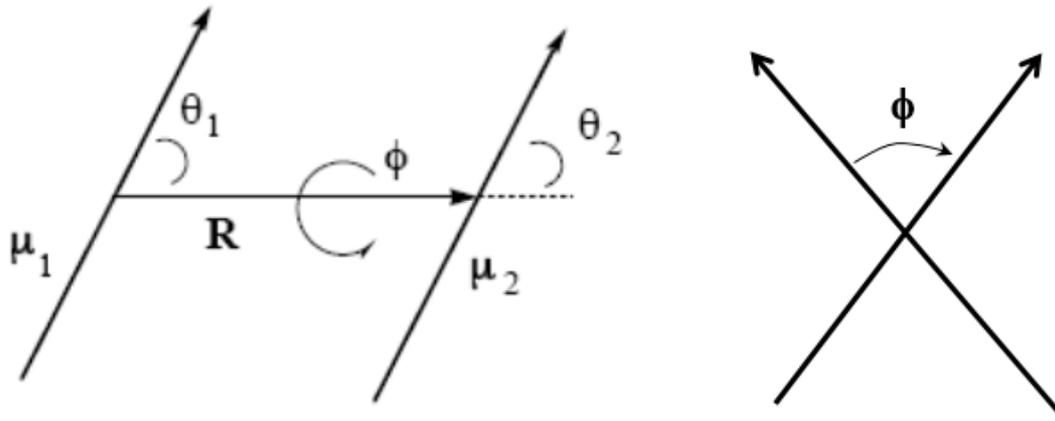
$$U_{\mu_A \mu_B}(R, \theta_A, \phi_A, \theta_B, \phi_B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \times [\sin \theta_A \sin \theta_B \cos(\phi_A - \phi_B) - 2 \cos \theta_A \cos \theta_B] \frac{\mu_A \mu_B}{R^3}$$

L'energia è repulsiva o attrattiva in funzione di $\theta_A, \phi_A, \theta_B, \phi_B$.



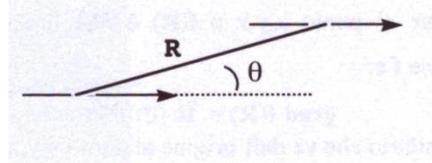
Dipolo-dipolo

- ◇ In questo caso sia A che B hanno momenti di dipolo permanenti.
 μ_A e μ_B .



$$V_{12} = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} (\cos \phi - 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2)$$

I) Per $0 < \theta_1 = \theta_2 = \theta < \pi/2$ (e quindi $\phi = 0$):

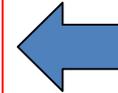
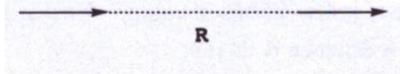


$$V_{12} = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R^3} (1 - 3\cos^2\theta)$$

II) per $\theta_1 = \theta_2 = 0$ (a), $\cos^2\theta = 1$, l'eq (6-4) diventa:

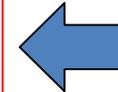
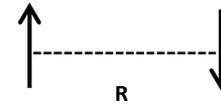
$$V_{12} = -\frac{2 \mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R^3}$$

in questo caso, $V_{12} = V_{\min}$: essa corrisponde all'interazione attrattiva *testa-coda*.



III) per $\theta_1 = \theta_2 = \pi/2$ e $\phi = 0$

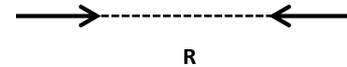
$$V_{12} = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R^3}$$



IV) per $\theta_1 = 0, \theta_2 = \pi$ (a), e quindi $\phi = \pi$, $\cos\theta_1 = 1$ e $\cos\theta_2 = -1$:

$$V_{12} = +\frac{2 \mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R^3}$$

In questo caso, V_{12} corrisponde all'interazione repulsiva *testa-testa*.



V) per $\theta_1 = 0, \theta_2 = \pi/2$ e $\phi = \pi/2$

$$V_{12} = 0$$



Carica-dipolo indotto

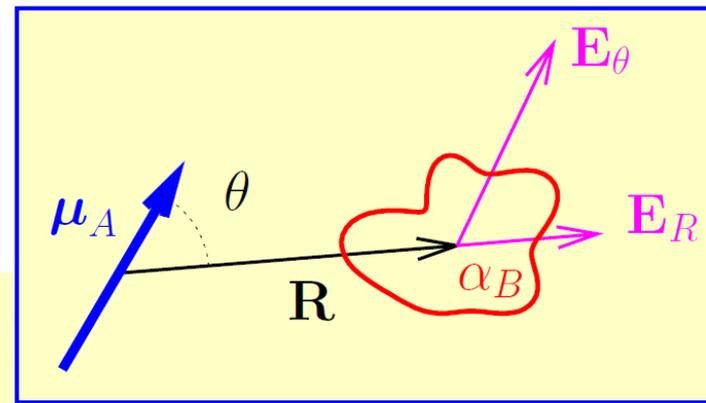
- ◇ Ad esempio una molecola B (dotata di grande polarizzabilità scalare α_B) e uno ione A con carica Q_A .
- Per calcolare il termine di energia conviene considerare il campo elettrico \mathbf{E} generato da A ($E = Q_A/4\pi\epsilon_0\epsilon R^2$) e quindi scrivere l'energia di interazione tra \mathbf{E} e μ_B^{ind} .
- ◇ Tuttavia, poichè μ_B^{ind} dipende da \mathbf{E} , occorre calcolare l'energia potenziale attraverso un integrale (cioè riprendendo la sua definizione),

$$U_{Q_A\mu_B^{\text{ind}}} = - \int_{\infty}^r F(r)dr = - \int_0^E \mathbf{E} \cdot d\mu_B^{\text{ind}} = -\alpha_B \int_0^E \mathbf{E} \cdot d\mathbf{E} = -\alpha_B \int_0^E E dE = -\alpha_B \frac{E^2}{2}$$

$$U_{Q_A\mu_B^{\text{ind}}} = -\frac{Q_A^2\alpha_B}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \frac{1}{R^4}$$

L'energia è sempre attrattiva e varia come R^{-4}

Dipolo-dipolo indotto



- ◇ Come esempio pensiamo ad un dipolo permanente A (come quello di una molecola d'acqua) e una molecola B (dotata di grande polarizzabilità scalare α_B)

- ◇ Prendiamo in prestito un risultato dell'elettrostatica

$$\psi(R, \theta) = \frac{\mu_B \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon R^2} \quad \mathbf{E}(R, \theta) = \mathbf{E}_R(R, \theta) + \mathbf{E}_\theta(R, \theta) = \frac{\mu_B}{4\pi\epsilon_0\epsilon R^3} (2 \cos \theta \mathbf{u}_R + \sin \theta \mathbf{u}_\theta)$$

dove \mathbf{u}_R e \mathbf{u}_θ sono due vettori unitari il primo lungo \mathbf{R} l'altro lungo μ_B

$$U_{\mu_A \mu_B^{\text{ind}}} = -\alpha_B \int_0^E \mathbf{E} \cdot d\mathbf{E} = -\alpha_B \left[\int_0^{E_R} E_R dE_R + \int_0^{E_\theta} E_\theta dE_\theta \right] = -\frac{\alpha_B}{2} (E_R^2 + E_\theta^2)$$

$$U_{\mu_A \mu_B^{\text{ind}}} = -\frac{\mu_A^2 \alpha_B}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} (3 \cos^2 \theta + 1) \frac{1}{R^6}$$

L'energia è sempre attrattiva e varia come R^{-6}

Tabella riassuntiva

| Tipo di interazione | $U(R, \Omega)$ |
|-------------------------------|--|
| Carica-carica | $\frac{Q_A Q_B}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{R}$ |
| Carica-dipolo | $-\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cos\theta \frac{Q_A \mu_B}{R^2}$ |
| Dipolo-dipolo | $\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} [\sin\theta_A \sin\theta_B \cos(\phi_A - \phi_B) - 2 \cos\theta_A \cos\theta_B] \frac{\mu_A \mu_B}{R^3}$ |
| Carica-dipolo indotto | $-\frac{Q_A^2 \alpha_B}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \frac{1}{R^4}$ |
| Dipolo-dipolo indotto | $-\frac{\mu_A^2 \alpha_B}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} (3 \cos^2\theta + 1) \frac{1}{R^6}$ |
| Dipolo-quadrupolo | ... |
| Quadrupolo-quadrupolo | ... |
| Dipolo indotto-Dipolo indotto | $-\frac{3h\alpha_A\alpha_B}{2(\epsilon_0\epsilon)^2} \frac{\nu_A\nu_B}{(\nu_A+\nu_B)} \frac{1}{R^6}$ |

- Tutti i termini di dipolo R^{-6} sono compresi nel cosiddetto termine "attrattivo" dell'interazione di van der Waals, e rappresentano la parte sostanziale dell'interazione a corto raggio.

Forze di Van der Waals

Attrazione di van der Waals

In generale, l'interazione attrattiva totale fra molecole *neutre*, polari o apolari, denominata attrazione di van der Waals, dipende dal contributo delle interazioni descritte precedentemente, dipolare, di induzione e di dispersione. Dato che tutte e tre dipendono dall'inverso della sesta potenza della distanza si può esprimere unitariamente l'energia di attrazione come

$$U = -\frac{A}{r^6}$$

dove la costante di proporzionalità A dipende dall'identità delle molecole interagenti.

Repulsione di van der Waals

Tutti gli atomi e le molecole si respingono a brevi distanze, a causa della repulsione dei nuclei e degli elettroni, chiamata repulsione sterica o di van der Waals. La repulsione avviene sia fra due atomi di una stessa molecola (*intramolecolare*), sia fra due atomi di molecole diverse (*intermolecolare*). L'energia di interazione della repulsione è di solito rappresentata dalla relazione

$$U = \frac{B}{r^{12}}$$

dove la costante di proporzionalità B dipende dalla natura degli atomi. La repulsione cresce inversamente a r^{12} , cioè molto bruscamente.

Potenziale di Lennard-Jones

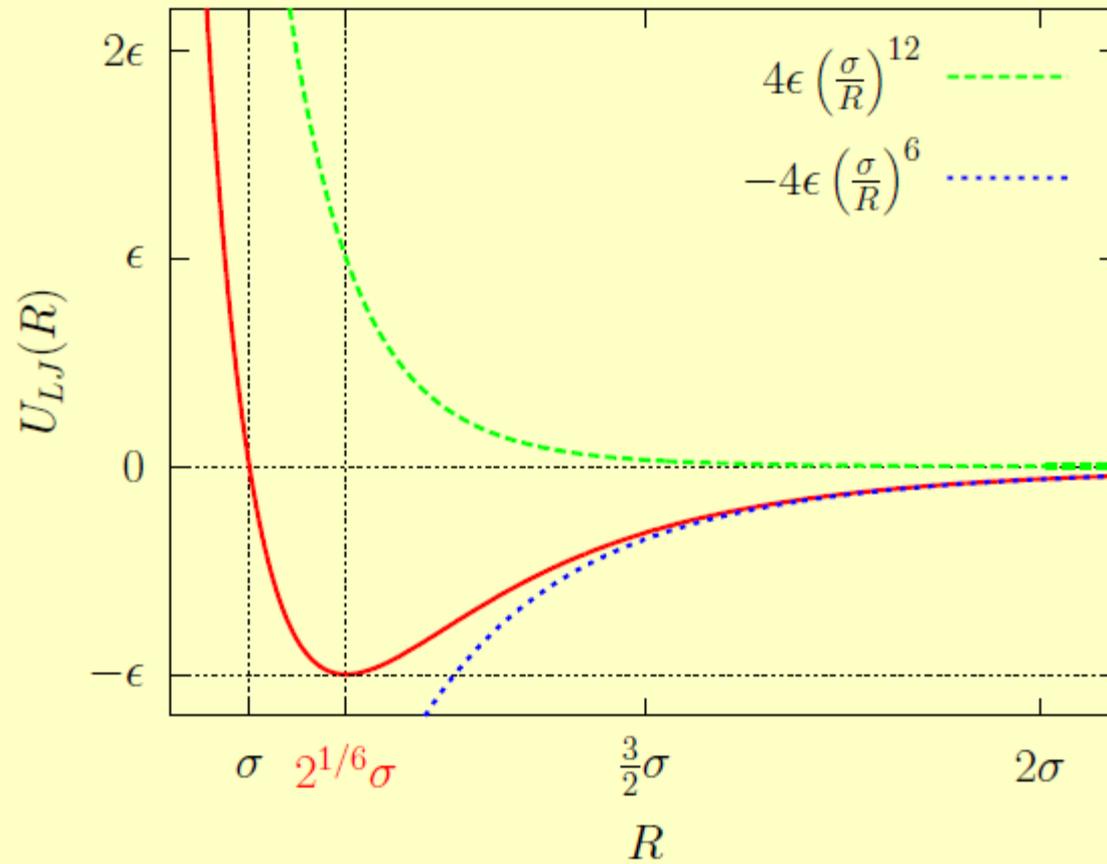
- ◇ E' uno dei potenziali più frequentemente utilizzati per descrivere l'interazione tra due molecole prive di carica.

$$U_{LJ}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

- σ è il raggio della sfera che approssima l'atomo o la molecola in un modello a sfera rigida.
- E' costituito da una parte repulsiva di tipo R^{-12} e una parte attrattiva di tipo van der Waals R^{-6} . I due parametri che lo caratterizzano sono la distanza σ che annulla U_{LJ} e la profondità della buca ϵ . La distanza d'equilibrio risulta $2^{1/6}\sigma \approx 1.122\sigma$.

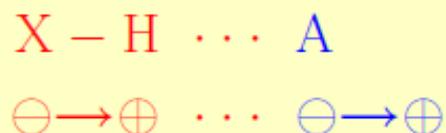
Esempio: per H_2O si ha $\sigma = 3.1655\text{\AA}$ e $\epsilon = 0.6502 \text{ kJ/mol}$

Plot di $U_{LJ}(R)$



Legame idrogeno

- ◇ Il legame idrogeno è un caso particolare di interazione fra dipolo-dipolo fra dipoli permanenti.



- X è un atomo molto elettronegativo come N, O, o F, che attrae gli elettroni di valenza, acquisendo una parziale carica negativa δ^- lasciando l'idrogeno con una parziale carica positiva δ^+ . Il gruppo $X - H$ viene detto donatore D.
- Il legame idrogeno si forma quando la carica positiva su H viene in contatto con un doppietto elettronico di un gruppo funzionale di un'altra molecola, il quale lega l'H e viene definito accettore A.

Legame idrogeno

| D | A | R_{AD} (Å) |
|-------|--------|--------------|
| N – H | :: O = | 2.90 |
| N – H | : OH | 2.90 |
| N – H | : N = | 3.10 |
| N – H | : S | 3.70 |
| O – H | :: O = | 2.75 |
| O – H | : OH | 2.75 |

- ◇ L'energia del legame idrogeno $U_{HB} \simeq 40$ kJ/mol è inferiore al legame covalente ($\simeq 500$ kJ/mol), ma superiore alla energia di Van der Waals ($\simeq 1$ kJ/mol).

Legame idrogeno

- Una descrizione quantitativa di U_{HB} si ha con un trattamento quantomeccanico

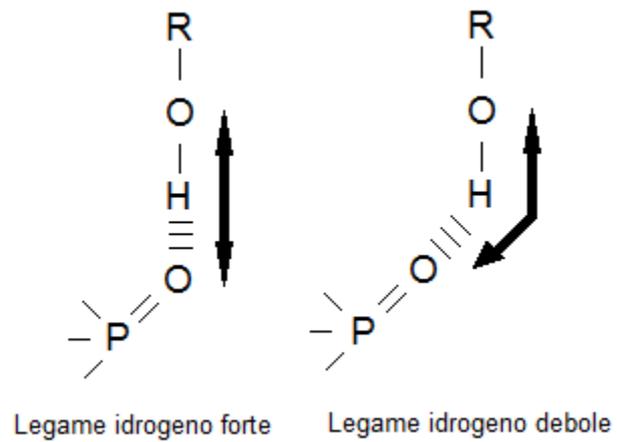
$$\psi_{HB} = a\psi_{A,D}^0 + b\psi_{A-D}^1$$

$\psi_{A,D}^0$ è la funzione d'onda di A e D separati, ψ_{A-D}^1 quella di una coppia ionica in cui un elettrone è passato da D a A. a e b sono due parametri "aggiustabili".

- ◇ Una recente approssimazione dell'energia di interazione risulta

$$U_{HB} = \cos \theta \left(\frac{B'_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{A'_{ij}}{R_{ij}^6} \right) + (1 - \cos \theta) \left(\frac{B_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{A_{ij}}{R_{ij}^6} \right)$$

θ è l'angolo DHA, le costanti A'_{ij} , B'_{ij} , A_{ij} e B_{ij} dipendono dalla coppia ij accettore/donatore.



L'attrazione i dipoli è massima quando gli atomi coinvolti (in questo caso O, H e O) sono disposti in **linea retta** sullo stesso piano.

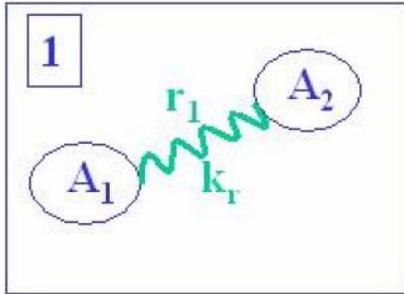
Energia e conformazione di una macromolecola

- ◇ Si studia nel dettaglio l'energia potenziale conformazionale di una macromolecola. Si distingue tra energia potenziale di legame (b) e di non-legame (nb)

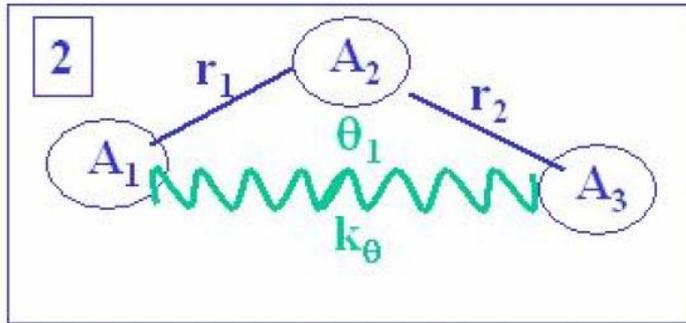
$$U = U^b + U^{nb}$$

- Il termine U^b rappresenta l'energia conformazionale dovuta ai legami chimici. Dipende:
 1. Dalla distanza di legame r di ciascun legame
 2. Dall'angolo di legame θ tra 3 atomi adiacenti
 3. Dall'angolo diedro ϕ tra 4 atomi adiacenti

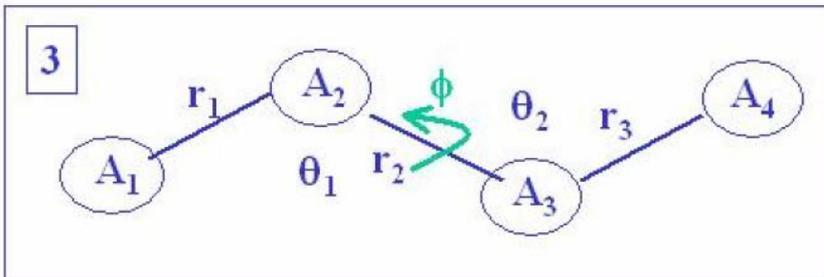
Si adotta una descrizione classica di U^b



$$U(r) = \frac{1}{2} K_r (r - r_0)^2$$



$$U(\vartheta) = \frac{1}{2} K_\vartheta (\vartheta - \vartheta_0)^2$$



$$U(\varphi) = \sum_k c_k \cos^k \varphi \approx \frac{1}{2} [1 + \cos(3\varphi)]$$

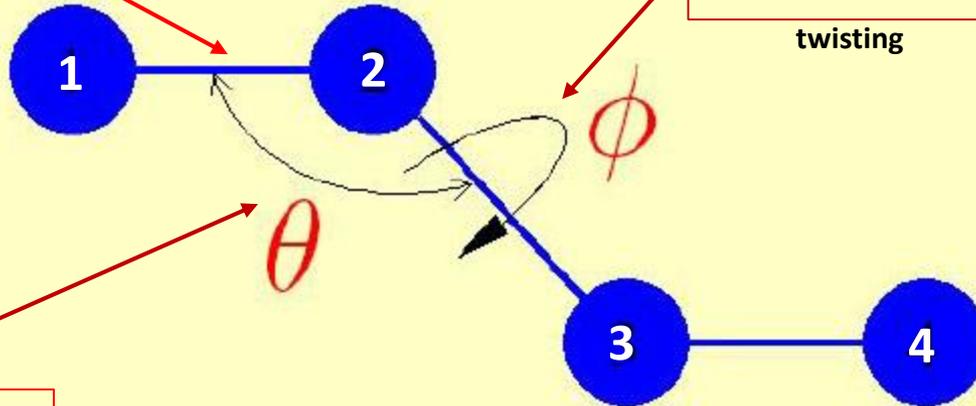
Energia potenziale di legame

Quattro atomi adiacenti

$$U_1^b = K_1(r - r_0)^2$$

stretching

r



$$U_3^b = \frac{V}{2}[1 + \cos(n\phi - \gamma)]$$

twisting

$$U_2^b = K_2(\theta - \theta_0)^2$$

bending

Energia potenziale di non-legame

- ◇ E' dovuta a tutti gli altri effetti ad esclusione dei legami chimici. Distinguiamo almeno tre termini

1. Interazione di Coulomb

$$U_1^{nb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{r_{ij}}$$

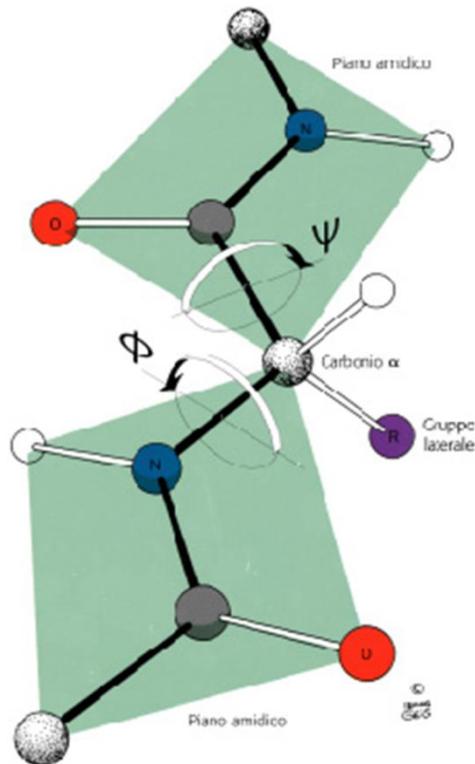
2. Interazione di Lennard-Jones

$$U_2^{nb} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

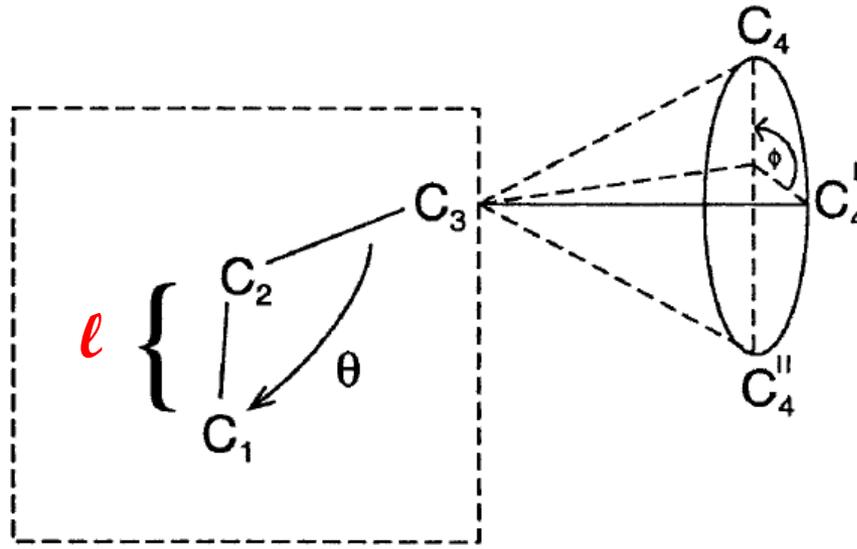
3. Legami idrogeno

$$U_3^{nb} = \cos \theta \left(\frac{B'_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{A'_{ij}}{r_{ij}^6} \right)$$

La conformazione della macromolecola definisce la disposizione degli atomi e dei gruppi atomici nello spazio, quale risulta a seguito della rotazione che avviene attorno ai legami che costituiscono lo scheletro della catena polimerica.



**Gli angoli ϕ e ψ
possono ruotare**



La configurazione della catene di 4 atomi è determinata da 3 parametri: la lunghezza di legame l ; l'angolo di rotazione θ (angolo di legame) e l'angolo diedro ϕ .

Considerazioni statistiche

T << **273K**: (al di sotto della temperatura di cristallizzazione) tutte le molecole avranno la stessa conformazione descritta dalla posizione più stabile .

T ambiente: in un sistema costituito da un numero N molto grande di molecole, in ciascun istante sono presenti tutte le conformazioni possibili, da quelle più stabili a quelle meno stabili.

Ma con **diversa probabilità**: per esempio, le conformazioni sfalsate sono più probabili di quelle eclissate.

La distribuzione delle diverse situazioni nel sistema è descritta dall'**equazione di Boltzman**, che fornisce la probabilità p_i di ciascun stato conformazionale i (definito dall'angolo di rotazione) in funzione dell'energia conformazionale $E(\varphi)$ e della temperatura T :

La **probabilità di occupazione** del j -esimo stato è:

$$p_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{q}$$

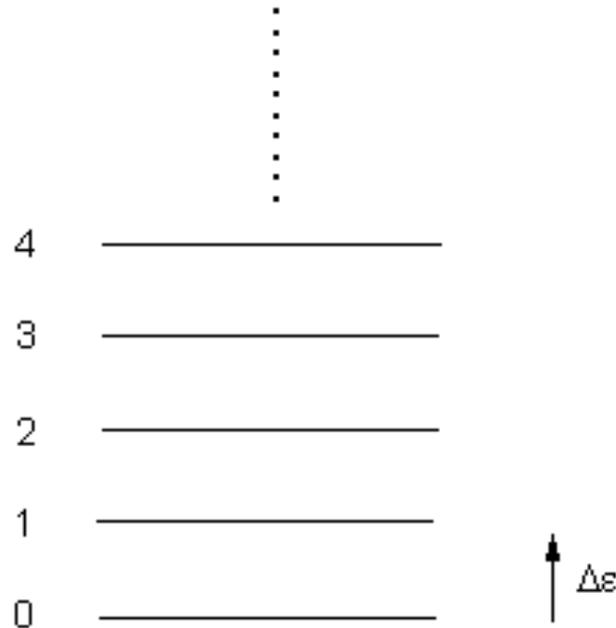
dove k è la costante di Boltzman e q la **funzione di partizione**:

$$q = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

ma prima un ripasso di termodinamica statistica

FUNZIONE DI PARTIZIONE

Consideriamo un equilibrio semplice tra più livelli energetici
non degeneri equispaziati



Il rapporto tra le probabilità di occupazione tra due stati è:

$$\frac{P_i}{P_{i-1}} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right)$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right)$$

Quindi

$$\frac{P_2}{P_1} \times \frac{P_1}{P_o} = \frac{P_2}{P_o} = \exp\left(-2 \frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right)$$

generalizzando

$$\frac{P_n}{P_o} = \exp\left(-n \frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right)$$

Conoscendo P_o e $\Delta\varepsilon$ conosciamo anche tutti gli altri P_n

Poichè

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1$$

e

$$P_n = P_o \exp\left(-n \frac{\Delta\varepsilon}{RT}\right)$$

si ha

$$P_o \sum \exp\left(-\frac{n\Delta\varepsilon}{RT}\right) = 1$$

e

$$P_o = \frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\Delta\varepsilon}{RT}\right)}$$



In generale

$$P_n = \frac{\exp\left(-\frac{n\Delta\varepsilon}{RT}\right)}{q}$$

dove

$$q = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\Delta\varepsilon}{RT}\right) \quad \text{viene chiamata } \mathbf{funzione \ di \ partizione}$$

T bassa (stato solido):

sono privilegiati gli stati conformazionali ad energia più bassa,

T alta:

in assenza di vincoli di simmetria o di impacchettamento (stato fuso o soluzione), troveremo una **distribuzione di tutti gli stati conformazionali** in sequenza statistica e intercambiabili gli uni negli altri (struttura dinamica) con una frequenza che dipende dall'esponente della probabilità di Boltzman.

La probabilità che una data conformazione venga popolata ad una certa temperatura è data dalla *Distribuzione di Boltzmann*:

$$p(\phi) = \frac{\exp\left[-\frac{E(\phi)}{RT}\right]}{\int_0^{2\pi} \exp\left[-\frac{E(\phi)}{RT}\right] d\phi}$$

$$\int_0^{2\pi} p(\phi) d\phi = 1$$

Utilità della funzione di partizione

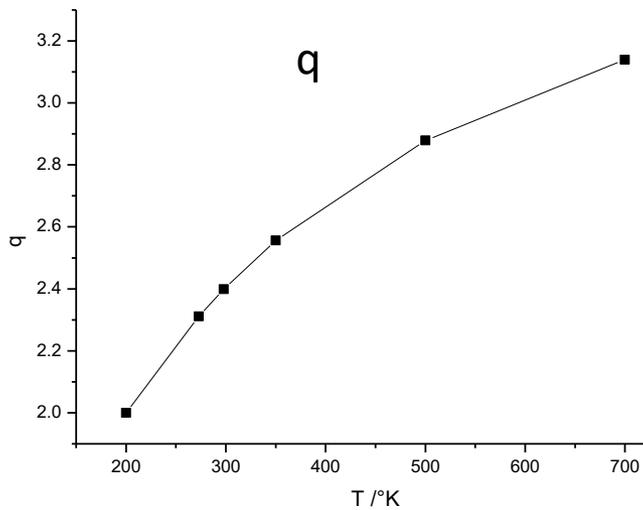
Per j livelli o stati energetici si ha:

$$q = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

Dove k è la costante di Boltzman.

La **probabilità di occupazione** del j -esimo stato è:

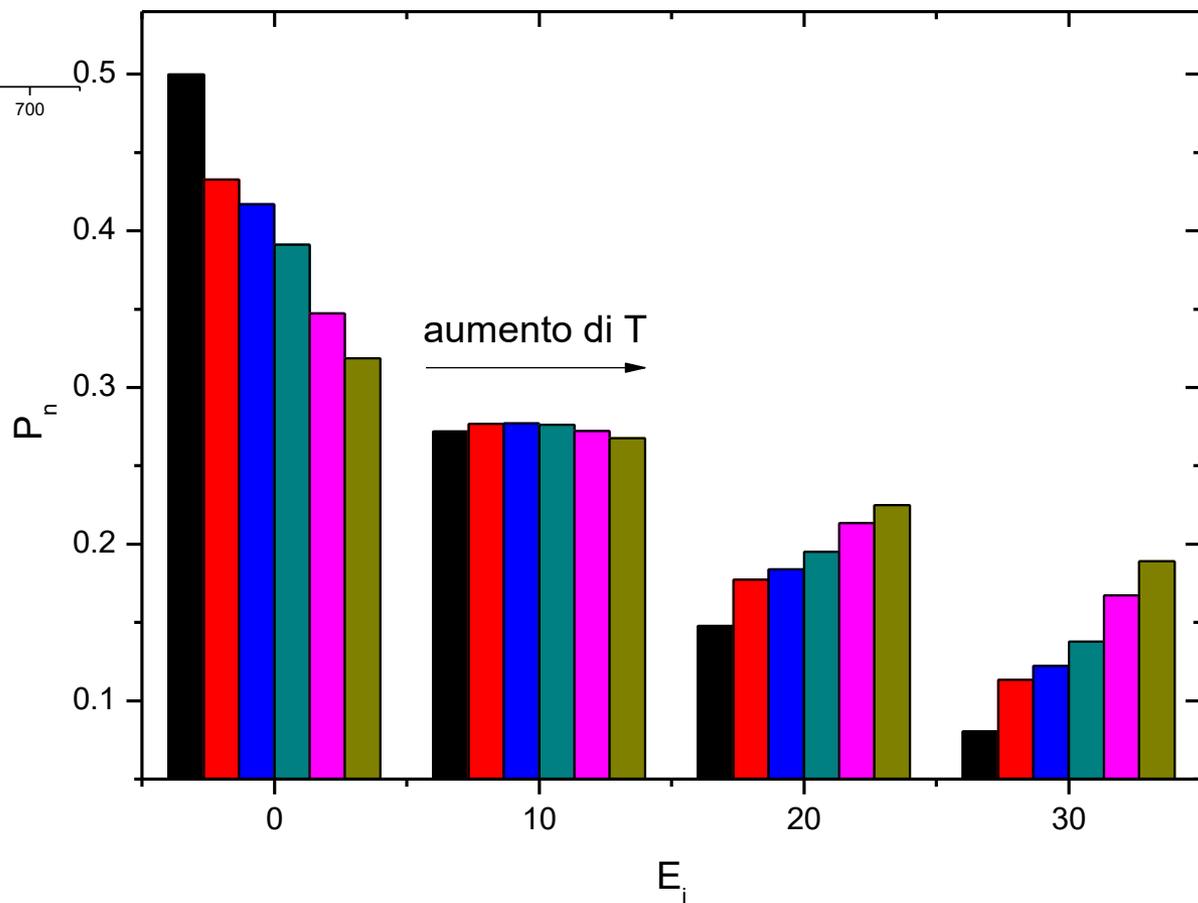
$$p_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{q}$$



$$p_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{q}$$

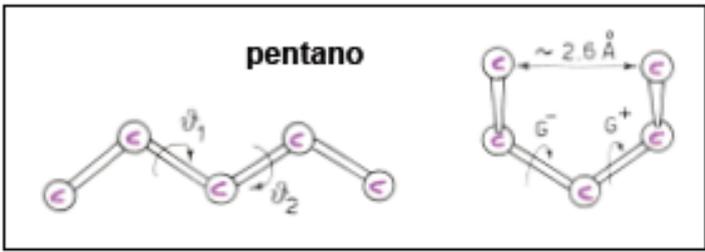
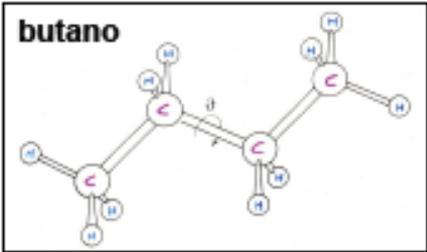
$$q = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

$E_4=30$ _____
 $E_3=20$ _____
 $E_2=10$ _____
 $E_1=0$ _____



MODELLO DEGLI STATI ISOMERICI ROTAZIONALI

Regolarità conformazionale



$$P_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}$$

possibili conformazioni del butano
T **E=0**
G+, G- **ΔE=0.5**

possibili conformazioni del pentano
TT **E=0**
TG+, TG-, G+T, G-T **ΔE**
G-G-, G+G+ **2ΔE**

$$P_{TT} = \frac{1}{1 + 2\exp(-\Delta E/RT)} = 0.54$$

$$P_{TT} = \frac{1}{1 + 4\exp(-\Delta E/RT) + 2\exp(-2\Delta E/RT)} = 0.33$$

Le conformazioni corrispondenti ad angoli di rotazione sfalsati, corrispondono a minimi relativi di energia cui corrispondono massimi di probabilità molto accentuati

è lecito introdurre l' approssimazione che solo questi angoli possono esistere
(modello degli stati isomerici rotazionali)

Termodinamica statistica:

Espressione delle grandezze termodinamiche mediante la funzione di partizione

Derivazione dell'energia interna U del sistema che è uguale alla media dell'energia degli stati a volume costante:

$$U \equiv \bar{E} = \frac{\sum_j E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{q} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

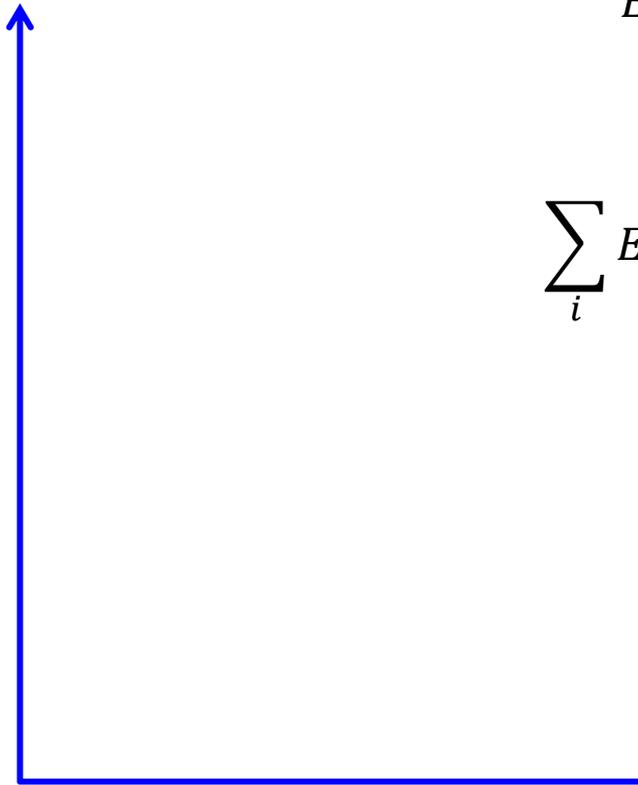


n. 1844

† Duino, 5 settembre 1906



$$U \equiv \bar{E} = \frac{\sum_j E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{q}$$



$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) &= \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{E_i}{kT}\right) \\ &= -\frac{E_i}{kT^2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \end{aligned}$$

$$E_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

$$\sum_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

$$\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = kT^2 \frac{\partial q}{\partial T}$$

$$U = \frac{kT^2}{q} \frac{\partial q}{\partial T}$$

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln q}{\partial T}$$

La **varianza** nell'energia (o *fluttuazione dell'energia*) è

$$\langle(\delta E)^2\rangle \equiv \langle(E - \langle E \rangle)^2\rangle = \frac{\partial^2 \ln q}{\partial \beta^2}. \quad \beta = 1/kT$$

L'**entalpia** è

$$H = -\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} + k_B T V \frac{\partial \ln q}{\partial V}.$$

La **capacità termica** è

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \langle \delta E^2 \rangle.$$

L'**entropia** è

$$S \equiv -k_B \sum_j P_j \ln P_j = k_B (\ln q + \beta \langle E \rangle) = \frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln q) = -\frac{\partial A}{\partial T}$$

dove A è l'**energia libera di Helmholtz** definita come $A = U - TS$, ove $U = \langle E \rangle$ è l'energia totale e S è l'**entropia**, cosicché

$$A = \langle E \rangle - TS = -k_B T \ln Z.$$

L'**energia libera di Gibbs** è

$$G = -k_B T \ln Z + k_B T V \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

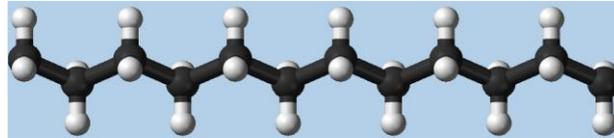


Macromolecole

a T bassa : sono privilegiati gli stati conformazionali ad energia più bassa.

Lo stato di **minima energia** conformazionale è quello più probabile e pertanto viene associato ad una struttura ordinata con un definito insieme di variabili strutturali. Tutte le molecole avranno la stessa conformazione descritta dalla struttura più stabile (**conformazione elicoidale, stato solido cristallino**).

Elica binaria del PE:

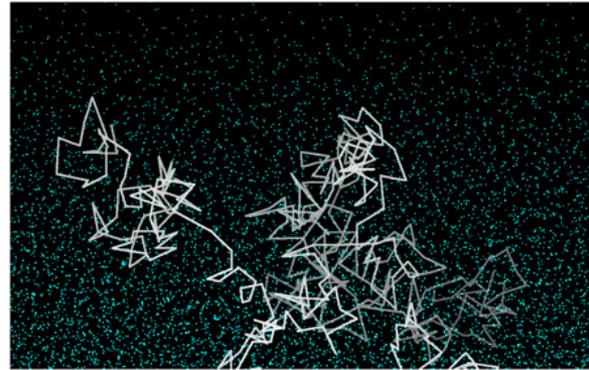


Elica ternaria del PP isotattico:



Macromolecole

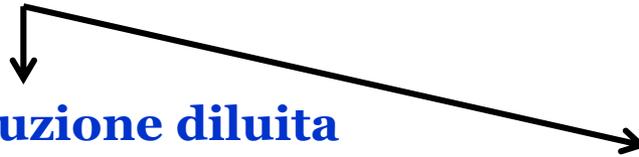
a T alta: in assenza di vincoli di simmetria o di impacchettamento (**stato fuso o in soluzione**), troveremo una distribuzione di tutti gli stati conformazionali **accessibili e intercambiabili** gli uni negli altri (struttura dinamica) con una **probabilità** che dipende dall'esponente della probabilità di Boltzman. Un esempio di catena nello stato disordinato è:



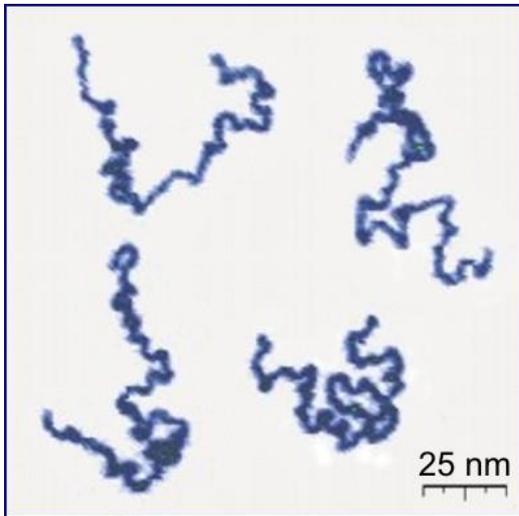
deve essere chiaro che il disegno rappresenta una “**particolare**” catena, una fotografia istantanea di uno degli stati conformazionali della catena

In realtà:

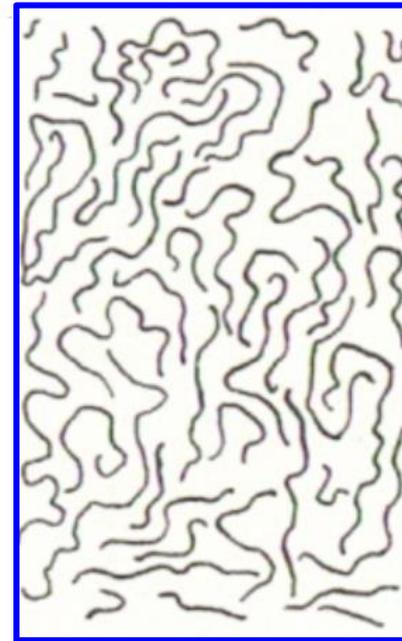
il sistema macroscopico è costituito da un numero molto grande di catene aventi tutte **conformazioni diverse** (*catene disordinate, stato amorfo*).



Polimeri in soluzione diluita



**Polimeri in soluzione concentrata
o allo stato fuso**



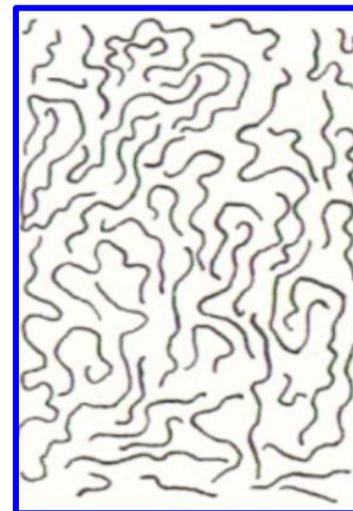
Nei suoi movimenti casuali la catena polimerica potrebbe interagire con altre catene o con segmenti della sua stessa catena.



La condizione "**ideale**", in cui viene valutata l'energia conformazionale di un segmento di catena ed estrapolata a tutta la catena, trascura tali interazioni a lungo raggio e si dice "**non perturbata**"; esistono situazioni sperimentali (di solvente e di temperatura) che la riproducono.

La distribuzione statistica degli stati conformazionali lungo la catena polimerica assicura la possibilità di calcolare le "**dimensioni**" della catena mediante una **operazione di media**.

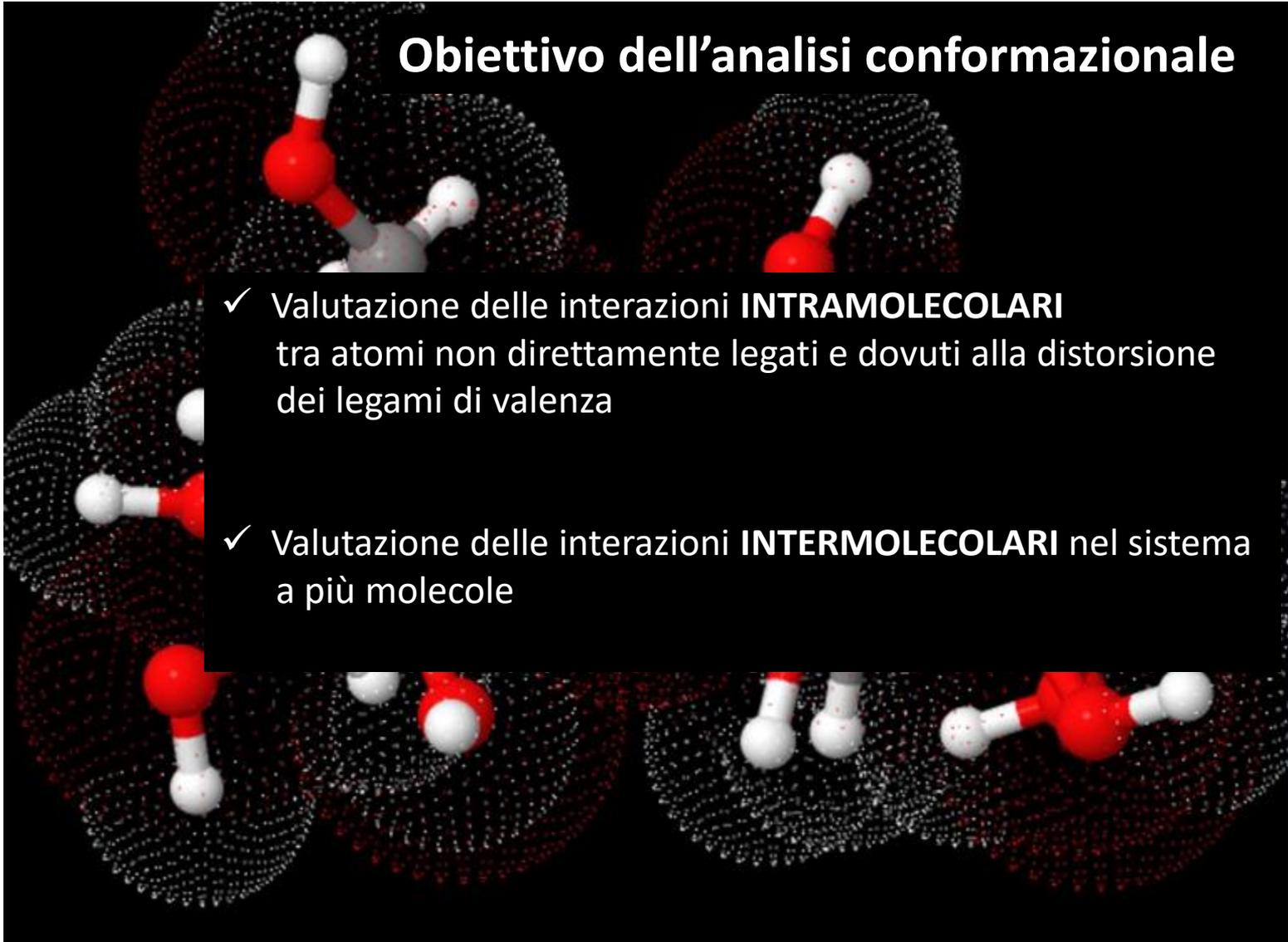
La "**dimensione**" fa parte delle
«**proprietà macromolecolari**»



LE PROPRIETA' CONFORMAZIONALI

Obiettivo dell'analisi conformazionale

- ✓ Valutazione delle interazioni **INTRAMOLECOLARI** tra atomi non direttamente legati e dovuti alla distorsione dei legami di valenza
- ✓ Valutazione delle interazioni **INTERMOLECOLARI** nel sistema a più molecole



APPROCCIO TEORICO

CALCOLO CONFORMAZIONALE

Individuazione della
struttura molecolare
rappresentativa della catena

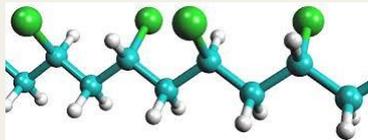
scelta del metodo:
- calcolo "ab initio"
- calcolo semiempirico
- meccanica molecolare
- dinamica molecolare

scelta del campo di
forze per E_{tot}

scelta delle variabili
descrittive del sistema

Energia
conformazionale

**PREDIZIONE DELLE
STRUTTURE ORDINATE**
(stato cristallino, struttura
secondaria dei polimeri,...)

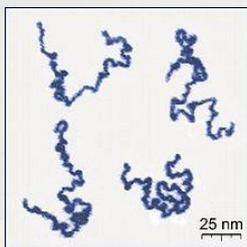


**STATISTICA
CONFIGURAZIONALE**
Stato disordinato (amorfo, in
soluzione)

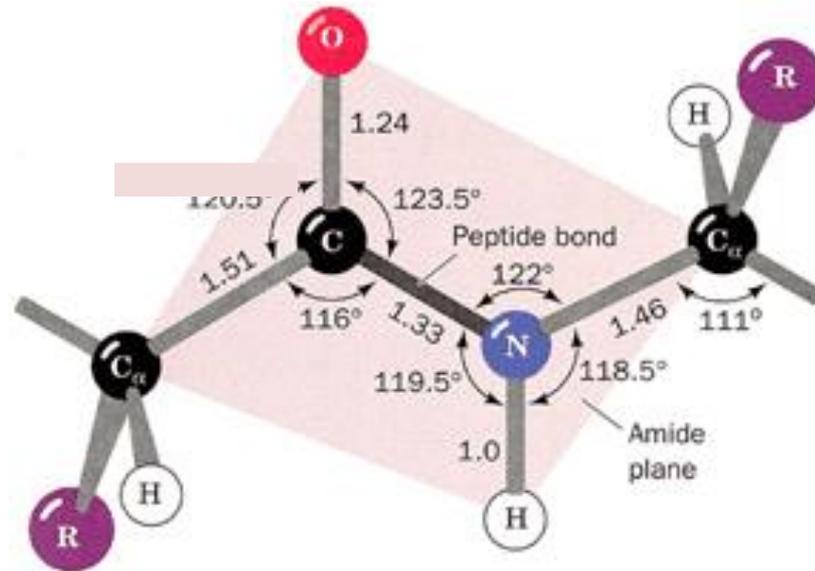
scelta dei legami descrittivi
della catena (reali o virtuali)

scelta del modello probabilistico:
- catena Bernoulliana
- catena Markoviana
- catena di Ising

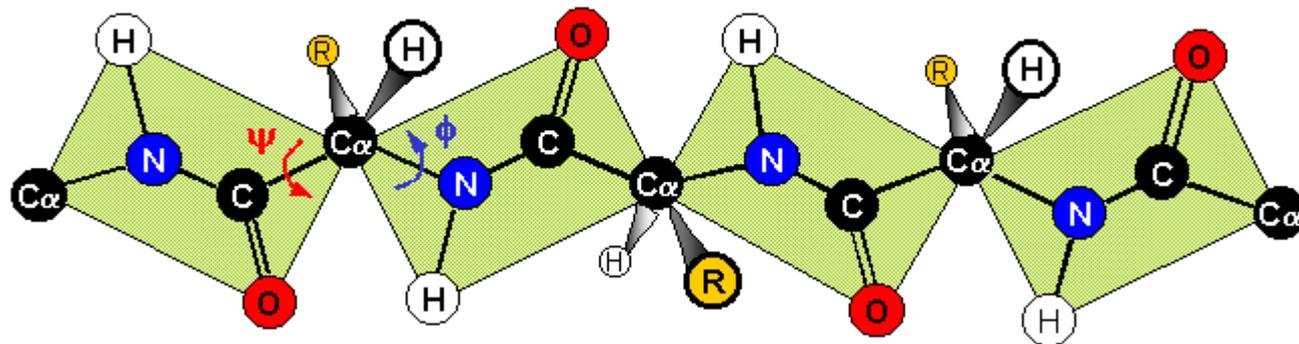
scelta del metodo:
- metodo matriciale di Flory
- metodo Monte Carlo



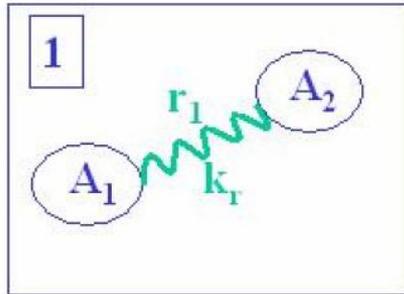
Le variabili dell'analisi conformazionale



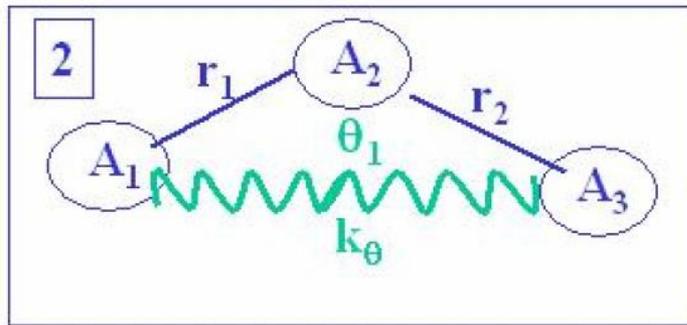
FULLY EXTENDED POLYPEPTIDE CHAIN



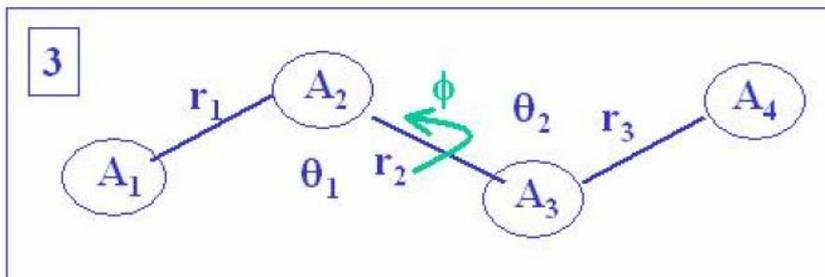
Interazione tra atomi legati (**primi vicini**)



$$U(r) = \frac{1}{2} K_r (r - r_0)^2$$



$$U(\vartheta) = \frac{1}{2} K_\vartheta (\vartheta - \vartheta_0)^2$$



$$U(\varphi) = \sum_k c_k \cos^k \varphi \approx \frac{1}{2} [1 + \cos(3\varphi)]$$

No-bonded interactions - Interazione tra **atomi non-legati**

$$U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

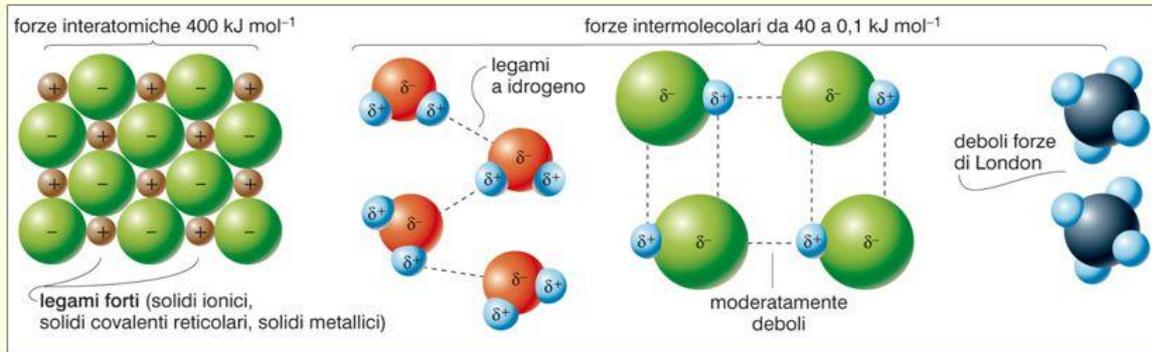
$$U_{HB} \text{ (legame idrogeno)}$$

$$U_{LJ} = \sum_{i>j} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}$$

$$E = \sum_i^{\text{bonds}} k_i (r_i - r_{i,e})^2 + \sum_i^{\text{angles}} k_i (\theta_i - \theta_{i,e})^2 + \sum_i^{\text{some dimerals}} v_i [1 \pm \cos(n_i \phi_i)]^2 + \sum_i \sum_{j>1}^{\text{atomxatomx}} \left(-\frac{A_i A_j}{r_{ij}^6} + \frac{B_i B_j}{r_{ij}^{12}} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) + U_{HB}$$

Legami a confronto

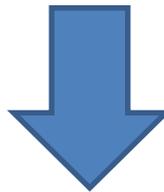
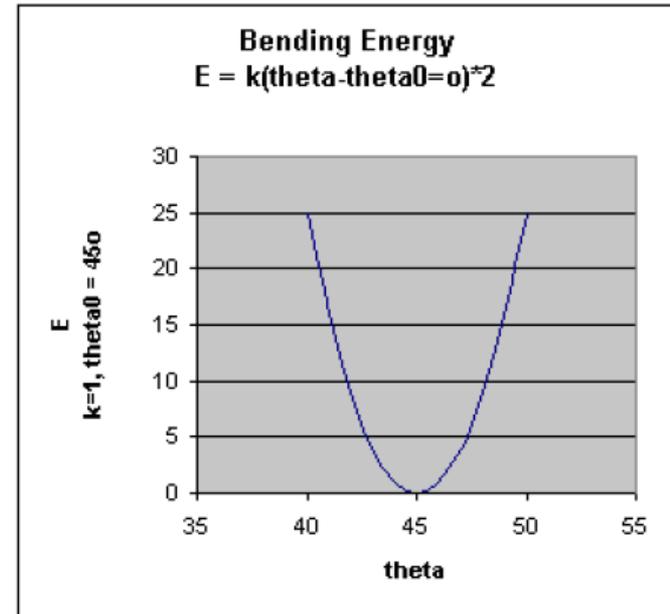
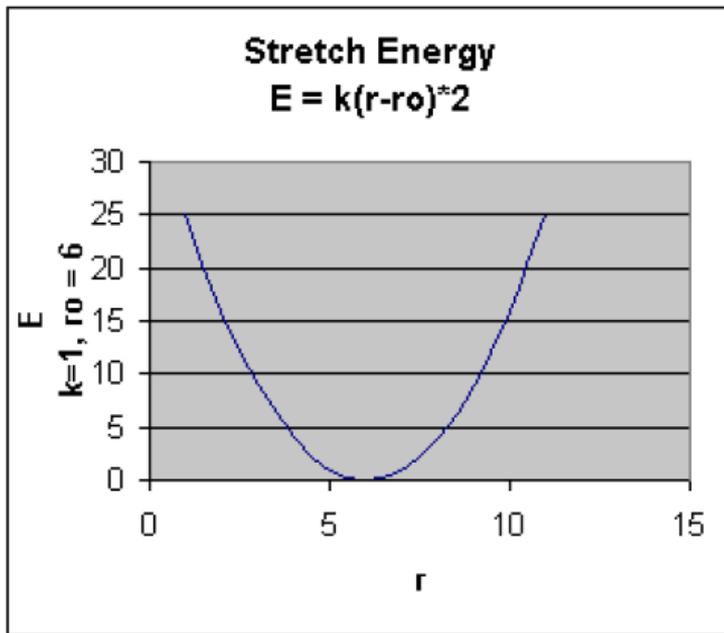
■ La scala di energia dei legami atomici è assai diversa da quella delle interazioni di *non-bonding* (van der Waals)



| | |
|------------------------------|------------------|
| Interazione di van der Waals | 0.1-10 (kJ/mole) |
| Legame H | 2-50 |
| Legame covalente | 400 |

Scala dei tempi dei moti molecolari

| | | |
|--------------------------------|-------------|----------|
| stretching | 1 | → 20 fs |
| modi elastici di domini | 100 fs | → 100 ps |
| riorientazione dell'acqua | 4 ps | |
| bending di domini | 10 ps | → 100 ns |
| tumbling di proteine globulari | 1 | → 10 ns |
| flipping dell'anello aromatico | 100 μ s | → 100 s |



Rigid geometry approximation

$$E = \underbrace{\sum_i^{\text{bonds}} k_i (r_i - r_{i,e})^2 + \sum_i^{\text{angles}} k_i (\theta_i - \theta_{i,e})^2}_{E_{\text{stretch}} + E_{\text{bend}} = \text{costante}} + \sum_i^{\text{some divedrals}} v_i [1 \pm \cos(n_i \phi_i)]^2 + \sum_i \sum_{j>1}^{\text{atoms atoms}} \left(-\frac{A_i A_j}{r_{ij}^6} + \frac{B_i B_j}{r_{ij}^{12}} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) + E_{\text{HB}}$$

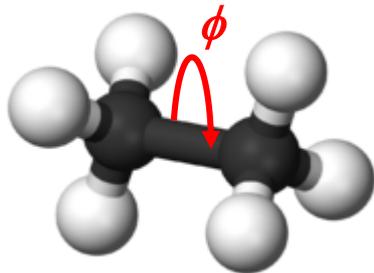
$E_{\text{stretch}} + E_{\text{bend}} = \text{costante}$



Rigid geometry approximation

Energia torsionale

Es. **etano**



$$E_0 = 3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

gauche, g⁺ →

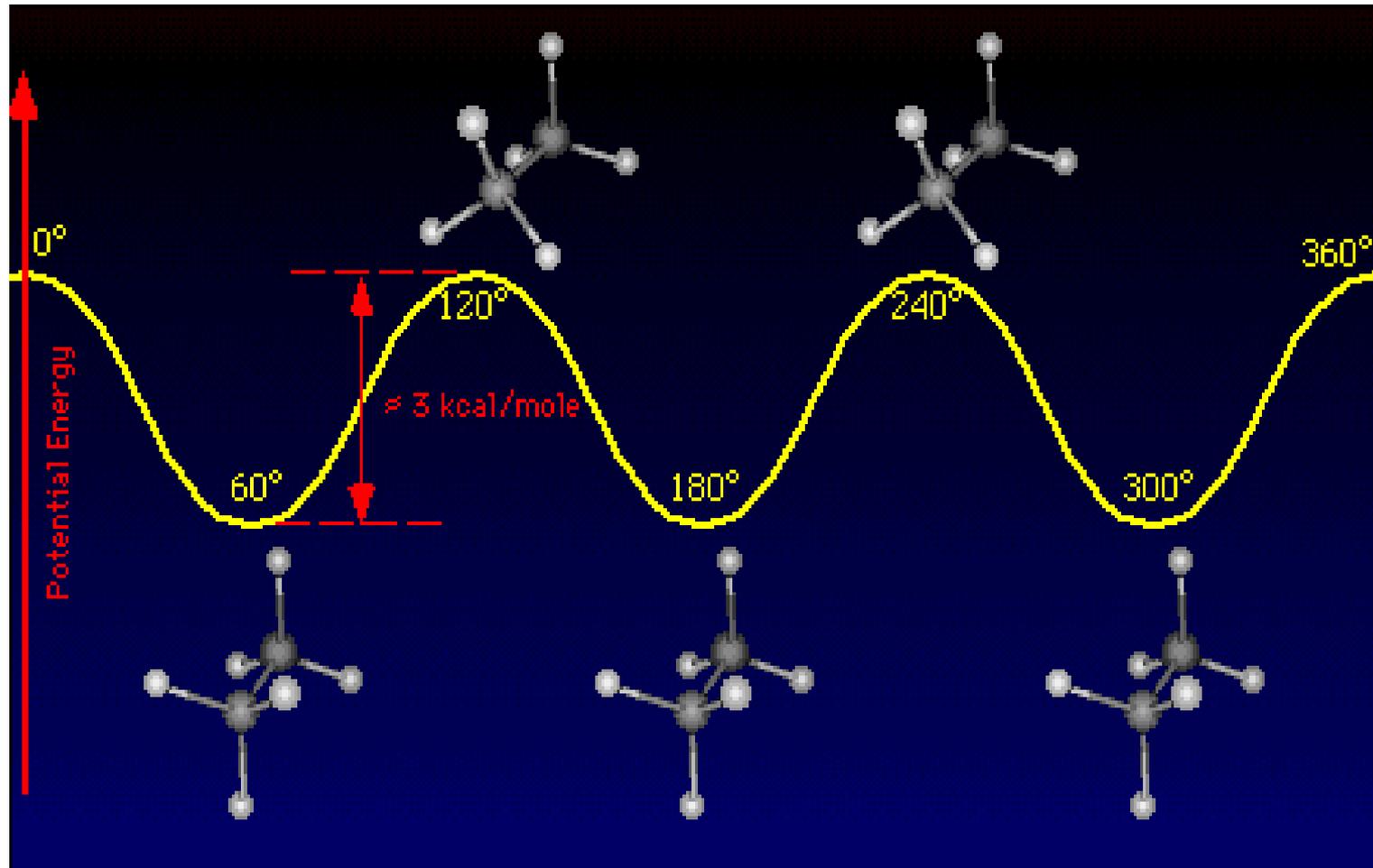
trans, t →

gauche, g⁻ →

$$E(\phi) = \frac{E_0}{2} [1 + \cos(3\phi)]$$

| Φ | $E(\Phi)$ (kcal·mol ⁻¹) |
|--------|--|
| 0° | 3 |
| 60° | 0 |
| 120° | 3 |
| 180° | 0 |
| 240° | 3 |
| 300° | 0 |
| 360° | 3 |

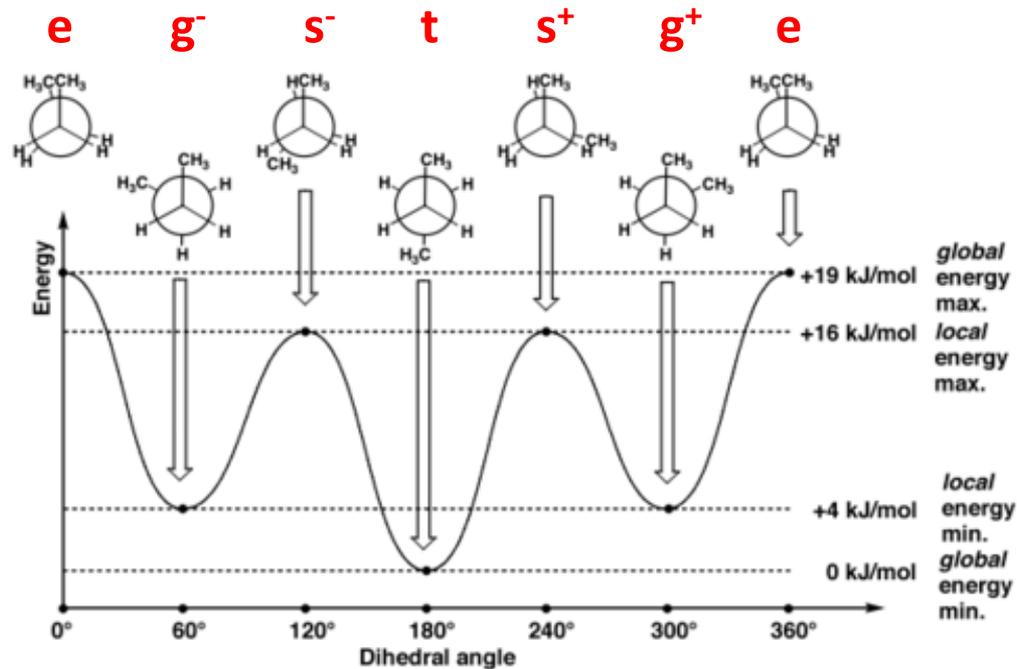
Energia potenziale



Le diverse conformazioni sono quindi regolate dai legami chimici che costituiscono la catena.

- il legame doppio **C=C** ha una libertà rotazionale molto limitata;
- il legame **C-C** ha maggior libertà rotazionale, ma limitata da vicoli geometrici e sterici.

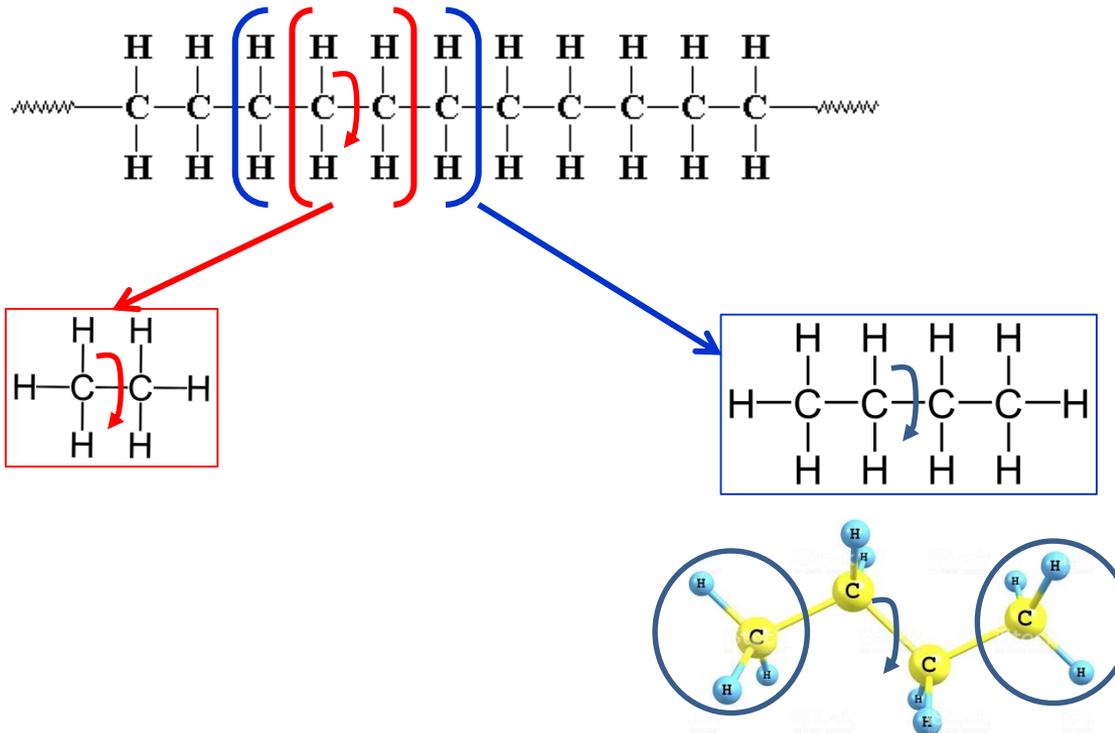
**Esempio:
butano**



Scelta della unità ripetitiva o residuo che rappresenta il dato polimero



Minimo numero di atomi sufficienti alla valutazione dell'energia potenziale (conformazionale) del residuo che rappresenta la data macromolecola



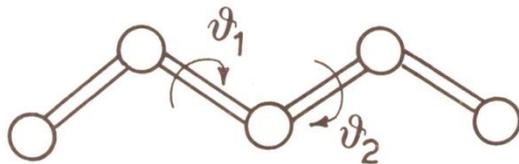
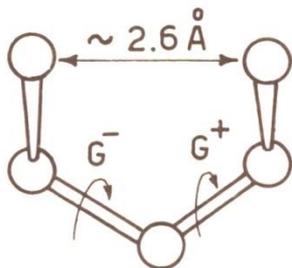


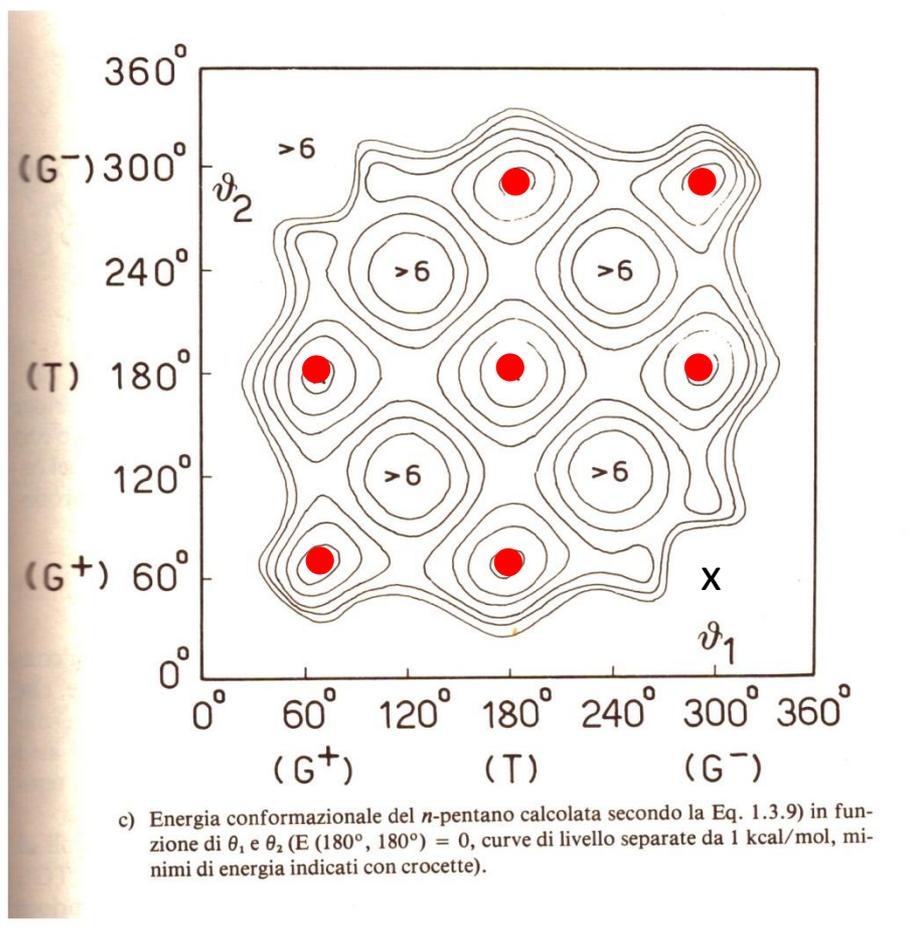
Fig. 1.3.8 - a) Ignorando gli atomi di idrogeno, la conformazione del *n*-pentano è definita da due angoli di rotazione interna θ_1 e θ_2 .



b) Se $\theta_1 = 300^\circ$ (G^-) e $\theta_2 = 60^\circ$ (G^+), o viceversa, i gruppi metilici terminali si trovano molto più vicini della distanza di van der Waals ($\sim 4 \text{ \AA}$).

$$E_{conf} = E(\vartheta_1, \vartheta_2)$$

n-pentano



c) Energia conformazionale del *n*-pentano calcolata secondo la Eq. 1.3.9) in funzione di θ_1 e θ_2 ($E(180^\circ, 180^\circ) = 0$, curve di livello separate da 1 kcal/mol, minimi di energia indicati con crocette).

2,2,4,4-tetrametil--pentano

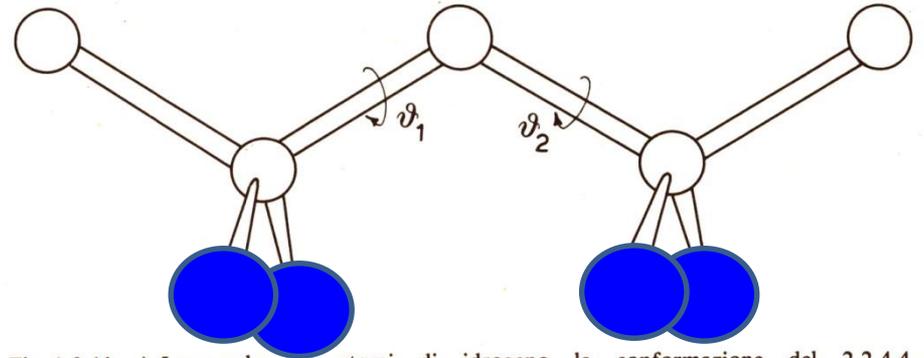
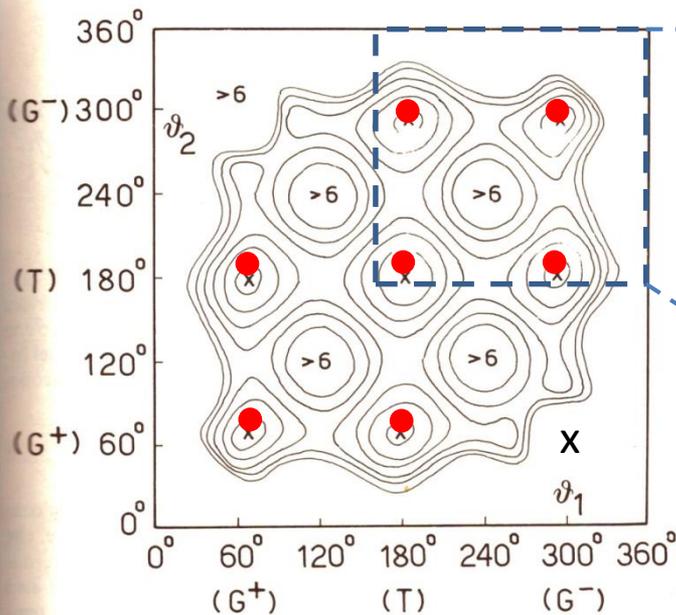
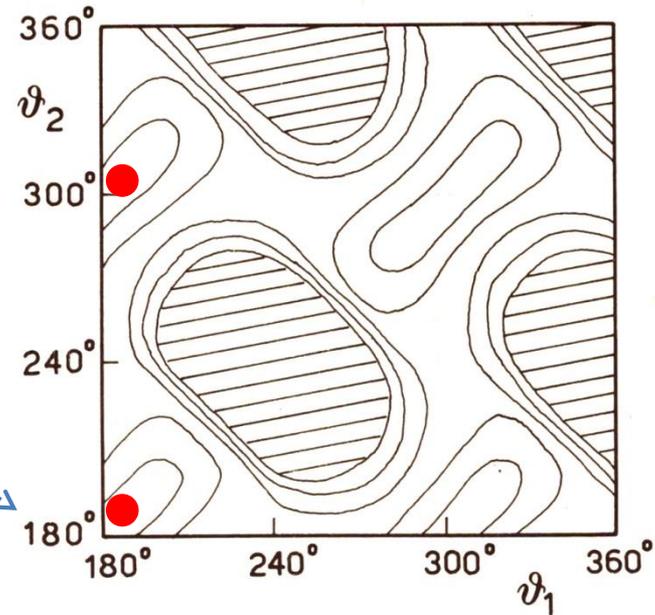


Fig. 1.3.11 - a) Ignorando gli atomi di idrogeno la conformazione del 2,2,4,4-tetrametilpentano è definita da due angoli di rotazione interna (θ_1 e θ_2).

n-pentano

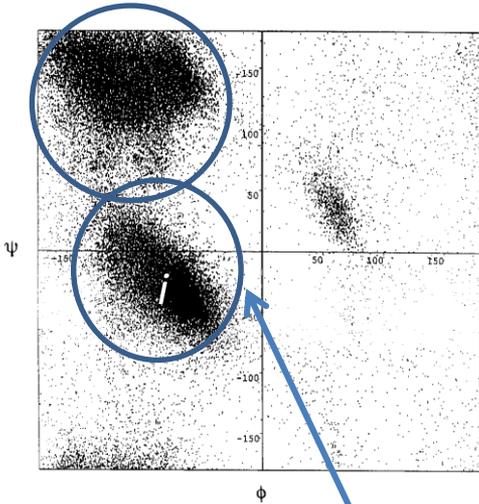


c) Energia conformazionale del n-pentano calcolata secondo la Eq. 1.3.9) in funzione di θ_1 e θ_2 ($E(180^\circ, 180^\circ) = 0$, curve di livello separate da 1 kcal/mol, minimi di energia indicati con crocette).



b) Energia conformazionale del 2,2,4,4-tetrametilpentano, calcolata secondo la Eq. 1.3.8) in funzione di θ_1 e θ_2 (vedi Fig. 1.3.11a). Curve di livello a 1,2...5 kcal/mol sopra i minimi; le zone tratteggiate corrispondono a $E > 5$ kcal/mol.

SIMULAZIONE DI CATENE POLIMERICHE



Ad ogni stato viene assegnata una probabilità

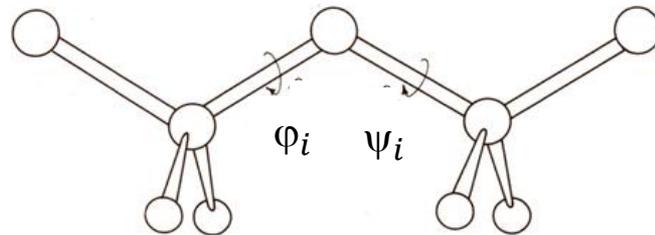
$$P_i(\varphi_i, \psi_i) = \frac{e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{RT}}}$$

Energie degli stati conformazionali
 $E_i = E(\varphi_i, \psi_i)$

Popolazione di conformazioni accessibili
(più probabili !)

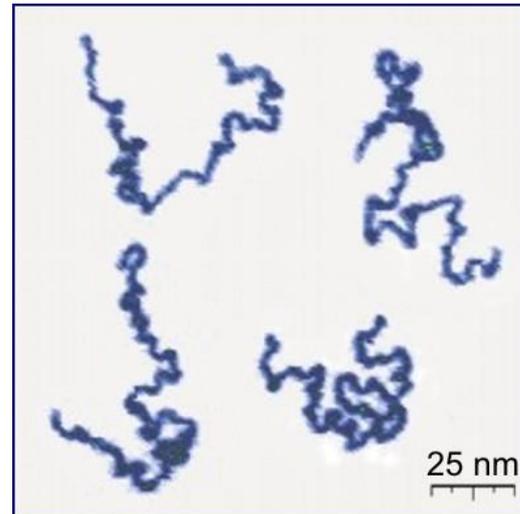
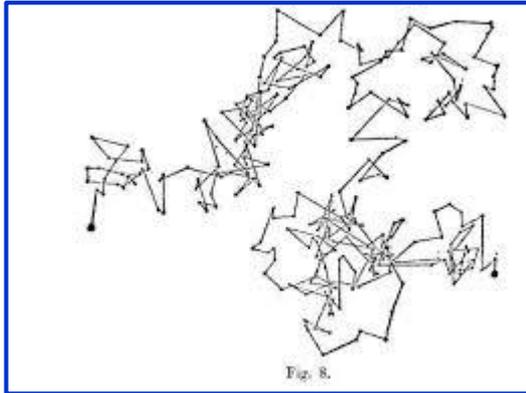
Insieme di catene polimeriche più probabili ma disordinate

$$\{(\varphi_1, \psi_1)(\varphi_2, \psi_2) \dots (\varphi_n, \psi_n)\}$$

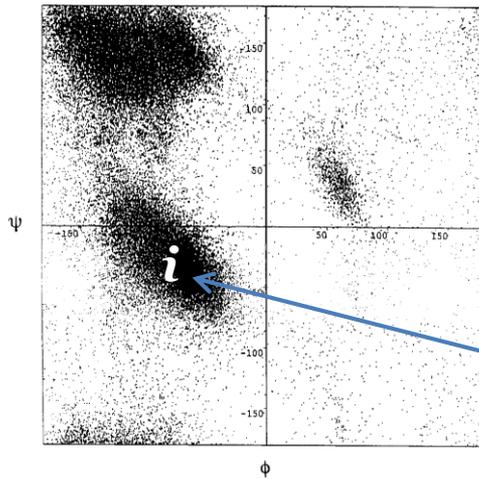


Stato solido amorfo,
Polimero fuso,
Polimero in soluzione

Stato solido amorfo,
Polimero fuso,
Polimero in soluzione



SIMULAZIONE DI CATENE POLIMERICHE



Energie degli stati conformazionali
 $E_i = E(\phi_i, \psi_i)$

Una catena polimerica **ordinata (elicoideale)** è descritta da una sola coppia di angoli torsionali lungo tutta la catena di n unità ripetitive

$$\{(\phi_i, \psi_i)(\phi_i, \psi_i) \dots (\phi_i, \psi_i)\}_n$$

