

Makromolekulák

1. A σ -vázás polimerek szerkezete és fizikai tulajdonságai

Pekker Sándor

MTA SZFKI

Telefon:392-2222/1845, Fax:392-2219,

Email: pekker@szfki.hu

SZFKI tanfolyam: www.szfki.hu/moodle/course/
a tanfolyam kódja: Makro2011

ELTE, 2011

TARTALOM

III. Rész

5. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFORMÁCIÓ

5.1. Konformációs analízis

5.2. Polimerek konformációs analízise

5.3. Modellanyagok konformációs analízise

5.3.1. Lokális konformációk vizsgálata

5.3.2. Kooperativitás

5.3.3. Rendezett globális konformációk: hélix- és cikcakk szerkezetek

5.3.4. A polimer láncok hajlékonysága, üvegesedés

III. Rész

5. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFORMÁCIÓ

a térszerkezet változó része (idő, hőmérséklet függvényében)

térszerkezet: $\{\mathbf{L}, \Theta, \Gamma, \Phi\}$

$$\mathbf{L} = \{\dots l_i \dots\}, \Theta = \{\dots \theta_i \dots\}, \Gamma = \{\dots \gamma_i \dots\}, \Phi = \{\dots \varphi_i \dots\}$$

konstitúció és konfiguráció: $\{\mathbf{L}, \Theta, \Gamma, \Phi_r\}$

Φ_r : rögzített torziós szögek, Pl: kettős kötések

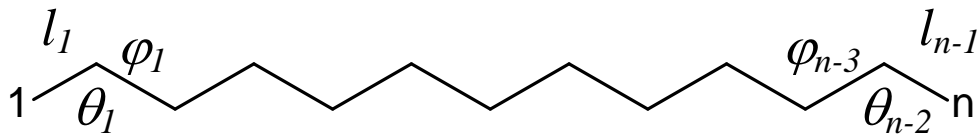
konformáció: $\{\Phi_v\}$ szabadon változó torziós szögek

Pl: n atomos lineáris polimer lánc: $3n-6$ belső koordináta

n-1 rögzített kötéshossz, $\mathbf{L} = \{l_1 \dots l_{n-1}\}$

n-2 rögzített kötésszög, $\Theta = \{\theta_1 \dots \theta_{n-2}\}$

n-3 változó torziós szög, $\Phi = \{\varphi_1 \dots \varphi_{n-3}\}$



globális konformáció: Φ adott értékével jellemezhető szerkezet

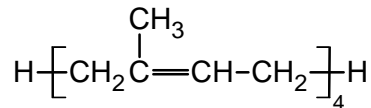
lokális konformáció: φ_i adott értékével jellemezhető szerkezeti részlet

Példa: A szerkezet hierarchikus felépítése, izoprén tetramer

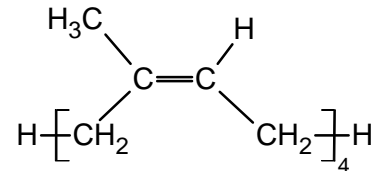
Kémiai összetétel:



Konstitúció:



Konfiguráció:



Konformáció:

Vázatomok: $n=16$

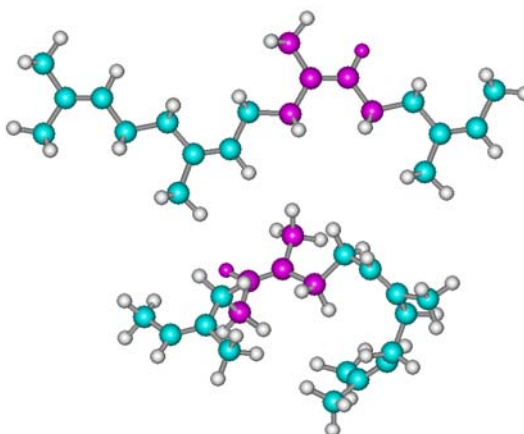
$L=\{l_1 \dots l_{15}\}$

$\Theta=\{\theta_1 \dots \theta_{14}\}$

$\Phi=\{\varphi_1 \dots \varphi_{13}\}$

$\Phi_r=\{\varphi_1, \varphi_5, \varphi_9, \varphi_{13}\}$

$\Phi_v=\{\varphi_{2-4}, \varphi_{6-8}, \varphi_{10-12}\}$



5.1. Konformációs analízis

hengerszimmetrikus σ -kötések:

a torziós szögek akadály nélkül változhatnak

a nemkötő kölcsönhatások miatt:

a rotáció részben gátolt

az összenergia függ a torziós szögektől

konformációs energia

az összenergia torziós szögekkel változó része:

$$E_{\text{conf}} = E_{\text{tot}}(\Phi) - E_{\text{tot}}(\Phi_0)$$

Φ_0 : a globális minimumhoz tartozó konformáció

konformációs izomer, vagy konformer

a konformációs energia lokális minimumaihoz tartozó konformációk

konformációs analízis

a konformációs energia meghatározása és az egyes konformerek keresése

5.2. Polimerek konformációs analízise

több ezer atom:

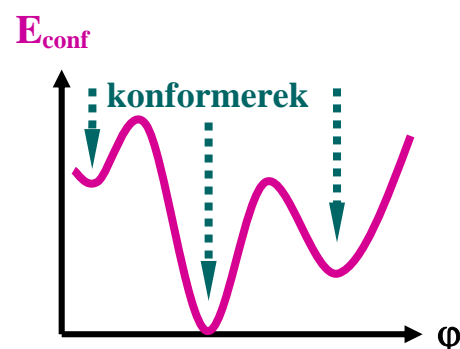
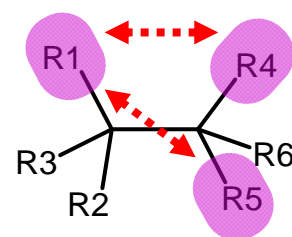
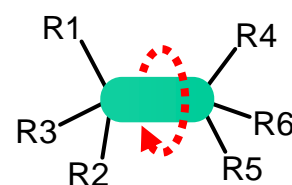
kvantumkémiai módszerrel $E(\Phi)$ nem határozható meg

force field módszer, molekulamechanika

$E(\Phi)$ meghatározása empirikus párpotenciálokkal

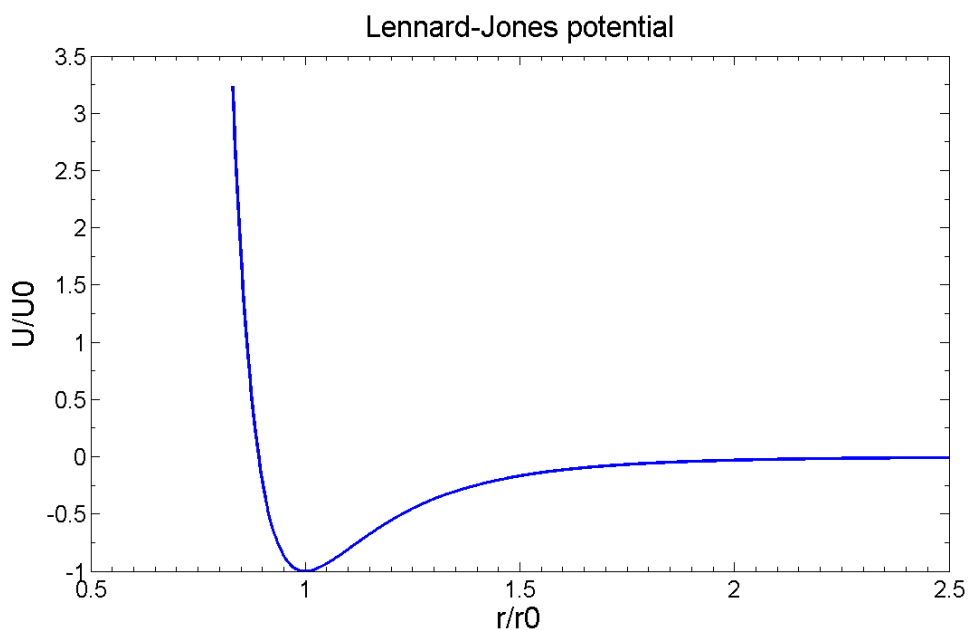
nemkötő kölcsönhatások:

elektrosztatikus



hidrogén-híd
van der Waals típusú kölcsönhatások

Lennard-Jones potenciál: $U(r)=U_0[(r/r_0)^{-12}-2(r/r_0)^{-6}]$

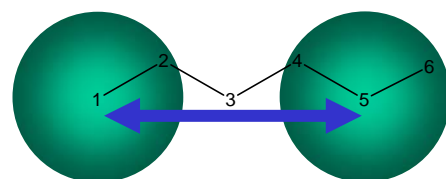


r_0 : a nemkötő atompárok van der Waals sugarainak összege

2.3. táblázat. Néhány, molekulában kötött atom van der Waals-sugara

Atom	H	C	O	F	Cl	Br	J	CH ₃
Sugár, nm	0,12	0,17	0,14	0,135	0,18	0,195	0,215	0,20

Nemkötő atompárok egy molekulán belül:
negyedik szomszéd, (1-5 kölcsönhatás)
vagy annál távolabbi



részben nemkötő:

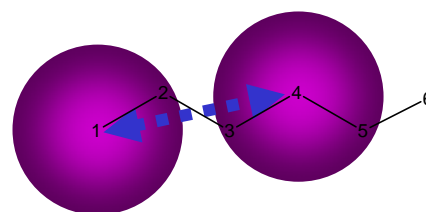
harmadik szomszéd, (1-4 kölcsönhatás):
Lennard-Jones potenciál leskálázva
+ torziós potenciál:

$$U(1,4)=(1-x)U_{LJ}(r_{1,4})+xU_{tors}(\varphi_{1234})$$

általában $x=1/2$

U_{tors} értéke nem függ a távolságtól, csak a torziós szögtől:

$$U_{tors}\sim[1+\cos(3\varphi_{1234})]$$



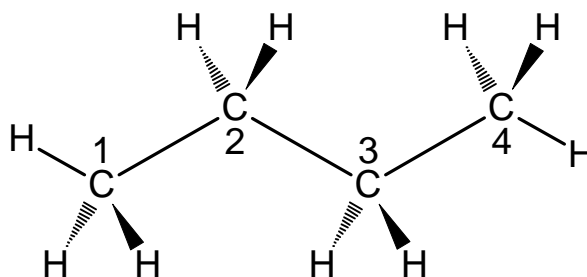
$E(\Phi)$ adott Φ esetén polimerekre is meghatározható,
de a minimumhelyek keresése több ezer dimenziós térben nem lehetséges

5.3. Modellanyagok konformációs analízise

5.3.1. Lokális konformációk vizsgálata

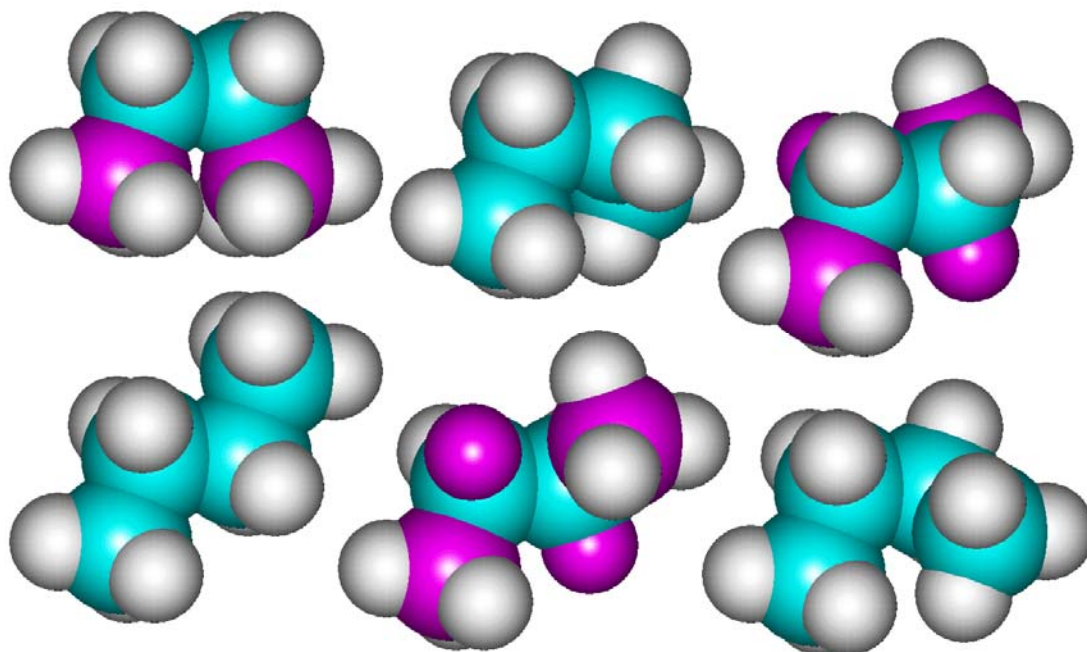
polietilén-szerű láncok
egy torziós szög:

Modell: **n-bután**



Az n-bután nevezetes konformációi:

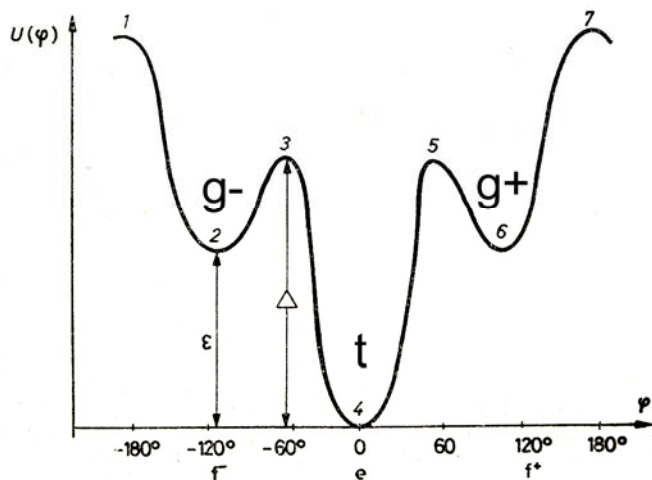
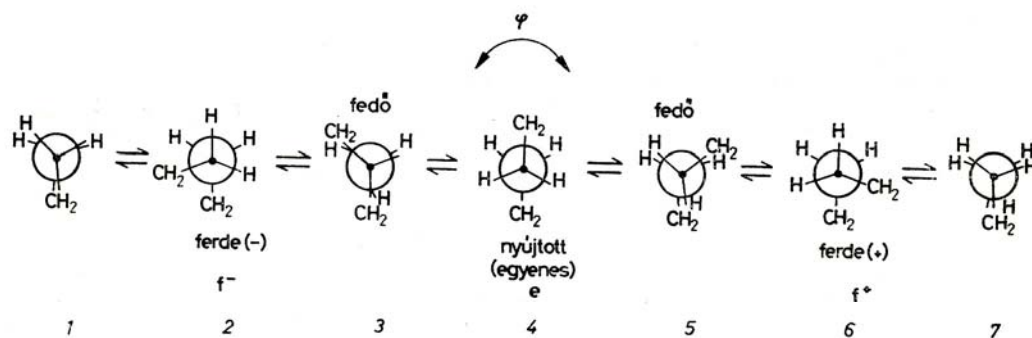
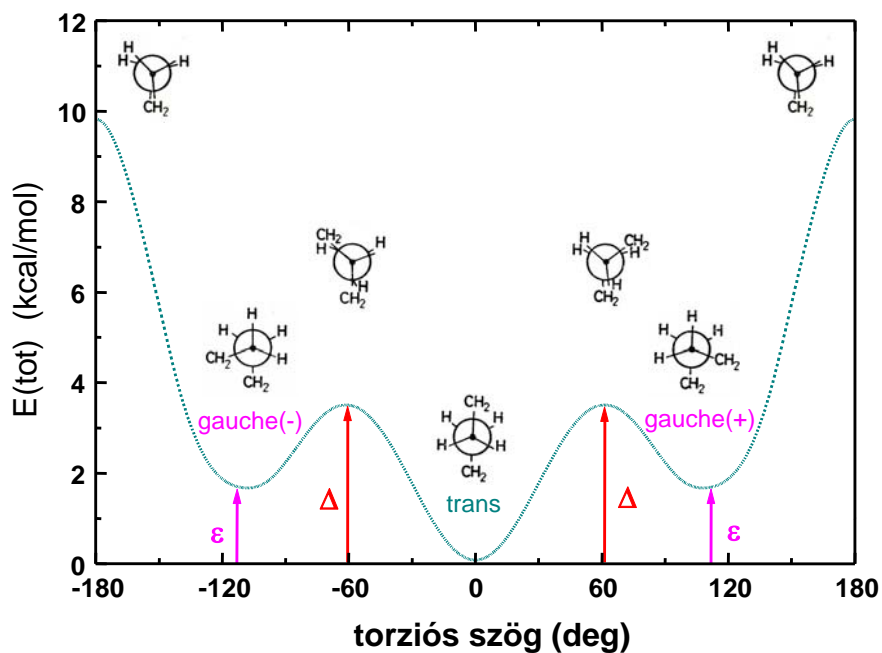
gauche⁻



trans

gauche⁺

Az n-bután konformációs energiája



2.10. ábra. Az n-butánnal ekvivalens láncrész konformációs energiája a torziószög függvényében

általánosítás polietilénre
 ugyanilyen lokális konformációk
 hasonló energiaviszonyok

közelítések:

a) a konformációk függetlenek

$$E(\Phi) = \sum_i E(\varphi_i)$$

b) három állapotú közelítés, felt:

$$\varepsilon/kT > 1$$

csak a 3 konformer (t, g⁺, g⁻)

közvetlen környezete betöltött

3 állapot, 2 nívós energiadiagram:

$$E(t)=0, E(g^+)=E(g^-)=\varepsilon$$

betöltés a Boltzmann-eloszlás szerint

a konformerek száma:

N vázatom, N-3 torziós szög

$$\text{trans konformerek száma: } N_t = (N-3) \frac{1}{1 + 2 \exp(-\varepsilon/kT)}$$

gauche konformerek száma:

$$N_{g^+} = N_{g^-} = (N-3) \frac{\exp(-\varepsilon/kT)}{1 + 2 \exp(-\varepsilon/kT)}$$

a lánc konformációs energiája:

$$E = \varepsilon N_{g^+} + \varepsilon N_{g^-} = (N-3) \frac{2\varepsilon \exp(-\varepsilon/kT)}{1 + 2 \exp(-\varepsilon/kT)}$$

a globális konformációk száma:

$$N_\Phi = \frac{(N-3)!}{N_t! N_{g^+}! N_{g^-}!}$$

magas hőmérsékleti limit:

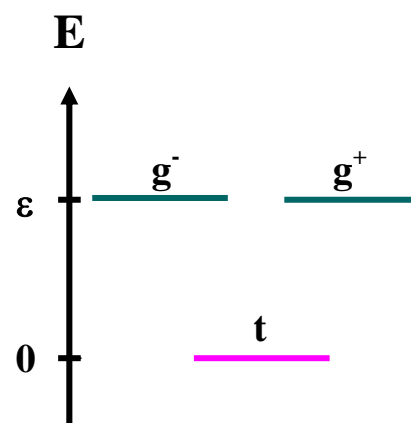
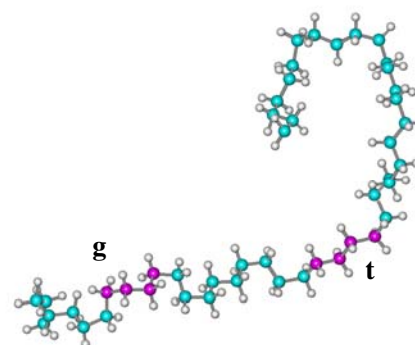
$$T \rightarrow \infty, \quad N_t \rightarrow N_{g^+} = N_{g^-} \rightarrow (N-3)/3, \quad N_\Phi \rightarrow 3^{N-3}$$

alacsony hőmérsékleti limit:

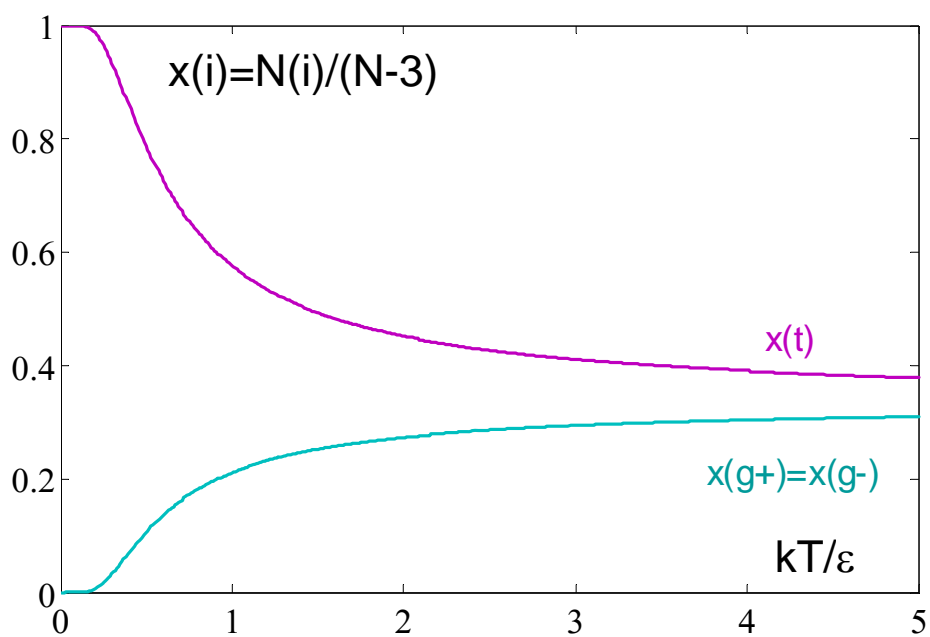
$$T \rightarrow 0, \quad N_t \rightarrow (N-3), \quad N_\Phi \rightarrow 1$$

az üvegesedés meggátolja a teljes rendeződést:

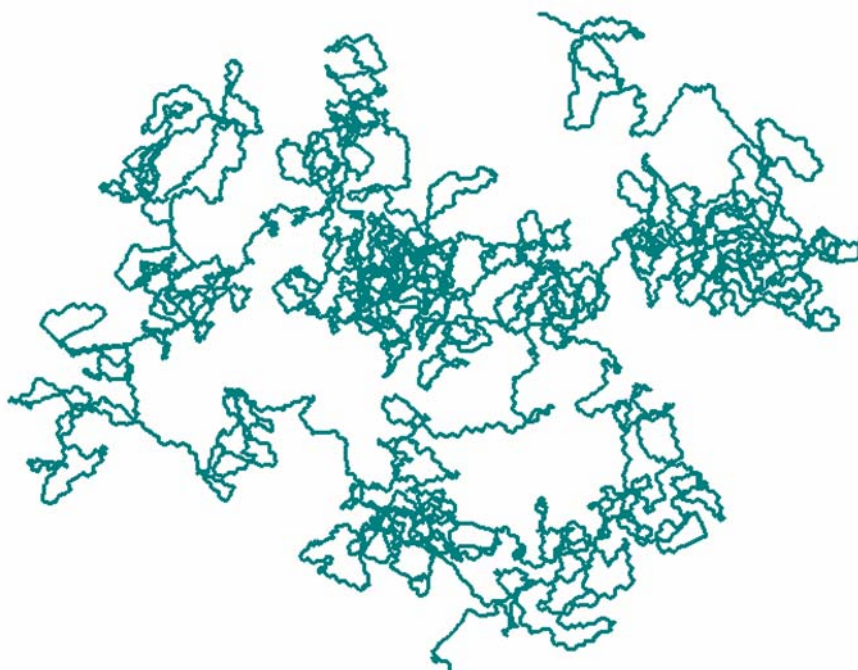
$$\tau(g \rightarrow t) \sim \exp[(\Delta-\varepsilon)/kT] \rightarrow \infty$$



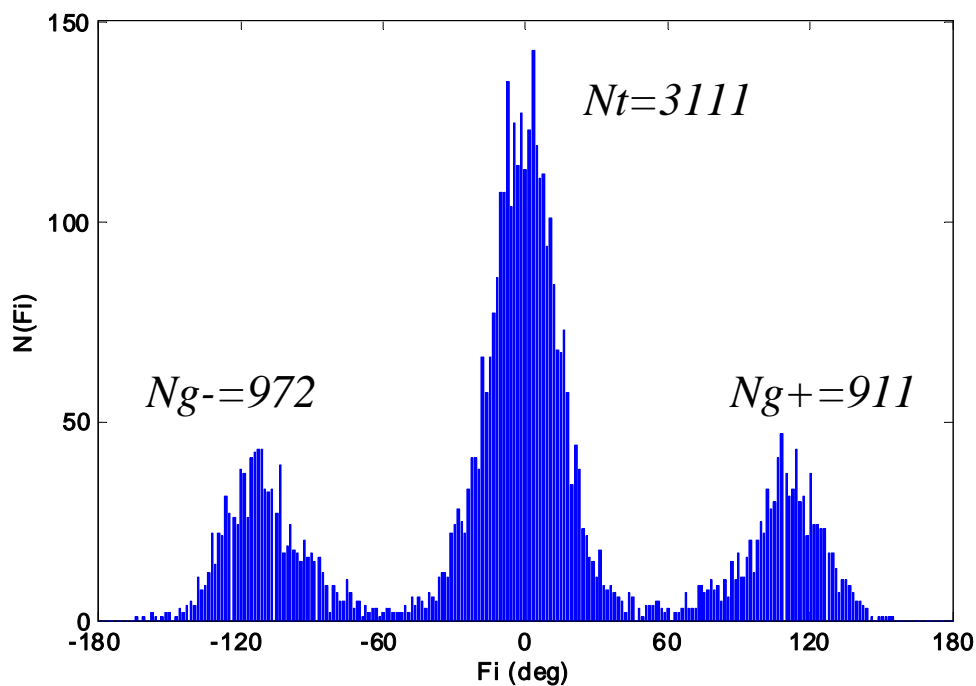
a lokális konformerek száma:



$C_{5001}H_{10004}$ polietilén gombolyag
force field molekuladinamika, relaxáció: 2.5ps, lépésköz: 1fs,
 $T=300K$



a konformációk eloszlása a gombolyagban:



5.3.2. Kooperativitás

korreláció a szomszédos konformációk között
negyedik szomszéd (1-5) kölcsönhatások szerepe

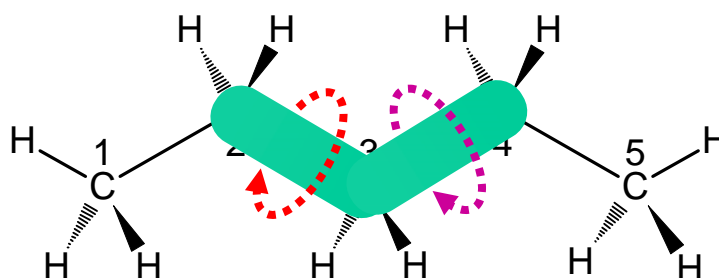
Vázatomok kooperativitása

két szomszédos torziós szög vizsgálata

Modell: **n-pentán**

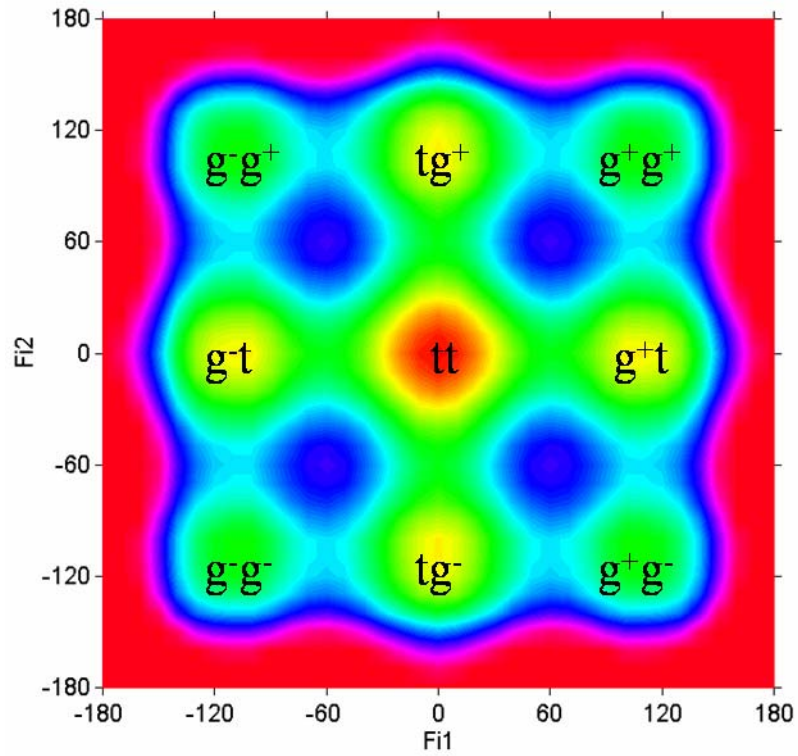
$$\varphi_1 = \varphi_{1234}$$

$$\varphi_2 = \varphi_{2345}$$



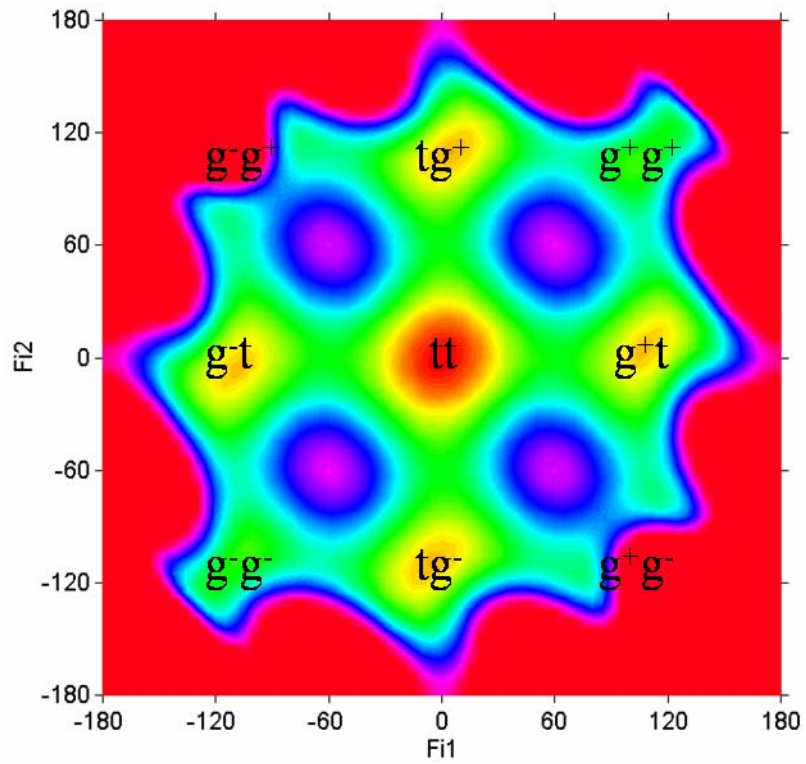
konformációs energia becslése a n-bután alapján:

$$E_{Pe}(\varphi_1, \varphi_2) = E_{Bu}(\varphi_1) + E_{Bu}(\varphi_2) \quad (\text{független konformációk})$$

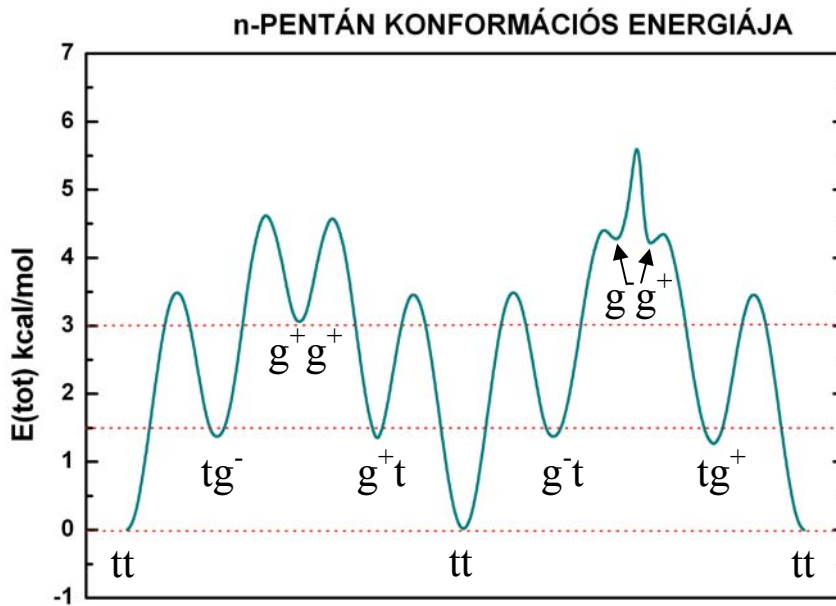


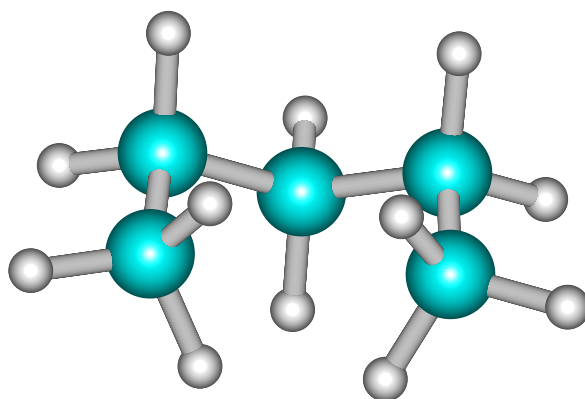
2 független n-bután egység

közvetlen számolás n-pentánra: $E_{Pe}(\varphi_1, \varphi_2)$



n-pentán





n-pentán g^+g^-

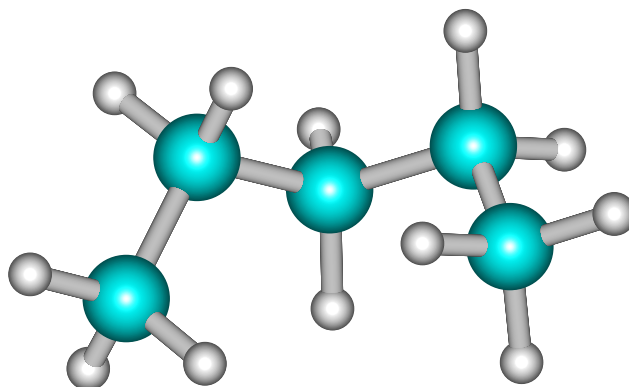
taszító 1-5 kölcsönhatás:

$$d(C1C5)=d(C2C4)=2.5\text{Å}$$

$$d(CC \text{ van der Waals})=3.4\text{Å}$$

→ nem stabil konformáció

kooperativitás, felt.: 2 szomszédos lokális konformáció



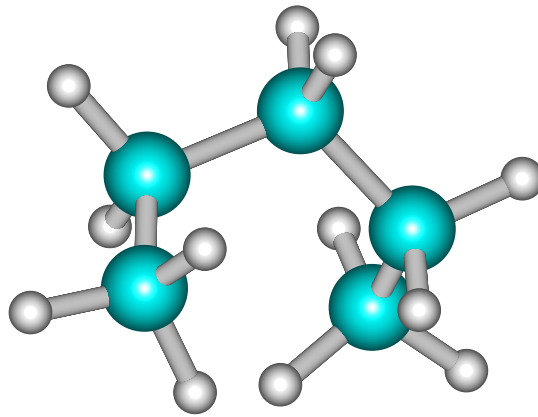
n-pentán torzult g^+g^-

torzulás hatása:

$d(C1C5)$ megnő

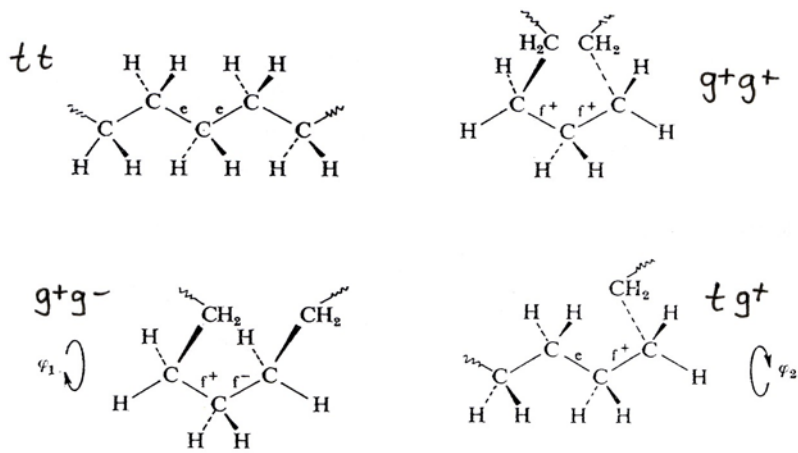
$d(C2C5)$ vagy $d(C1C4)$ lecsökken

→ nagyobb energiájú, de stabil konformáció

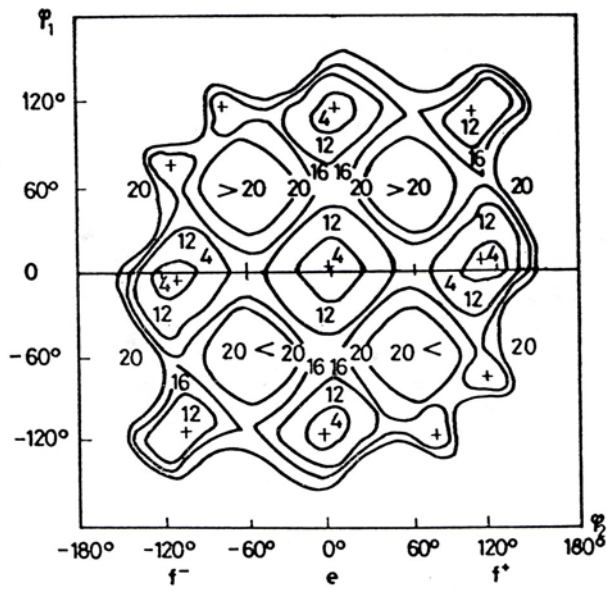


n-pentán g⁺g⁺

kedvező 1-5 kölcsönhatások
helix szerkezet
→ stabil konformáció

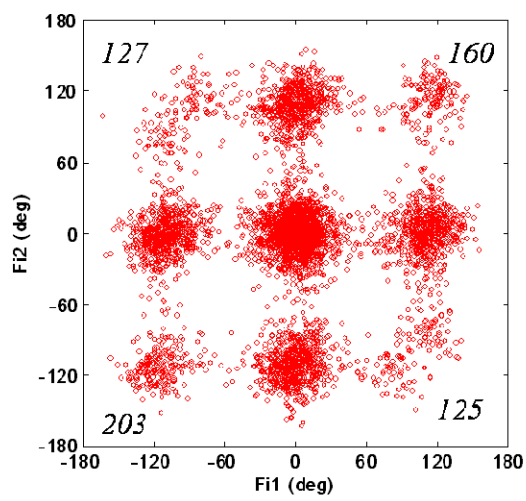


2.11. ábra. Az *n*-pentánnal ekvivalens láncrész négy különböző energiájú térszerkezete
A cikcakkos vonal a polimerlánc folytatását jelöli

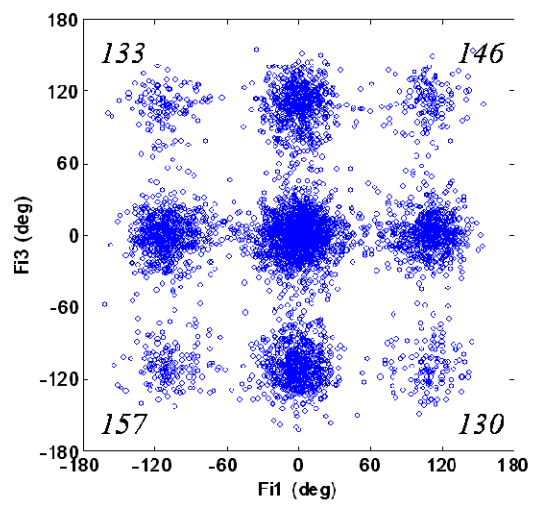


2.12. ábra. Az *n*-pentánnal ekvivalens láncrészlet konformációs energiaterképe
A szintvonalaknál levő számok a kJ/mol egységű energiáértékeket jelentik. A lokális minimumhelyeket + jelöli

Az **első** (φ_1, φ_2) és a **második szomszéd** (φ_1, φ_3) konformációpárok eloszlása a $C_{5001}H_{10004}$ polietilén gombolyagban:



erősen korrelált



nincs korreláció