

# Makromolekulák

*I. A  $\sigma$ -vázás polimerek*

**II. Rész: A polimerek szerkezete  
(konfiguráció, konformáció)**

**Pekker Sándor**

MTA Wigner FK SZFI

Telefon:392-2222/1845

Email: [pekker.sandor@wigner.mta.hu](mailto:pekker.sandor@wigner.mta.hu)

**ELTE, 2017**

**alapján**

# A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFIGURÁCIÓ

lokális térszerkezet

a vázatomokhoz, vagy néhány vázatomból álló merev szerkezeti egységhez kapcsolódó csoportok egymáshoz képesti térbeli elhelyezkedése

*A térszerkezet leírása:*

## Descartes koordináták

n atom → 3n Descartes koordináta  
→ 3n-6 belső szabadsági fok

kényelmetlen, nem szemléletes

molekuláris rendszer: nagy számú kényszerfeltétel  
lokális és globális szimmetria

→ egyszerűbb leírás:

**belső koordináták**

# A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFIGURÁCIÓ

## Belső koordináták

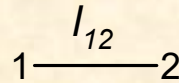
n atom  $\rightarrow$   $3n-6$  belső szabadsági fok

$\rightarrow$   $3n-6$  belső koordináta

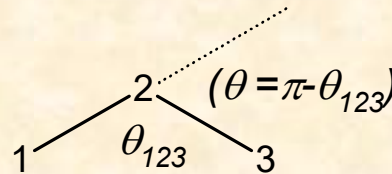
a lokális szimmetriát és kötésviszonyokat tükrözi

előállítás: a Descartes koordináták lineáris kombinációjából

kötéshossz:  $l_{12} = |\underline{r}_2 - \underline{r}_1|$



kötésszög:  $\theta_{123} = \angle(2,1),(2,3)$

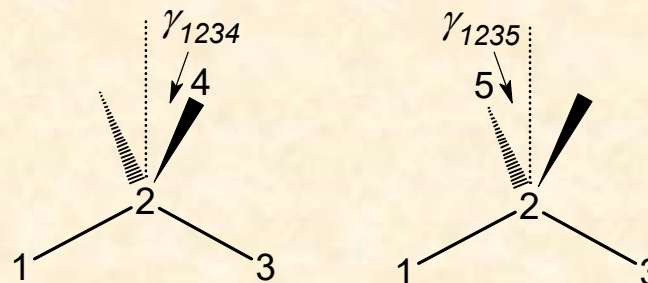


## Belső koordináták

síkból való kihajlás szöge, out of plane szög:

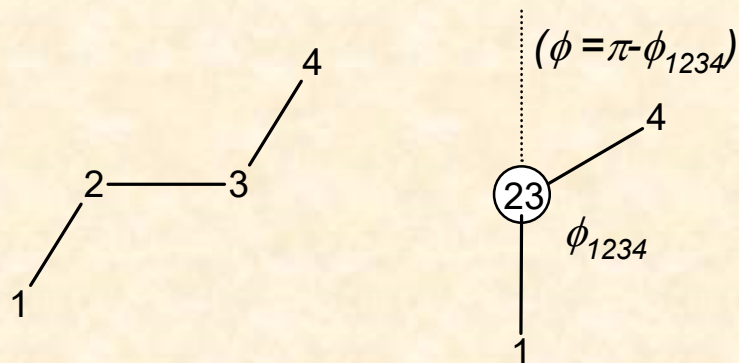
$$\gamma_{1234} = \angle(2,4), (1,2,3)$$

$$\gamma_{1235} = -\gamma_{1234}$$



torziós szög, rotációs szög, diéderes szög:

$$\phi_{1234} = \angle(1,2,3), (2,3,4)$$



# A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFIGURÁCIÓ

lokális térszerkezet

a vázatomokhoz, vagy néhány vázatomból álló merev szerkezeti egységhez kapcsolódó csoportok egymáshoz képesti térbeli elhelyezkedése

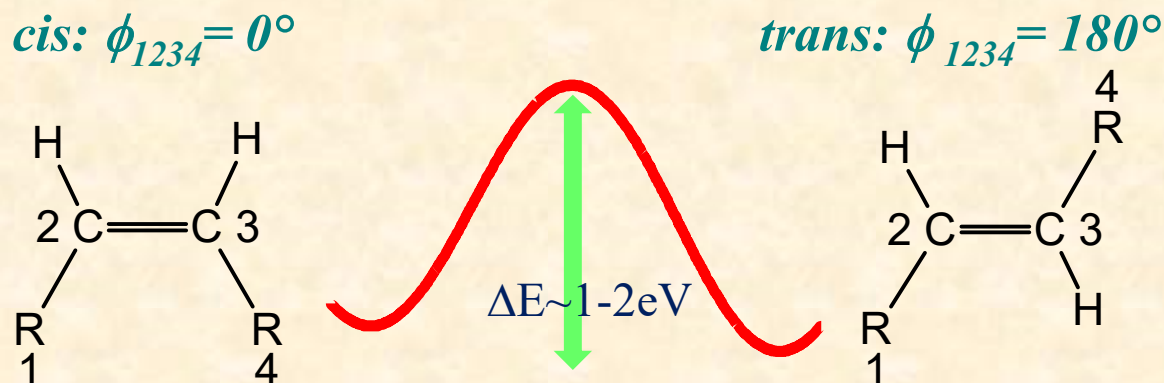
**Sztereoizoméria**

azonos konstitúció, különböző térszerkezet,  
azaz különböző konfiguráció

*cis-trans izoméria*

hármaskoordinációjú ( $sp^2$ ) vázatomok

$\pi$ -kötések körüli gátolt rotáció



# Lineárisan konjugált poliének kémiai szerkezete

Konstitúció:  $\text{CH}_2(\text{CH})_{n-2}\text{CH}_2 \equiv \text{H}(\text{CH})_n\text{H}$

Konfiguráció:

1-2-3-4 :

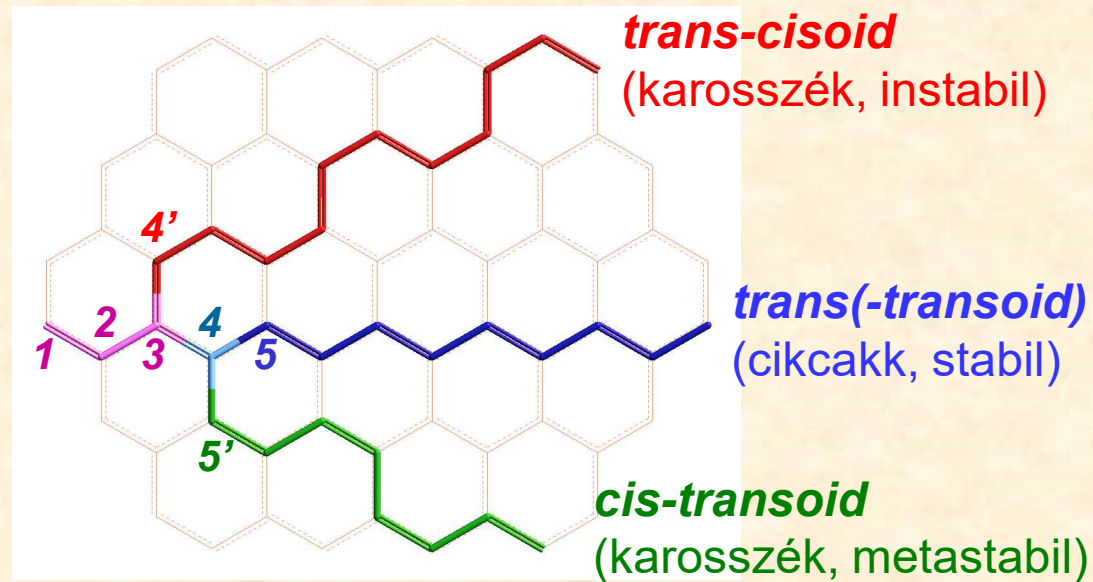
transoid

1-2-3-4' :

cisoid

2-3-4-5 : trans

2-3-4-5' : cis



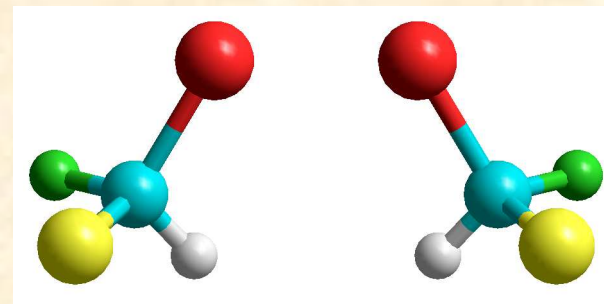
# A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFIGURÁCIÓ

## Sztereoizoméria

*takticitás, optikai izoméria*

négyes koordinációjú ( $sp^3$ ) vázatomok

feltétel: aszimmetrikus vázatomok jelenléte  
tükörképi párok, enantiomerek képződnek



## Vinil polimerek

minden második vázatomon van oldalcsoport

a konfiguráció a polimer képződésekor alakul ki

három tipikus konfiguráció:

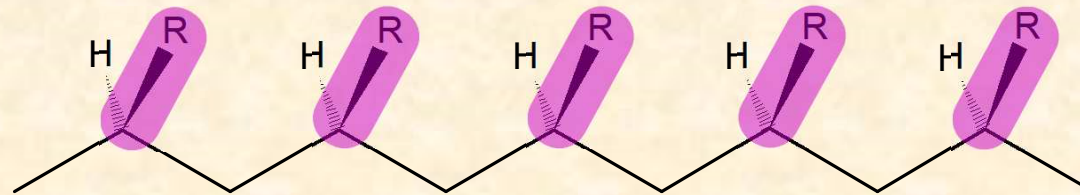


# A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFIGURÁCIÓ

*izotaktikus*

azonos oldalcsoportok a nyújtott váz síkjának azonos oldalán

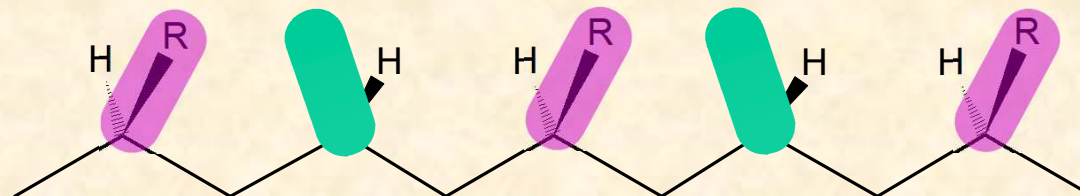
$$\gamma_i = \gamma_j$$



*szindiotaktikus*

az oldalcsoportok a sík két oldalán szabályosan váltakoznak

$$\gamma_{i+1} = -\gamma_i$$

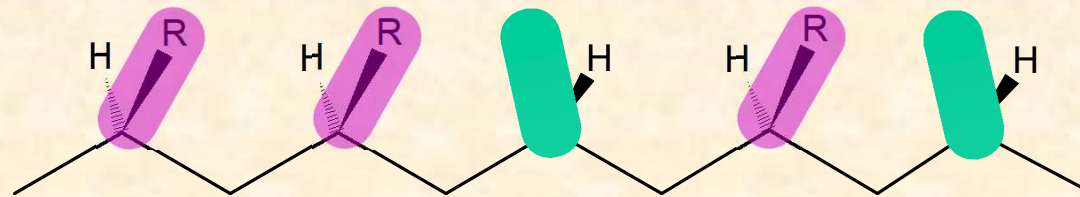




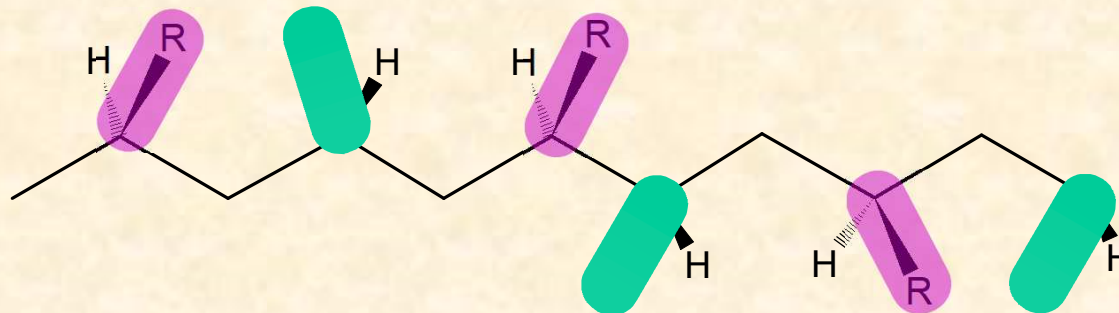
# A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFIGURÁCIÓ

*ataktikus*

az oldalcsoportok konfigurációja szabálytalan



fej-fej kapcsolódás hatása:



# A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFIGURÁCIÓ

**Fehérjék:** (nyújtott polipeptid lánc)

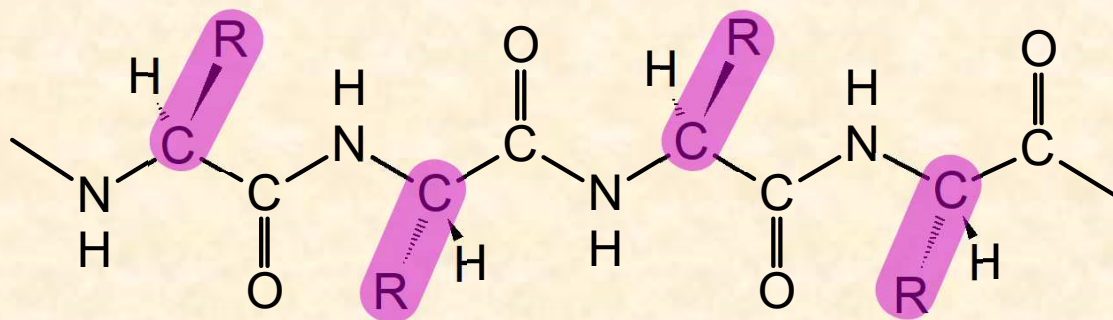
minden harmadik vázatomon van oldalcsoport

a monomer konfigurációja megmarad a polimerben

a természetben egyféle konfiguráció valósul meg:

az oldalcsoportok a sík két oldalán szabályosan váltakoznak

$$\gamma_i = \gamma_j$$



# **A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE: KONFORMÁCIÓ**

## 5. A POLIMEREK TÉRSZERKEZETE:

### KONFORMÁCIÓ

a térszerkezet változó része (idő, hőmérséklet függvényében)

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

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

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

$\Phi_r$ : rögzített torziós szögek, Pl: kettős kötések

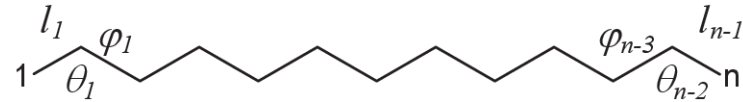
konformáció:  $\{\Phi_v\}$  szabadon változó torziós szögek

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

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

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

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



**globális konformáció:**  $\Phi$  adott értékével jellemezhető szerkezet

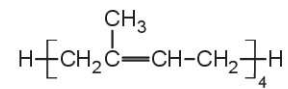
**lokális konformáció:**  $\varphi_i$  adott értékével jellemezhető szerkezeti részlet

### Példa: A szerkezet hierarchikus felépítése, izoprén tetramer

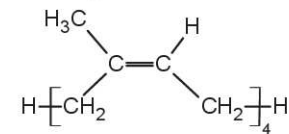
Kémiai összetétel:



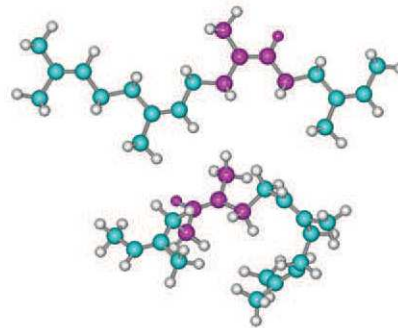
Konstitúció:



Konfiguráció:



Konformáció:



## 5.1. Konformációs analízis

hengersizimmetrikus  $\sigma$ -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:

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

$\Phi_0$ : 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:  $U(r) = U_0[(r/r_0)^{-12} - 2(r/r_0)^{-6}]$

## 5.1. Konformációs analízis

hengersizimmetrikus  $\sigma$ -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:

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

$\Phi_0$ : 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

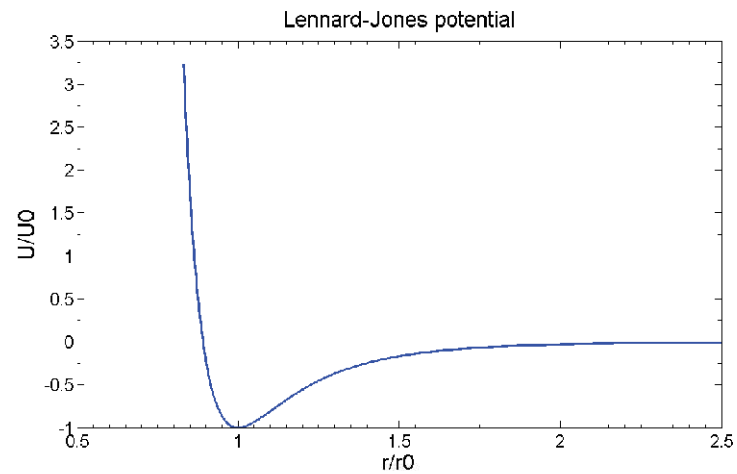
nemkötő kölcsönhatások:

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 <sub>3</sub>
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

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

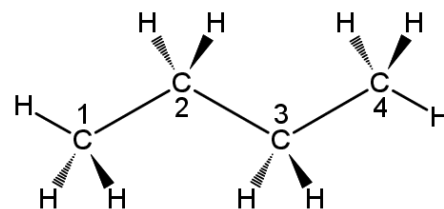


### 5.3. Modellanyagok konformációs analízise

#### 5.3.1. Lokális konformációk vizsgálata

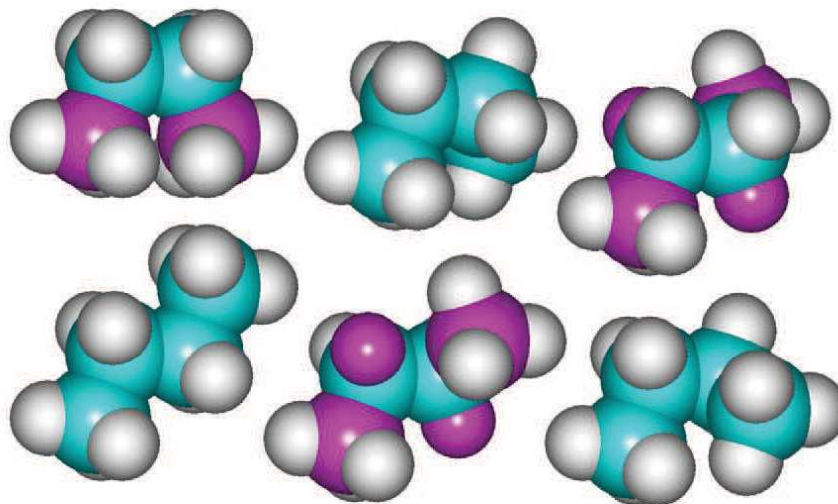
polietilén-szerű láncok  
egy torziós szög:

Modell: n-bután



az n-bután nevezetes konformációi:

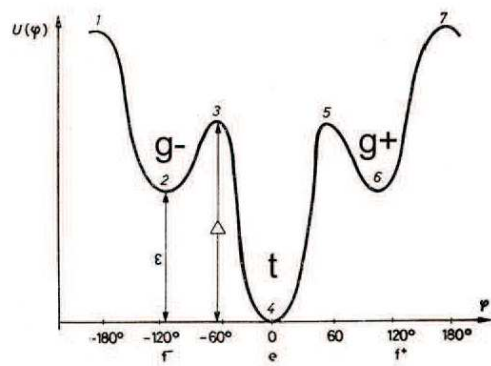
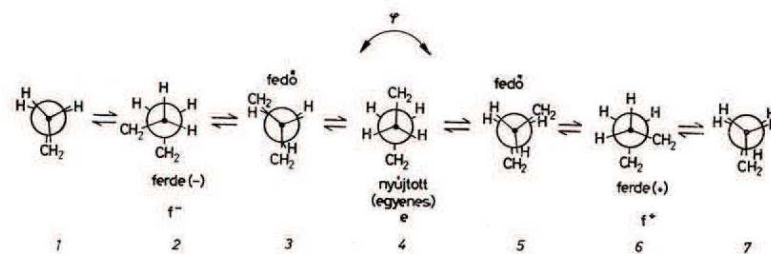
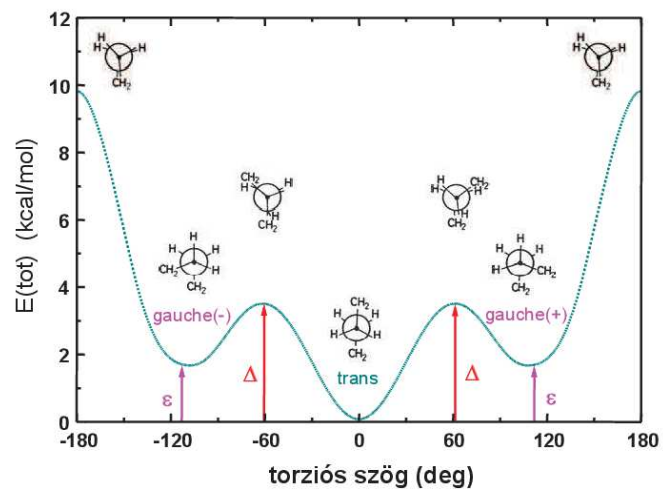
gauche<sup>-</sup>



trans

gauche<sup>+</sup>

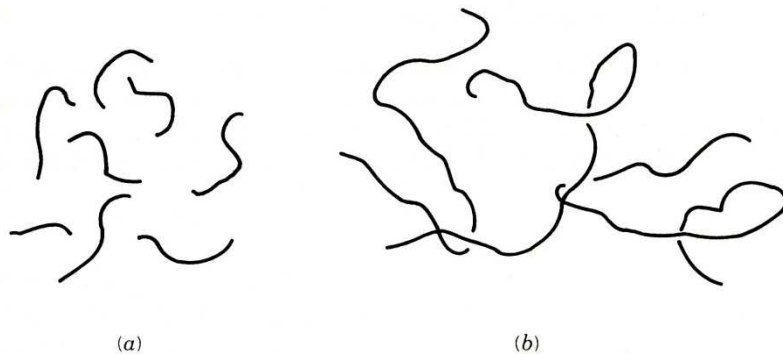
## Az n-bután konformációs energiája



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

# Polimerek és kismolekulájú anyagok szerkezete

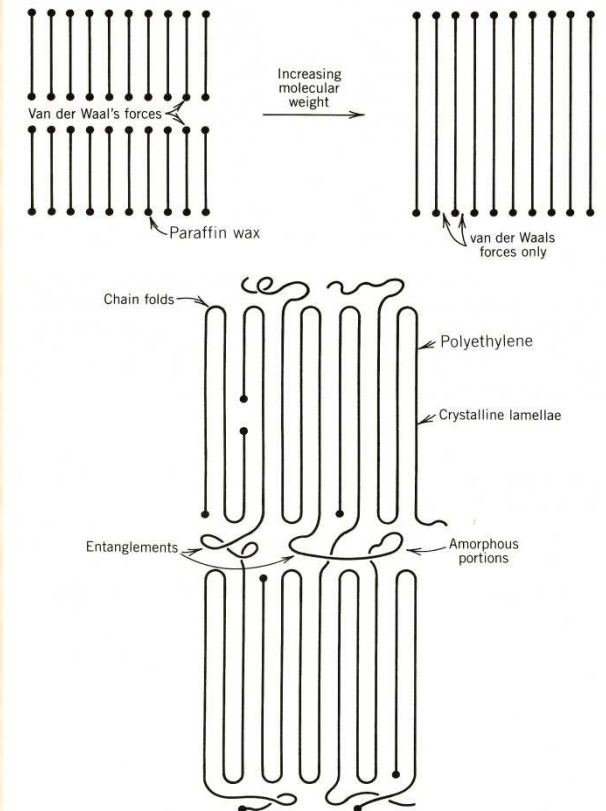
## Amorf



**Figure 1.3** Entanglement of polymer chains. (a) Low molecular weight, no entanglement. (b) High molecular weight, chains are entangled. The transition between the two is often at about 600 backbone chain atoms.

**Hurkolódás (entanglement):**  
a jellegzetes makromolekuláris tulajdonságok  
legfőbb oka !!!

## Kristályos



**Figure 1.2** Comparison of wax and polyethylene structure and morphology.

# A polimerek termomechanikai sajátosságai

