

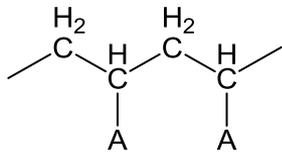
Conformaciones de las cadenas poliméricas

1. Estructura de las macromoléculas

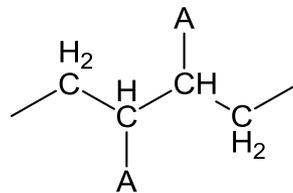
El comportamiento físico de los polímeros no sólo viene determinado por la composición química de la unidad repetitiva, sino que su conformación y configuración también tienen una gran importancia.

Se denominan conformaciones a las distintas disposiciones de los átomos y sustituyentes de la cadena de polímero que se originan mediante rotación de sus enlaces sencillos. El término configuración sin embargo, se refiere a las diferentes reorganizaciones de los átomos y sustituyentes en una cadena que pueden ser interconvertidos sólo mediante ruptura y formación de nuevos enlaces químicos primarios.

Ejemplo de configuraciones:

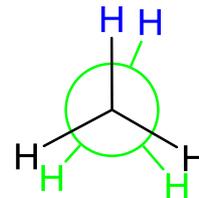


cabeza-cola

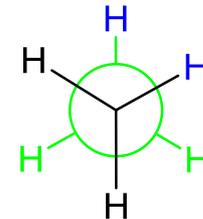


cabeza-cabeza

Ejemplo de conformaciones:



Etano eclipsada



Etano alternada

Así en las cadenas de polímero se diferencian cuatro tipo de estructuras:

- **Estructura primaria (Estructura química)** – estructura química de la unidad repetitiva (átomos y enlaces).
- **Estructura secundaria (Conformación local)** – Reorganización de los átomos y sustituyentes de la cadena de polímero mediante rotación de sus enlaces sencillos.
- **Estructura terciaria (Conformación general)** – conformación de las cadenas en grupo. Depende de la conformación local y de las interacciones entre las cadenas.
- **Estructura cuaternaria (Organización de las cadenas)** – describe la morfología, muy importante en el estado sólido.

Ejemplo: Proteínas

A continuación, tomando como ejemplo la estructura de una proteína se describen los distintos tipos de estructuras que se diferencian en la misma:

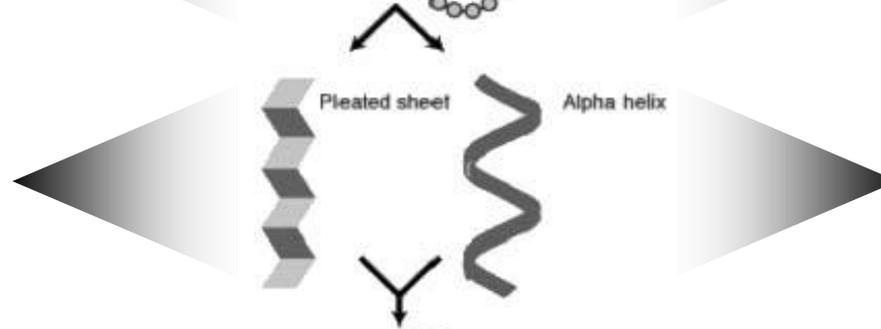
Estructura

Primaria



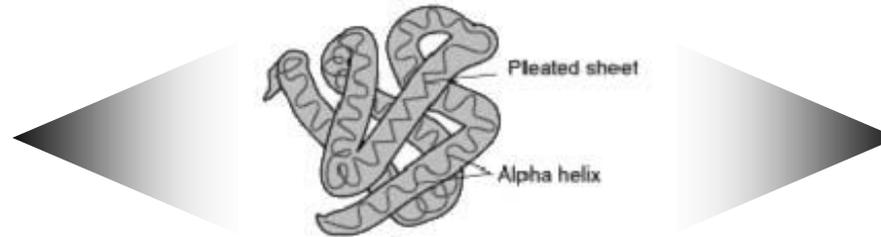
Estructura química y enlaces

Secundaria



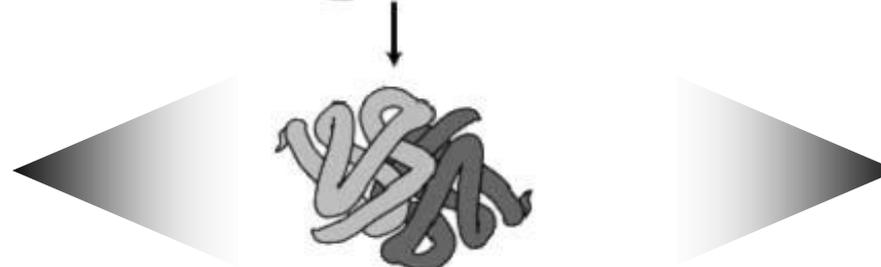
Conformación local

Terciaria



Empaquetamiento

Cuaternaria

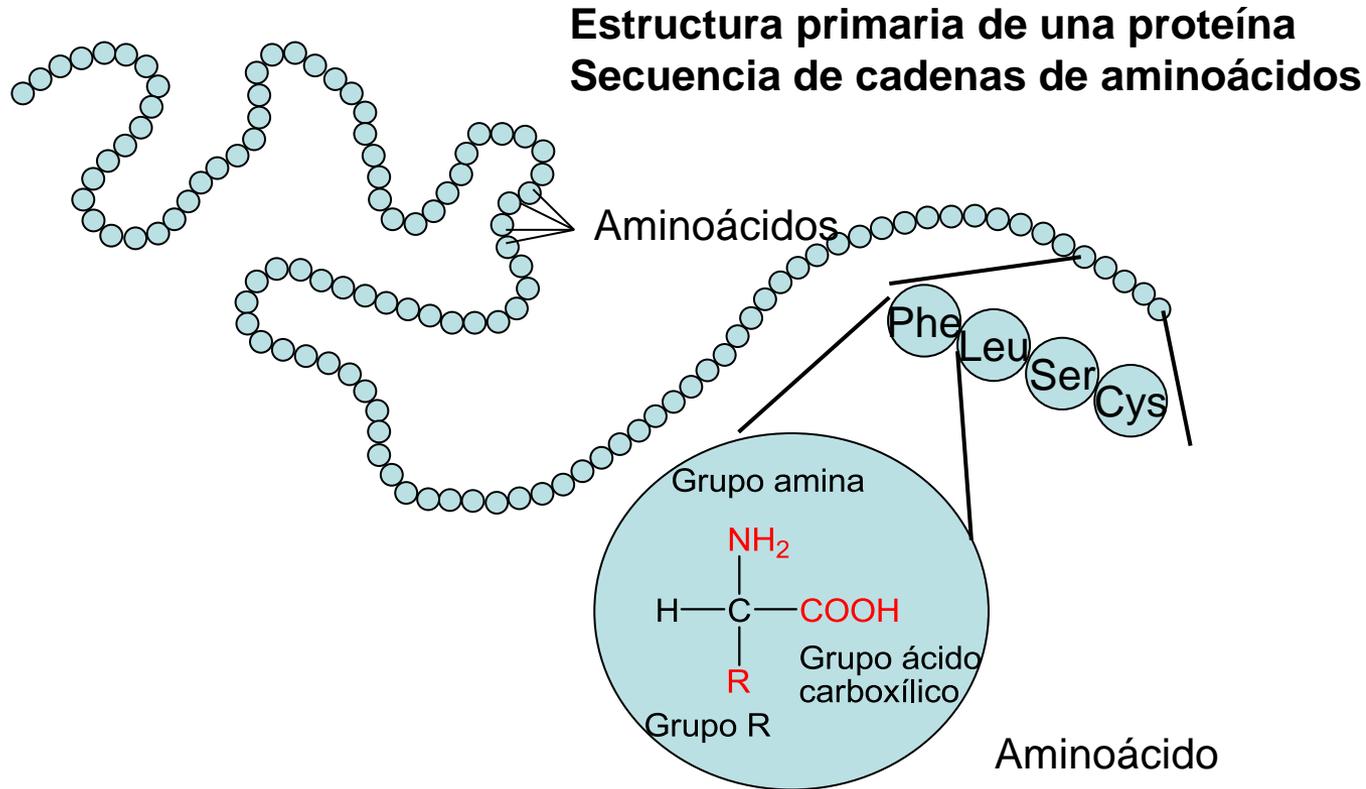


Interacción

Ejemplo: Proteínas

Estructura primaria de las proteínas

La estructura primaria de las proteínas corresponde a una secuencia de aminoácidos unidos entre sí. A la estructura lineal que se forma es a lo que se denomina polipéptido.



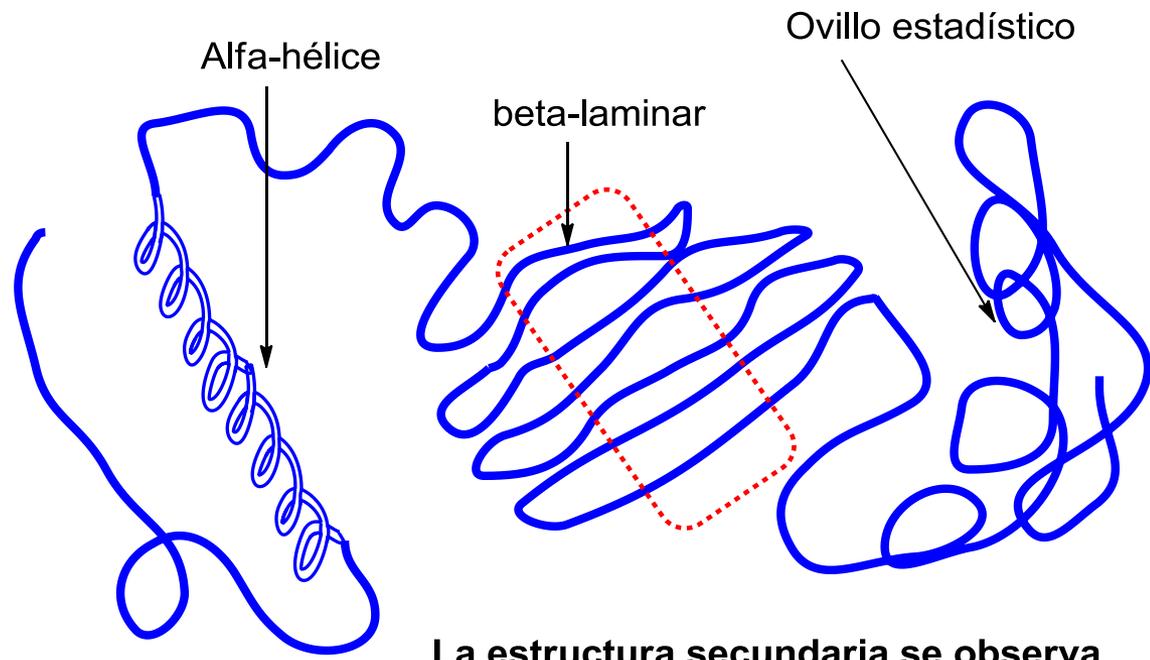
Ejemplo: Proteínas

Estructura secundaria de las proteínas

La estructura secundaria de las proteínas es el plegamiento que la cadena polipeptídica adopta gracias a la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos que forman el enlace peptídico. De esta forma, la cadena polipeptídica es capaz de adoptar conformaciones de menor energía libre, y por tanto, más estables.

Entre las conformaciones estables que determinan la estructura secundaria de las proteínas se diferencian:

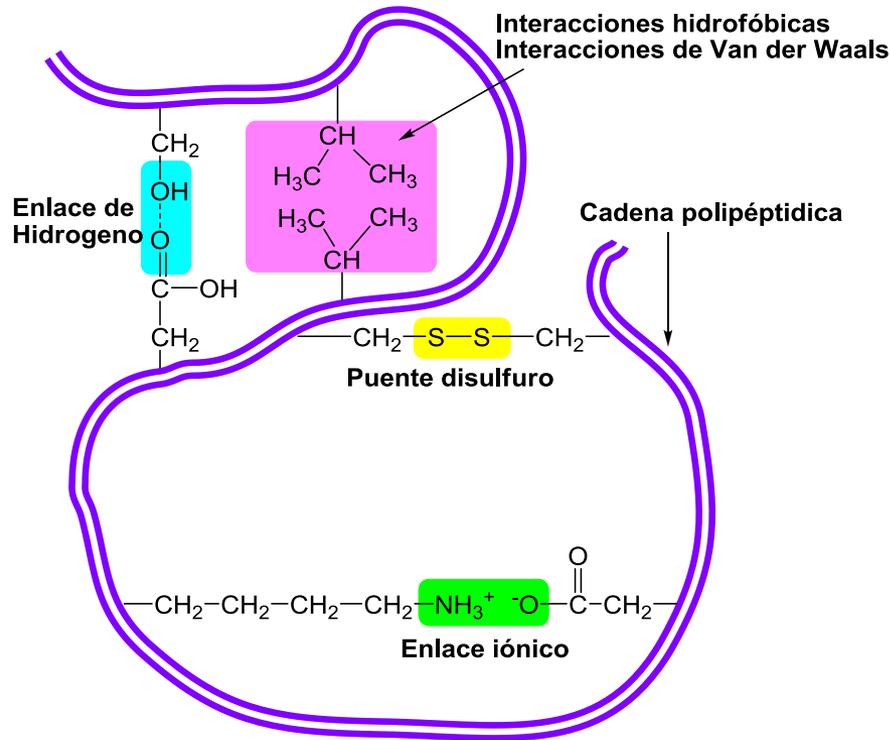
- Ovillo estadístico
- Alfa hélice
- Beta-laminar



La estructura secundaria se observa en una porción local de proteína

Ejemplo: Proteínas

Estructura terciaria de las proteínas



Describe el modo en el que las alfa-hélice, los ovillos estadísticos o las beta-láminas se empaquetan sobre sí mismas.

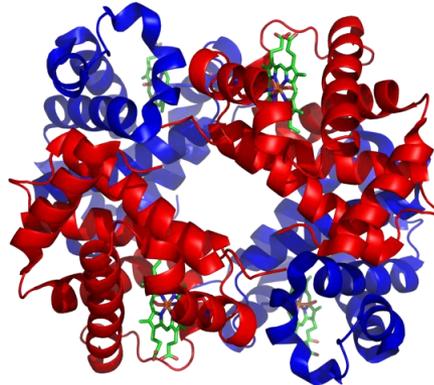
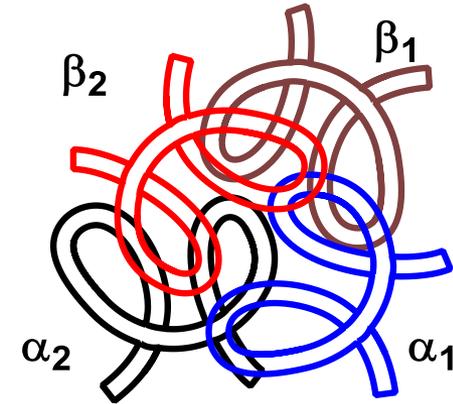
Esta estructura se sustenta por enlaces:

- Débiles, **enlaces de hidrógeno** entre los aminoácidos, **interacciones hidrofóbicas** o **interacciones de Van der Waals**.
- Fuertes, **enlaces iónicos** entre grupos funcionales cargados positiva y negativamente o **puentes disulfuro** (enlaces covalentes S-S).

Ejemplo: Proteínas

Estructura cuaternaria de las proteínas

Esta estructura describe cómo las diferentes proteínas se empaquetan para formar una estructura más compleja. Por ejemplo, la hemoglobina humana está formada de dos cadenas polipeptídicas alfa y dos beta.



Hemoglobina

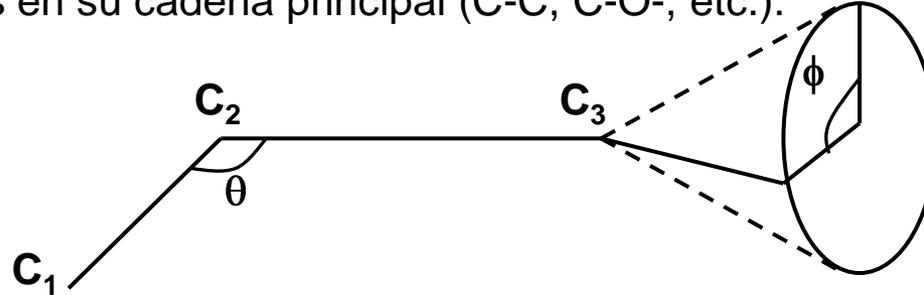
(By Richard Wheeler 2007.

http://commons.wikimedia.org/wiki/File:1GZX_Haemoglobin.png

LIC.GFDL)

2. Conformación

Conformación – estructuras que la molécula puede adoptar por la rotación de un enlace simple. Para que una macromolécula pueda cambiar de conformación ha de tener al menos un enlace tipo σ . La gran mayoría de las macromoléculas cuentan con enlaces sencillos en su cadena principal (C-C, C-O-, etc.).



Para poder caracterizar las diferentes conformaciones se utilizan las coordenadas internas.

- Longitud del enlace, l
- Ángulo del enlace, θ
- Ángulo de rotación interna (ángulo de torsión), Φ

Para definir un enlace se necesitan dos átomos (C1 y C2). Por otro lado, para definir el ángulo de enlace se necesitan tres átomos (C1, C2 y C3), mientras que el ángulo de torsión viene dado por la rotación del enlace central (C2-C3) y queda definido por 4 átomos.

Al variar el ángulo de rotación interna se originan múltiples posibles conformaciones. Sin embargo, no todas ellas tienen la misma energía potencial, y para ciertos ángulos la energía potencial es menor. Es decir, algunas conformaciones son energéticamente más estables que otras, y se denominan isómeros conformacionales, confórmeros o rotámeros.

La diferencia de energía entre la conformación de menor energía y la de mayor energía recibe el nombre de **energía conformacional**.

La energía de activación para la transferencia de una conformación a otra se denomina **barrera rotacional o de potencial**.

Como las barreras rotacionales pueden ser superadas mediante energía térmica ($RT = 2,48 \text{ kJ/mol}$ a 25°C), las macromoléculas sufrirán cambios conformacionales a no ser que interacciones intermoleculares específicas lo impidan.

Las barreras de potencial caracterizan la flexibilidad de las cadenas poliméricas y dependen de los siguientes factores:

- Longitud de enlace: al aumentar la longitud de enlace la cadena polimérica es más flexible.
- Volumen de los grupos sustituyentes: al disminuir el volumen de éstos aumenta la flexibilidad de la cadena polimérica.
- Otros factores: simetría , polaridad...

Las barreras de potencial (ΔE) son mayores cuando la longitud de los enlaces es menor.

Compuesto	ΔE (kJ/mol)	l (Å)
$H_3Si-SiH_3$	4,2	2,34
H_3C-SiH_3	7,1	1,93
H_3C-CH_3	12,3	1,54

Si los enlaces que originan el ángulo de rotación interna son iguales, los sustituyentes del segundo carbono determinan la energía de la barrera de potencial, de forma que al aumentar el tamaño de estos grupos sustituyentes aumenta también la barrera rotacional .

Compuesto	ΔE (kJ/mol)	l (Å)
$H_3C-CH_2CH_3$	14,9	1,54
$H_3C-CH(CH_3)_2$	16,3	1,54
$H_3C-C(CH_3)_3$	20,1	1,54

Si, por ejemplo, el sustituyente es un átomo de Cl, de mayor tamaño que un átomo de H, aumenta el impedimento estérico y, por lo tanto, la barrera de potencial.

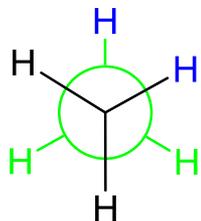
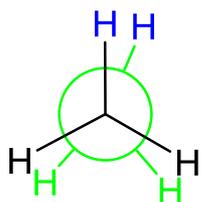
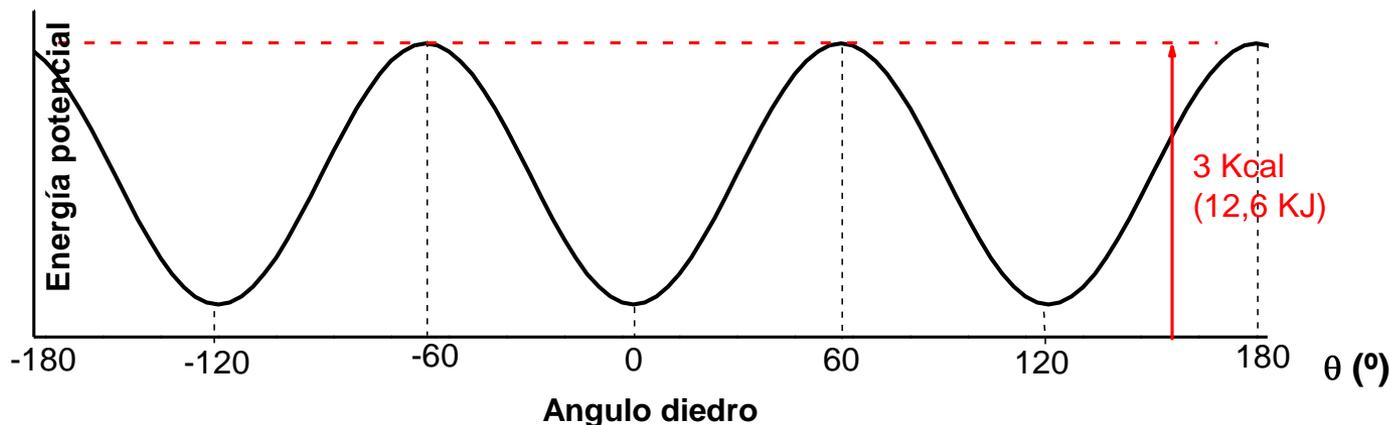
Compuesto	ΔE (kJ/mol)	I (Å)
H_3C-CH_3	12,3	1,54
Cl_3C-CCl_3	42	1,54

Si el segundo átomo que compone el enlace central es un átomo de O (o un átomo de S), éste solo podrá enlazar otro sustituyente, del mismo modo que un átomo de N sólo podrá incorporar dos sustituyentes más. Ésto hace que las moléculas con enlaces C-O tengan menor impedimento estérico y, por lo tanto, les corresponda menor barrera de potencial. Sin embargo, si el sustituyente del átomo de O es voluminoso la barrera de potencial aumenta.

Compuesto	ΔE (kJ/mol)	I (Å)
H_3C-CH_3	12,3	1,54
H_3C-NH_2	8,3	1,47
H_3C-SH	5,4	1,81
H_3C-OH	4,5	1,44
H_3C-OCH_3	11,3	1,43

Ejemplo: Conformaciones del etano

Si se analiza el ángulo de rotación interna del etano, definido por el eje C-C, se obtienen 3 conformaciones con energía mínima ($-120, 0, 120^\circ$) que corresponden a las conformaciones alternadas, y tres de máxima energía ($-60, 60, 180^\circ$) correspondientes a las conformaciones eclipsadas.



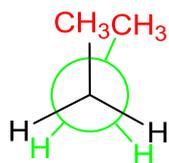
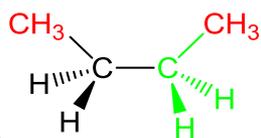
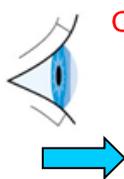
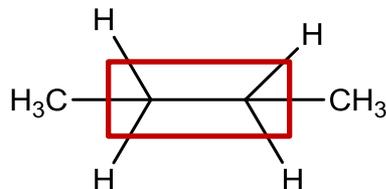
Conformación eclipsada

Conformación alternada

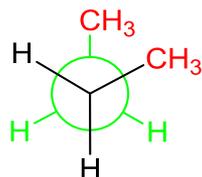
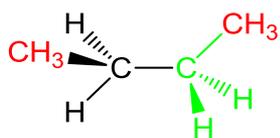
Para pasar de una conformación de mínima energía a otra la barrera de potencial que hay que superar es de 12,6 KJ/mol.

Ejemplo: Conformaciones del butano

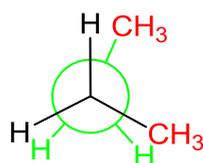
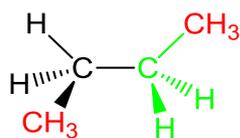
Para analizar las posibles conformaciones del butano se estudia la rotación del enlace C2-C3, recuadrado en la figura, ya que el resto de enlaces no dan cambios conformacionales, es decir, se analizan únicamente los enlaces que cambian la conformación de la cadena.



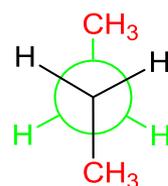
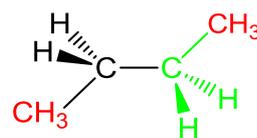
CIS



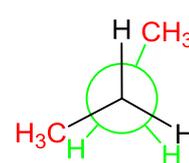
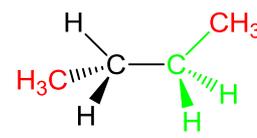
GAUCHE



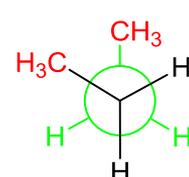
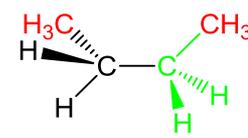
ANTI



TRANS

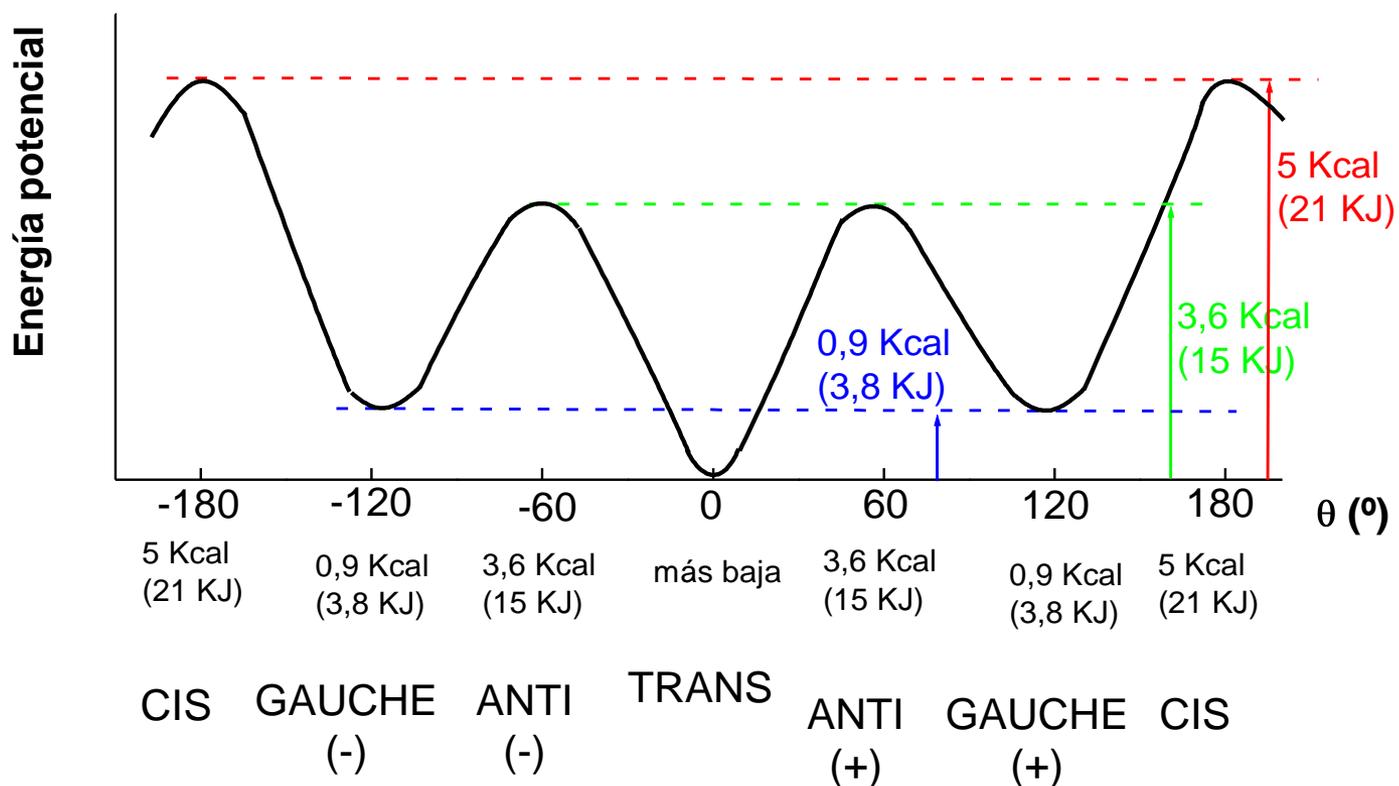


ANTI

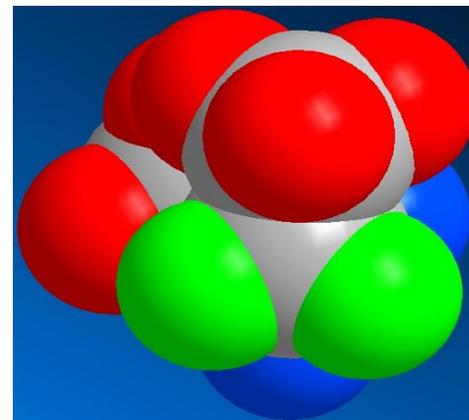
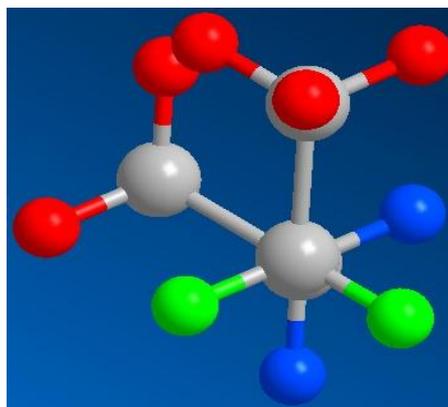
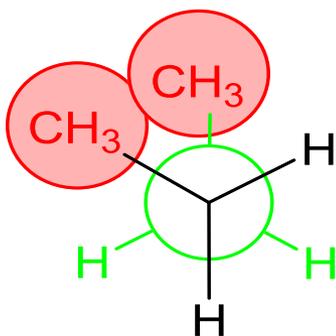


GAUCHE

Del mismo modo que se ha visto para el etano, para el caso del butano también se obtienen tres mínimos. En este caso no todos tienen la misma energía. El estado más estable es el trans (t). Las dos conformaciones **gauche** (**g+** y **g-**), que son imágenes especulares una de la otra, tienen una energía ligeramente superior a la conformación **trans**. Estados de mayor energía son los denominados **anticlinales** (**anti+** y **anti-**), y la conformación más inestable corresponde a la **cis**.

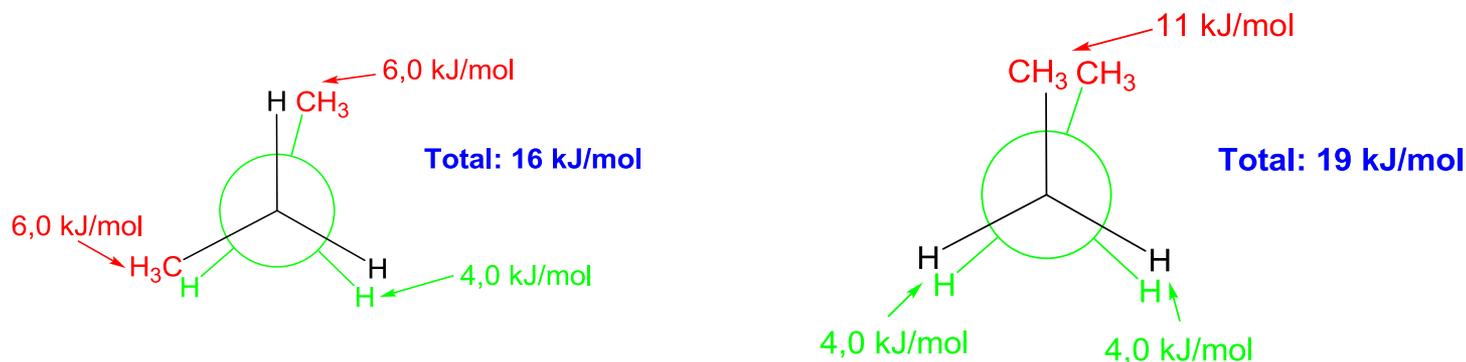


Las dos conformaciones *gauche* son ligeramente más energéticas que la *trans*, debido a que los grupos CH_3 son más voluminosos que los átomos de H y, por lo tanto, dan lugar a una mayor **repulsión estérica** en la molécula. En el caso de la conformación *trans* no existe dicha repulsión ya que los grupos metilo están más alejados.

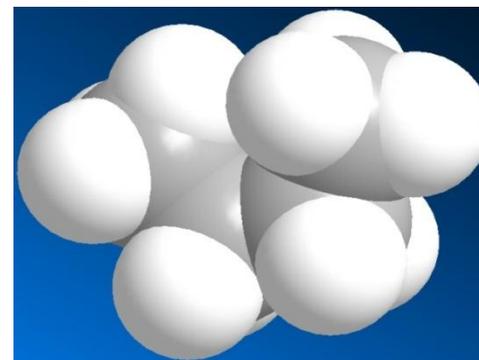
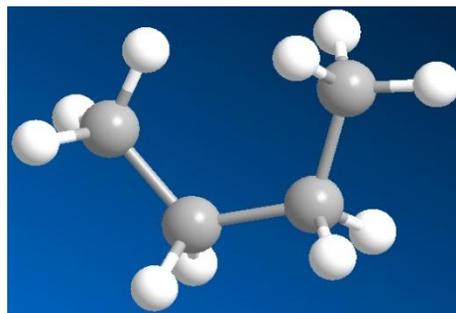


A este tipo de interacciones entre grupos que se encuentran a ambos lados del enlace central, C2-C3, separados por tres enlaces consecutivos y que dependen de un ángulo de rotación interna, se les denomina **interacciones de primer orden**.

La conformación **ANTI** es menos estable que las conformaciones *gauche* dado que los grupos funcionales se encuentran eclipsados.



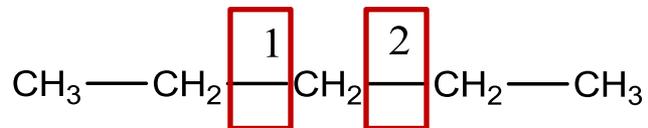
La conformación **CIS** es la menos estable de las posibles conformaciones de esta molécula debido al gran impedimento estérico.



Conformación totalmente eclipsada del butano

Ejemplo: Conformaciones del pentano

Los isómeros rotacionales del pentano son las configuraciones de energía mínima obtenidas a partir de las rotaciones de los enlaces 1 y 2.



Estas rotaciones originan 9 estados de mínima energía, que resultan ser:

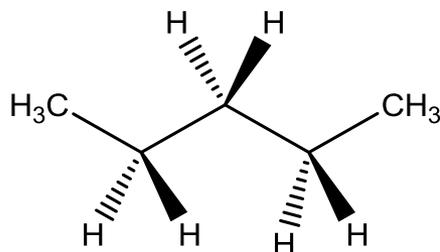
Si 1 es trans	y 2 es trans	tt	} Simétricos
Si 1 es trans	y 2 es gauche+	tg+	
Si 1 es trans	y 2 es gauche-	tg-	
Si 1 es gauche+	y 2 es trans	g+t	
Si 1 es gauche+	y 2 es gauche+	g+g+	
Si 1 es gauche+	y 2 es gauche-	g+g-	
Si 1 es gauche-	y 2 es trans	g-t	
Si 1 es gauche-	y 2 es gauche+	g-g+	
Si 1 es gauche-	y 2 es gauche-	g-g-	

De estos nueve conformémeros, algunos son simétricos y otros energéticamente iguales,

Simétricos: con una rotación simple de la molécula se obtiene la misma conformación tg+/g+t , tg-/g-t y g+g-/g-g+.

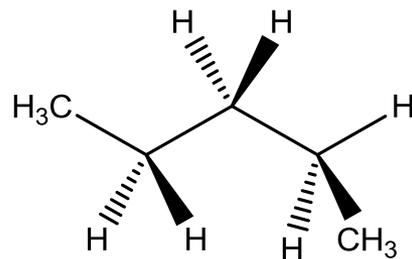
Parejas energéticamente iguales: tg+/tg-, g+g+/g-g-.

Por lo tanto, los isómeros energéticamente diferentes del pentano se reducen a 4.



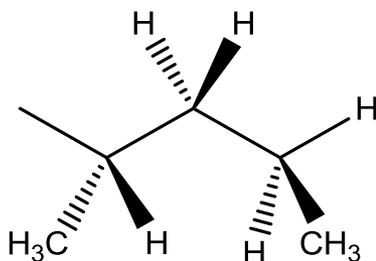
tt → los enlaces C-C están en el mismo plano, y los sustituyentes voluminosos están alejados originando una situación de **mínima energía**.

$$\Phi_1 = \Phi_2 = 0$$



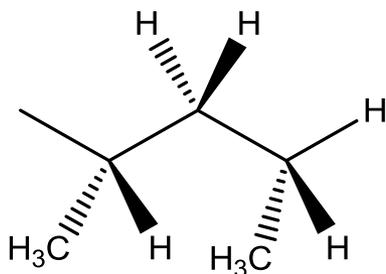
tg+ → tres enlaces C-C en el mismo plano y un sustituyente CH₃ sale del plano. Conformación más energética que tt. Una interacción de primer orden (2,1 KJ/mol).

$$\Phi_1 = 0, \Phi_2 = +120^\circ$$



g+g+ → tanto el enlace 1 como el 2 han pasado a la posición g+, **dos interacciones de primer orden**. Aumenta la energía con respecto a la conformación anterior (**4 KJ/mol**).

$$\Phi_1 = +120, \Phi_2 = +120^\circ$$



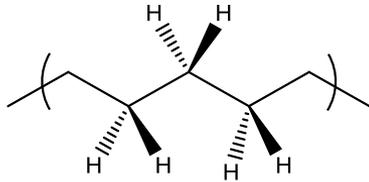
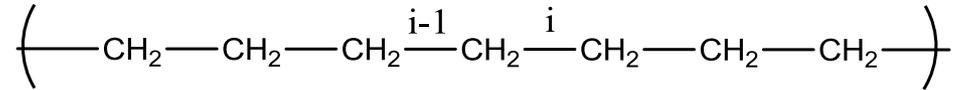
g+g- → los CH₃ quedan por detrás del plano y enfrentados. Hay un gran impedimento estérico, originando la **máxima energía**. Las interacciones entre grupos alejados por cuatro enlaces son interacciones de segundo orden. En este caso hay **dos interacciones de primer orden y una de segundo orden (13,4 KJ/mol)**.

$$\Phi_1 = +120, \Phi_2 = -120^\circ$$

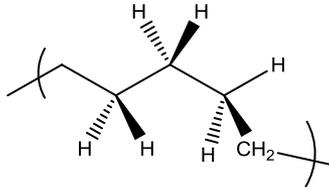
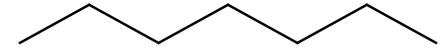
Las **interacciones de segundo orden** tienen lugar cuando se acercan los grupos que están unidos a través de cuatro enlaces intermedios, por lo que dependen de dos ángulos de rotación interna.

3. Conformaciones de polímeros. Modelos ideales de cadena

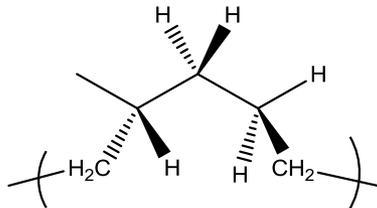
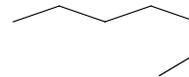
El estudio de los conformeros de la serie de los n-alcános llevaría al estudio conformacional del polietileno lineal. Considerando el enlace i e i-1, el polietileno presentaría 4 isómeros energéticamente diferentes.



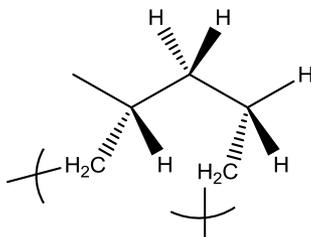
tt → los enlaces están en el mismo plano, **energía mínima**, cadena estirada.



tg+ → el enlace CH₂ ha rotado hacia delante en el plano. Partiendo de la conformación tt, ha rotado Φ_i. Conformación más energética que tt, la cadena se recoge. **Una interacción primaria.**



g+g+ → tanto el enlace i-1 como el enlace i han pasado a la posición g+, **dos interacciones primarias**. Aumenta la energía con respecto a la conformación anterior. Las cadenas se aproximan.



g+g- → las cadenas quedan enfrentadas, en este caso hay dos enlaces primarios, tanto el enlace i-1 como el enlace i han pasado a la posición g+, **dos interacciones primarias y una secundaria**. Hay un gran impedimento estérico, **máxima energía**.

El estudio de los conformeros de polímeros se simplifica en base a la siguiente hipótesis de los isómeros rotacionales:

Hipótesis de los isómeros rotacionales (Flory): cada unidad puede tomar únicamente los estados rotacionales de mínima energía, es decir, diferentes combinaciones de conformaciones t, g+ y g-.

Esta hipótesis lleva a aproximar que las conformaciones de una macromolécula se definen sólo por las interacciones de primer y segundo orden.

Por ejemplo, el polietileno tiene una configuración similar al pentano, con ángulos de rotación interna Φ_{i-1} y Φ_i .

Esta hipótesis permite calcular de forma sencilla el número de isómeros conformacionales de la macromolécula:

El número de estados conformacionales es:

$$N = RIS^{n-3}$$

RIS = número de isómeros rotacionales

(Gauche+, Trans, Gauche-)

n = número de átomos de la cadena carbonada

n-1 = número de enlaces sigma de la cadena carbonada

n-3 = número de enlaces quitando los extremos

El número de variaciones es: $N = 3^{n-3}$

Por ejemplo: polietileno de $X_n \sim 10.000$

$$N = 3^{9997} = 10^{4770} \text{ estados conformacionales}$$

De lo que se deduce una gran variedad conformacional en polímeros.

A temperatura baja de todas las posibles conformaciones la más probable es la toda trans, al ser la conformación de mínima energía.

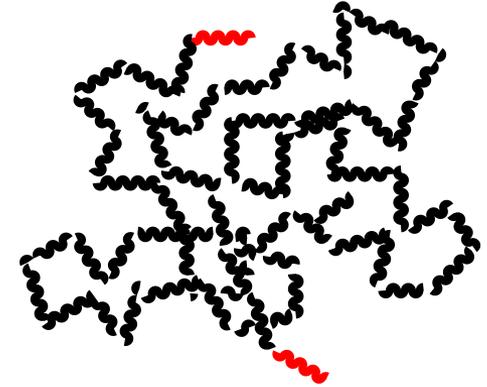
Cuando las cadenas forman parte de un cristal hay una secuencia determinada de ángulos de rotación que se repite a lo largo de la cadena, correspondiente a la mínima energía intramolecular. En disolución o estado fundido no se mantiene, al menos en su totalidad, ya que frente a la energía térmica, KT , las barreras de potencial son pequeñas y se producen cambios de conformación al azar que evolucionan rápidamente con el tiempo.

Cuando la temperatura aumenta la cadena cambia de conformación. Además, al aumentar la temperatura también aumenta la velocidad de movimiento de las cadenas. En estas condiciones las cadenas adoptan un estado desordenado en el que están continuamente cambiando de una conformación a otra.

n_g/n_t	T(K)
0,036	100
0,264	200
0,524	300

Fracciones *trans/gauche* n_g/n_t polietileno a diferentes temperaturas.

En este estado, denominado **OVILLO ESTADÍSTICO**, en un instante determinado las cadenas macromoleculares del polímero están en cualquiera de las conformaciones posibles energéticamente. Este estado es característico de los polímeros flexibles en disolución, estado amorfo o fundido.



En el caso límite las cadenas de polímero se encuentran completamente extendidas, adoptando la conformación de mínima energía. A este tipo de sistemas se les suele describir como **VARILLA RÍGIDA**. Este modelo es empleado para algunos polímeros biológicos, polímeros cristales líquidos y polímeros sintéticos cristalizados.

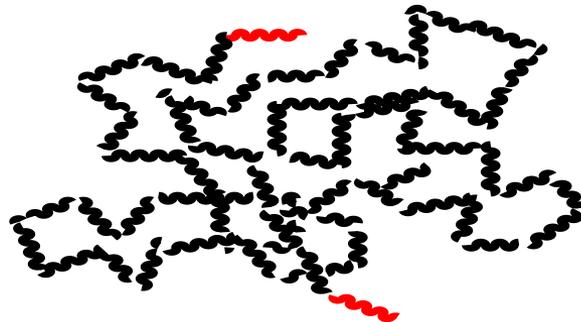


Existe un modelo de cadena intermedio entre el ovillo estadístico y la varilla rígida para describir cadenas semirígidas, en el que la conformación global responde a formas ligeramente curvadas (wormlike), es la denominada **CADENA VERMIFORME**. Algunos ejemplos de esta estructura son las cadenas cortas de los derivados de la celulosa o el ADN.

4. Caracterización de la conformación de ovillo estadístico. Dimensiones de la cadena y modelos moleculares

Dado que un compuesto macromolecular en disolución, fundido o estado vítreo¹ está constituido por moléculas que presentan una enorme diversidad de conformaciones, la geometría de las cadenas del polímero adquiere un carácter probabilístico y sus magnitudes han de expresarse como valores medios esperados.

Las magnitudes más empleadas para describir el ovillo estadístico son la **distancia extremo a extremo**, $\langle r^2 \rangle$, y el **radio de giro medio**, $\langle s^2 \rangle$.

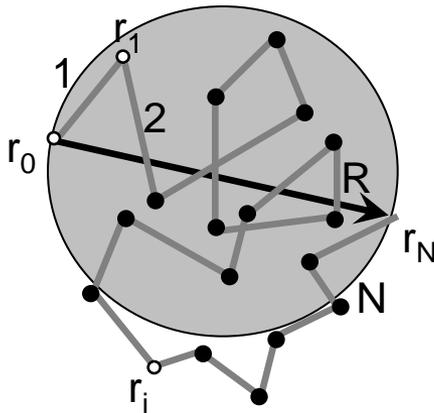


¹ Tema 3

Estas magnitudes se definen por medio de vectores. Cada eslabón de la cadena corresponde a un vector, con el mismo modulo y con la misma dirección de propagación que la cadena polimérica.

Distancia extremo-extremo, \vec{r} : define el **vector que enlaza el primer y el último eslabón de la cadena**. Matemáticamente corresponde al **sumatorio** de todos los **vectores** que componen la cadena.

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i$$



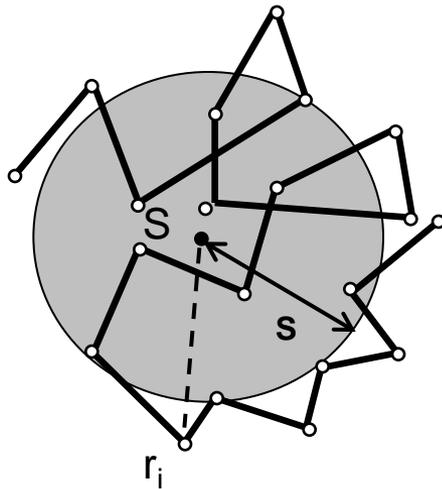
Es más útil definir la correspondiente magnitud escalar, **la distancia cuadrática**.

$$r^2 = \vec{r} \vec{r} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \sum_{j=1}^n \vec{l}_j$$

Radio de giro, s :

Se define s como la **distancia del centro de masas de cada eslabón al centro de masas de la cadena**. Se toma como referencia el centro de masas de cada eslabón, así como el centro de masas de toda la cadena.

El cuadrado del radio de giro se define como:



$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n m_i s_i^2}{\sum_{j=1}^n m_j}$$

Los valores promedio de estas dos magnitudes caracterizan el tamaño del ovillo estadístico:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle \quad \langle s^2 \rangle = \sum_{i=1}^n m_i \langle s_i^2 \rangle / \sum_{j=1}^n m_j$$

El radio de giro se puede determinar experimentalmente en disolución, por medio de viscosimetría o dispersión de luz y, en sólido, por dispersión de neutrón.

Por otra parte, la distancia extremo-extremo es difícil de determinar experimentalmente. Sin embargo, desde el punto de vista teórico se relaciona fácilmente con el radio de giro, lo que permite su determinación.

Modelos moleculares para el cálculo del tamaño de cadena (ovillo estadístico)

Los tres modelos moleculares más ampliamente utilizados para la evaluación teórica de las dimensiones de la cadena polimérica en ovillo estadístico son:

- Modelo de la cadena articulada libremente.
- Modelo de la cadena con rotación interna libre.
- Modelo de la cadena con rotación interna impedida.

Modelo de cadena articulada libremente

Este es el modelo más simple. Se considera una cadena formada por n eslabones, todos ellos de una longitud idéntica, l , en la que ni los ángulos de enlace ni los ángulos internos tienen restricciones, por lo que la cadena será flexible y podrá tomar cualquier conformación.

La distancia extremo-extremo y el radio de giro se pueden calcular fácilmente:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle \quad \langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{l}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle$$

Teniendo en cuenta la definición de producto escalar:

$$\langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle = \vec{l}_i \vec{l}_j \langle \cos \theta \rangle$$

Dado que la cadena está libre, el $\cos \theta$ puede tomar los valores entre +1 y -1, por lo que el valor promedio será 0.

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{l}_i^2 \rangle = nl^2$$

Distancia extremo-extremo

Considerando que todos los eslabones tiene la misma masa y que para el caso de los polímeros n es muy grande, se llega a obtener la siguiente expresión para el radio de giro en este modelo:

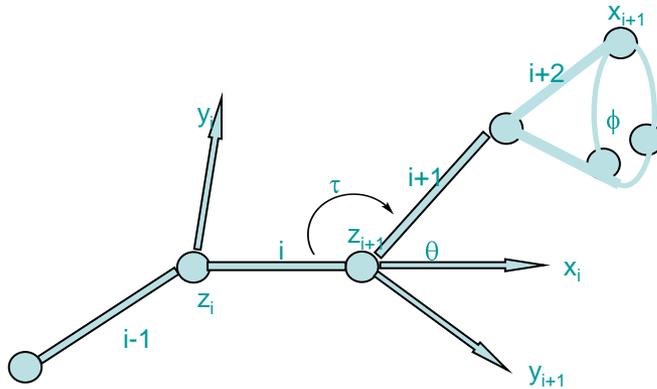
$$\langle s^2 \rangle = \frac{n^3 l^2}{2n^2 3} = \frac{nl^2}{6}$$

Relacionando el radio de giro y la distancia extremo-extremo de forma sencilla:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \qquad \langle s^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{6}$$

Relación que se cumple para cadenas muy flexibles y largas.

Modelos de cadena con rotación interna libre



$$\theta < 109.5 \quad 0 < \phi < 360$$

Este modelo es más realista que el modelo anterior. Al igual que en él, se considera una cadena de n eslabones de longitud l , pero en este caso los eslabones tendrán un ángulo de enlace limitado, aunque el ángulo de rotación interna no tiene restricciones.

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{l}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle$$

Si el modelo anterior utilizaba dos eslabones para describirlo (dos vectores l), en este modelo se tienen en cuenta tres, para poder considerar la restricción en el ángulo de enlace.

$$\vec{l}_i \quad \vec{l}_{i+1} \quad \vec{l}_{i+2}$$

Para el producto escalar se necesita tanto el modulo de los vectores, l , como el ángulo que forman. Así para dos eslabones consecutivos:

$$\langle \vec{l}_i \vec{l}_{i+1} \rangle = l^2 \cos(180 - \theta)$$

Si los vectores no son consecutivos el producto anterior resulta ser:

$$\langle \vec{l}_i \vec{l}_{i+2} \rangle = l^2 \cos^2(180 - \theta)$$

De acuerdo con esto, la expresión genérica que se obtiene para cualquier par de eslabones es :

$$\langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle = l^2 [\cos(180 - \theta)]^{j-1}$$

De forma que $\langle r^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{l}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle$ para valores de n elevados, se transforma en la siguiente expresión:

$$\langle r^2 \rangle = n \cdot l^2 \cdot \left[\frac{1 + \cos(180 - \theta)}{1 - \cos(180 - \theta)} \right]$$

Por ejemplo, las polioleofinas tienen un ángulo de enlace de 110° , de tal forma que $\langle r^2 \rangle \approx 2nl^2$, es decir, el doble que en el modelo anterior. El modelo es más rígido, por lo que la cadena necesita más espacio para disponerse.

Este modelo resulta aceptable para cadenas poliméricas a elevadas temperaturas, en las que la energía térmica es mayor que la energía de las diferentes barreras de potencial entre sus confórmeros. A temperaturas moderadas surgen impedimentos estéricos que limitan la rotación sobre los enlaces simples.

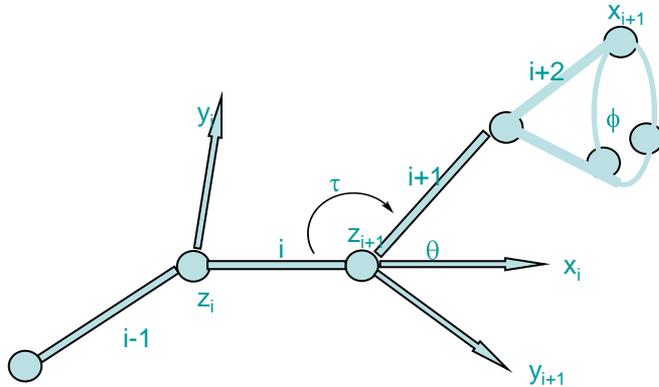
Se define el **factor de impedimento estérico**, σ^2 , como:

$$\sigma^2 = \frac{\langle r^2 \rangle_{real}}{\langle r^2 \rangle_{rot.libre}}$$

Siendo $\langle r^2 \rangle_{real}$ la distancia extremo a extremo real, y $\langle r^2 \rangle_{rot.libre}$ la calculada con el modelo de rotación libre .

Este parámetro expresa el grado de aproximación de una cadena real al modelo de cadena con rotación libre y es indicativo del grado de impedimento estérico e interacciones químicas y físicas.

Modelo de cadena con rotación interna impedida



Este modelo es el que más se asemeja al comportamiento real de las cadenas. Considera una cadena de n eslabones y longitud l , pero en este caso los eslabones tienen tanto un ángulo de enlace como un **ángulo de rotación interna limitado**.

En este modelo todas las conformaciones no están permitidas, es decir, no tienen la misma probabilidad, algunas están favorecidas.

Se simplifica el tratamiento suponiendo que la rotación interna de cada enlace no depende de la de los demás, es decir, se consideran solo las interacciones de primer orden. De esta forma, considerando una energía potencial de rotación interna con un perfil simétrico se llega a obtener la siguiente expresión para la distancia extremo a extremo de cadena:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \left[\frac{1 + \cos(180 - \theta)}{1 - \cos(180 - \theta)} \right] \left[\frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle} \right] \quad \text{dónde} \quad \langle \cos \phi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{\mu(\phi)}{KT}} \cos \phi \, d\phi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{\mu(\phi)}{KT}} \, d\phi}$$

De lo que se deduce que la distancia extremo a extremo no sólo depende del peso molecular del polímero ($\propto n$) y de la longitud de sus enlaces (l), sino de la temperatura y de la flexibilidad de la cadena ($\mu(\phi)$).

Por ejemplo para el polietileno a 140°C: $\langle r^2 \rangle = 3,4nl^2$

Es decir, este modelo predice dimensiones superiores a las del anterior. De nuevo impedimentos estéricos mayores aumentan la rigidez de la cadena.

Modelos moleculares para el cálculo de las dimensiones de cadena: Resumen

- Cadena unida libremente

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

- Modelo de rotación interna libre

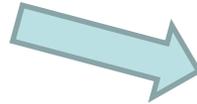
$$\langle r^2 \rangle = n \cdot l^2 \left[\frac{1 + \cos(180 - \theta)}{1 - \cos(180 - \theta)} \right]$$

- Modelo de rotación interna impedida

$$\langle r^2 \rangle = n \cdot l^2 \cdot \left[\frac{1 + \cos(180 - \theta)}{1 - \cos(180 - \theta)} \right] \cdot \left[\frac{1 + \cos\langle\phi\rangle}{1 - \cos\langle\phi\rangle} \right]$$

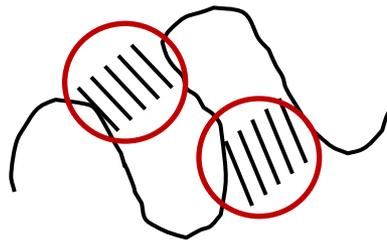
5. Volumen excluido (cadenas reales)

Hasta ahora, las interacciones estudiadas han sido aquellas producidas por las interacciones entre las unidades repetitivas, es decir, interacciones **de primer y segundo orden**. Este tipo de interacciones son función de **la distancia, del ángulo de enlace y del ángulo de rotación interno**.

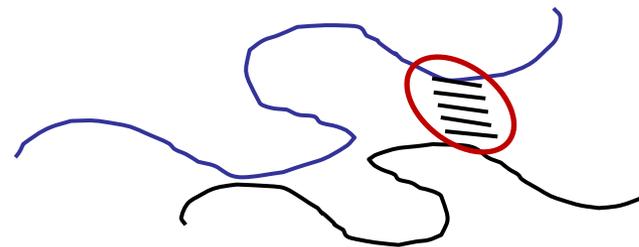


INTERACCIONES DE CORTO ALCANCE

Las macromoléculas no solo presentan interacciones de corto alcance, también se dan **INTERACCIONES DE LARGO ALCANCE**, que no dependen de los parámetros estructurales y que ocurren entre pares de unidades separadas entre sí en la secuencia de la cadena, pero que en una conformación determinada, se encuentran muy próximas. Estas interacciones de largo alcance pueden ser **inter- o intramoleculares**.



Intramoleculares



Intermoleculares

Las interacciones de largo alcance dan origen al denominado **volumen excluido**. Las macromoléculas ocupan un determinado volumen e impiden que otras moléculas tengan acceso a dicho volumen. Dado que las interacciones que lo originan son las interacciones inter- e intramoleculares, el volumen excluido también puede ser inter- o intramolecular.

Las interacciones de largo alcance pueden ser tanto repulsivas como atractivas. Así, mientras las interacciones repulsivas hacen aumentar el volumen excluido, las interacciones atractivas lo reducen.

En **condiciones ideales (condiciones Θ (Theta))** las fuerzas atractivas y repulsivas están compensadas, se dice que las cadenas están en condiciones **NO PERTURBADAS**. Estas condiciones se dan a menudo en el estado amorfo.

Condiciones no perturbadas:

- Hay conformaciones dependientes de las interacciones primarias y secundarias. Corto alcance.
- Estas condiciones se dan en estado amorfo, fundido y en algunos disolventes (disolventes Θ).

6. Conformaciones en cristales

Las cadenas poliméricas al cristalizar adoptan ciertos estados conformacionales concretos, empaquetándose densamente, adoptando formas definidas y originando sólidos rígidos y ordenados.

La conformación de la unidad repetitiva a lo largo de la cadena macromolecular determina la conformación final del polímero.

En cadenas con interacciones repulsivas entre ligandos y unidades monoméricas adyacentes no son usuales conformaciones eclipsadas (cis, anti) predominando conformaciones trans y gauche.

En el caso en el que todos los ligandos resulten idénticos y de tamaño pequeño, el tipo de conformación con menor energía, trans, es el predominante. El polietileno por ejemplo cristaliza con todas las conformaciones **trans**.

Si debido a impedimentos estéricos las unidades repetitivas adquieren conformaciones gauche, y estas conformaciones de diferente signo no pueden seguirse la una a la otra, las cadenas adoptan forma de hélice, como es el caso del polipropileno isotáctico, para el que los isómeros rotacionales tg+ y tg- son igualmente probables.

Cuando efectos electrostáticos dominan las cadenas (cadenas polares), en general se tiende a adoptar el número máximo de conformaciones gauche entre pares de electrones y/o sustituyentes electronegativos. Este es el caso del polióxido de metileno con todas las conformaciones gauche.