

# TRANSICION CONFORMACIONAL INDUCIDA POR INTERCAMBIO IONICO EN POLIELECTROLITOS CATIONICOS

Sergio Pantano G.\*, Rodolfo Porasso<sup>#</sup> y Julio Benegas<sup>+</sup>

Departamento de Física, IMASL, Univ. Nac. de San Luis  
Ejercito de los Andes 950 - (5700) San Luis - Argentina  
*e-mail: spanta@unsl.edu.ar*

En este trabajo se analizan las interacciones específicas entre un polielectrolito y los distintos tipos de contraiones en solución. El estudio se realiza en el marco de la teoría de condensación de contraiones (CC) analizando las consecuencias del intercambio iónico que ocurre dentro del volumen de condensación al variar la concentración relativa entre los contraiones propios del polielectrolito y aquellos provenientes de la sal simple agregada a la solución polimérica. Los resultados son comparados con mediciones potenciométricas del polielectrolito catiónico poli[1, 1-dimetil-3, 5-dimetil piperidina] en solución acuosa con sales de cloruro y bromuro de sodio realizados por Ríos et. al.. Los resultados muestran que estos datos son compatibles con una transición conformacional inducida por intercambio iónico si se suponen distintas interacciones específicas entre las dos conformaciones del poliion y los contraiones.

In this paper we study, in the framework of the counterion condensation theory of linear polyelectrolytes, the influence of specific interactions between polyelectrolytes in solution with different species of counterions. Potentiometric data of a system containing an aqueous solutions of poly[1,1-dimethyl-3,5-dimethylene piperidinium] with chloride and bromide salts (Rios et. al) is analysed with this model. The results obtained are consistent with a conformational transition induced by counterion exchange if specific polyion/counterion interactions are assumed that depend on the polyion conformation / counterion pair.

## I. INTRODUCCION

La asociación de contraiones a cadenas polielectrolíticas puede modificar tanto la estructura como la estabilidad de las cadenas poliméricas al afectar el balance entre las distintas interacciones inter e intramoleculares que estabilizan y desestabilizan la estructura macromolecular. Dentro de un marco polielectrolítico en que las interacciones de mayor relevancia corresponden a las de tipo electrostático de los grupos cargados del polímero entre si y con los pequeños iones de la solución, distintos resultados experimentales indican que estas interacciones polielectrolíticas resultan moduladas por la especificidad o afinidad del polielectrolito por las distintas especies de contraiones en solución. Estas diferencias de afinidad responden a interacciones de corto alcance y por lo tanto es plausible suponer que adquieren importancia en el intercambio iónico que ocurre dentro del volumen de condensación en torno al polielectrolito y deberían manifestarse al variar la concentración relativa de las distintas especies de contraiones presentes en la solución.

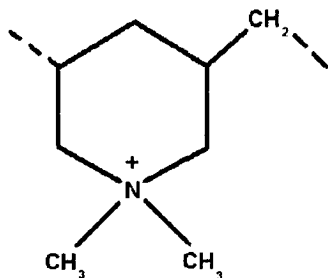


Figura 1

Este trabajo propone una aplicación de la teoría de Condensación de Contraiones (CC) para polielectrolitos lineales a sistemas conteniendo distintas especies de contraiones considerando la posibilidad de cambios conformacionales inducidos por el intercambio iónico. Los resultados del análisis teórico se comparan con datos experimentales de mediciones potenciométricas realizadas en soluciones conteniendo el polielectrolito catiónico [1, 1-dimetil-3, 5-dimetil piperidina] (cuya unidad repetitiva se muestra esquemáticamente en la Figura 1) y dos especies de contraiones de igual valencia a diferentes concentraciones relativas. En la sección III se muestra que los resultados experimentales son compatibles con un cambio conformacional del polielectrolito entre dos conformaciones de distinta densidad de carga y que muestran además distinta interacción específica con los contraiones de la solución.

## II. TEORÍA

De acuerdo a la teoría de CC, se define para un polielectrolito lineal una densidad de carga adimensional  $\xi = l_B / b$  (donde  $l_B = e^2 / \epsilon kT$ , es la llamada longitud de Bjerrum, con  $e$  la carga del electrón,  $\epsilon$  la permitividad del solvente,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $b$  la distancia promedio entre dos cargas consecutivas). Cuando  $\xi$  supera un cierto valor crítico  $\xi_c$ , la teoría predice que se condensa sobre el polielectrolito (dentro de un volumen de condensación  $V_p$ ), una fracción de contraiones monovalentes  $r$  por unidad de carga estructural dada por:

$$r = r_A + r_B = 1 - 1/\xi \quad (1)$$

\*Inv. CONICET

donde  $r_A$  y  $r_B$  son las fracciones de contraiones condensados provenientes del poliiion y de la sal simple agregada, respectivamente.

Siguiendo la teoría de CC<sup>3,4,10</sup>, las fracciones de contraiones condensados  $r_A$ ,  $r_B$ , y el volumen  $V_p$  se pueden calcular minimizando la energía libre total del sistema. En este marco de interacciones polielectrolíticas algunos resultados experimentales indican la existencia de interacciones específicas (no polielectrolíticas) de corto alcance entre el poliiion y los contraiones de las distintas especies. Estas interacciones han sido atribuidas a efectos estéricos, diferencias en los radios de hidratación de los distintos iones en competencia, o a otros efectos mas complicados tales como variaciones locales de la permitividad en la inmediata vecindad del poliiion y cuyo efecto es modular las interacciones polielectrolíticas.

La energía libre total contiene ahora una contribución debido a la interacción de afinidad

$$G^{\text{tot}} = G^{\text{pol}} + G^{\text{af}}$$

donde  $G^{\text{pol}}$  corresponde a todos los términos de naturaleza polielectrolítica<sup>3</sup> (ionica y de mezcla) y para la energía de afinidad podemos escribir:

$$G^{\text{af}} = g_0 r_B RT \quad (2)$$

donde  $g_0$  es una constante de afinidad específica característica del par poliiion/contraion. Debido a la naturaleza de corto alcance de la interacción de afinidad, la misma alcanza solo a los contraiones contenidos dentro del volumen  $V_p$  (la fracción  $r$ ). Se ha considerado además en la ecuación (2) como estado de referencia a la interacción de afinidad del polímero con sus propios contraiones (especie A).

En el caso en que la variación de uno (o mas) parámetros físico-químicos induzca un cambio conformacional, el mismo estará regido por la variación de energía libre total entre las dos conformaciones<sup>8</sup>:

$$\Delta G_{1 \rightarrow 2}^{\text{tot}} = \Delta G_{1 \rightarrow 2}^{\text{pol}} - \Delta G_{1 \rightarrow 2}^{\text{af}}$$

donde el primer término es el cambio en la energía libre polielectrolítica entre las dos conformaciones y el segundo es el correspondiente al cambio de energía libre debido a las interacciones de tipo específico. De acuerdo a la ecuación 2, tenemos:

$$\Delta G_{1 \rightarrow 2}^{\text{af}} = (r_{1B} g_0^1 - r_{2B} g_0^2) RT$$

donde los índices 1 y 2 indican las conformaciones inicial y final, y  $g_0^i$  la afinidad relativa del poliiion en la conformación  $i$  por el contraion de la especie B.

### III. RESULTADOS

Para el proceso de intercambio ionico,



donde PA (PB) indica que el contraion A (B) esta condensado sobre el polielectrolito y el contraion B (A)

se encuentra libre en la solución; se puede definir una constante de intercambio ionico como

$$K = \frac{[A]_l [B]_c}{[B]_l [A]_c} \quad (3)$$

$$\text{con : } \begin{aligned} [A]_{\text{total}} &= [A]_l + [A]_c \equiv Cp \\ [B]_{\text{total}} &= [B]_l + [B]_c \equiv Cs \end{aligned}$$

donde  $[A]$  y  $[B]$  corresponden a las concentraciones de contraiones provenientes de la sal simple y del polielectrolito, y los subíndices  $l$  y  $c$  a las fracciones libres y condensadas respectivamente. Esta función representa una medida del intercambio ionico entre las distintas especies de contraiones en el interior del volumen de condensación  $V_p$ . Este intercambio es debido no solo a los cambios en las concentraciones totales relativas (efecto entrópico), sino también a la afinidad del poliiion (afinidad) por los contraiones de la sal agregada, que preferencia una de las especies de contraiones dentro del volumen  $V_p$ . Utilizando la terminología de nuestro modelo, podemos reescribir la ecuación (3) como:

$$(1-r_A)(r_B/r_A) = K [(Cs/Cp)-r_B] \quad (4)$$

Consecuentemente, un gráfico de  $(1-r_A)(r_B/r_A)$  vs.  $[(Cs/Cp)-r_B]$  debe guardar una relación lineal si se cumple la ecuación (2) con  $K$  constante. La pendiente de la curva (el valor de  $K$ ) depende de la afinidad relativa de los dos contraiones. En el caso en que las interacciones específicas sean despreciables ( $g_0^i=0$ ) se obtiene  $K=1$  en total acuerdo con la ec. 3. Los datos experimentales de la Figura 2 muestran dos zonas lineales de diferente pendiente, con una región de transición para valores de  $Cs/Cp-r_B$  alrededor de 0.45 para una titulación con Bencilsulfonato de Sodio (BS). Esto ha sido interpretado<sup>7</sup> como una transición conformacional entre dos conformaciones correspondientes a polímeros con densidades de carga de  $\xi_1=1.143$  y  $\xi_2=1.459$ .

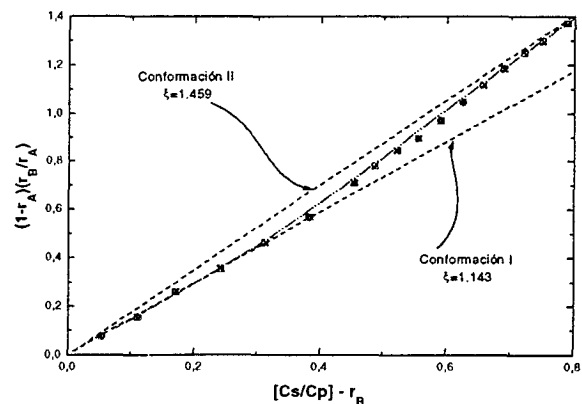


Figura 2: Efecto de la variación en la concentración relativa entre Polielectrolito-Cloruro(Cp) y Bencilsulfonato de sodio (Cs). Curvas teóricas: — Transición conformacional, - - - Conformaciones inicial y final respectivamente. Datos exp. Ref. 7.

Gráfica la ec. 4 para estas densidades de carga con los valores de energías de afinidad indicados en la

Tabla 1 se obtienen las asíntotas (líneas de trazos) de la figura 2.

La curva de transición es obtenida siguiendo el procedimiento de la Ref. 8 con  $N=85$  para el número de unidades cooperativas.

En la figura 3 se muestran similares resultados obtenidos para el sistema polielectrolito/cloruro y polielectrolito/bromuro conteniendo como sal agregada nitrato de sodio ( $\text{NO}_3^-$ ) para distintas concentraciones poliméricas.

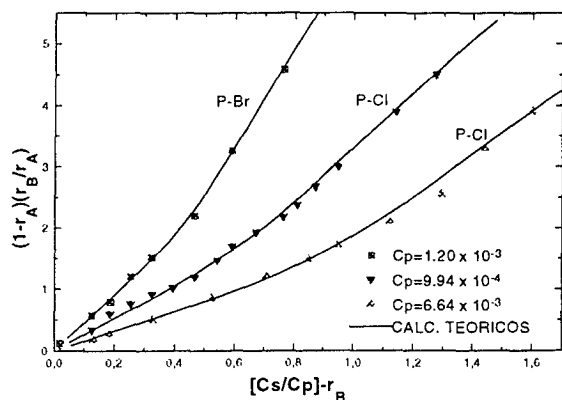


Figura 3: Titulaciones con Polielectrolito-Cloruro (P-Cl) y Polielectrolito-Bromuro (P-Br) para distintas concentraciones de polímero.  $C_p$ , Sal Agregada: Nitrato de sodio.

En los tres casos se muestra la curva teórica de transición calculada con los parámetros de la Tabla 1.

Tabla 1

par iónico	$C_p$	$g_0^i RT_{(\xi=1.143)}$	$g_0^f RT_{(\xi=1.459)}$	$\Delta G_{1 \rightarrow 2}^{af}$
$\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$	$9.94 \cdot 10^{-4}$	0.38	0.856	0.476
$\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$	$6.64 \cdot 10^{-3}$	0.325	0.738	0.413
$\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$	$1.20 \cdot 10^{-3}$	0.826	1.03	0.204
$\text{BS}^-/\text{Cl}^-$	$1.74 \cdot 10^{-2}$	0.224	0.59	0.366

Valores de las energías libres de afinidad (Kcal/mol) para las conformaciones inicial, final y sus diferencias ( $\Delta G_{1 \rightarrow 2}^{af}$ ).

#### IV. DISCUSION

Como se observa en la Tabla 1, el polielectrolito tiene una mayor afinidad por el ion  $\text{NO}_3^-$  respecto del  $\text{Br}^-$  y, en menor medida, también respecto del  $\text{Cl}^-$ , mientras que el  $\text{BS}^-$  es apenas preferido respecto del  $\text{Cl}^-$ . Además las afinidades relativas por la conformación menos cargada son menores que las encontradas con la de mayor densidad de carga indicando que aunque la interacción es no-polielectrolítica, las cargas revisten una cierta importancia en los fenómenos moleculares que originan la afinidad (solvatación de la cadena, radio iónico, etc.). La preferencia del polielectrolito hacia los contraiones titulantes en los casos estudiados puede atribuirse a que estos, al ser de mayor tamaño, se encuentran mas débilmente hidratados que los contraiones propios del polielectrolito ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ ,

respectivamente) resultando entonces mas efectivos para apantallar la repulsión electrostática entre las cargas del polielectrolito. Las energías de afinidad son pequeñas, con un cambio de energía libre en el cambio conformacional siempre por debajo de  $RT$ . Estos valores están de acuerdo con el análisis de Manning<sup>2</sup> de distintos datos experimentales.

En el caso particular del intercambio iónico en polielectrolitos cationicos, los valores de  $\Delta G_{1 \rightarrow 2}^{af}$  aquí encontrados son consistentes con la energía libre de intercambio Bromuro/Cloruro de 0.32 Kcal/equiv a (25 °C) reportada para el polication poli (vinilbencil) trimetilamonio por Boyd y Wilson<sup>9</sup>.

Finalmente, podemos decir que la introducción de interacciones específicas en el análisis teórico de la teoría de CC permite:

- Modificar las interacciones que regulan el intercambio iónico y consecuentemente variar la pendiente de la curva de la ec. 4 (el valor de K).
- Poder describir transiciones conformacionales inducidas por el intercambio iónico y las distintas afinidades poliion/contraion para cada conformación.
- Establecer un rango de valores para las energías libres de relevancia para el problema.

Los resultados de este trabajo deberían entonces estimular estudios experimentales y teóricos que permitan conocer en detalle (a nivel molecular) la naturaleza de las interacciones específicas.

#### V. REFERENCIAS:

- G.S. Manning, *J. Chem. Phys.* **51**, 924 (1969).
- G.S. Manning, *J. Phys. Chem.* **88**, 6654 (1984).
- S. Paoletti, J.C. Benegas, A. Cesàro, G. Manzini, F. Fogolari and V. Crescenzi, *Biophys. Chem.*, **41**, 73 (1991).
- A. Cesàro, S. Paoletti and J.C. Benegas, *Biophys. Chem.* **39**, 9 (1991).
- M. Satoh, T. Kawashima and J. Komiyama, *Biophys. Chem.* **31**, 209 (1988).
- A. Malovikova, M. Rinaudo and M. Milas, *Biopolymers*, **34**, 1059 (1994).
- H.E. Ríos, G.E. Ternerero, R.G. Barraza and I.C. Gamboa, *J. of Pol. Sc., Pol. Phys.* **32**, 215 (1994).
- Cesàro A. Paoletti S., Guidugli, S., Benegas, J., ; *Biophys. Chem.*, **39**, 9-16 (1991)
- Boyd, G. E. And Wilson, D. P. *Macromolecules* **1982**, **15**, 78.
- Villegas, M., Casal, S. y Benegas, J.. *ANALES AFA*, VOL. 5 p. 500.

CEILAP  
CITEFA - CONICET  
ZUFRIATEGUI Y VARELA  
1603 - VILLA MARTELLI  
REPUBLICA ARGENTINA