

Biopolímero

S (4831)

Módulo 2. Ficha 2.2



Universitat de les
Illes Balears

FUERZAS QUE DETERMINAN LA ESTRUCTURA MACROMOLECULAR

2.2. Interacciones electrostáticas

Las interacciones que se presentan entre iones, dipolos permanentes o inducidos, cuadrupolos permanentes o inducidos, etc. reciben el nombre de *interacciones electrostáticas*. No obstante, en esta sección se distinguirá (después se verá por qué) entre las interacciones puramente electrostáticas, es decir *las que provienen de la ley de Coulomb* y las que están relacionadas con la polarizabilidad molecular o atómica. Dentro del primer apartado se van a estudiar solamente las interacciones más habituales : entre dos iones (ión-ión), entre un ión y un dipolo eléctrico (ión-dipolo) y entre dos dipolos (dipolo-dipolo)

2.2.1. Interacciones ión-ión:

De acuerdo con la ley de Coulomb dos cargas q_1 y q_2 que están separadas en el espacio una distancia r ejercen entre ellas una fuerza:

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad [2.2.1.1]$$

Las unidades de k dependen del sistema de unidades. Si q se da en ues (unidades electrostáticas de carga) y r en cm, k vale 1, y la fuerza tiene unidades de dinas. En el sistema internacional (S.I.) $k=1/4\pi\epsilon_0$, donde ϵ_0 es la permitividad del vacío y tiene un valor de $8'854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$. La expresión [2.2.1.1] se puede escribir como:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad [2.2.1.2]$$

La fuerza tendrá unidades de Newton, la carga en Culombios y la distancia en metros.

Puede definirse el campo eléctrico, E , generado por una carga q_1 a una distancia r como:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r^2} \quad [2.2.1.3]$$

Las unidades son N/C ó V/m. El campo eléctrico es un vector, cuya dirección debe ser la que corresponde al movimiento de una carga positiva sometida a la acción de ese campo. En medios que no son el vacío la intensidad del campo eléctrico se ve modulada por la naturaleza de dicho medio. La naturaleza del medio viene medida por la constante dieléctrica o permitividad relativa, ϵ (para el agua $\epsilon=78$). Así pues [2.2.1.2] puede reescribirse como:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad [2.2.1.4]$$

Esta fuerza es el gradiente del potencial de interacción entre las dos cargas $F = -dV/dx$, y por tanto la energía implicada en dicha interacción la podemos escribir como:

$$U_{i-i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \quad [2.2.1.5]$$

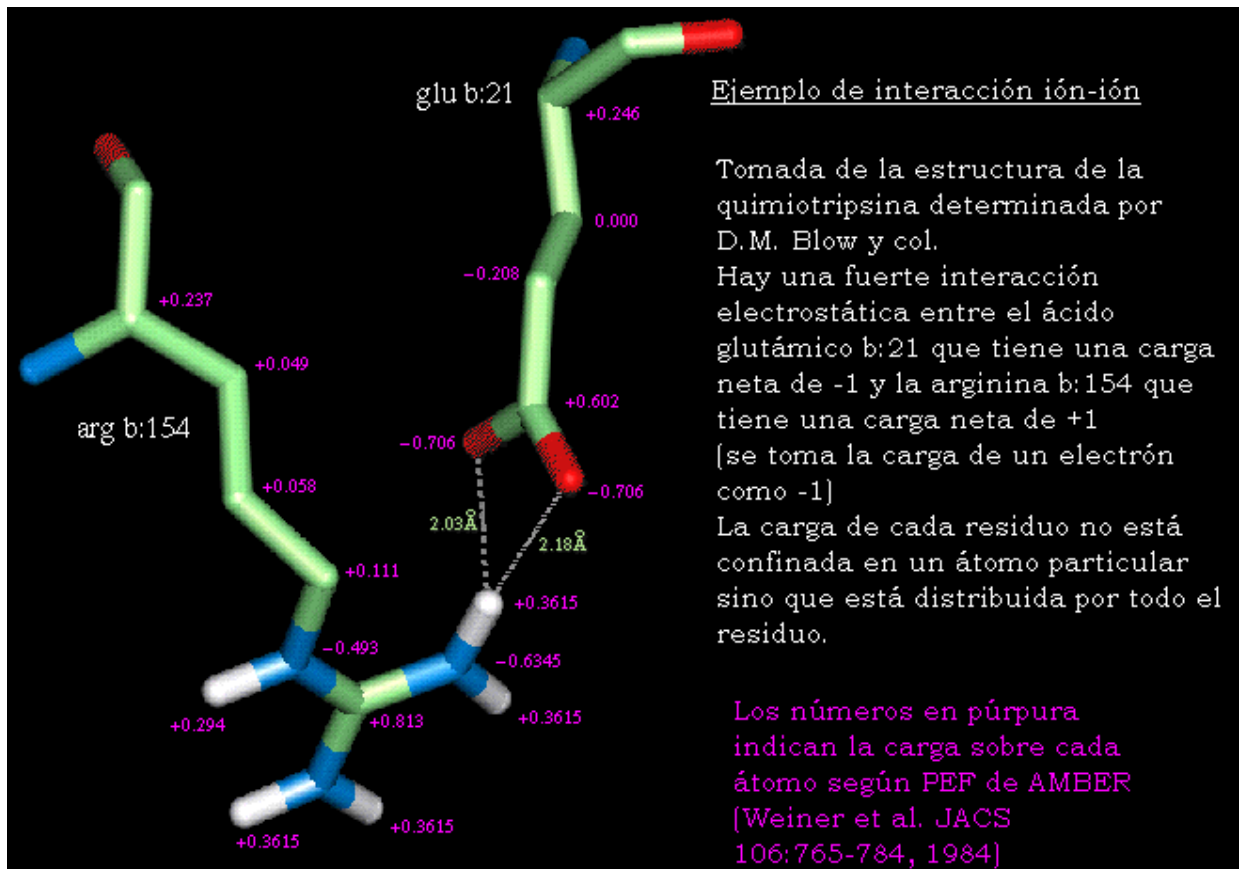
Si q_1 y q_2 tienen distinto signo la fuerza de interacción es negativa (atractiva) y la energía también. En el caso de que q_1 y q_2 tengan igual signo tanto la fuerza como el potencial son positivos (fuerzas repulsivas)

¿Cual es la magnitud de estas interacciones ión-ión? Para dos cargas aisladas en contacto, por ejemplo Na^+ y Cl^- , r es la suma de sus radios atómicos (0,276 nm) y la energía de unión es:

$$U_{i-i} = - \frac{(1.602 \cdot 10^{-19})^2}{4\pi(8.854 \cdot 10^{-12})(0.276 \cdot 10^{-9})} = -8.4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

En términos de energía térmica, a 300 K, $kT = (1.38 \cdot 10^{-23})(300) = 4.1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, lo que equivale a 200kT por par iónico en el vacío, es decir muy *similar a las energías de los enlaces covalentes* (enlace iónico). Es necesario una separación mayor de 56 nm para que la fuerza de Coulomb sea menor que kT. Por tanto *las interacciones coulombianas son muy fuertes y de largo alcance*, aunque la naturaleza del medio modula fuertemente estas interacciones.

Las interacciones ión-ión se encuentran habitualmente en los biopolímeros, ya sea entre grupos de la misma molécula (pueden ser parte esencial en la determinación de su estructura terciaria) o entre la macromolécula y sus ligandos o sustratos y puede que sean un factor esencial en un mecanismo catalítico enzimático. La figura siguiente es un ejemplo de una interacción iónica entre el grupo amino protonado de una arginina y un grupo carboxilato de un ácido glutámico. A este tipo de interacciones en la literatura inglesa se les llama "salt-bridge" (no confundir con el "puente salino" para la conexión de las dos semipilas de una célula galvánica)



2.2.1. Interacciones ión-dipolo

La mayoría de las moléculas no tienen carga neta, pero muchas de ellas poseen un *dipolo eléctrico*. Por ejemplo, en la molécula de HCl el átomo de cloro los electrones que forman el enlace están más tiempo sobre el núcleo del átomo de cloro que sobre el del hidrógeno, es decir que la distribución electrónica del enlace genera la formación de un dipolo molecular permanente. A estas moléculas se las llama *moléculas polares*. Los dipolos de algunas moléculas dependen de su entorno y pueden cambiar sustancialmente cuando se transfieren de un medio a otro, especialmente cuando las moléculas se pueden ionizar en agua o en otro disolvente. Por ejemplo, la molécula de aminoácido glicina contiene un grupo ácido en un lado y un grupo básico en el otro. En agua estas moléculas existen como una molécula dipolar en forma zwitteriónica



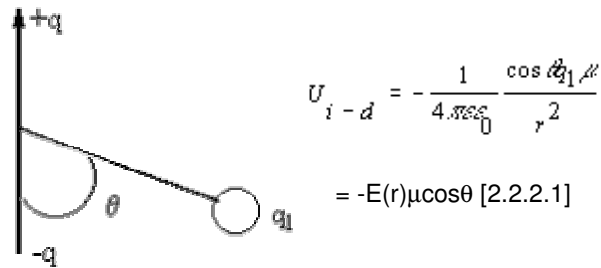
A menudo la magnitud de la carga positiva y negativa del zwitterion no son iguales, de forma que estas moléculas poseen una carga neta adicional al dipolo. A estas moléculas se las llama dipolos iónicos. Las interacciones y los efectos del disolvente en las moléculas polares son muy complejos.

El momento dipolar de una molécula viene dado por: $\mu = ql$, donde l es la distancia entre las dos cargas $+q$ y $-q$. De aquí que para dos cargas eléctricas $q=\pm e$ separadas por una distancia $l=0.1 \text{ nm}$, el momento dipolar es: $1,6 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}=4,8 \text{ D}$. La unidad de momento dipolar es el

Debye, donde 1 debye = $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$. Las pequeñas moléculas polares tienen momentos del orden de 1 D. Los momentos dipolares permanentes aparecen en las moléculas asimétricas, es decir aparecen como consecuencia de desplazamiento asimétrico de electrones a lo largo de los enlaces covalentes y por tanto no es sorprendente que a cada tipo de enlace covalente le pueda ser asignado un momento dipolar característico, el cual tiene una dirección paralela al eje de cada enlace. Estos valores son aproximados pero muy útiles para estimar el momento dipolar de moléculas y especialmente de partes de moléculas por suma vectorial de sus momentos de enlace. Por ejemplo, el momento dipolar del agua gaseosa donde el ángulo H-O-H es de $104,5^\circ$ puede calcularse a partir de $\mu = 2 \cos((1/2)104,5) \mu_{\text{OH}} = 2 \cos(52,25^\circ) \cdot 1,51 = 1,85 \text{ D}$

Momentos dipolares de algunos enlaces moleculares (D)

C - H ⁺	0'4	F - H ⁺	1'94	N ⁺ - O	0'3
N - H ⁺	1'31	C ⁺ - N	0'22	C ⁺ = O	2'3-2'7
O - H ⁺	1'51	C ⁺ - O	0'74	N ⁺ = O	2'0



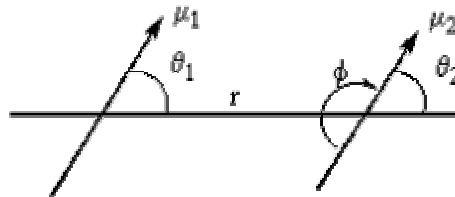
En la energía de interacción entre un dipolo y un ión, la orientación del dipolo respecto a la carga es una cuestión fundamental.

A temperatura ambiente y a las distancias interatómicas típicas (0.2-0.4 nm), las interacciones ión dipolo son mucho más fuertes que kT. Por ejemplo si se considera la molécula de agua como una esfera de radio 0'14 nm con un momento dipolar de 1'85 D y el ión monovalente Na⁺ (z=1 a=0'095) la energía de interacción entre ellos en el vacío, cuando el ángulo sea cero, será:

$$U_{i-d}(r, \theta = 0) = - \frac{(1'602 \cdot 10^{-19}) (1'853 \cdot 336 \cdot 10^{-30})}{4 \cdot (8'854 \cdot 10^{-12}) (0'235 \cdot 10^{-9})^2} = -1'6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

lo que equivale a una energía térmica de 39 kT a 300 K. Desde luego estas interacciones dependen fuertemente de la orientación del dipolo y para una carga positiva son atractivas (negativas) para ángulos de 0° y repulsivas (positivas) para 180°.

2.2.1. Interacciones dipolo-dipolo



$$U_{d-d} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^3} \left[2 \cos \theta_1^d \cos \theta_2^d - \sin \theta_1^d \sin \theta_2^d \cos \phi \right]$$

[2.2.3.1]

El potencial de interacción entre dos dipolos *depende de la magnitud del momento dipolar de cada uno de ellos, de la distancia de separación y de la orientación relativa*. La mayor interacción atractiva se consigue cuando los dos dipolos están alineados $\theta_1=0^\circ, \theta_2=0^\circ$. La ecuación [2.2.3.1] muestra también que en el vacío para dos dipolos alineados con un momento dipolar de 1D y a una distancia 0'36 nm, la energía de interacción es igual a kT (T=300K). La mitad de esta energía se consigue si los dos dipolos tienen direcciones paralelas ($\theta_1=90^\circ, \theta_2=90^\circ, \phi=180^\circ$). Por tanto a temperaturas normales y distancias típicas moleculares la magnitud de los dipolos moleculares tiene que ser muy grande para que las moléculas permanezcan orientadas en una dirección única frente a la agitación térmica.

Existen algunos casos de momentos dipolares asociados a enlaces moleculares particularmente fuertes como por ejemplo el O^-H^+ (1'51 D), N^-H^+ (1'31 D), F^-H^+ (1'94 D). Puesto que el tamaño electrónico del átomo de H es muy pequeño, algunos átomos especialmente electronegativos como O, N y F pueden acercarse mucho a este campo tan extraordinariamente fuerte y por tanto una fuerza muy importante alineará a las moléculas vecinas que posean tales grupos. A estas interacciones especiales se les llama interacciones de *enlaces de hidrógeno* o *puentes de hidrógeno* que se estudiarán mas tarde. Para la mayoría de moléculas con pequeños dipolos estas fuertes interacciones no existen, de forma que debido a la agitación molecular *la orientación de los dipolos seguirá una distribución de Boltzman*. Si se tiene en cuenta esta distribución de orientación dipolar causada por la agitación térmica la energía de interacción promedia de los dipolos viene dada por la expresión:

$$\bar{U}_{d-d} = -\frac{1}{3\left(4\pi\epsilon_0\right)^2} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6}$$

[2.2.3.2]

Esta energía de interacción entre los dipolos en la cual se han promediado las orientaciones dipolares de acuerdo a una distribución de Boltzman se conoce también con el nombre energía de *interacción de orientación* o *de interacción de Keesom*. Estas interacciones dipolares que varían proporcionalmente a $1/r^6$ forman parte de lo que se llaman fuerzas de Van der Waals.

[Ficha anterior](#)



[Ficha
Siguiente](#)

Módulos