Hessisches Kompetenzzentrum
für Hochleistungsrechnen

Ionenspezifische Effekte auf das Faltungsgleichgewicht von Polyacrylamiden



Researchers
D. Rosenberger and Francisco Rodríguez-Ropero

Principal Investigator
Prof. Dr. Nico van der Vegt

Project Term
2015 - 2015

Project Areas
Physical and Theoretical Chemistry

Clusters
Lichtenberg Cluster Darmstadt

Institute
Physikalische Chemie

University
Technische Universität Darmstadt

Introduction

Im Rahmen meiner Masterarbeit beschäftige ich mit dem Einfluss von Ionen auf das Faltungsgleichgewicht von Polyacrylamiden, im Speziellen von Poly(N,N-dimethylacrylamid) (kurz PDMA). Polyacrylamide sind kettenartige Makromoleküle, die je nach Rahmenbedingungen (Druck, Temperatur, pH Wert) in wässrigen Lösungen bevorzugt in einem ausgestreckten oder einem zusammengefalteten Zustand vorliegen. Die niedrigste Temperatur bei der ein Übergang zwischen den beiden Zuständen beobachtet wird, nennt sich untere kritische Lösungstemperatur (engl. lower critical solution temperature, kurz: LCST).[1]

Methods

Salze wie Natriumphosphat und Natriumiodid können diese Temperatur erhöhen oder erniedrigen. Das bereits erwähnte Polyacrylamid PDMA besitzt eine untere kritische Lösungstemperatur von etwa 180°C.[2] Das bedeutet das Molekül liegt bei Raumtemperatur in einer wässrigen Lösung immer im ausgestreckten Zustand vor. Fügt man nun zu dieser Lösung Natriumphosphat in einer gewissen Konzentration hinzu, wird diese Temperatur stark gesenkt auf ca. 30°C. Wird nun zusätzlich ein zweites Salz wie Natriumiodid hinzugefügt, so sinkt die untere kritische Lösungstemperatur zunächst weiter ab bis ein Minimum erreicht wird. Erhöht man die Konzentration von Natriumiodid weiter, steigt die LCST wieder an auf etwa 80°C. Ein ähnliches Verhalten wird auch beobachtet, ersetzt man

JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT
UNIKASSEL VERSITÄT
Philipps Universität Marburg

Natriumiodid durch andere Salze wie Natriumperchlorat und Natriumthiocyanat. Die experimentellen Ergebnisse sind nocht nicht veröffentlicht.

Ziel der Arbeit ist es ein Verständnis über die ablaufenden Mechanismen auf mikroskopischer Ebene zu erlangen und Erkentnisse über die Triebkraft hinter den experimentellen Beobachtungen zu gewinnen. Hierfür werden molekulardynamische Simulationen durchgeführt. Um diese Simulationen durchführen zu können, wurden zunächst Modelle für das Polyacrylamid und Natriumphosphat entwickelt. Für Natriumiodid wurde ein in der Literatur veröffentlichtes Modell verwendet.[3]

Results

Aus diesen Simulationen konnte auf Basis struktureller Untersuchungen folgende Erkentnisse gewonnen werden: Natriumphosphat besitzt keine bevorzugten Wechselwirkungen mit dem PDMA Molekül. Um die Fläche für die unvorteilhaften Wechselwirkungen zu verkleinern, faltet sich das Poly(N,N-dimethylacrylamid) in Anwesenheit der Phosphate. Natriumiodid besitzt dagegen anziehende Wechselwirkungen. Im ausgestreckten Zustand kann die Polyacrylamidkette mehr dieser bevorzugten Wechselwirkungen ausbilden, weshalb NaI ein Entfalten der Kette bewirkt.

Discussion

Zukünftige Untersuchungen zielen auf die Verifizierung der erhaltenen Erkenntnisse. Andere Salze wie z.B. Natriumisothiocyanat und Natriumperchlorat zeigen einen ähnlichen Einfluss auf die untere kritische Lösungstemperatur von PDMA wie Natriumiodid. Es gilt die Frage zu beantworten ob diese Salze ein ähnliches Wechselwirkungsprofil zeigen. Auch muss die Frage beantwortet werden, warum die untere kritische Lösungstemperatur im unteren Konzentrationsbereich des zweiten Salzes neben Natriumphosphat auf ein Minimum abfällt.

Reference

[1] M. Rubinstein and R. H. Colby (2003), Polymers Physics. Oxford.

[2] F. Fischer, D. Zufferey, and R. Tahoces (2011): Lower critical solution temperature in superheated water: the highest in the poly(N ,N -dialkylacrylamide) series. Polymer Int., 60: 1259-1262. https://doi.org/10.1002/pi.3071

[3] M.B. Gee (2011): A Kirkwood-Buff Derived Force Field for Aqueous Alkali Halides. J. Chem. Theory Comput., 7 (5): 1369–1380. https://doi.org/10.1021%2Fct100517z

Last Update: 2022-07-14 19:01