

a.a. 2021-2022

Corso di Chimica delle Macromolecole I

Prof. R. Urbani

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

PROPRIETÀ MACROMOLECOLARI

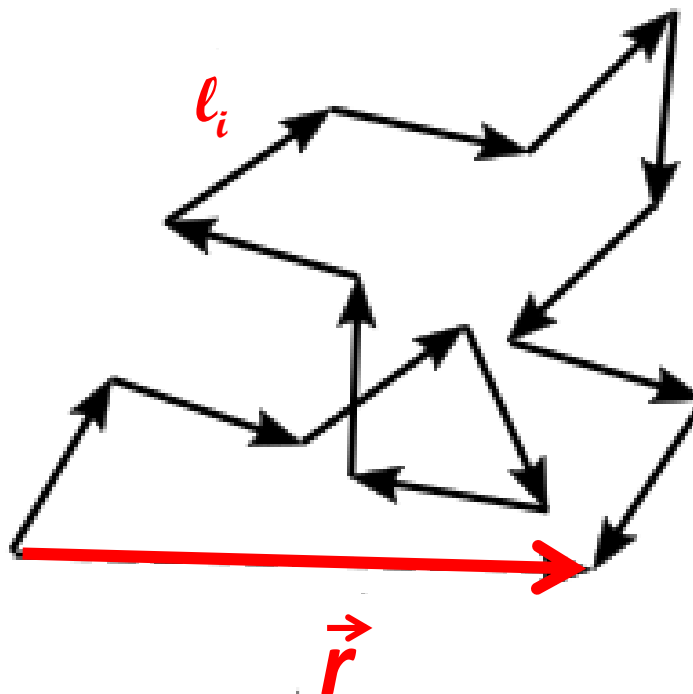
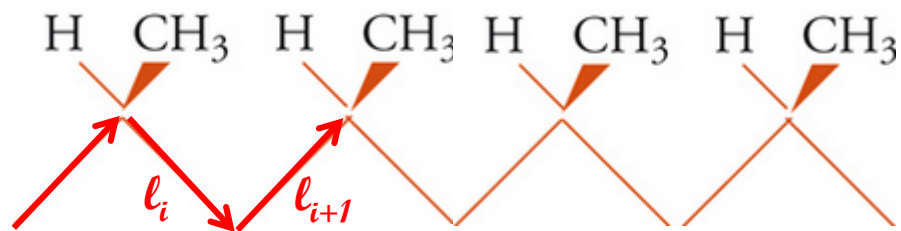
Proprietà macromolecolari

Con questo termine si indicano tutte quelle proprietà di catena che mi servono per la definizione della topologia (**forma e dimensione**) di un particolare sistema macromolecolare.

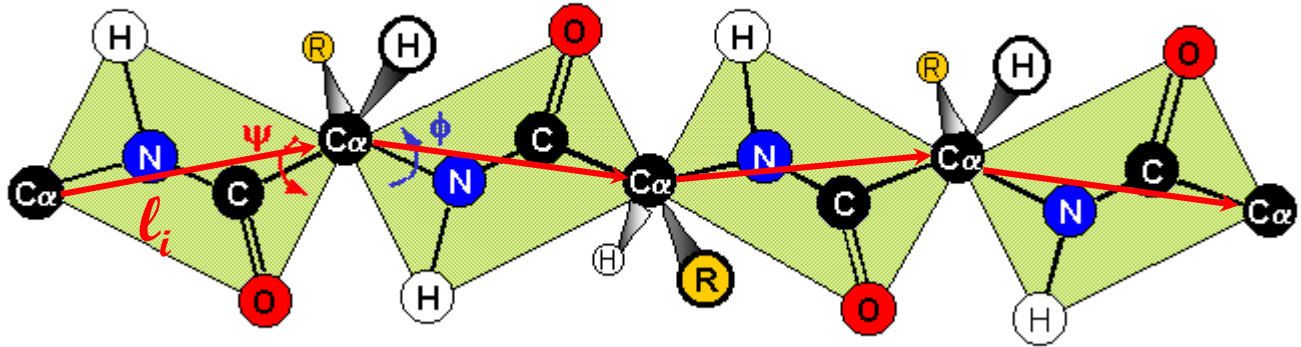
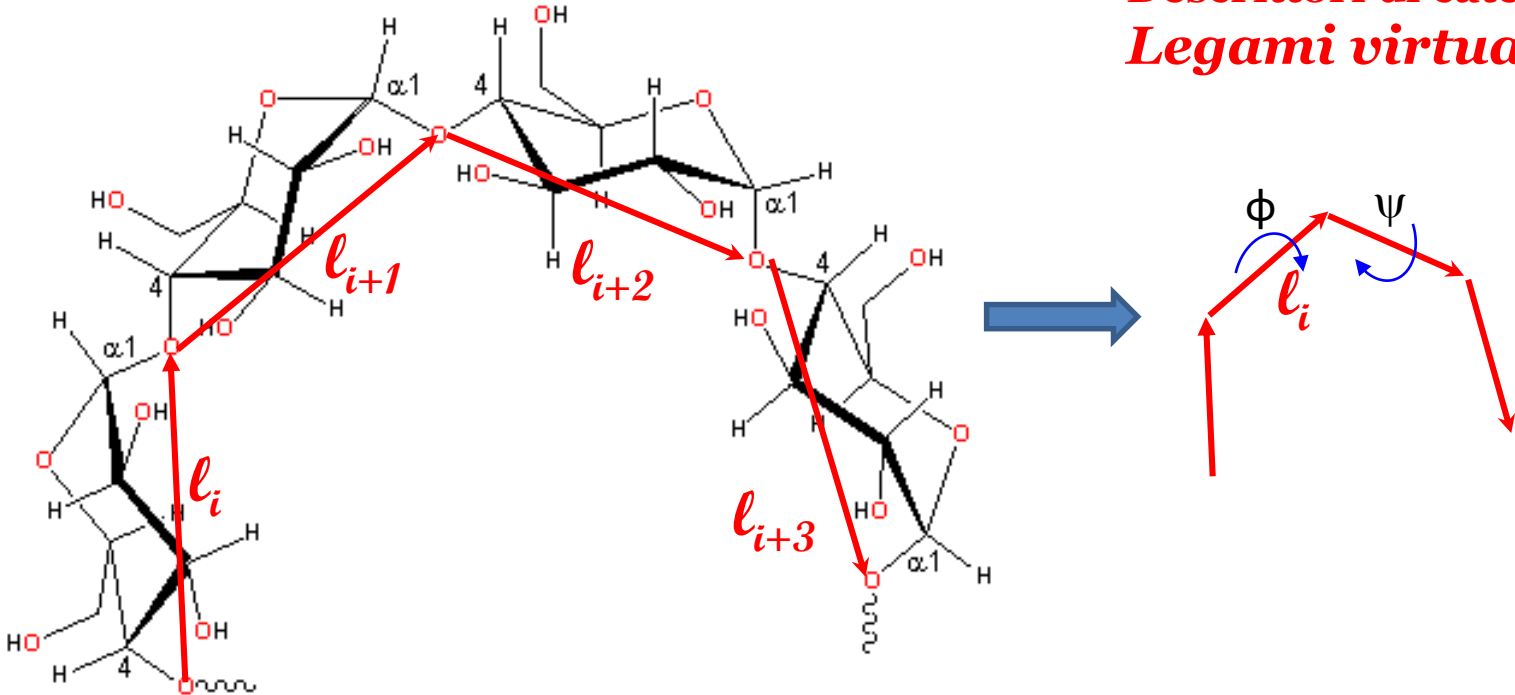
Si ottengono con metodi sperimentali ed attraverso il calcolo delle **proprietà macromolecolari** che implicano l'utilizzo della statistica della catena polimerica in termini di distanze medie tra segmenti della catena stessa.

Tra le proprietà, due importanti sono la **distanza testa-coda** ed il **raggio di girazione** che possono essere misurate sperimentalmente.

Descrittori di catena:
Legami reali

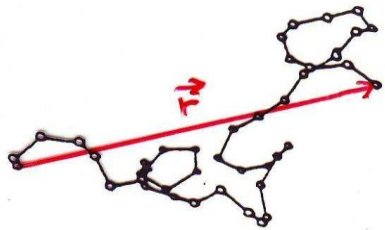


**Descrittori di catena:
*Legami virtuali***

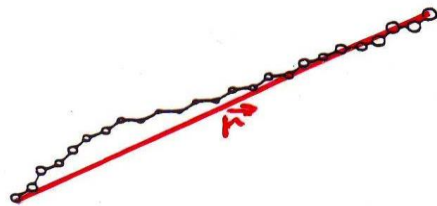


Proprietà medie di polimeri

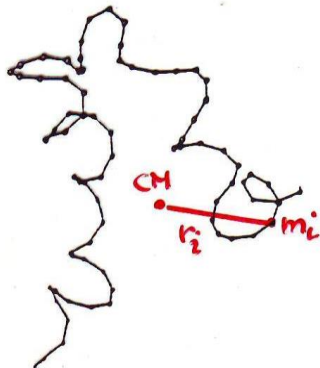
Distanza testa-coda



$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n \bar{l}_i \quad \rightarrow \quad \langle r^2 \rangle$$



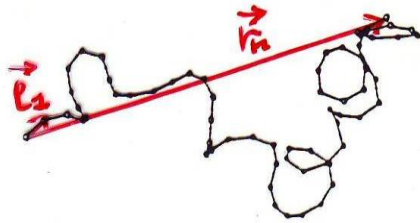
Raggio di girazione



$$\langle R_G^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \langle m_i r_i^2 \rangle}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

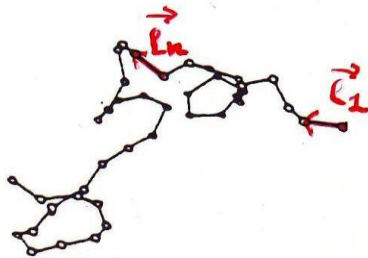
Proprietà medie di polimeri

Lunghezza di persistenza



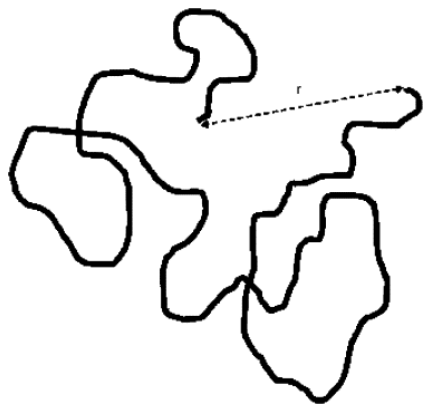
$$P_n = \left\langle \frac{\vec{l}_1}{l_1} \cdot \vec{r}_n \right\rangle = a_n$$

Funzione di correlazione

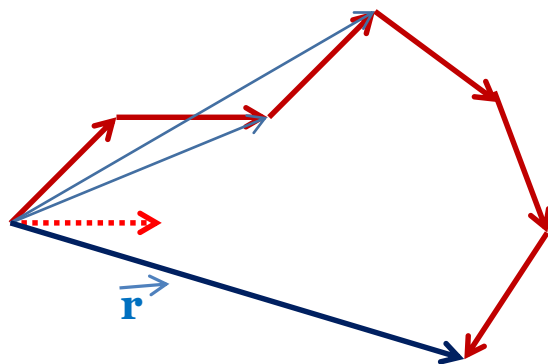


$$F_n = \left\langle \frac{\vec{l}_1}{l_1} \cdot \frac{\vec{l}_n}{l_n} \right\rangle$$

Distanza quadratica media testa-coda



Distanza testa-coda di un polimero (correlata alla rigidità del polimero)



Calcolo della distanza testa-coda come somma di vettori ciascuno lungo un legame della catena (tutti i legami hanno stessa lunghezza).

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

Il modulo del vettore \mathbf{r} è:

$$\left(\vec{r} \cdot \vec{r} \right)^{1/2}$$

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

La doppia sommatoria è composta da termini $\mathbf{i=j}$ e da termini $\mathbf{i \neq j}$ uguali a due a due.

$$r^2 = nl^2 + 2 \sum_{j>i}^n \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \quad \text{mediando su diverse catene}$$

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

Il calcolo si riduce al prodotto di vettori (proiezione media di un legame su ogni altro legame).

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



$l_1 \cdot l_1$	$l_1 \cdot l_2$	$l_1 \cdot l_3$	$l_1 \cdot l_4$	$l_1 \cdot l_n$
$l_2 \cdot l_1$	$l_2 \cdot l_2$	$l_2 \cdot l_3$	$l_2 \cdot l_4$
$l_3 \cdot l_1$	$l_3 \cdot l_2$	$l_3 \cdot l_3$	$l_3 \cdot l_4$
....
$l_n \cdot l_1$	$l_n \cdot l_2$	$l_n \cdot l_3$	$l_n \cdot l_n$

$$r^2 = nl^2 + 2 \sum_{j>i}^n \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$$

Rapporto caratteristico:

$$C_n = \frac{\langle r^2 \rangle}{nl^2} = 1 + 2/nl^2 \sum_{j>i}^n \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$$

$$C_n = \frac{\langle r^2 \rangle}{nl^2} = 1 \quad \text{per una catena liberamente snodata con } n \text{ grande}$$

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} C_n$$

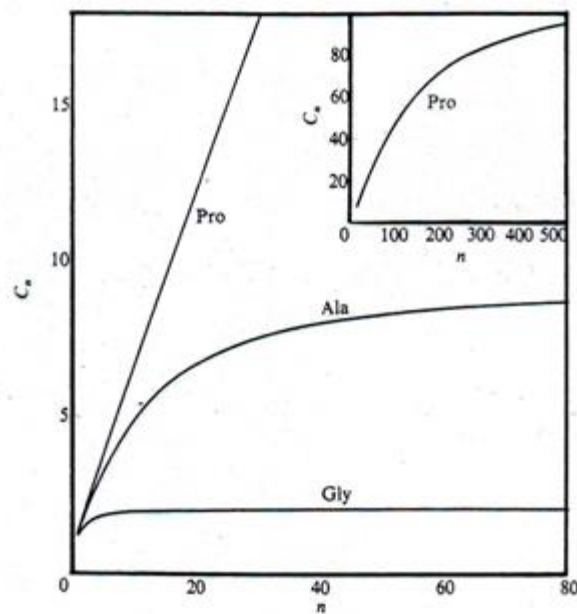
$$C_n \neq 1 \quad \text{per una catena reale}$$

la velocità di convergenza di C_n a C_∞ è una misura della rigidità della catena polimerica.

Questo concetto viene meglio esplicitato con la definizione della ***lunghezza di persistenza.***

Table 18-1Limiting characteristic ratios C_∞

Polymer	Free rotation	Dipolar interaction omitted	Dipolar interaction included	Experimental
Polyglycine	1.93	1.79	2.16	—
Poly-L-alanine	1.93	2.97	9.27	9.0
Poly-L-proline II	1.86	116	—	—
Poly(L-lactic acid)	1.92	1.24	2.13	2.1

SOURCE: Data from P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (New York: Wiley, 1969), p. 277.**Figure 18-16**

Characteristic ratio for various polypeptide homopolymers. The characteristic ratio C_n is plotted versus n for polyglycine, poly-L-alanine, and poly-L-proline. [After P. R. Schimmel and P. J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 58:52 (1967).]

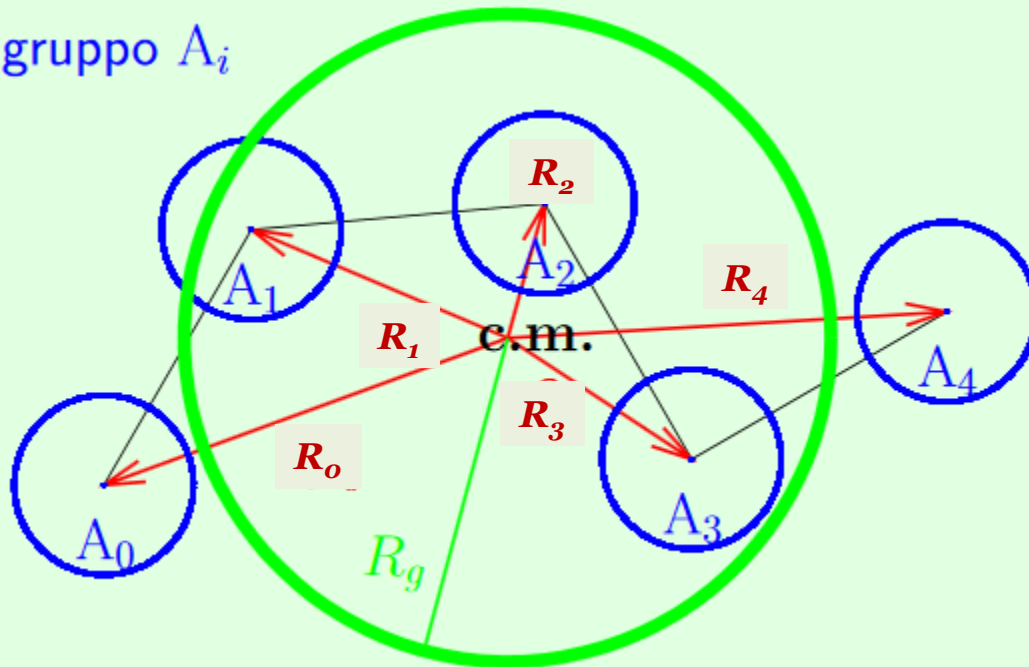
Raggio di girazione

- ◇ E' uno dei parametri principali per descrivere le dimensioni di una catena. La sua definizione viene dalla meccanica classica

$$R_g^2 = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n R_i^2$$

catena di $n+1$ atomi (uniti da n legami)

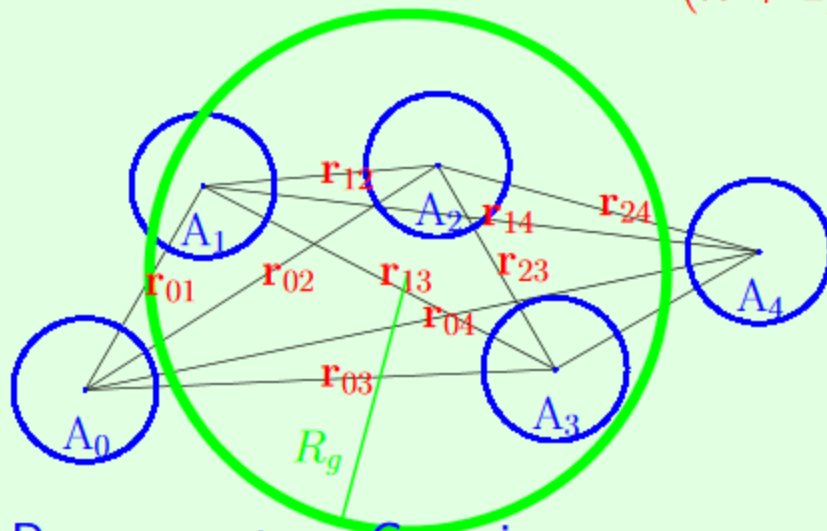
R_i è il modulo del vettore che unisce il centro di massa della catena con il gruppo A_i



Raggio di girazione

- ◇ E' possibile anche dimostrare che R_g^2 è la metà della media dei quadrati di tutte le possibili distanze r_{ij} tra gli $(n + 1)$ gruppi

$$R_g^2 = \frac{1}{(n + 1)^2} \sum_{i < j}^n r_{ij}^2$$



- ◇ Per una catena Gaussiana e per n molto grande, si dimostra

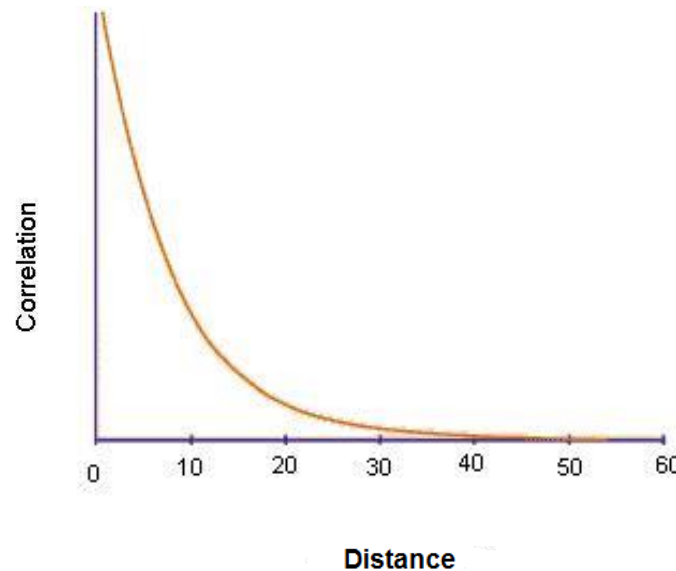
$$R_g^2 = \frac{\langle r^2 \rangle}{6} :$$

LA LUNGHEZZA DI PERSISTENZA

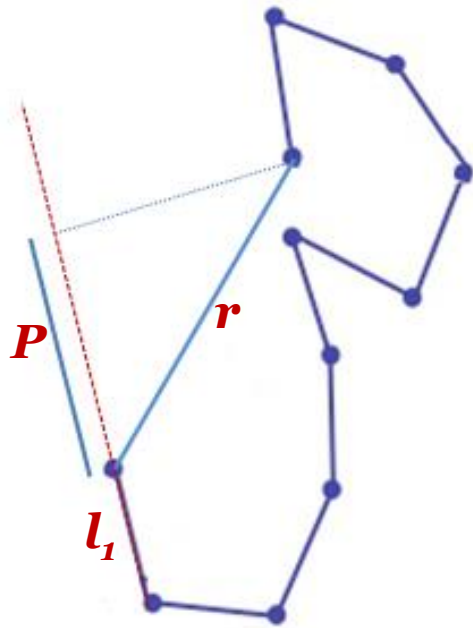
E' una misura della flessibilità della catena polimerica.

Consideriamo una corda leggermente flessibile: a corta distanza le tangenti per due punti puntano (quasi) nella stessa direzione (i due angoli alle tangenti sono correlati), ma per due punti a distanze grandi le due tangenti puntano (in media) in direzioni molto diverse (i due angoli alle tangenti non sono correlati).

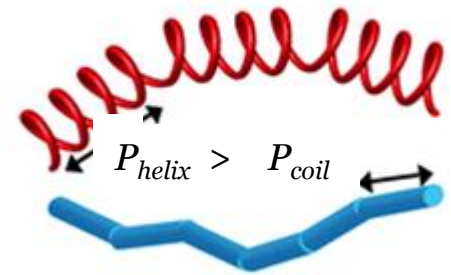
Se si riporta un grafico di correlazione, all'aumentare della distanza tra i due punti questa parte da 1 (perfetta correlazione) e diminuisce esponenzialmente.



La lunghezza di persistenza è definita come la **proiezione media (P)** della distanza testa coda media (\mathbf{r}) sulla direzione del primo legame della catena (l_1) e quindi una misura della **tendenza della catena a persistere in una certa direzione** e pertanto della **rigidità della catena**.



$$P = \left\langle \left(\frac{\vec{l}_1}{l_1} \right) \cdot \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \right\rangle$$

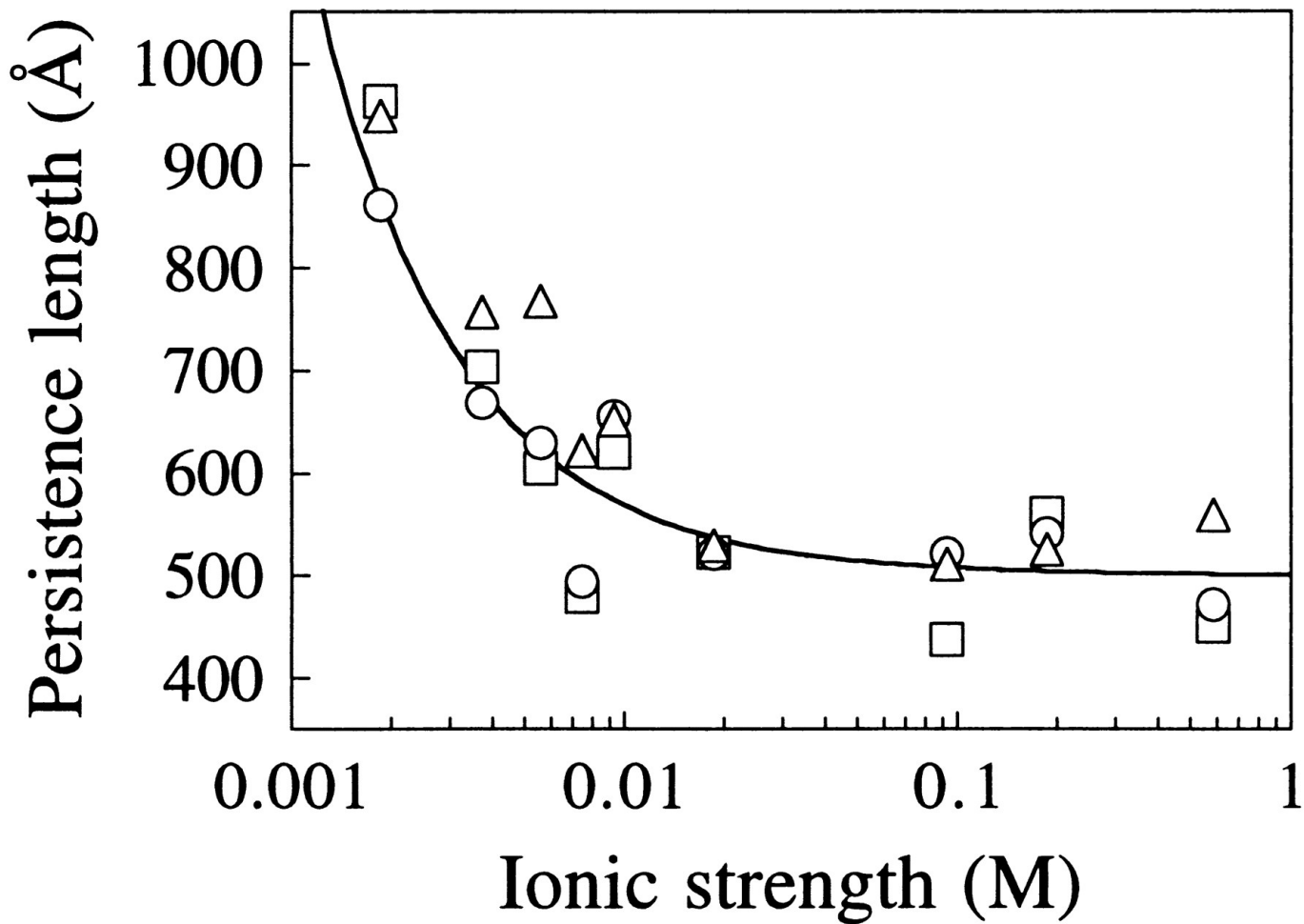


Poiché P è la proiezione di \mathbf{r} su un legame è possibile dimostrare che è correlata al **rapporto caratteristico** (vedi: Cantor-Schimmel, Biophysical Chemistry, vol.III)

$$P = (C_\infty + 1) \frac{l}{2}$$

dando quindi un significato fisico più preciso a questo in termini di rigidità di catena.

Ionic effects on the elasticity of single DNA molecules



$$C_n = \frac{\langle r^2 \rangle}{nl^2} = 1 + 2/nl^2 \sum_{j>i}^n \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$$

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} C_n$$

Tabella 1: Rapporto caratteristico per alcuni polimeri reali (i valori dipendono dal solvente)

Polimero	elemento ripetuto	C_∞
<i>freely jointed chain</i>		1
Polimetilene	-CH ₂ -	6.7
Polistirene (atattico)	-CH ₂ -CH(C ₆ H ₅)-	10.2
Polipropilene (atattico)	-CH ₂ -CH(CH ₃)-	7.0
Polipropilene (isotattico)	-CH ₂ -CH(CH ₃)-	5.7
Polimetilmetacrilato (PMMA)	-CH ₂ -C(CH ₃)(COOCH ₃)-	6.9
Polidimetilsilossano	-O-Si(CH ₃)(CH ₃)-	6.2
l-poliipeptidi	-NH-CH(CH ₂ R)-CO-	8.5-9.5
Polifosfato	-O-PO ₂ -	7.1
DNA		600

L'EFFETTO DI VOLUME ESCLUSO

I calcoli precedenti sono validi nel caso dello **stato imperturbato (ideale)**.

Nelle **catene reali**:

→ **Interazioni a corta distanza** dovute a vincoli di geometria di legame e ad effetti di impedimento di rotazioni che possono essere valutati (es. catena liberamente ruotante).

→ **Interazioni a lunga distanza** all'interno della catena o tra catene.

Interazioni a lunga distanza tra catene (intermolecolari) possono essere eliminati dalla **diluizione**.

Interazioni all'interno della catena (intramolecolari) non possono essere eliminate e tra queste importanti sono quelle di due segmenti di catena che non possono occupare lo stesso volume → «**effetti di volume escluso**»

Il polimero si dice "**imperturbato**" quando vengono minimizzati/eliminati gli effetti di volume escluso.

Le grandezze «**imperturbate**» si indicano con uno zero al pedice (r_0).

...quindi nello stato imperturbato

La formula: $\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2 \sum_{j>i}^n \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$ può essere usata per calcolare

qualsiasi distanza r_{ij} quindi anche in: $R_G^2 = \left[\frac{1}{(n+1)^2} \right] \sum_{i>j}^n r_{ij}^2$

Indicheremo con $\langle \mathbf{r} \rangle_0$ ed $\langle R_G \rangle_0$ le due grandezze imperturbate che sono correlate (nel limite $n \rightarrow \infty$) e si dimostra che:

$$\langle R_G^2 \rangle_0 = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{6}$$

valida per una catena infinita nello stato imperturbato.

Nel calcolo di $\langle r^2 \rangle$ per $n \rightarrow \infty$ saranno sempre più numerose le configurazioni di catena che si **incrociano** su se stesse e che dovranno essere escluse nella media.

Gli effetti di volume escluso portano a

$$\langle r^2 \rangle \neq \langle r^2 \rangle_0$$

che possiamo rappresentare come:

$$\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \langle r^2 \rangle_0,$$

dove α è un **fattore di espansione**.

Le catene che si *auto-incrociano* sono più probabili in una configurazione di catena molto lunga: pertanto sarà $\alpha > 1$

α dipende dalla massa molecolare e dal solvente

- α aumenta con l'aumento del peso molecolare.
- $\alpha \gg 1$: in un **buon solvente** dove le catene sono più aperte per favorire una maggior interazione col solvente
- In un **cattivo solvente** α **diminuisce** a causa della presenza di configurazioni di catena molto compatte.
- Se sono preferite le interazioni di segmenti di polimero tra loro, **il polimero si contrae**.
- La qualità del solvente dipende dalla composizione chimica del polimero e del solvente, oltre dalla temperatura.

Può succedere che **gli effetti di volume escluso** (cioè espansione della **forma** del polimero) **siano compensati** dalla compattazione della catena: pertanto $\alpha = 1$ $\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_0$



$(\alpha > 1)$



$(\alpha = 1)$



$(\alpha < 1)$

Solventi in cui $\alpha = 1$ sono detti **solventi theta (θ)**, ma va valutata anche la temperatura, per cui è definita anche una **temperatura θ** .

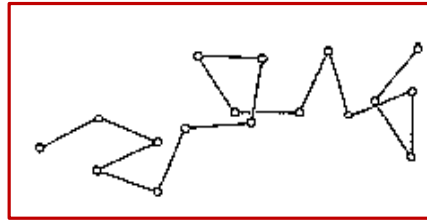
Il punto θ per i polimeri è analogo al **punto di Boyle** per i gas reali dove le forze attrattive compensano quelle repulsive ed i gas si comportano come gas perfetti.

Nella pratica le condizioni θ (solvente e temperatura) sono difficili da raggiungere e quindi α va valutato attraverso la teoria delle soluzioni polimeriche.

Condizioni theta per alcune coppie polimero/solvente

<u>polymer</u>	<u>solvent</u>	<u>Θ/K</u>	
polystyrene	cyclohexane	307.2	34°C
polyethylene	nitrobenzene	503	230°C
poly(methyl methacrylate)	4-heptanone	305	32°C
poly(acrylic acid)	dioxane	302.2	29°C
polymethacrylonitrile	butanone	279	6°C

LA CATENA LIBERAMENTE SNODATA (FREELY JOINTED CHAIN oppure RANDOM WALK CHAIN»).



La direzione di ogni vettore-legame non è correlata con ogni altro vettore della catena e gli angoli di legame possono essere qualsiasi.

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

La quantità $\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$ è zero per ogni $i \neq j$, ogni proiezione di \vec{l}_i su \vec{l}_j ha un termine uguale e di segno contrario quindi:

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2$$

non valida per una catena reale.

ESEMPIO:

Una catena ideale di 10^6 monomeri ciascuno lungo 6 Å ha una distanza testa coda di 600 nm.

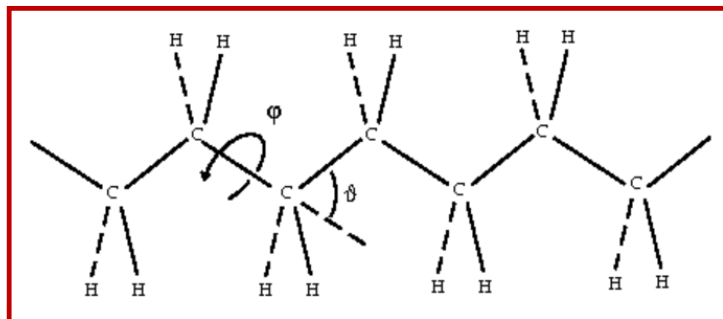
Rapporto caratteristico:

$$C_n = \frac{\langle r^2 \rangle}{nl^2} = 1 \quad \text{per una catena liberamente snodata}$$

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} C_n$$

$C_n \neq 1$ per una catena reale

LA CATENA LIBERAMENTE RUOTANTE (FREELY ROTATING CHAIN)



Si può ruotare liberamente intorno ai legami, ma l'angolo di legame è fissato

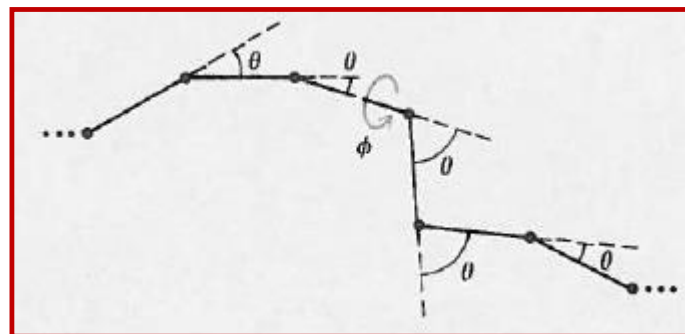
$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 + 2 \sum_{j>i}^n \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle$$

Il calcolo di $\langle r^2 \rangle_0$ richiede la valutazione del secondo termine dell'equazione

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+1} \rangle = l^2 \cos \theta$$

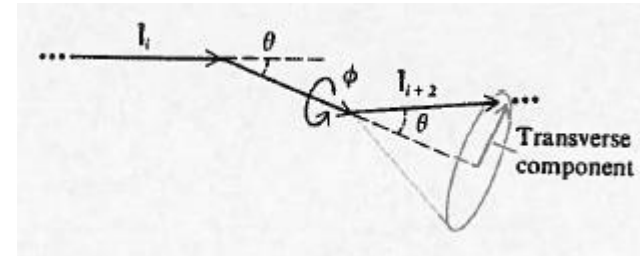
Va calcolato il termine:

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+2} \rangle$$



Al ruotare dell'angolo ϕ , la sommatoria delle componenti perpendicolari al legame $i+1$ si cancellano tutte, rimane la componente lungo il legame $i+1$ che vale $l \cos \vartheta$ che proiettata sul legame i diventa $l \cos \vartheta \cos \vartheta = l \cos^2 \vartheta$:

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+2} \rangle = l^2 \cos^2 \vartheta$$



Proseguendo il calcolo per $i+3, i+4$, etc, si ha:

$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = l^2 \cos^{j-i} \vartheta$$

quindi:

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 + 2l^2 \sum_{j>i}^n \alpha^{j-i} \quad \text{con} \quad \alpha = \cos \vartheta$$

$n-k$ combinazioni di vettori separate da **k** angoli di legami. Queste combinazioni danno tutte lo stesso valore di α^k

$$\sum_{j>i}^n \alpha^{j-i} = \sum_{k=1}^{n-1} (n-k)\alpha^k$$

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 + 2l^2n \sum_{k=1}^{n-1} \alpha^k - 2l^2 \frac{n}{n} \sum_{k=1}^{n-1} k\alpha^k$$

The diagram shows two blue arrows pointing downwards from the summation terms in the equation above to simplified summation terms below. The left arrow points from $\sum_{k=1}^{n-1} \alpha^k$ to $\sum_{k=1}^m \alpha^k$. The right arrow points from $\sum_{k=1}^{n-1} k\alpha^k$ to $\sum_{k=1}^m k\alpha^k$.

$$\sum_{k=1}^m \alpha^k \qquad \sum_{k=1}^m k\alpha^k$$

Nell'equazione precedente ci sono **$n-k$** combinazioni di vettori separate da **k** angoli di legami. Queste combinazioni danno tutte lo stesso valore di **α^k** .

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 + 2l^2 \sum_{k=1}^{n-1} (n-k)\alpha^k \quad \text{con } k = j - i$$

il valore più alto di **k** è **$n-1$** .

Per la soluzione sono necessari dei passaggi matematici:

Poniamo: $S_m = \sum_{k=1}^m \alpha^k$ allora $\rightarrow S_{m+1} = \alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \dots + \alpha^{m+1}$

$$S_{m+1} = \alpha + \sum_{k=1}^m \alpha^{k+1} = \alpha + \sum_{k=1}^m \alpha \alpha^k = \alpha + \alpha \sum_{k=1}^m \alpha^k = \alpha(1 + S_m)$$

$$S_{m+1} = \alpha(1 + S_m)$$

Inoltre: $S_{m+1} = \sum_{k=1}^m \alpha^k + \alpha^{m+1} = S_m + \alpha^{m+1}$ \rightarrow

$$S_{m+1} = \alpha^{m+1} + S_m \quad \text{e} \quad S_{m+1} = \alpha(1 + S_m)$$

Eguagliando le 2 espressioni per S_{m+1} $\alpha^{m+1} + S_m = \alpha(1 + S_m) = \alpha + \alpha S_m$

da cui: $S_m = \frac{\alpha - \alpha^{m+1}}{(1 - \alpha)}$; inoltre: $\sum_{k=1}^m k \alpha^k = \alpha \frac{dS_m}{d\alpha}$

$$\sum_{k=1}^m k \alpha^k = \alpha \frac{(1 - (m+1)\alpha^m)(1 - \alpha) + (\alpha - \alpha^{m+1})}{(1 - \alpha)^2}$$

Sono state quindi ottenute le due espressioni da sostituire nell'espressione di:

$$\langle r^2 \rangle_0$$

$$\sum_{k=1}^m k \alpha^k = \alpha \frac{(1 - (m+1)\alpha^m)}{(1 - \alpha)} + \frac{\alpha(\alpha - \alpha^{m+1})}{(1 - \alpha)^2}$$

e

$$S_m = \sum_{k=1}^m \alpha^k = \frac{\alpha - \alpha^{m+1}}{(1 - \alpha)}$$

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 + 2l^2 \sum_{k=1}^{n-1} (n-k) \alpha^k = nl^2 + 2l^2 n \sum_{k=1}^{n-1} \alpha^k - 2l^2 \frac{n}{n} \sum_{k=1}^{n-1} k \alpha^k$$

Sostituendo le equazioni trovate per $\sum_{k=1}^m \alpha^k$ e $\sum_{k=1}^m k \alpha^k$

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 + 2nl^2 \frac{(\alpha - \alpha^{n-1+1})}{(1-\alpha)} - 2nl^2 \left\{ \frac{\alpha(1 - n\alpha^{n-1})}{n(1-\alpha)} + \frac{\alpha(\alpha - \alpha^{n-1+1})}{n(1-\alpha)^2} \right\}$$

$$= nl^2 \left\{ 1 + 2 \frac{n(\alpha - \alpha^n)}{n(1-\alpha)} - 2 \frac{(\alpha - n\alpha^n)}{n(1-\alpha)} - \frac{2\alpha(\alpha - \alpha^n)}{n(1-\alpha)^2} \right\}$$

$$= nl^2 \left\{ \frac{n(1-\alpha) + 2n\alpha - 2n\alpha^n - 2\alpha + 2n\alpha^n}{n(1-\alpha)} - \frac{2\alpha(\alpha - \alpha^n)}{n(1-\alpha)^2} \right\}$$

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 \left\{ \frac{(1+\alpha) - \frac{2\alpha}{n}}{(1-\alpha)} - \frac{2\alpha(\alpha - \alpha^n)}{n(1-\alpha)^2} \right\} = nl^2 \left\{ \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)} - \left[\frac{2\alpha(1-\alpha)}{n(1-\alpha)^2} + \frac{2\alpha(\alpha - \alpha^n)}{n(1-\alpha)^2} \right] \right\}$$

$$= nl^2 \left\{ \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)} - \left[\frac{2\alpha - 2\alpha^2 + 2\alpha^2 - 2\alpha^{n+1}}{n(1-\alpha)^2} \right] \right\} = nl^2 \left\{ \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)} - \frac{2\alpha(1-\alpha^n)}{n(1-\alpha)^2} \right\}$$

Risultato per il rapporto caratteristico:

$$C_n = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} = \left\{ \frac{(1+\alpha)}{(1-\alpha)} - \frac{2\alpha(1-\alpha^n)}{n(1-\alpha)^2} \right\}$$

Contrariamente alla catena liberamente snodata
il rapporto caratteristico dipende da n .

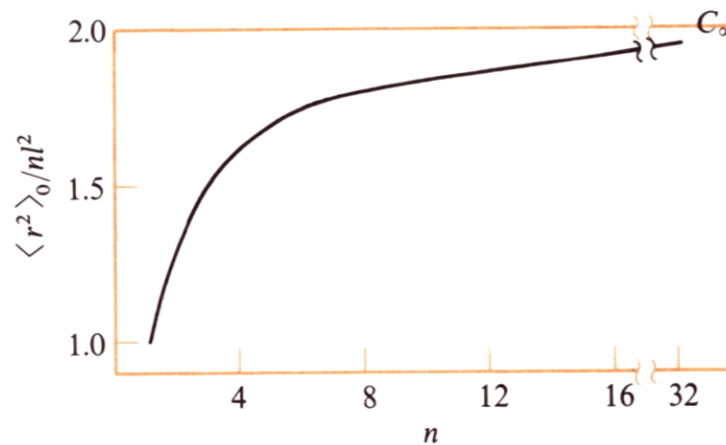
Per valori di n molto grandi (al limite di $n \rightarrow \infty$):

$$C_{\infty} = \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} \right)_{n \rightarrow \infty} = \frac{(1 + \alpha)}{(1 - \alpha)}$$

Nel caso del polietilene con atomi di carbonio tetraedrici il valore di α è $1/3$ (il complemento all'angolo tetraedrico è circa 70° il cui \cos è $1/3$) il valore massimo è 2 che viene raggiunto praticamente con una catena di 30 legami.

Figure 18-9

The characteristic ratio. Plot of $\langle r^2 \rangle_0/nl^2$ versus n for a tetrahedrally bonded, freely rotating chain.



Per una catena completamente rigida: $\langle r^2 \rangle_0 \propto n^2 l^2 \rightarrow C_n \propto n$

Riassumendo:

Per una catena **liberamente snodata** C_n non dipende da n

Per una catena **liberamente ruotante** C_n prima dipende da n ma poi diviene indipendente (C_∞) e quindi si avvicina alla catena liberamente snodata;

Quindi

la velocità di convergenza di C_n a C_∞ è una misura della rigidità della catena polimerica.

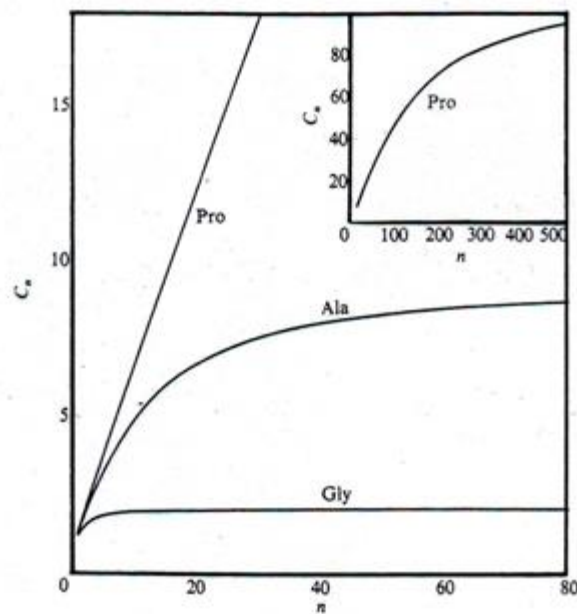
Questo concetto viene meglio spiegato con la definizione della ***lunghezza di persistenza*** già vista.

Tabella 1: Rapporto caratteristico per alcuni polimeri reali (i valori dipendono dal solvente)

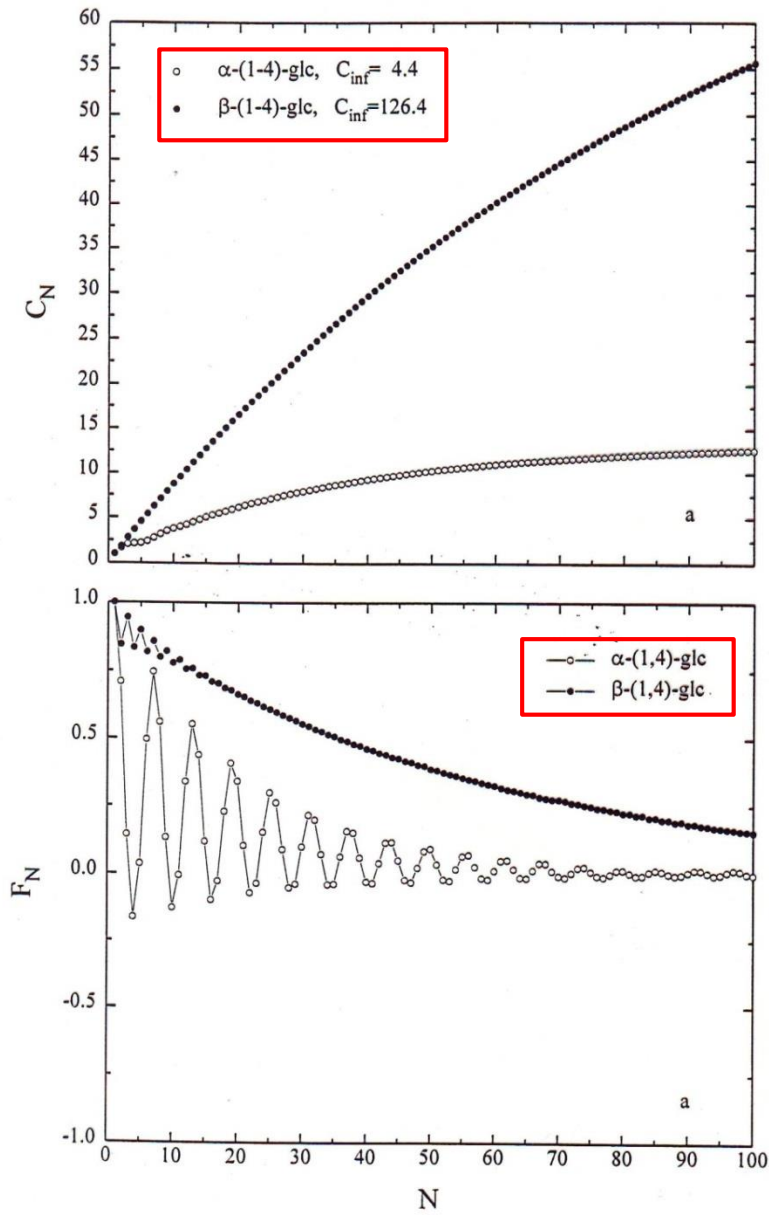
Polimero	elemento ripetuto	C_{∞}
<i>freely jointed chain</i>		1
Polimetilene	$-\text{CH}_2-$	6.7
Polistirene (atattico)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	10.2
Polipropilene (atattico)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	7.0
Polipropilene (isotattico)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	5.7
Polimetilmetacrilato (PMMA)	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	6.9
Polidimetilsilossano	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-$	6.2
l-poliipeptidi	$-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{R})-\text{CO}-$	8.5–9.5
Polifosfato	$-\text{O}-\text{PO}_2-$	7.1
DNA		600

Table 18-1Limiting characteristic ratios C_∞

Polymer	Free rotation	Dipolar interaction omitted	Dipolar interaction included	Experimental
Polyglycine	1.93	1.79	2.16	—
Poly-L-alanine	1.93	2.97	9.27	9.0
Poly-L-proline II	1.86	116	—	—
Poly(L-lactic acid)	1.92	1.24	2.13	2.1

SOURCE: Data from P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (New York: Wiley, 1969), p. 277.**Figure 18-16**

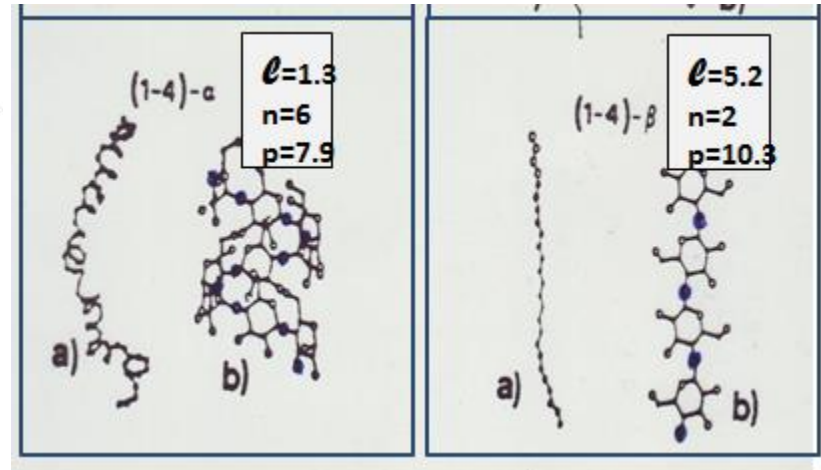
Characteristic ratio for various polypeptide homopolymers. The characteristic ratio C_n is plotted versus n for polyglycine, poly-L-alanine, and poly-L-proline. [After P. R. Schimmel and P. J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 58:52 (1967).]



$$C_n = \frac{\langle r^2 \rangle}{nl^2}$$

$$F_n = \left\langle \frac{\bar{l}_1}{l_1} \cdot \frac{\bar{l}_n}{l_n} \right\rangle$$

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} C_n$$



Amiloso
poli[α -(1-4)-glucosio]

Cellulosa
poli[β -(1-4)-glucosio]

$$\langle r^2 \rangle$$

Table 18-2
Experimental and calculated values of intrachain distances

Polypeptide	Number of amino acid residues	RMS distance between chain termini (Å)		Experimental method
		Experimental	Calculated	
Poly-L-lysine	550 ^d	260 ^a	271.4 ^b	Viscosity
Poly-β-benzyl-L-aspartate	912 ^d	360 ^a	349.4 ^b	Viscosity
Poly-γ-benzyl-L-glutamate	1,534 ^d	440 ^a	453.2 ^b	Viscosity, light scattering
Polyglycine	3	7.8 ^d	7.9 ^e	Dielectric increment-dipole moment
Polyglycine	7	12.1 ^d	12.0 ^e	Dielectric increment-dipole moment
Poly-L-proline	7	20 ^f	18.5 ^g	Spectroscopic-energy transfer
Poly-L-proline	12	34 ^f	33.4 ^g	Spectroscopic-energy transfer

NOTE: In the case of high-molecular-weight species, experimental values have been corrected for excluded-volume effects.
^d Average number of residues.
 SOURCE: ^a D. A. Brant and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 87:2788 (1965). ^b D. A. Brant and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 87:2791 (1965).
 P. Doty, J. H. Bradbury, and A. M. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.* 78:947 (1956). ^c J. T. Edsall and J. Wyman, *Biophysical Chemistry*, vol. 1 (New York: Academic Press, 1958), p. 372. ^e P. J. Flory and P. R. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* 89:6807 (1967). ^f L. Stryer and R. P. Haugland, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 58:719 (1967). ^g P. R. Schimmel and P. J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 58:52 (1967). [The experimental value in these cases is actually $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, which for short, stiff proline oligomers should be close to $\langle r^2 \rangle^{1/2}$.]