

Fyzika biopolymerů

Dokončení interakcí

Robert Vácha

Kamenice 5, A4 2.13
robert.vacha@mail.muni.cz



CEITEC

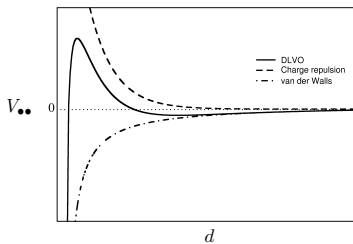


DLVO

teorie kombinující elektrostatickou (double-layer) a van der Waalsovou interakci pro velké molekuly v roztocích

jmenuje se po Derjaguin a Landau plus Verweij a Overbeek

$$V_{\bullet\bullet} = 64\pi kTR\rho_{\infty} \frac{\gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa d) - \frac{AR}{12d}$$



2

Schulze-Hardyho pravidlo

Schulze-Hardyho pravidlo: kritická koagulační (shlukovací) koncentrace se mění s inverzní šestou mocninou náboje na koloиду

kritická koncentrace z DLVO teorie:

$$V_{\bullet\bullet}(d_b) = 0 \quad \frac{dV_{\bullet\bullet}(d_b)}{dd} = 0$$

z první rovnice

$$V_{\bullet\bullet} = 64\pi kTR\rho_{\infty} \frac{\gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa d_b) - \frac{AR}{12d_b} = 0$$

$$\rho_{\infty} = \frac{A\kappa^2}{768\pi kT\gamma^2 d_b} \exp(\kappa d_b)$$

dosadíme do druhé

$$\frac{dV_{\bullet\bullet}}{dd} = (-\kappa)64\pi kTR\rho_{\infty} \frac{\gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa d_b) + \frac{AR}{12d_b^2} = 0$$

a dostaneme $d_b = 1/\kappa$ a tedy $\rho_{\infty} = \frac{A\kappa^3}{768\pi kT\gamma^2} \exp(1)$

3

dosadíme z definice κ

$$\kappa^2 = \frac{z^2 e^2 \rho_\infty}{\epsilon k T}$$

kritická shukovací koncentrace z DLVO je $\rho_\infty = \frac{768^2 \pi^2 \epsilon^3 k^5 T^5 \gamma^4 \exp(2)}{A^2 e^6 z^6}$

pro hodně nabitě částice kdy $\psi_0 > 100$ mV $\gamma = \tanh(z e \psi_0 / 4 k T) \simeq 1$

kritická koncentrace $\sim 1/z^6$

pro malé povrchové potenciály $\gamma = \tanh(z e \psi_0 / 4 k T) \simeq z e \psi_0 / 4 k T$

a tedy kritické koagulační koncentrace $\sim \psi_0^4 / z^2$

Omezení DLVO

dáno použitím PB - teorie středního pole. bez fluktuací, rozlišení iontové velikosti a iontových korelačních efektů

4

Příklad

Pomocí DLVO spočítejte při jakém pH se z mléka stane jogurt (na sýr bychom potřebovali ještě enzymy). Mléko je stabilní emulze při neutrálním pH, kde dominantní protein Casein tvoří micely přibližně o 100 nm velikosti a hustotě 6 krát nižší než Lysozym.

Využijte měření zeta-potenciálu Caseinových micel při různých pH

-8 mV pro pH 7,

-2.5 mV pro pH 5

-1.2 mV pro pH 4.8

-0.5 mV pro pH 4.6

0.0 mV pro pH 4.5

+0.5 mV pro pH 4.4

Předpokádejte, že místo kde se měří zeta-potenciál (slip-plane) je ve vzdálenosti 2.5 nm od povrchu micely, neboť micela je hodně měkká.

Předpokádejte, že v mléce je Debyova stínící délka 1 nm.

5

Řešení

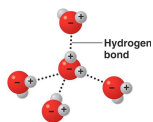
6

Vodíková vazba

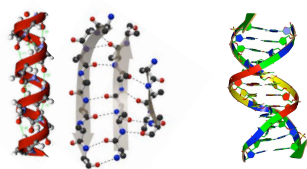
= interakce mezi elektronegativním atomem s volným elektronovým párem (O, N, F, Cl, ...) a kovalentně vázaným vodíkem na jiném elektronegativním atomu

$X-H \cdots Y$

- relativně silá (10-40 kJ/mol) a směrově omezená
- nemá popis jednoduchým vzorcem



má důležitou biologickou roli stabilizující různá struktury molekul: DNA, RNA, proteiny

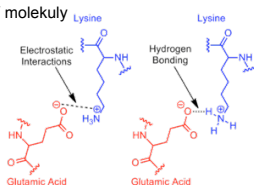


		kJ/mol
F-H-F	KHF_2	113
F-H...F	HF_{gas}	28.6
O-H...O	$(HCOOH)_2$	29.8
O-H...O	H_2O_{solid}	21
N-H...N	Melamine	25

7

Solný můstek

- složen z kombinace vodíkové vazby a interakce dvou nábojů
- stabilizuje struktury proteinů a jiné supramolekulární molekuly
- nemá vlastní popis, závisí na pH
- nejčastěji glutamová a aspartová kyselina se skupinou COO^- a lysine nebo arginin se skupinami NH_3^+ a guanidinem $NC(NH)_2^+$

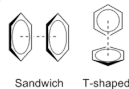


π interakce

= interakce s delokalizovanými elektrony v aromatických systémech (obzvláště kruzích),
- obvykle není dobře popsána jednoduchým izotropním Lennard-Jones potenciálem

1. π - π stacking - interakce mezi aromatickými kruhy (indukovaný dipól-indukovaný dipól, kvadrupól-kvadrupól)

- důležitá při interakci paralelníchází v DNA a RNA



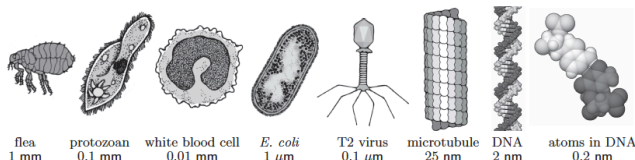
2. π -iont



- interakce náboj-kvadrupol a náboj indukovaný dipól
- může mít velikost jako vodíková vazba nebo solný můstek

8

Velikosti



Časy

vibrace vazeb	10 - 100 fs
kolize malých molekul v roztoku	1 ps
ztráta korelace rychlostí	1 ps
difuze malých molekul	1 μs
uspořádání malých peptidů	100 μs
difuze větších molekul	1 ms
uspořádání malých proteinů	100 s

9

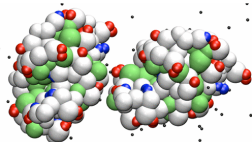
Celková interakce

celkovou interakci získáme sečtením všech příspěvků

náboj-náboj, náboj-dipól, van der Waals,

Interakce	Dosah	Energie /kT	(kJ/mol)
Kovalentní vazba	1 - 2 Å	40 - 350	(100 - 900)
Vodíková vazba	2.5 - 3.5 Å	2 - 12	(5 - 30)
Náboj - náboj	r^{-1}	16 - 30	(40 - 70)
Náboj - dipól dipole	r^{-4}	4 - 12	(10 - 30)
Dipól - dipól	r^{-6}	1 - 3	(2 - 8)
van der Waals	r^{-6}	0.5 - 2	(1 - 5)

velké molekuly je nutné řešit
aproximacemi nebo numericky -
např. pomocí počítačových simulací
metodami Monte Carlo nebo
Molekulární dynamikou



Lund, M.: Phys. Rev. Lett. 2008, 112, 068103