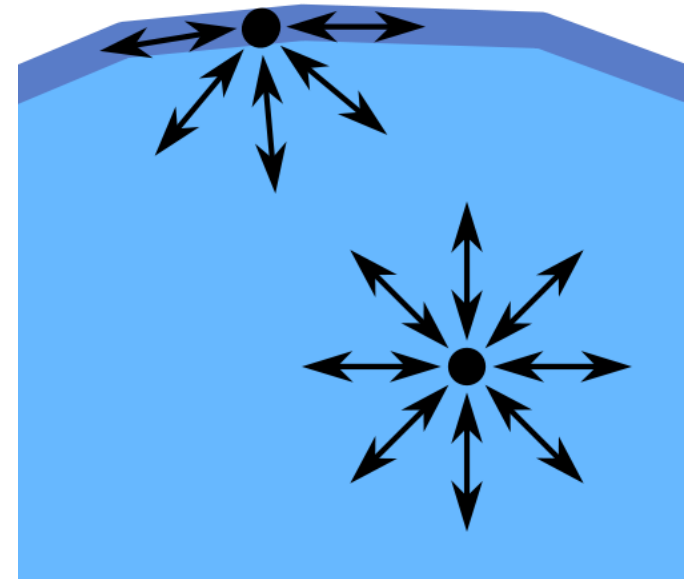


A close-up photograph of several green grass blades. The blades are covered with numerous clear, spherical water droplets of various sizes. The lighting is bright, creating highlights on the droplets and the texture of the grass. The background is slightly blurred, focusing attention on the foreground blades and droplets.

Površinski pojavi

Površinska napetost na molekularnem nivoju

- Molekule različnih snovi se odbijajo ali privlačijo, molekule iste snovi pa se vedno privlačijo
- Molekule na stiku z drugo snovjo (zrak) tvorijo manj privlačnih interakcij s svojimi sosedi
- **Površinska napetost** (γ) = prosta energija na enoto površine stika dveh snovi v primerjavi z molekulami v snovi (voda-zrak: $\gamma = 70 \text{ mJ/m}^2$)

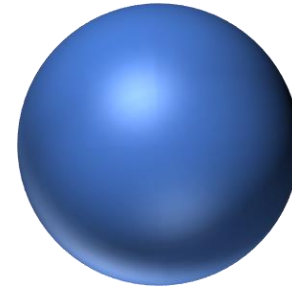
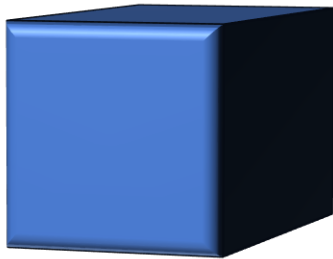


V: Primerjaj γ z energijo vezi med molekulami.

Minimizacija proste energije ...

... (površine) vodi v okroglo obliko kapljic ali mehurčkov

$$\begin{aligned} V &= 1 \text{ cm}^3 \\ a &= 1 \text{ cm} \\ S &= 6 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} V &= 1 \text{ cm}^3 \\ R &= 0,6 \text{ cm} \\ S &= 4,5 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Krogla ima manjšo površino kot kocka enakega volumna

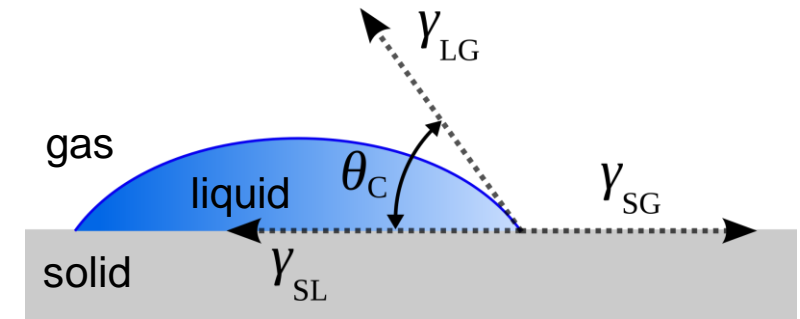


- Površinska napetost tudi okroglo kapljico (mehurček) še naprej stiska, torej ustvarja dodaten tlak (Δp):

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} (2)$$

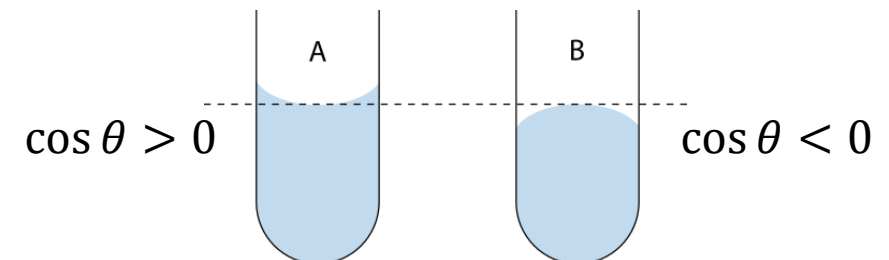
Stik kapljevine in površine

- Obliko kapljice določajo energije parov interakcij vseh treh snovi v stiku (kapljevine, trdnine in plina), ki želijo zmanjšati stične površine.
- Sile zaradi treh površinskih napetosti vlečejo rob kapljice v tri smeri. Ravnovesni **kot omočenja** (θ) je torej odvisen od treh površinskih napetosti:
- Kot omočenja oblikuje površino meniskusa:



$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

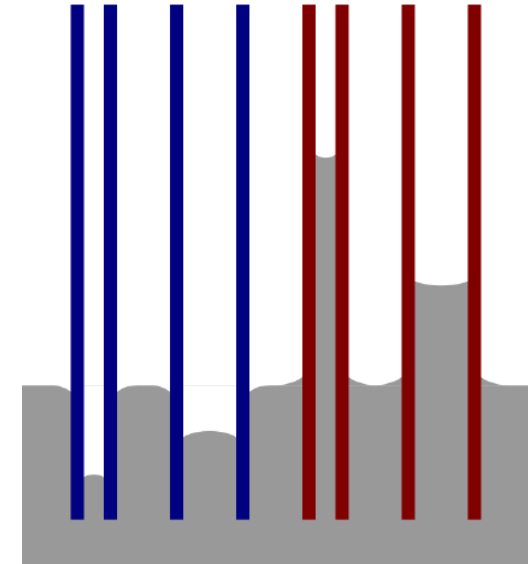


Stik kapljevine in površine

- Če je interakcija med tekočino in površino privlačna, porozni materiali (papir, tkanine, kapilare) vlečejo tekočino v notranjost - **kapilarni vlek**.



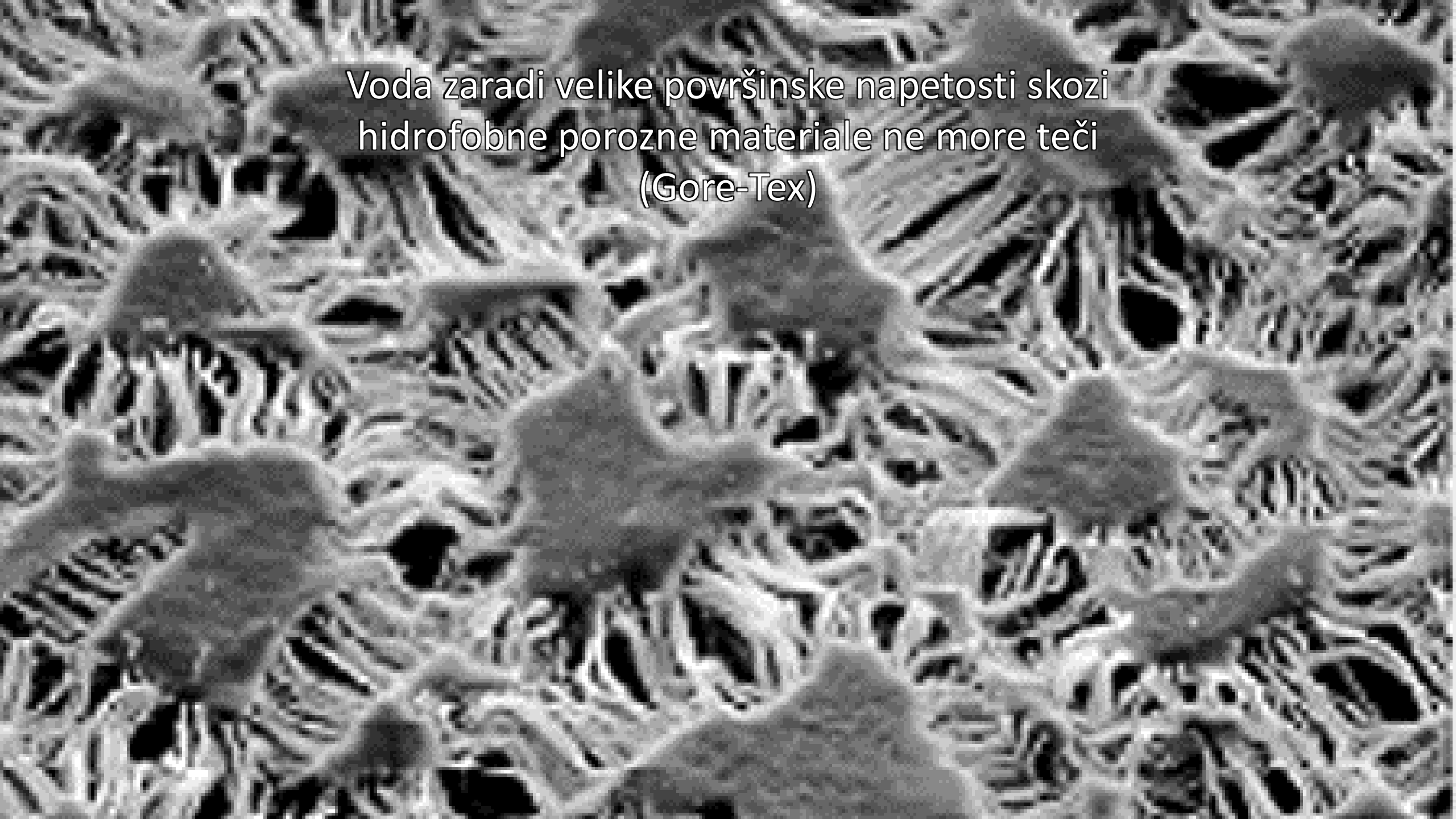
- Tekočina se dviguje po kapilari, dokler hidrostatski tlak ne izenači podtlaka zaradi ukrivljene površine:



$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}$$

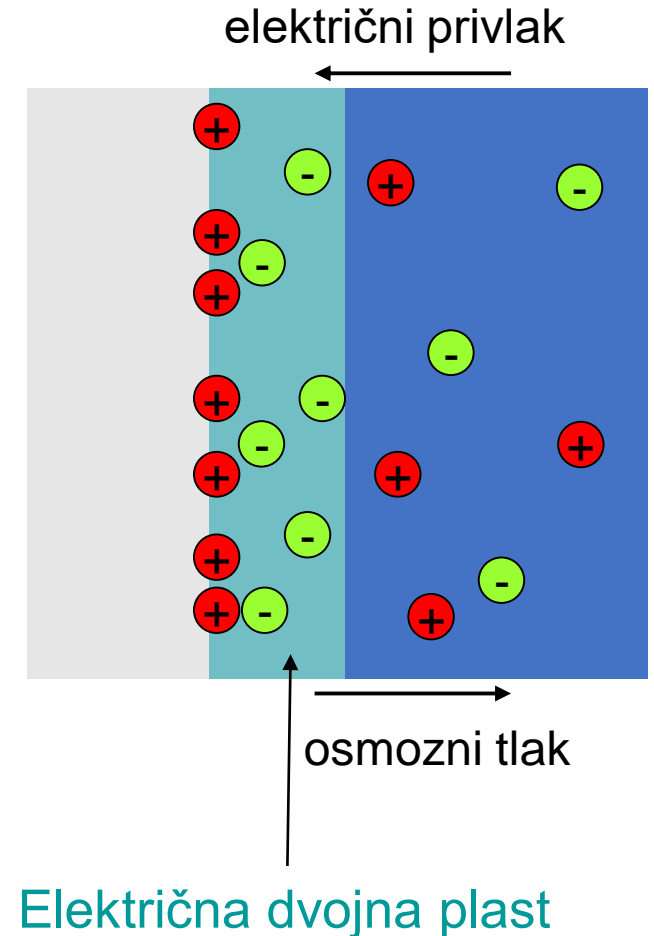
r ... polmer kapilare

Voda zaradi velike površinske napetosti skozi
hidrofobne porozne materiale ne more teči
(Gore-Tex)



Površine z nabojem

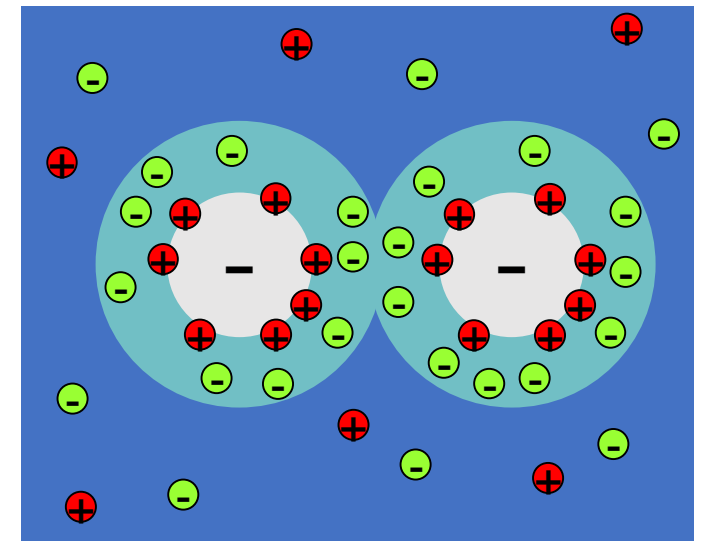
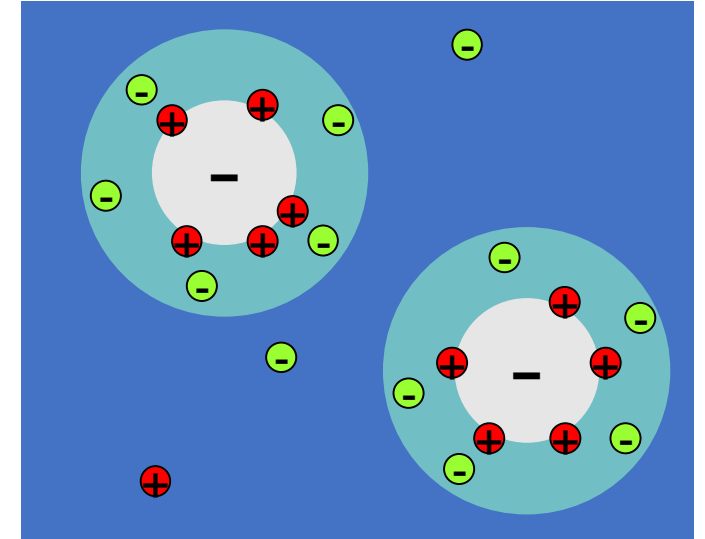
- Nabita površina pritegne delce iz raztopine z nasprotnim nabojem.
- Nekaj proti-ionov je (začasno/dinamično) vezanih na površino ("Stern layer"), ostali se zadržujejo v "difuzni plasti" blizu površine.
- Popolno nakopičenje proti-ionov prepreči osmozni tlak, ki jih vleče nazaj v raztopino.



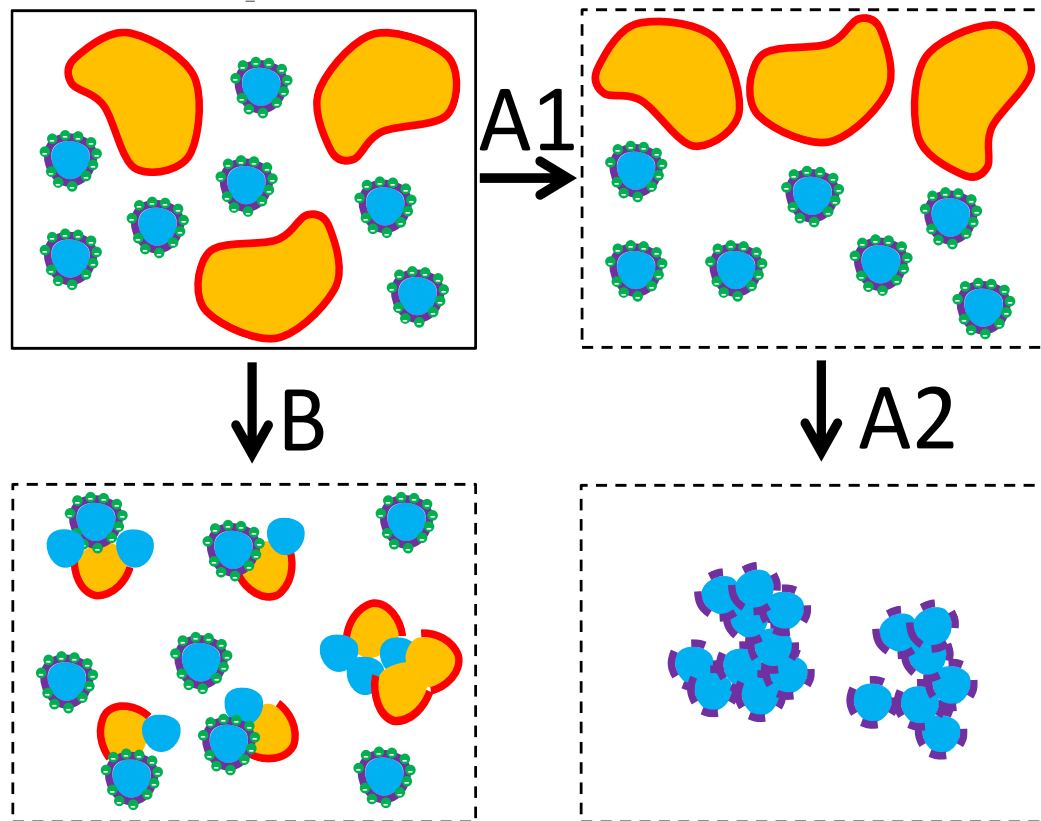
Stabilnost disperzije nabitih delcev

- Električna dvojna plast senči elektrostatsko polje naboja na površini, zato se lahko enako nabiti delci bolj približajo.
- Če je senčenje dovolj močno (velika ionska moč raztopine), lahko pridejo tako blizu, da prevladajo privlačne interakcije s kratkim dosegom
→ delci se združujejo v skupke, disperzija je nestabilna.
- Odločilen je električni potencial ($U = W / e$) na meji dvojne plasti – **zeta-/ζ-potencial**.

V: Kolikšen mora biti ζ-potencial za stabilnost disperzije?



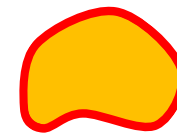
Mleko kot disperzija



A1 - ločevanje smetane od posnetega mleka

A2 - mlečno-kislinska fermentacija

B - homogenizacija



Maščobna kapljica:

- Fosfolipidi (rdeče)
- Trigliceridi, holesterol estri (oranžno)



Majhna maščobna kapljica s defektnim fosfolipidnim plaščem



Kazeinska micela:

- Nabit in polaren κ -kazeinski plašč (zeleno in vijolično)
- Nepolarna sredica iz α in β kazeina ter Ca in PO_4 (modro)

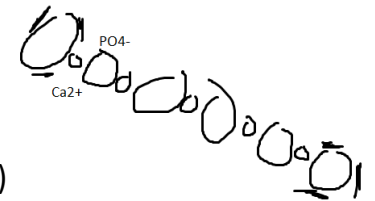


Kazeinska micela z denaturiranim in delno razgrajenim κ -kazeinskim plaščem



Natrijevi ioni

Kazeinske micelle se povežejo prek ionskih mostov





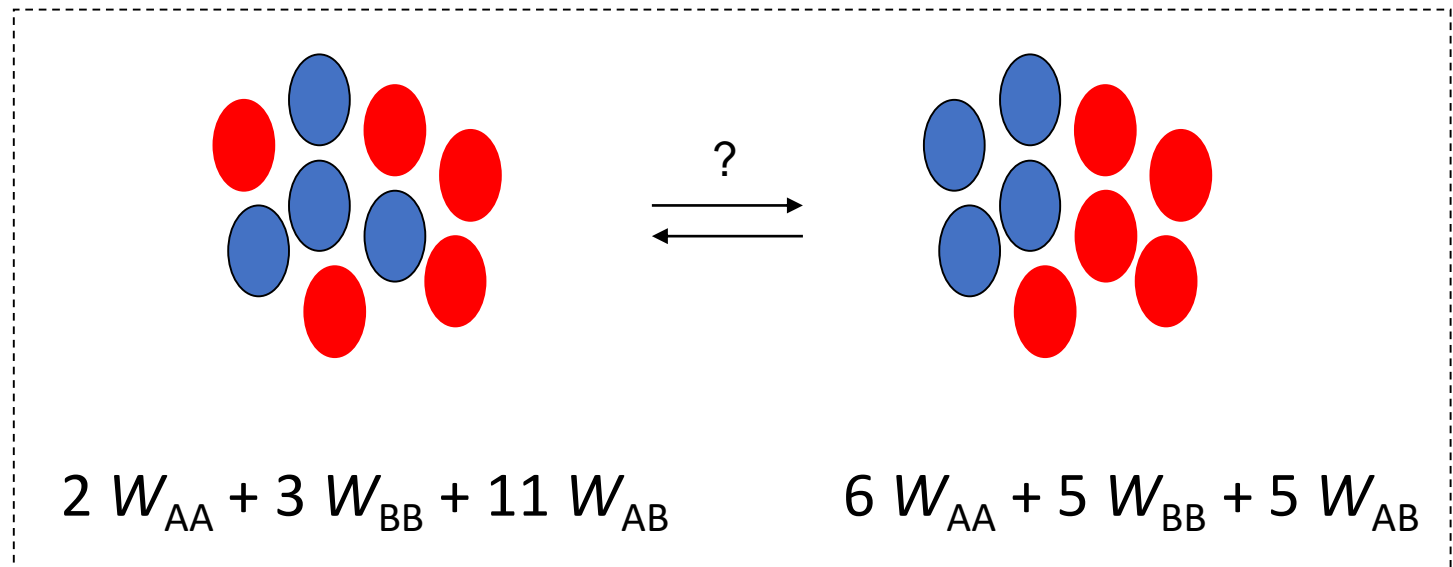
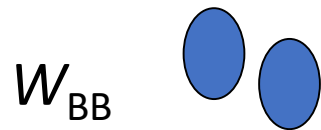
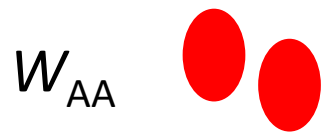
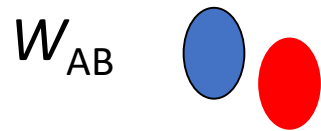
Samorganizacija

samorganizacija polisaharidnih gelov ob cvetenju morja

Urediti ali ne urediti?

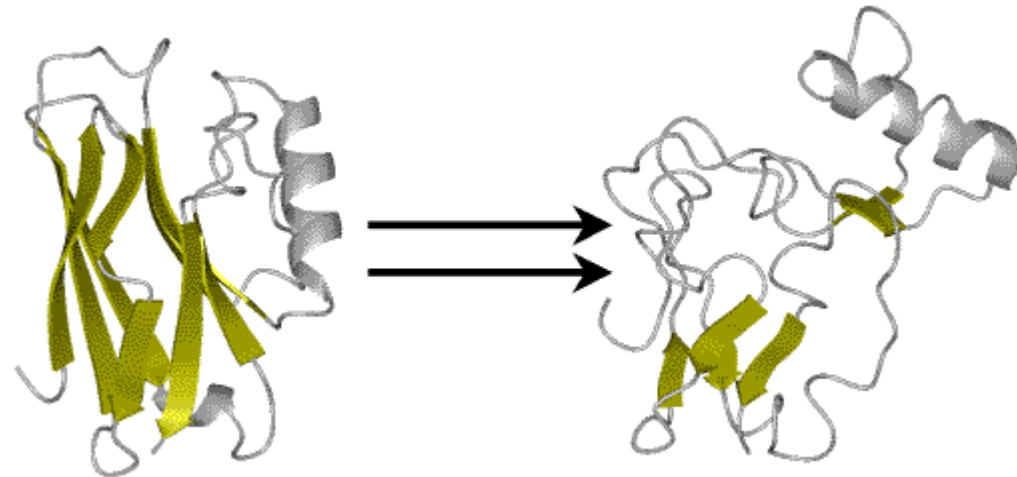
Če je **privlak** (energija privlačne interakcije, W) med molekulama A in B manjši kot med molekulami A (ali med molekulami B), lahko ob dovolj nizki temperaturi molekule A (ter molekule B) agregirajo:

$$2 |W_{AB}| < |W_{AA} + W_{BB}|$$



Vpliv temperature

- Pri minimizaciji proste energije šteje tudi sprememba entropije zaradi prerazporejanja
- Vpliv entropije se povečuje s temperaturo, zato hočejo biti molekule/delci pri višji temperaturi bolj enakomerno porazdeljeni in imeti več enakovrednih možnosti za prerazporeditev!
- Zato pri višji temperaturi samoorganizirane strukture razpadajo!



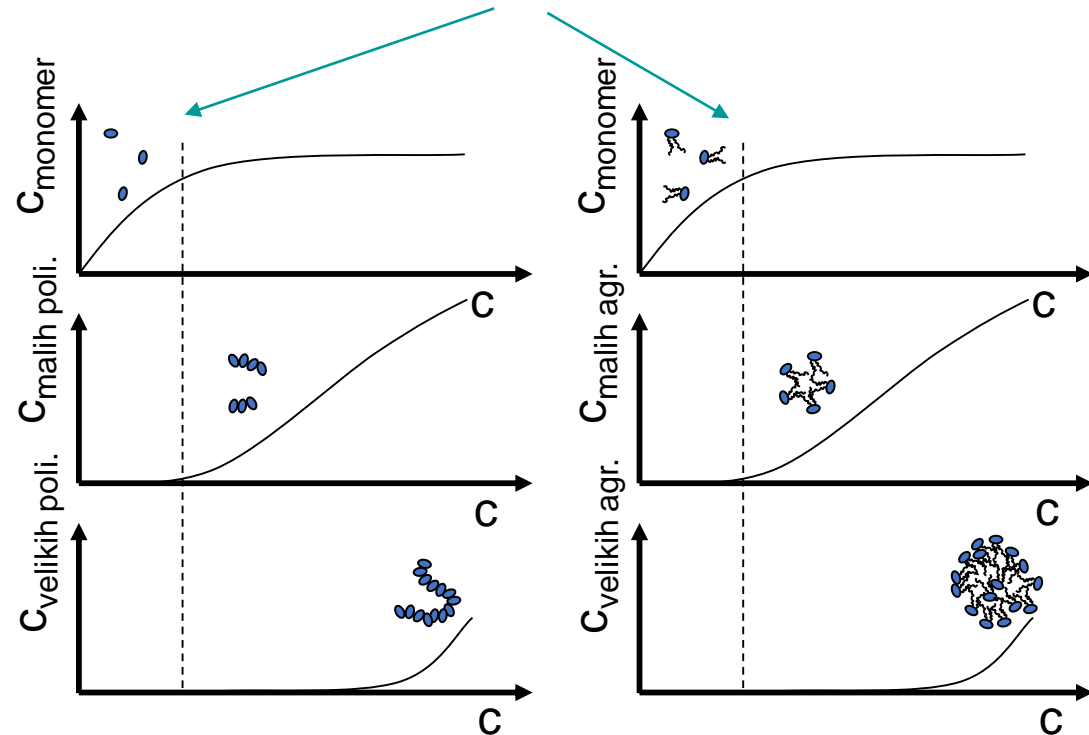
Kritična koncentracija agregatov

- Agregacija molekul se lahko začne šele pri neki kritični koncentraciji, ki jo npr. pri agregaciji lipofilnih molekul imenujemo **kritična micelarna koncentracija (CMC)**.

Pod CMC so molekule v raztopini večinoma proste

Nad CMC se začnejo množiti agregati

Visoko nad CMC se agregati močno povečujejo



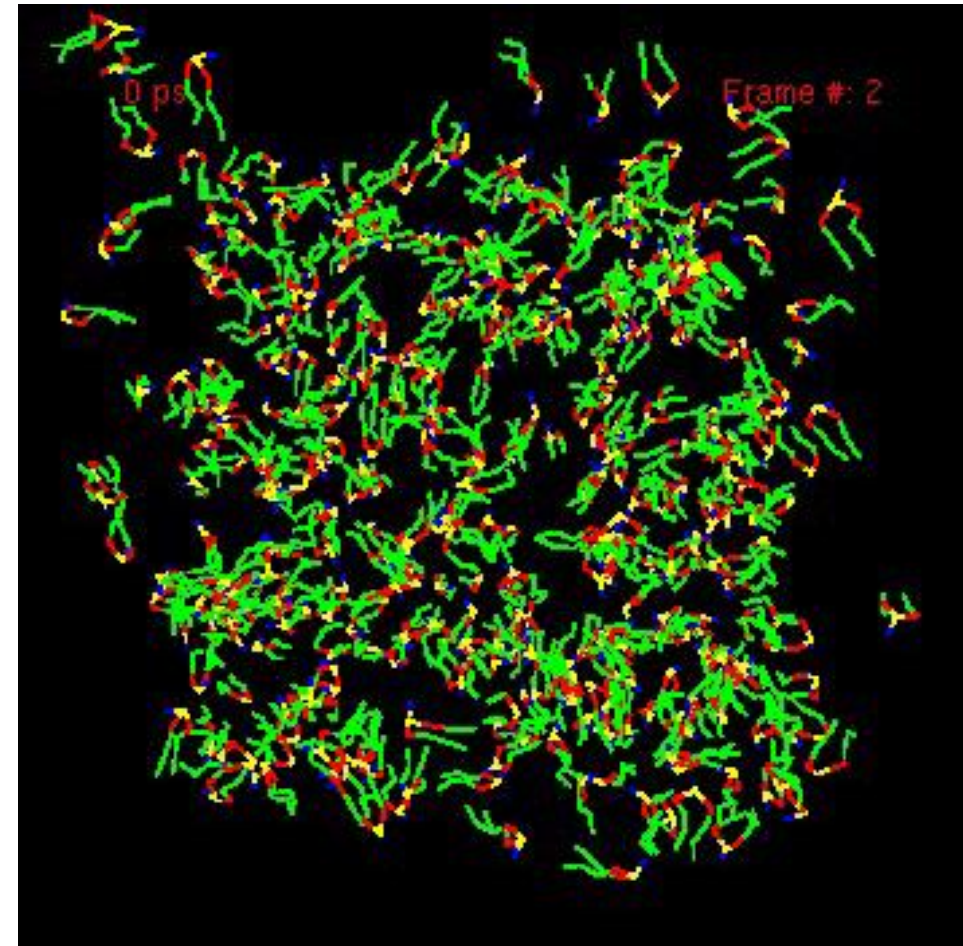
- Višanje koncentracije ima podoben vpliv kot ohlajanje!



Samorganizacija v celici

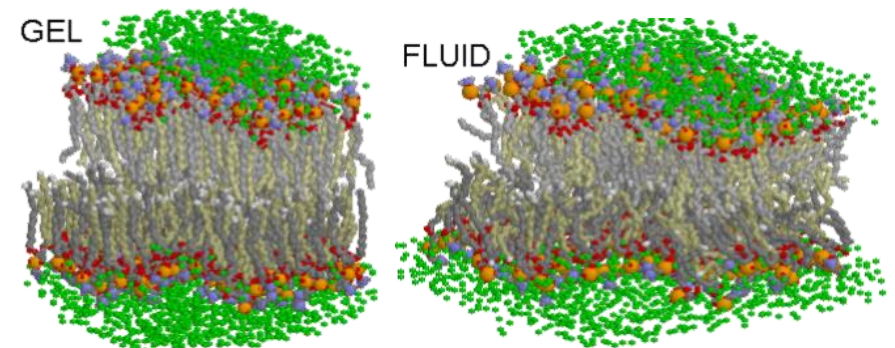
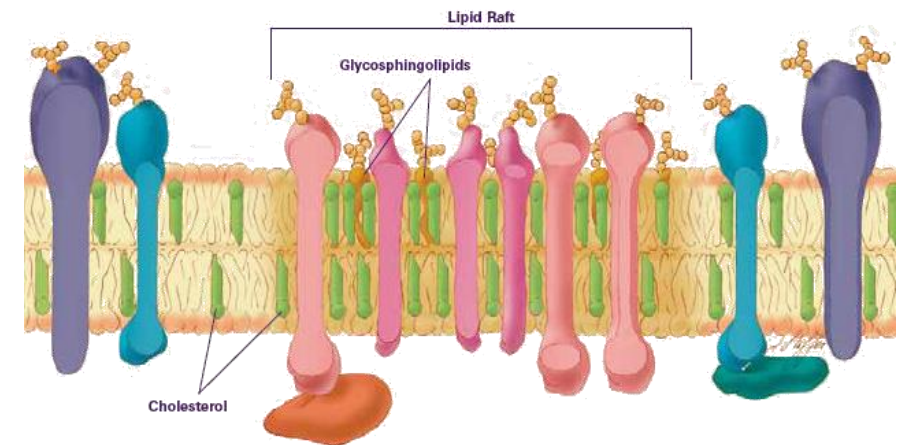
Biomembrane: izgradnja

- Ko amfifilne molekule zaradi termične difuzije trčijo skupaj, se ujamejo in tvorijo skupke, da bi minimizirale energijo pretrganih vodikovih vezi v vodi
- Skupki prav tako zaradi termične difuzije trkajo in se zlivajo v večje skupke
- Znotraj skupkov se amfifilne molekule prerazporejajo tako, da lipofilne repe skrijejo pred vodo



Biomembrane: domene

- Različne vrste molekul znotraj membrane agregirajo zaradi različnih interakcij in konformacijskih prostorov (zbirka možnih konformacij posameznih molekul)
- Urejeni „rafti“: nižanje energije
 - VdW privlak med nasičenimi maščobnimi kislinami
 - H-vezi med steroli in sfingolipidi
- Fluidne domene: višanje entropije
 - nenasičene verige zavzamejo velik konformacijski prostor

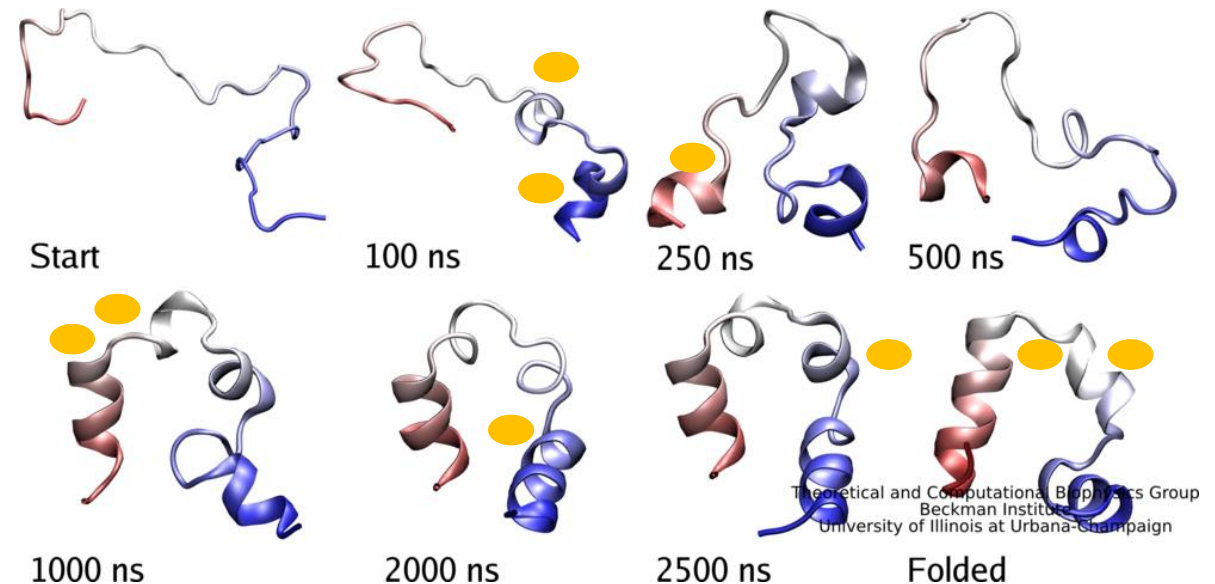


Proteini: zvijanje

- Strukturiranje proteina poteka zaradi tvorjenja energijsko ugodnih vodikovih vezi ali drugih interakcij
 - znotraj sekundarnih struktur, kot so vijačnice in listi,
 - ter med sekundarnimi strukturami
- Minimizacija energije v tem primeru zadošča tudi za minimizacijo proste energije kljub znižanju entropije (zaradi zmanjšanja konformacijskih prostorov)

primer zvitja proteina

mesta minimizacije energije ●



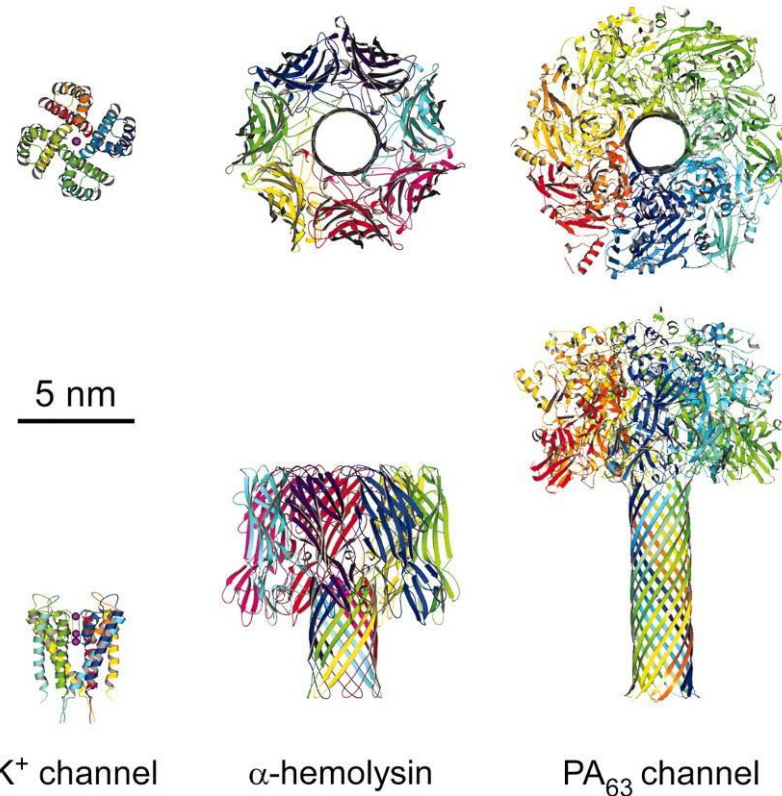
Theoretical and Computational Biophysics Group
Beckman Institute
University of Illinois at Urbana-Champaign

Proteini: sestavljanje agregatov

- Proteinske super-strukture se sestavljajo zaradi

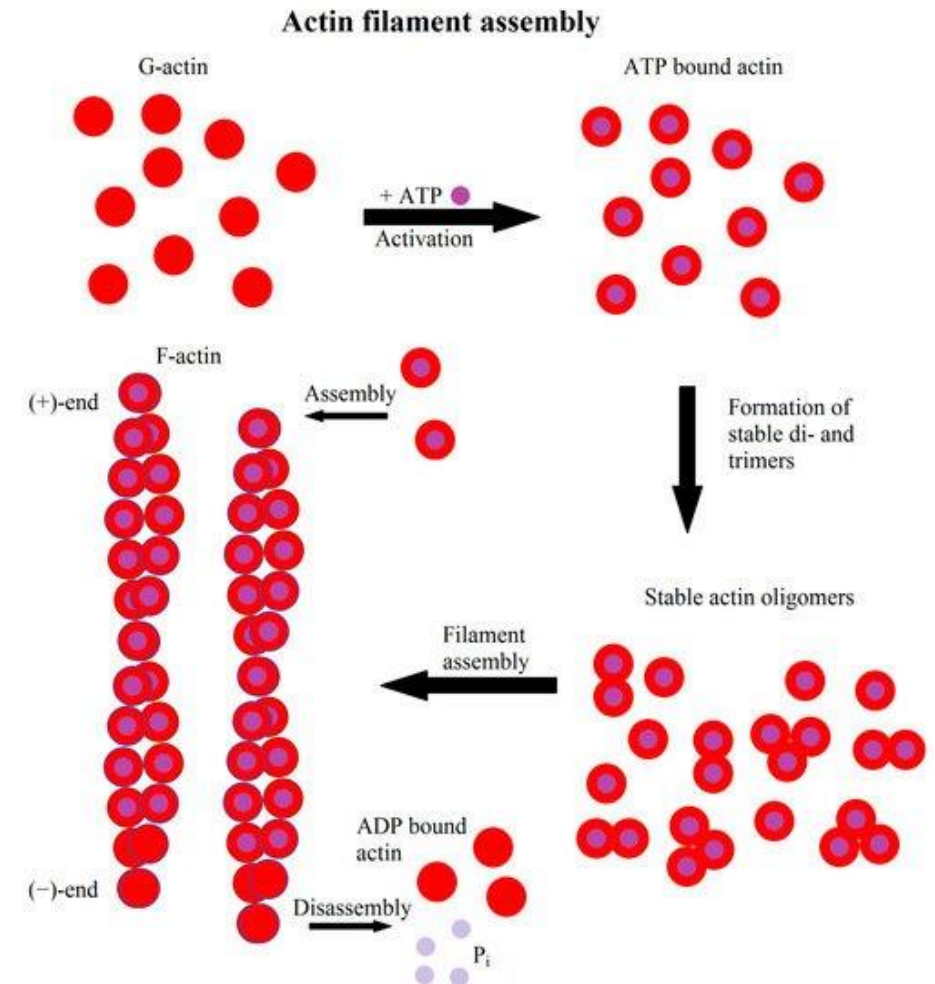
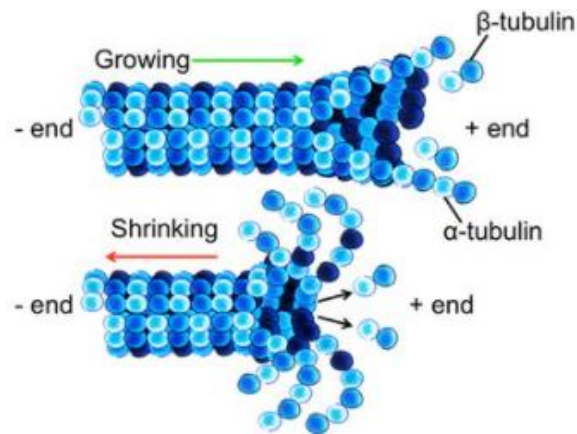
- Van der Waalsovega privlaka med lipofilnimi beta sodčki in notranjostjo membrane (*membranski agregati, večinoma pore*)

- skrivanja beta listov pred vodo (zaradi hidrofobne interakcije)



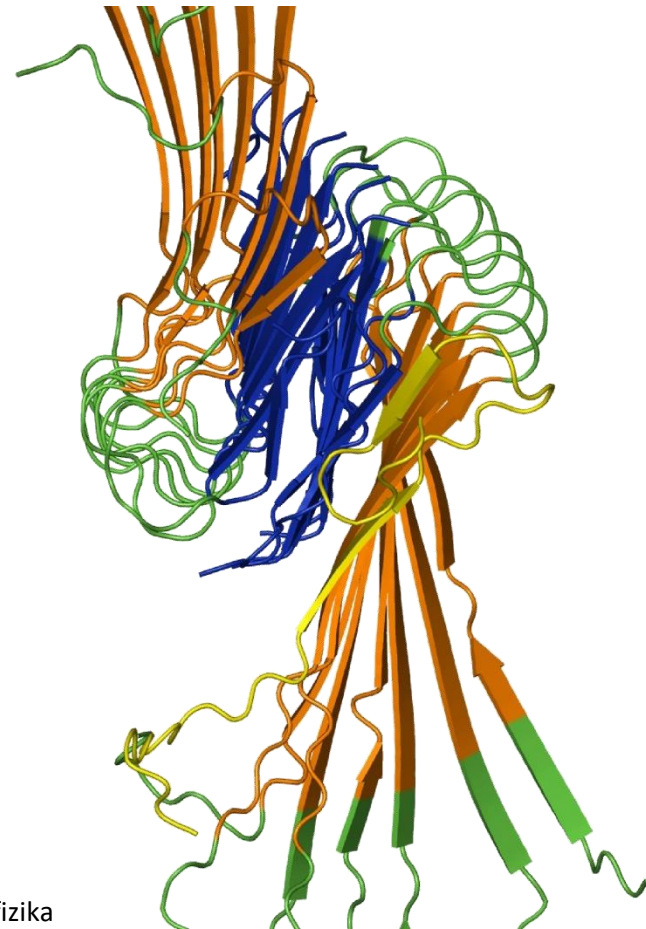
Proteini: polimerizacija citoskeleta

- Aktinska vlakna in mikrotubuli se sestavijo iz monomerov s šibkimi interakcijami
- Prepletanje verig poveča število vezi med monomeri, kar prepreči spontano lomljenje vlaken (omogoči rast dolgih vlaken)



Proteini: polimerizacija amiloidoz

- Proteini lahko agregirajo v verige, če zaradi **prestrukturiranja** spremenijo interakcijo z vodo (npr. obrnejo proti vodi hidrofobne aminokisliline)
- Tipičen primer so amiloidni proteini, prioni itd.
- Lokalne strukture se spremenijo zaradi
 - genetskih sprememb (nov drugačen protein)
 - spremenjenega pH
 - vezave liganda
- Zaradi spremenjene strukture se spremenijo
 - energija interakcije z okolico
 - energije notranjih interakcij (npr. število vodikovih vezi in nabojev)



Proteini in RNA: sestavljanje virusnih ovojníc

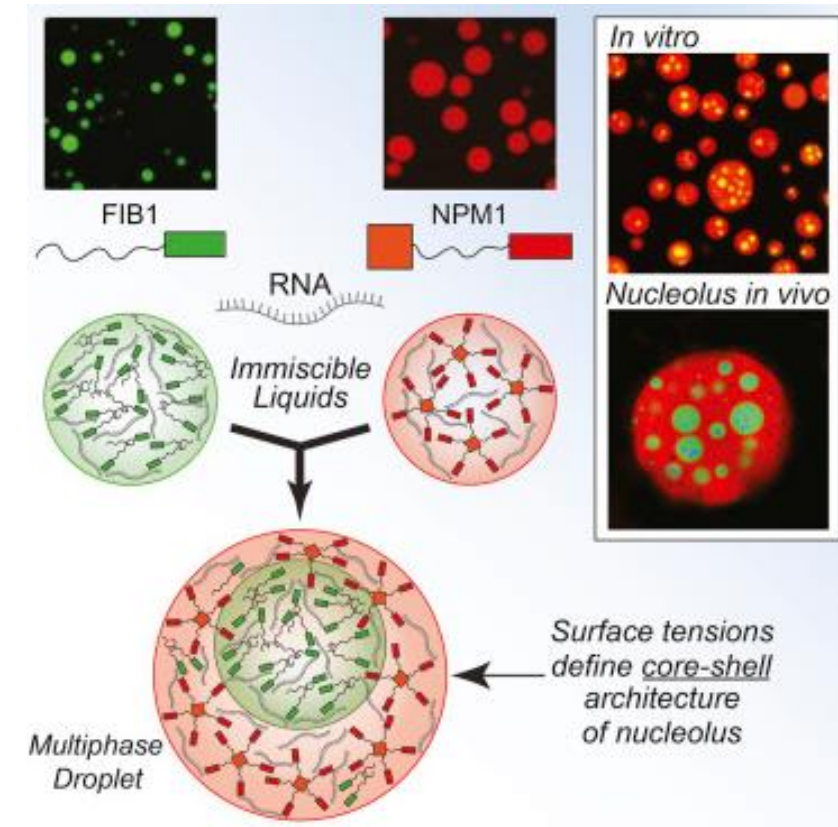
- Virusne ovojnícice se sestavljajo zaradi
 - minimizacije interakcije med proteini, ki gradijo ovojnícice, in
 - elektrostatske interakcije med negativno nabito RNA ter pozitivno nabitimi proteini, ki omogoča kondenzacijo RNA (ta bi bila sicer v raztopini razpotegnjena po veliko večjem prostoru)

Elektrostatski privlak med ovojnícico in RNA, ki omogoča tako gosto pakiranje slednje, bi lahko “opisali” s tlakom 1000 bar



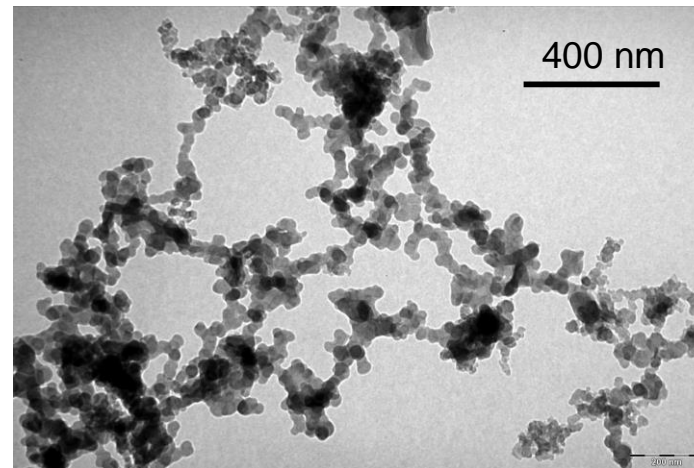
Proteini in RNA: fazna separacija v celici

- Mešanica olja in vode tvori dve fazi
- Podobno lahko polimeri (intrinzično neurejeni proteini, RNA) agregirajo v “organele brez membrane”
 - granule
 - jedrca
 - ...
- Mešanice več različnih kompleksnih molekul lahko tvorijo več kot dve fazi hkrati!



Nanodelci: agregacija

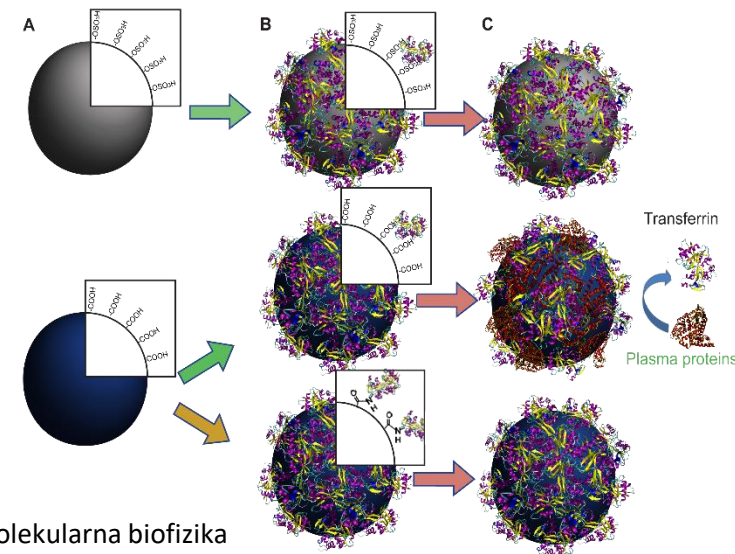
- Nanodelci agregirajo zaradi Van der Waalsovega privlaka, ki ne more biti nevtraliziran z
 - undulacijskimi odbojnimi silami kot pri membranskih vesiklih ali z
 - Coulombovimi odbojnimi interakcije zaradi nabojev med enako nabitimi delci
- S spreminjanjem pH lahko protoniramo ali disociiramo elektronske defekte ali organske funkcionalne skupine na površini nanodelcev in preko elektrostatskega odboja stabiliziramo disperzijo nanodelcev



Agregat nanodelcev iz urbanega okolja.
Falini, Department of Chemistry "G. Ciamician", University of Bologna

Nanodelci: oplaščenje s proteini

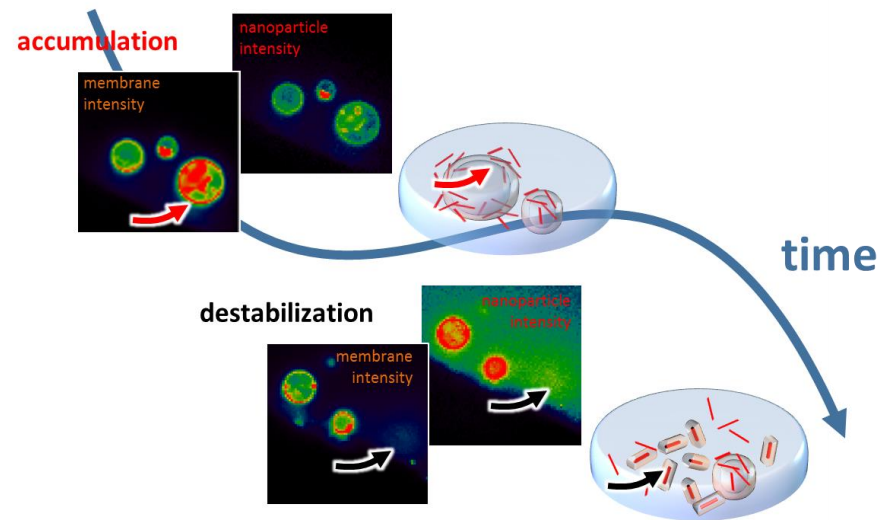
- Nanodelci v vodi radi agregirajo, torej ima njihova površina proti vodi previsoko prosto energijo
- V bioloških sistemih obstaja mnogo različnih molekul, ki lahko z (reverzibilno, torej šibko) vezavo zmanjšajo prosto energijo take površine
- Vezava (ponavadi) plazemskih proteinov poteka preko elektrostatskih, Van der Waalsovih, koordinacijskih interakcij ali H-vezi



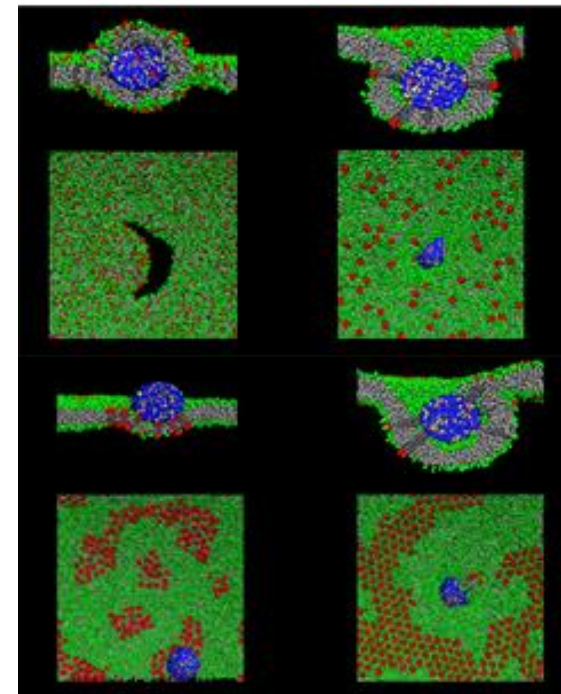
Pitek et al. (2012) Transferrin Coated Nanoparticles: Study of the Bionano Interface in Human Plasma. PLoS ONE 7(7): e40685.

Nanodelci: oplaščenje z lipidno membrano

- Nanodelci lahko spreminjajo hidrofobno interakcijo, ki je odgovorna za nastanek lipidnih dvoslojev, zaradi česar se lahko membrana v stiku z nekaterimi nanodelci prestrukturira ali celo razgradi



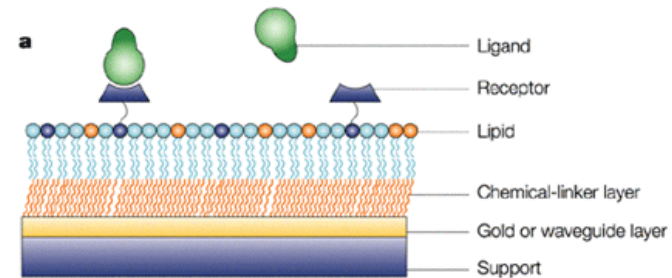
Garvas, dokt. disertacija 2014



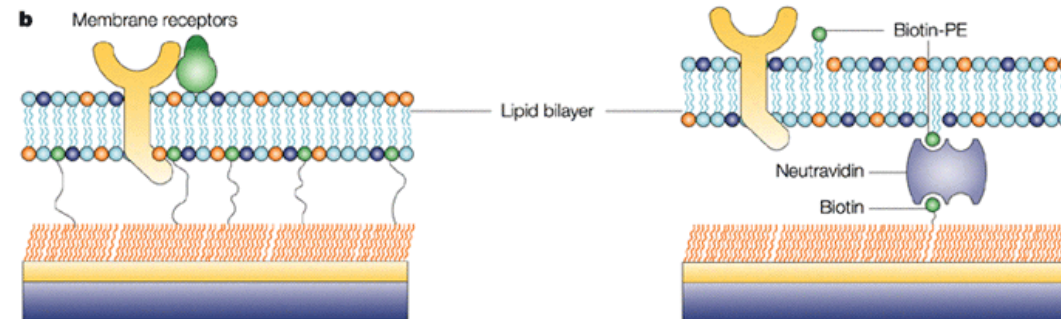
Zhang et al. Materials 2014, 7(5), 3855-3866

Bionanotehnologija: samoorganizirane plasti

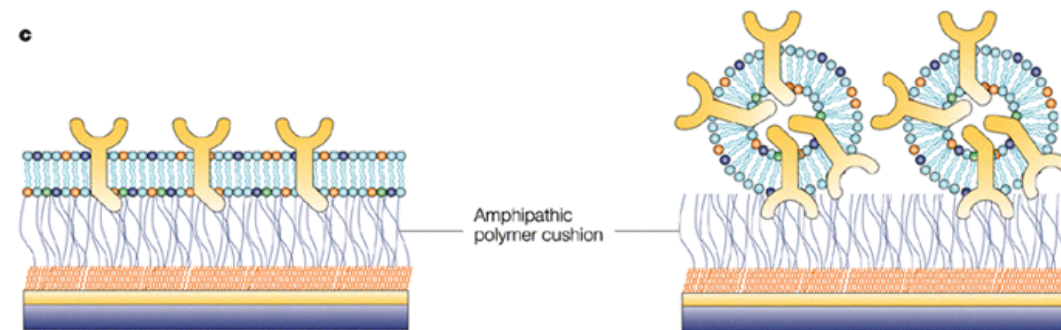
biosenzorji za izredno občutljivo detekcijo



molekularni lovilci

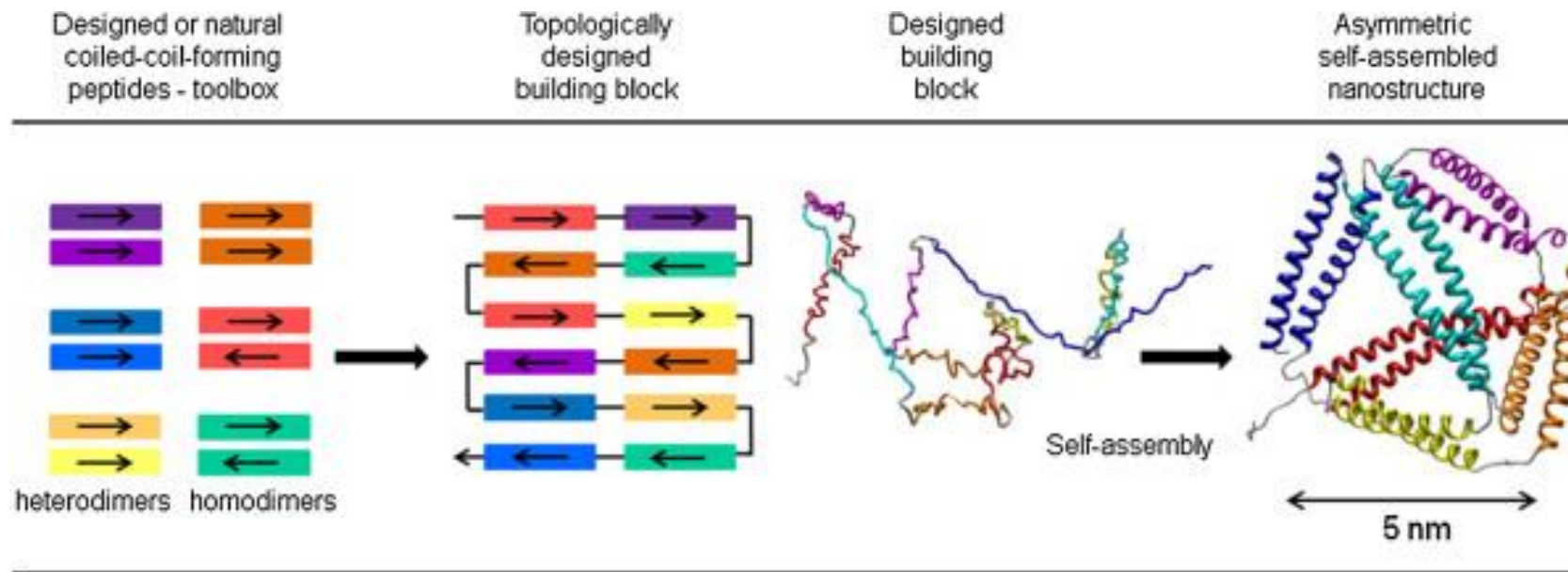


molekularni ojačevalci



Bionanotehnologija: proteinski origami

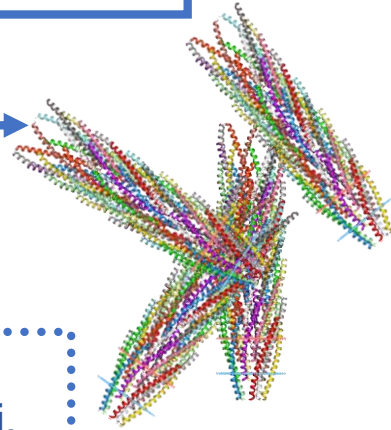
- Primer bionanotehnološkega projektiranja 12-segmentnega polipeptida, kjer struktura segmentov spodbuja tvoribo helix-helix antiparalelnih dimerov, ki se zato lahko zvijejo le v tetraeder



Gradišar et al.
J Nanobiotechnology. 2014; 12: 4.

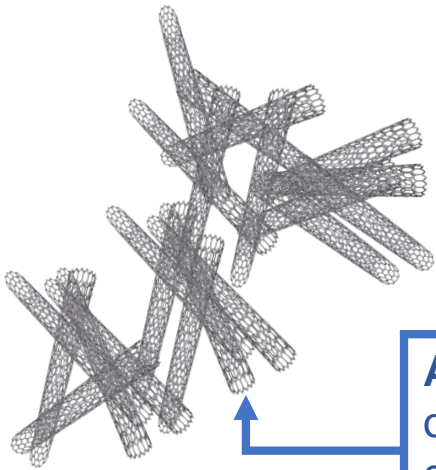
Proteinski agregati:

Proteini v virusnih plaščih ali pri amiloidozah



Pufer:

fosfatni in nitratni anioni,
kalijevi in natrijevi kationi

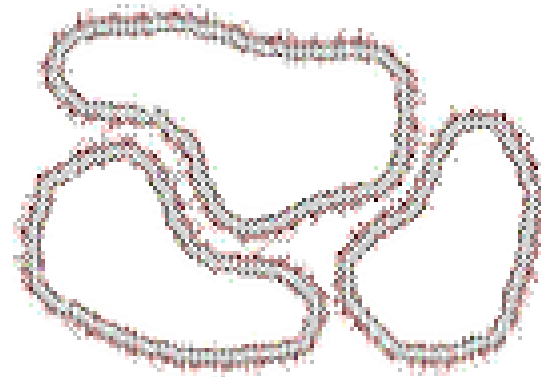


Agregati nanodelcev:

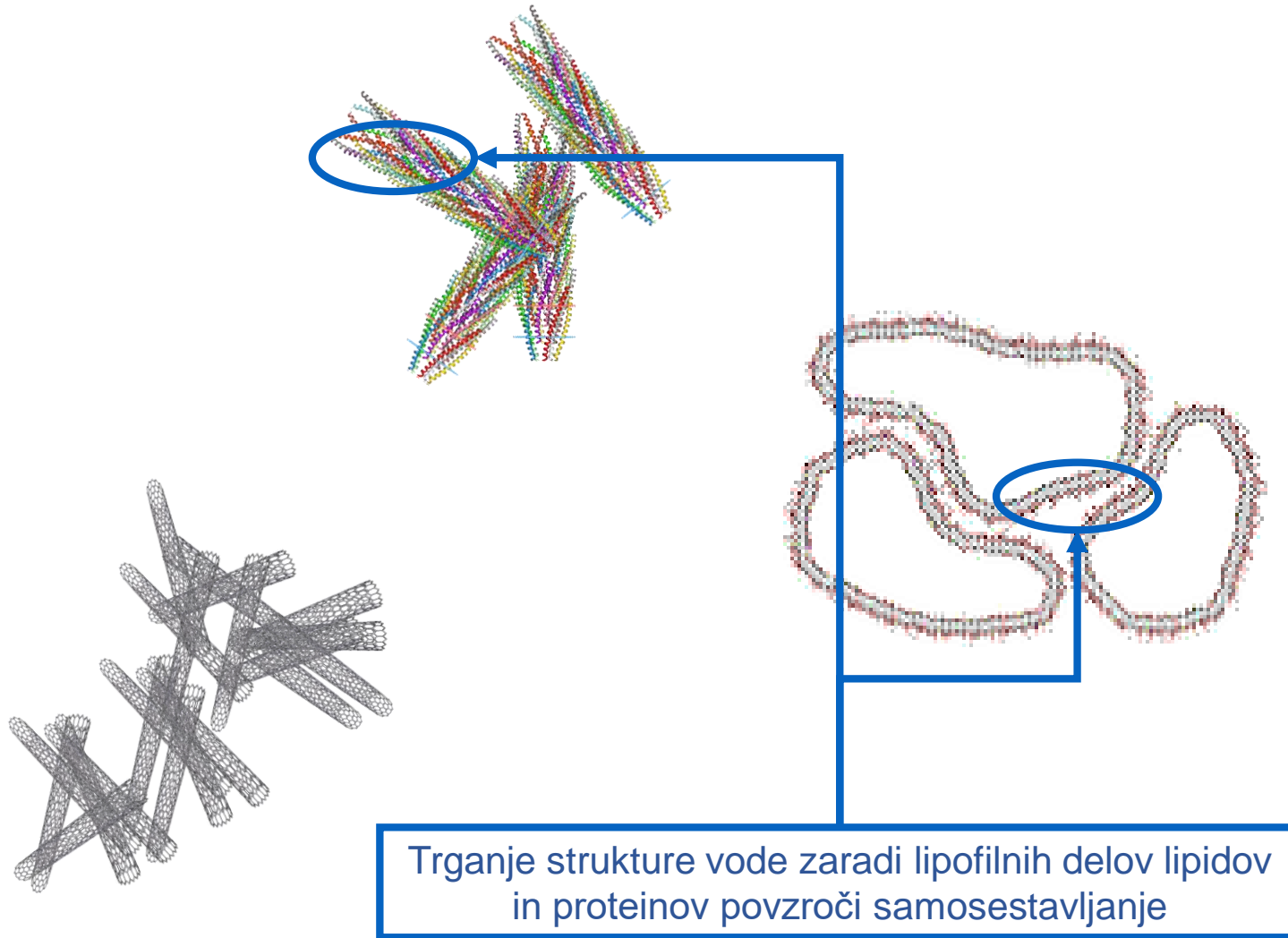
ogljikovi, titanatni, ...
disociirane hidroksilne
skupine na površini

Skupki lipidnih vesiklov:

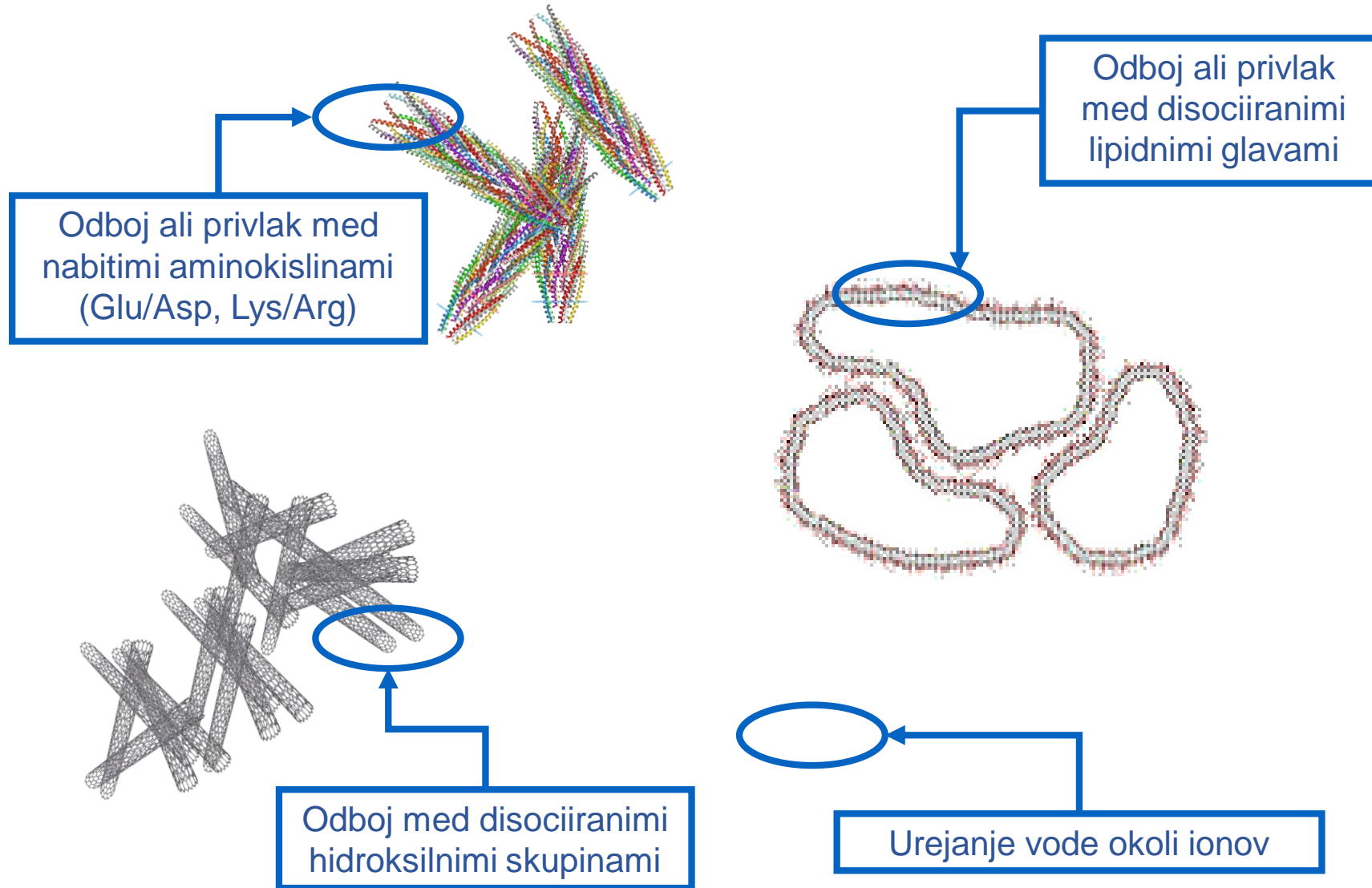
Zwitterionski fosfolipidi,
disociirani fosfolipidi,
disociirani glikosfingolipidi



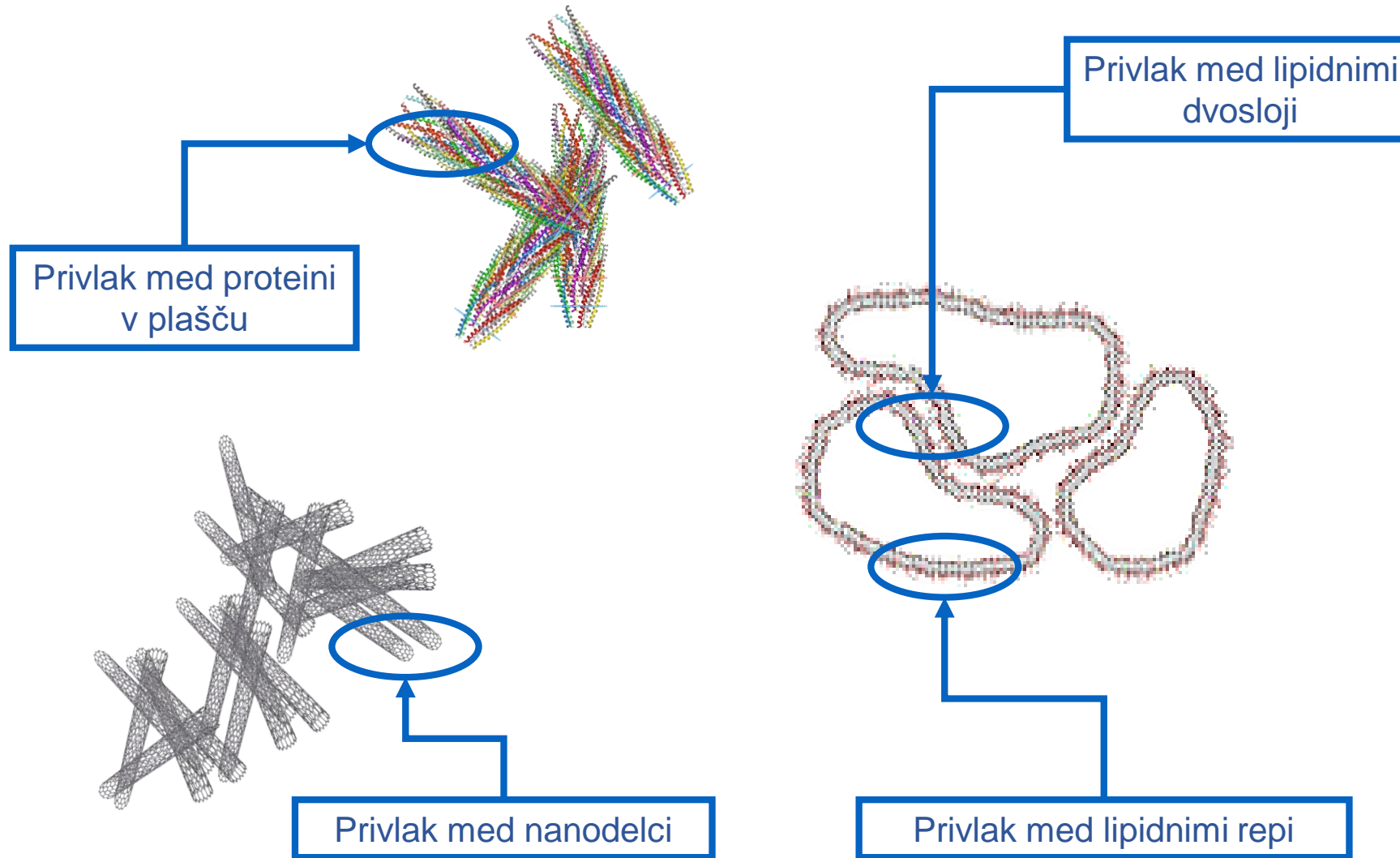
Hidrofobna “interakcija” sestavi



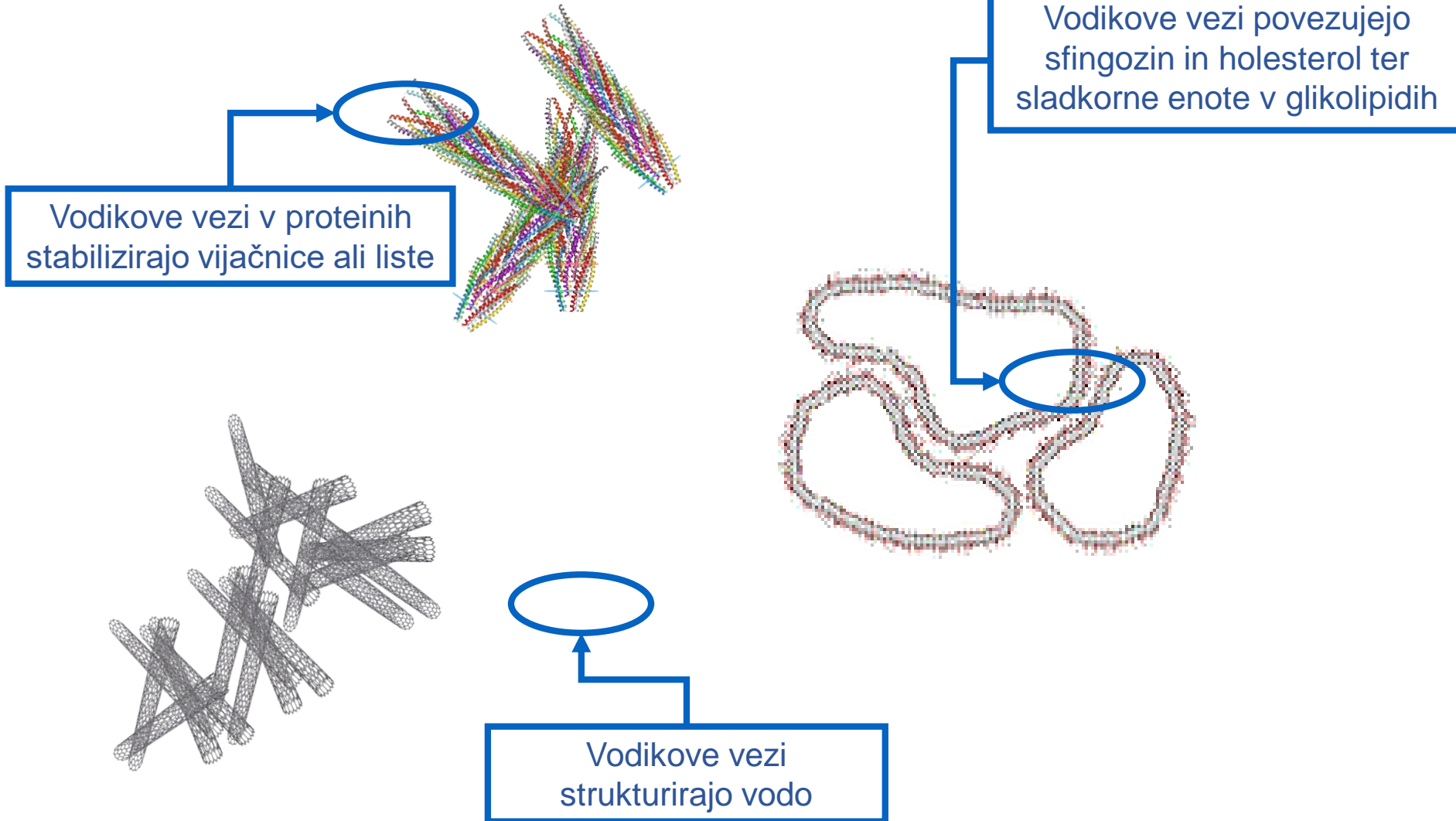
Ionske in dipolne interakcije prestrukturirajo



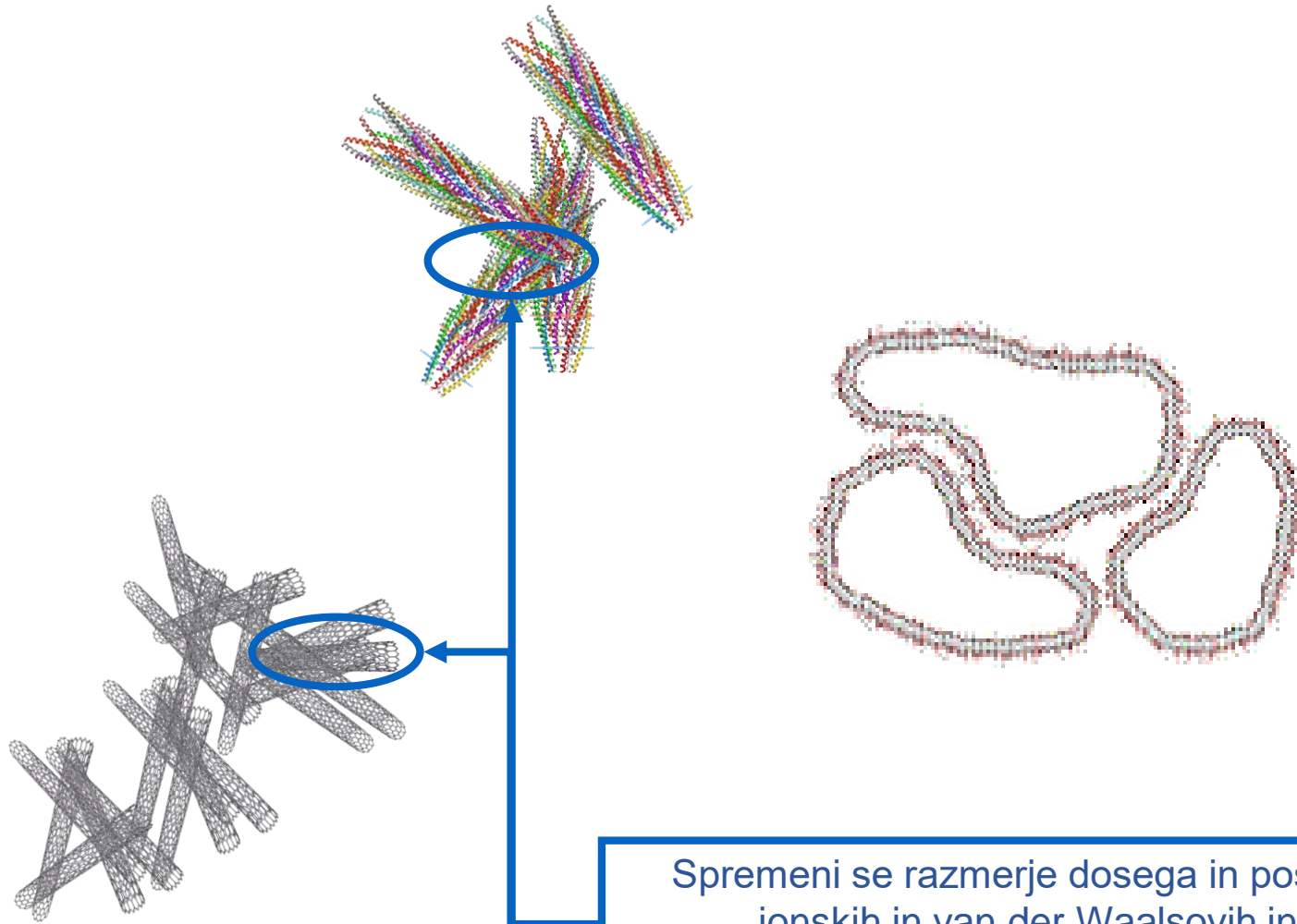
Van der Waalsove interakcije agregirajo



Vodikove vezi stabilizirajo



Ioni v raztopini senčijo interakcije dolgega dosega



Spremeni se razmerje dosega in posredno moči
ionskih in van der Waalsovih interakcij
- agregati lahko razpadejo ali pa še hitreje nastajajo

Fluktuacijske sile razmikajo

