

Medmolekulske interakcije

HELLO!

Kako se lepijo površine med seboj?

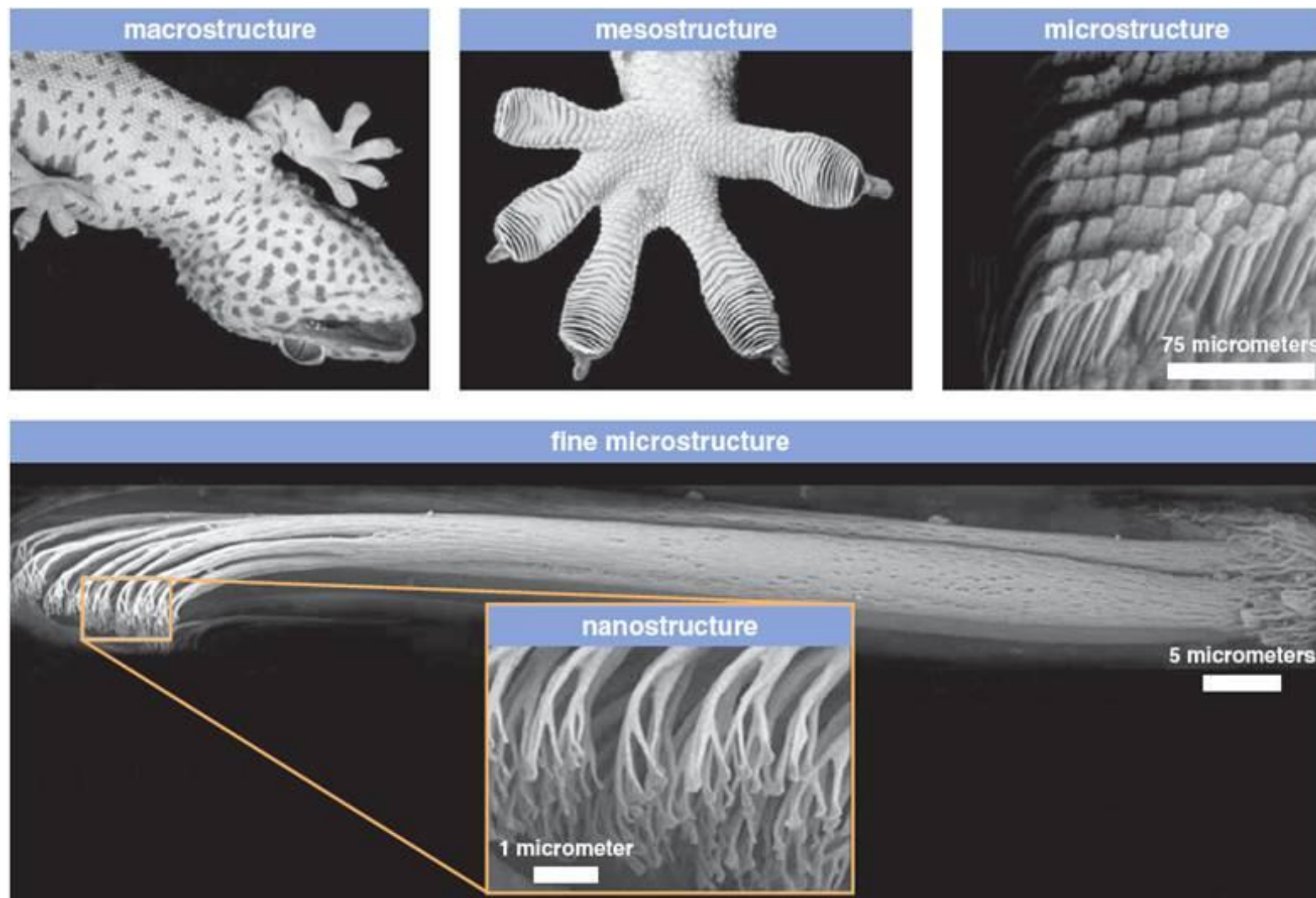
s povečanjem
stične površine
in izsesavanjem
zraka



površina Post-it lepila

Kako se lepijo površine med seboj?

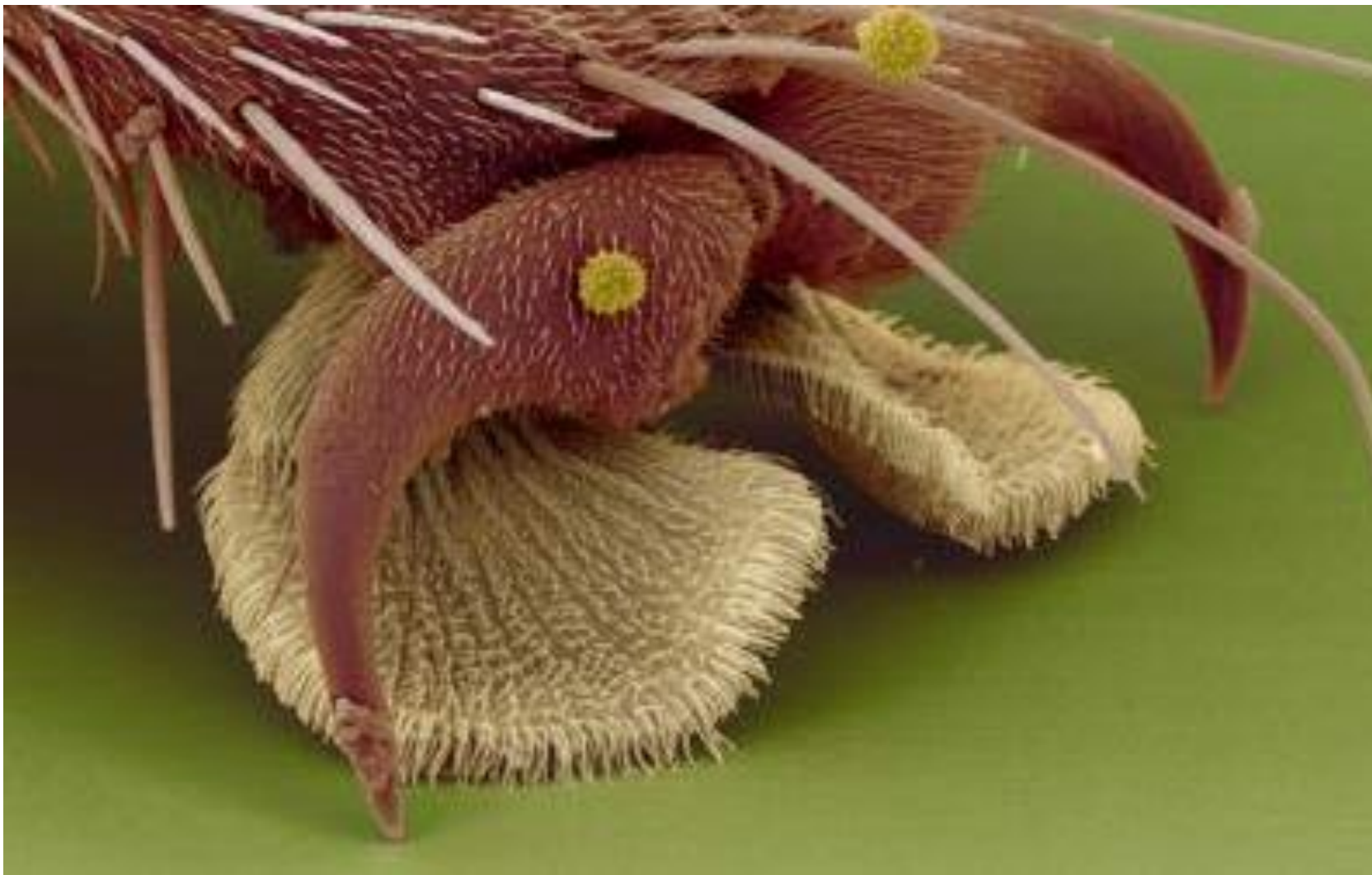
s povečanjem
stične površine
- množica
šibkih sil



okončina gecka

Kako se lepijo površine med seboj?

preko izločanja
smol, sladkorjev, ...

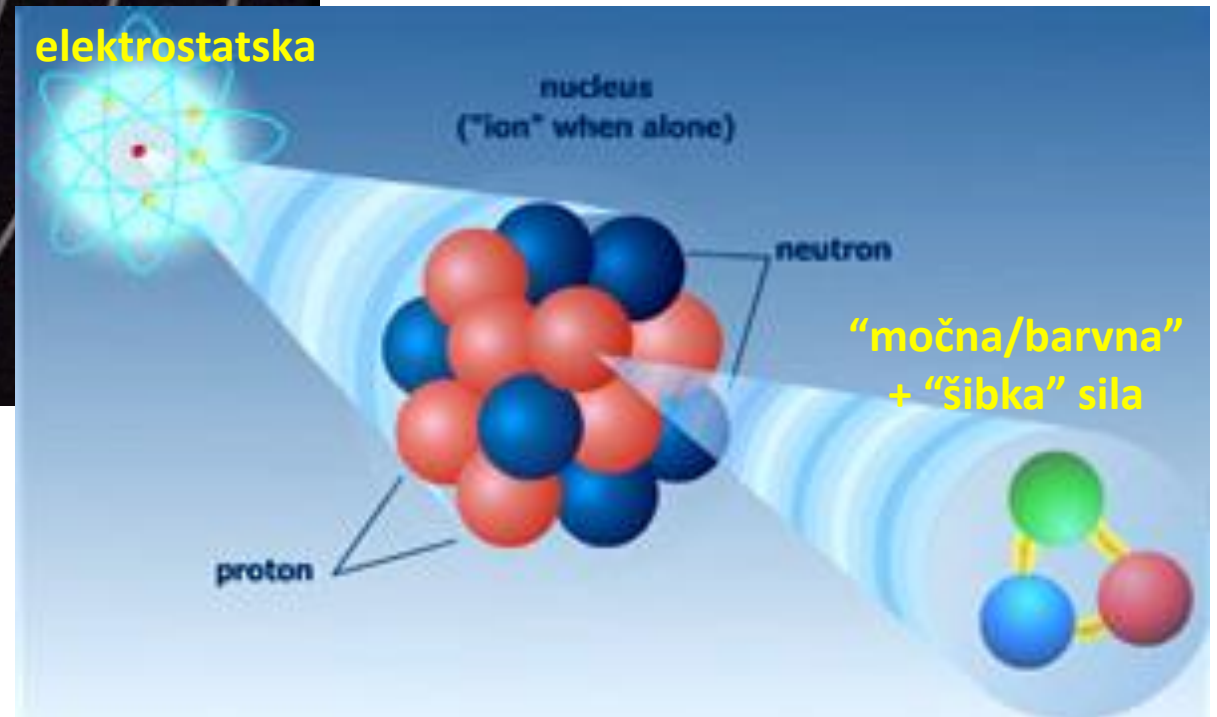
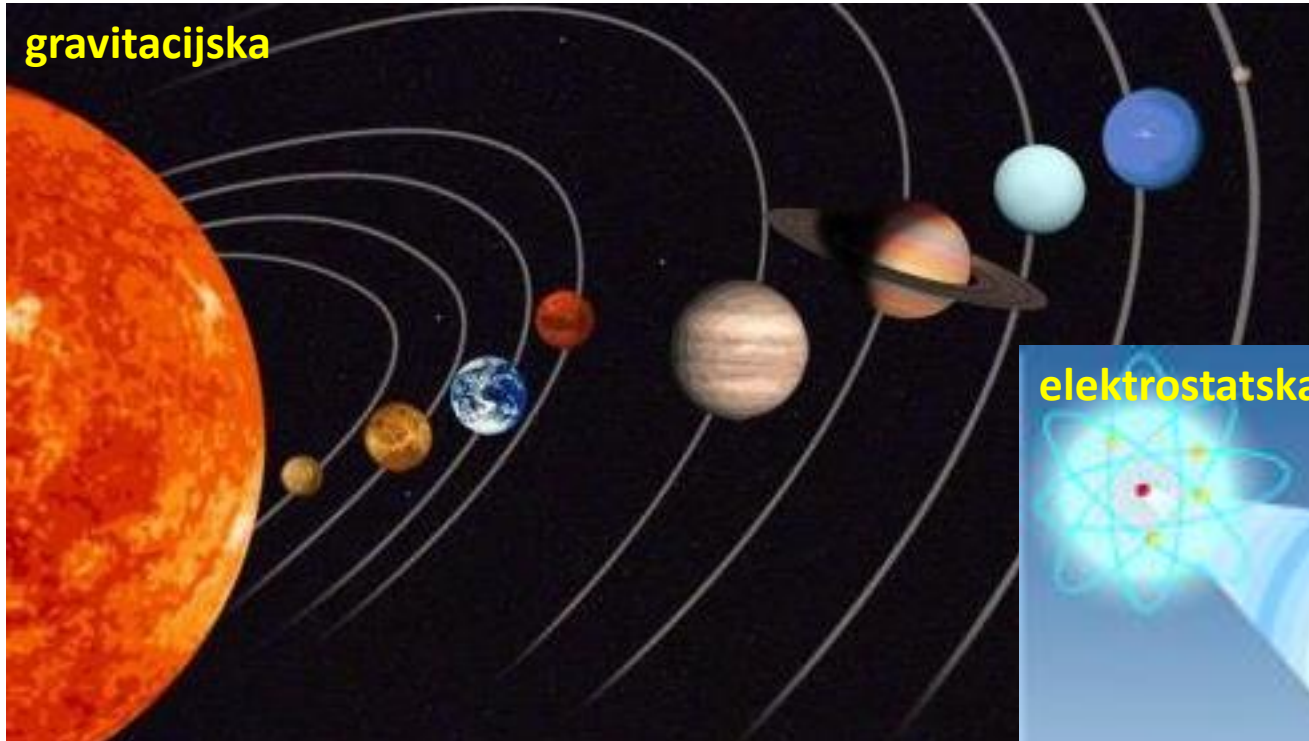


okročina muhe

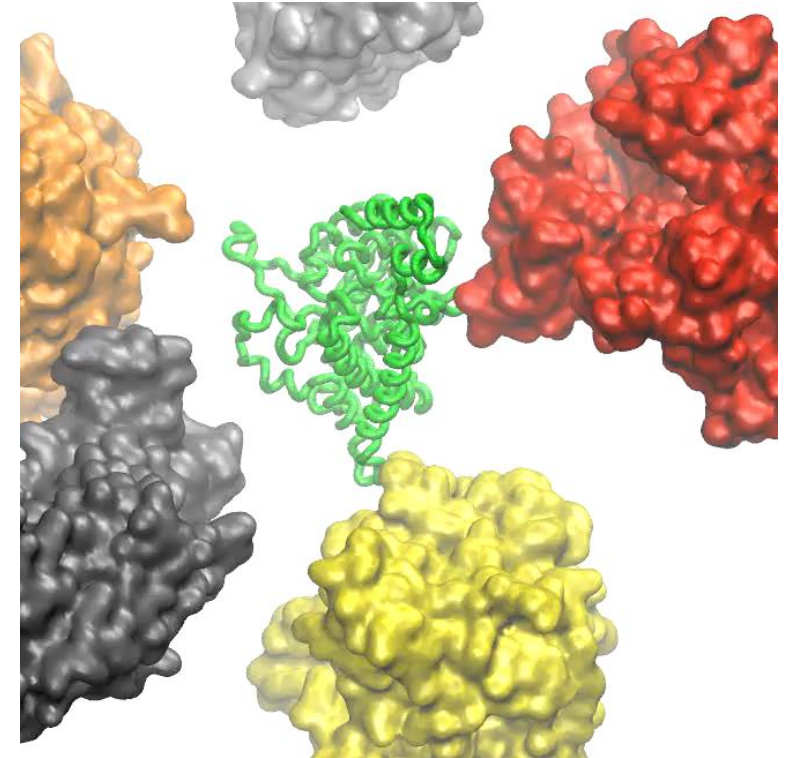
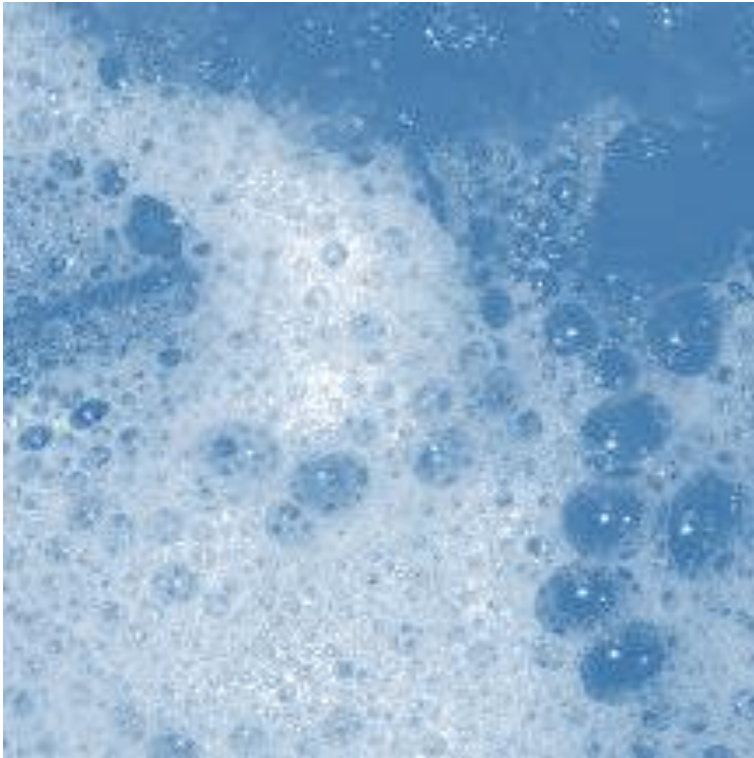
A close-up photograph of a stainless steel pot filled with water that is vigorously boiling. Numerous white bubbles are visible on the surface of the water, and a plume of white steam is rising from the center of the pot. The pot is set on a white surface, likely a stovetop.

Medmolekulske interakcije

Osnovne sile



V molekularnem svetu prevladujejo interakcije na osnovi **elektrostatskih sil**.



Elektroni: nosilci elektrostatskih interakcij

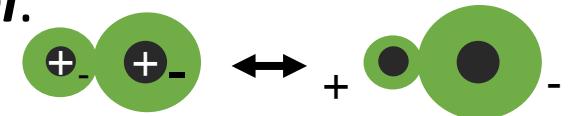
- **Elektroni** imajo **negativen naboj**.



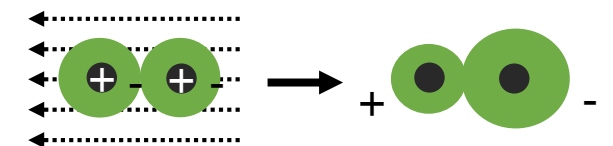
- So zelo lahki delci, zato so porazdeljeni okoli mnogo težjih jeder s pozitivnim nabojem. Elektroni tvorijo **elektronske oblake/orbitale**.



- V molekuli dveh različnih atomov prevzame eno jedro v povprečju več elektronov kot drugo („elektronegativnost“). Razmakneta se težišči negativnega in pozitivnega naboja, nastane **fiksen električni dipol**.



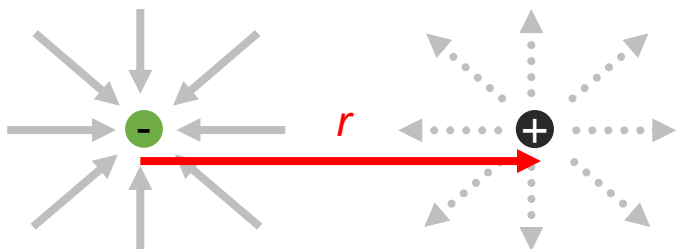
- Težišča nabojev se razmaknejo tudi pod vplivom zunanjih električnih polj. Tako nastanejo **inducirani električni dipoli**, njihova jakost je odvisna od polarizabilnosti molekule (α).



Kako daleč sežejo elektrostatske interakcije?

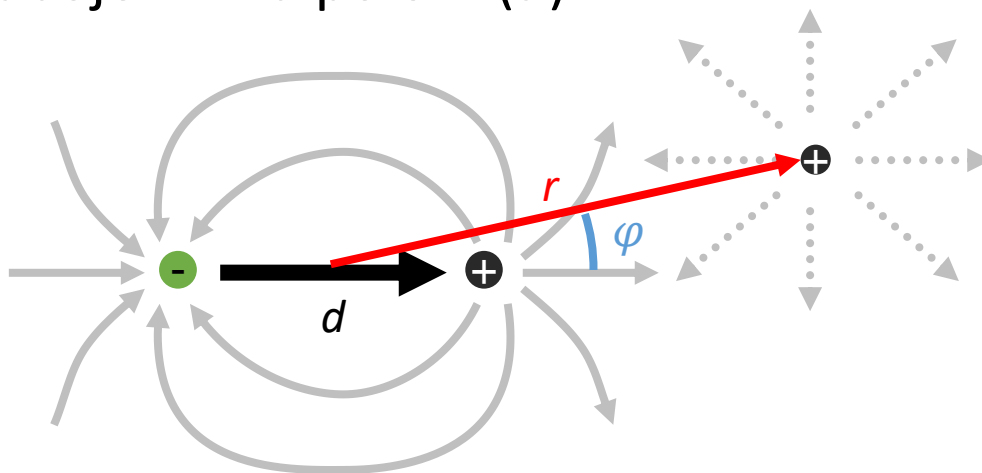
Privlačne ($W < 0$)
ali
odbojne ($W > 0$)!

- (Coulombova) interakcija med dvema naboje (e):



$$W = \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

- med nabojem in dipolom (u):



$$W = \frac{e_1 u_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} \cos(\varphi)$$

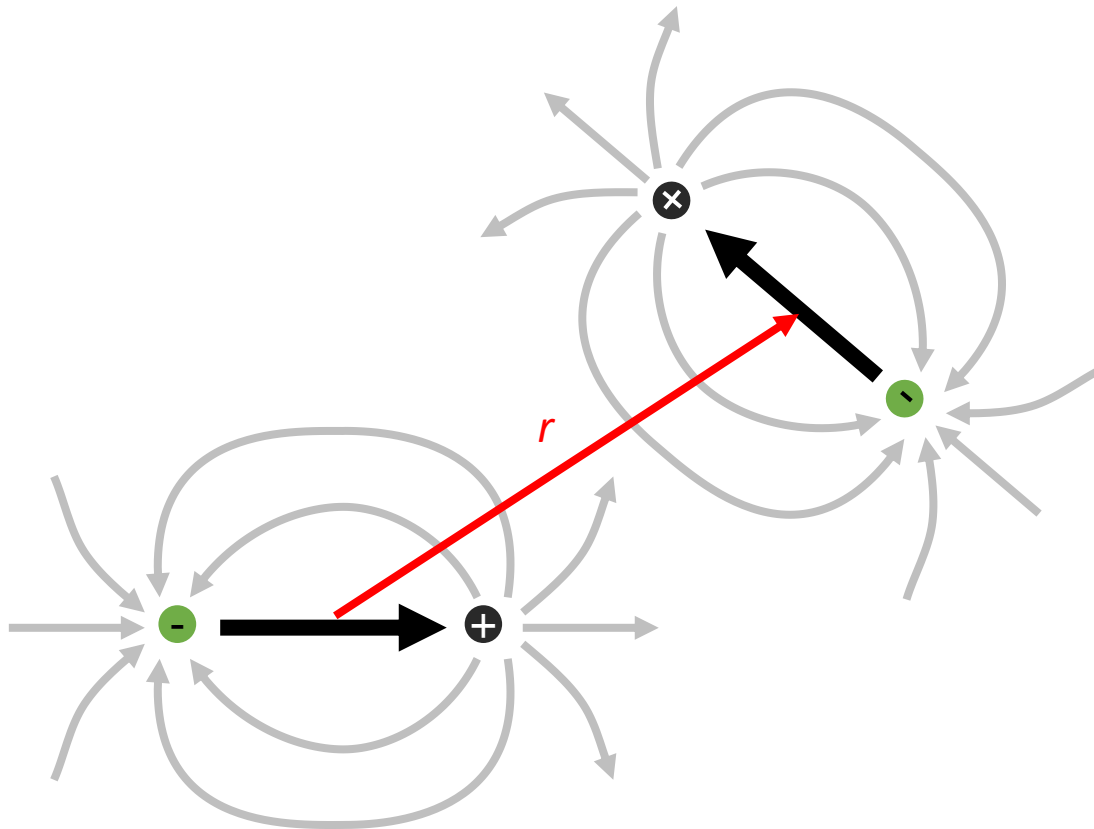
$$u_2 = e_2 d$$

ϵ_0 ... influenčna konstanta ($8,9 \cdot 10^{-12}$ As/Vm)
 ϵ ... dielektričnost snovi

Kako daleč sežejo elektrostatske interakcije?

Privlačne ($W < 0$)
ali
odbojne ($W > 0$)!

- med dvema fiksnima dipoloma:



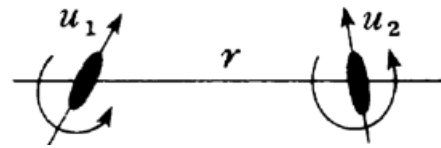
$$W \propto \frac{u_1 u_2}{r^3} \cos \dots$$

Van der Waalsove interakcije

Vedno
privlačne!

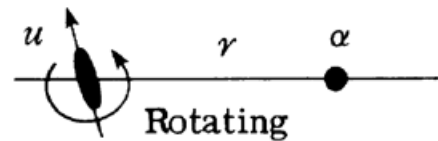
- Dipolne interakcije na osnovi polariziranih elektronskih oblakov

- Dva dipola



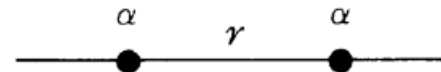
$$W \propto -\frac{u_1^2 u_2^2}{r^6 kT}$$

- Dipol + induciran dipol



$$W \propto -\frac{u_1^2 \alpha}{r^6}$$

- Dva inducirana dipola



$$W \propto -\frac{\alpha^2}{r^6}$$

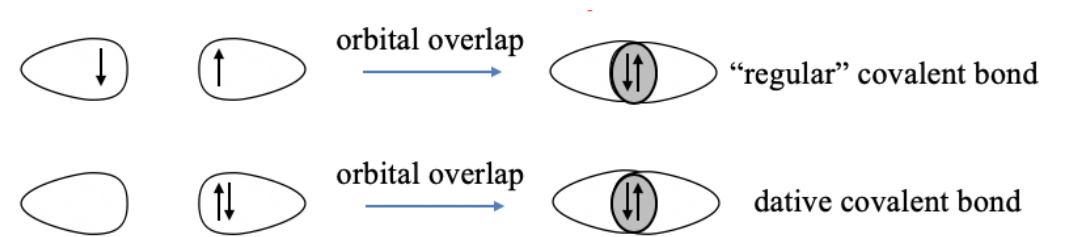
- Pri majhnih razdaljah vedno prisoten odboj!
(*izključitveno načelo*: dva enaka delca ne moreta biti na istem mestu ob istem času)

$$W \propto +\frac{1}{r^{12}}$$

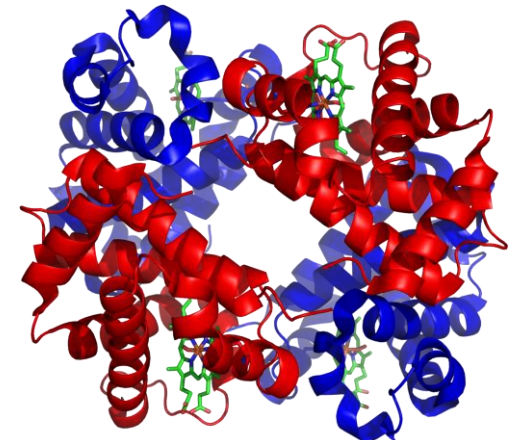
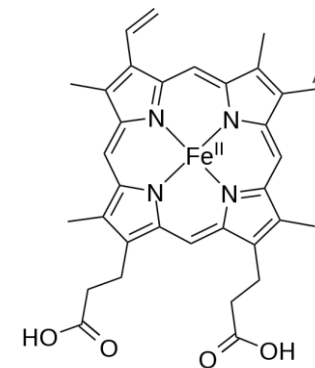
Kvantno-mehanske interakcije

- ***Kovalentna in koordinativna vez***

- co-valence: atoma si delita elektronski par
- v vezni orbitali se nahajata dva elektrona z različnim spinom
- negativna elektrona vežeta pozitivni jedri
- kovalentna vez: vsak atom prispeva po en elektron
- koordinativna vez: en atom prispeva oba elektrona
- akceptorji koordinativne vezi pogosto prehodne kovine s prostimi *d* orbitalami



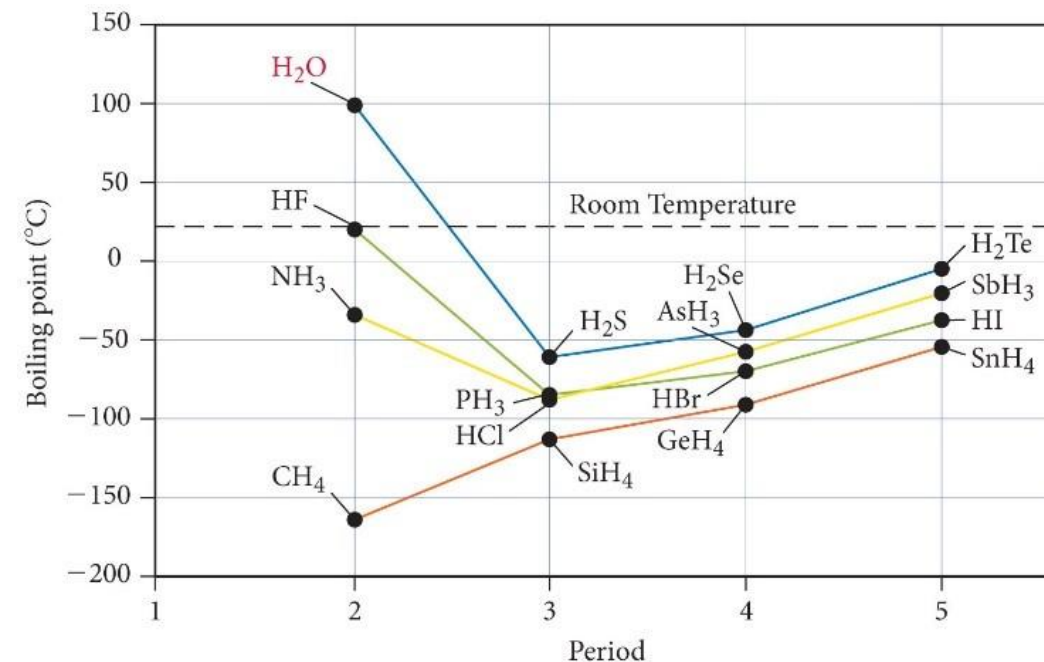
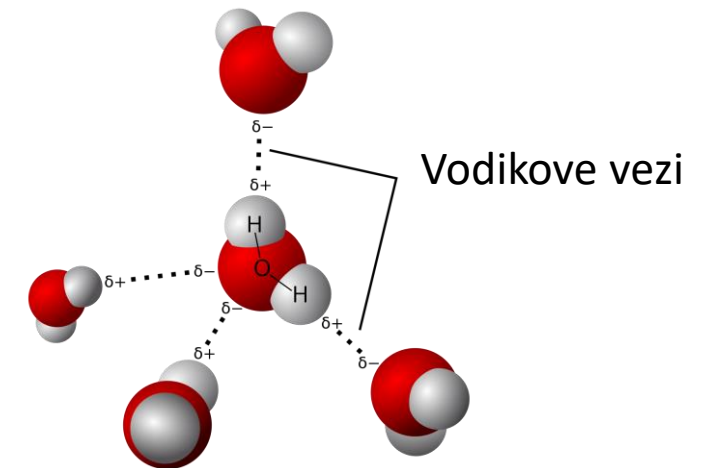
hemoglobin



Kvantno-mehanske interakcije

- **Vodikova vez**

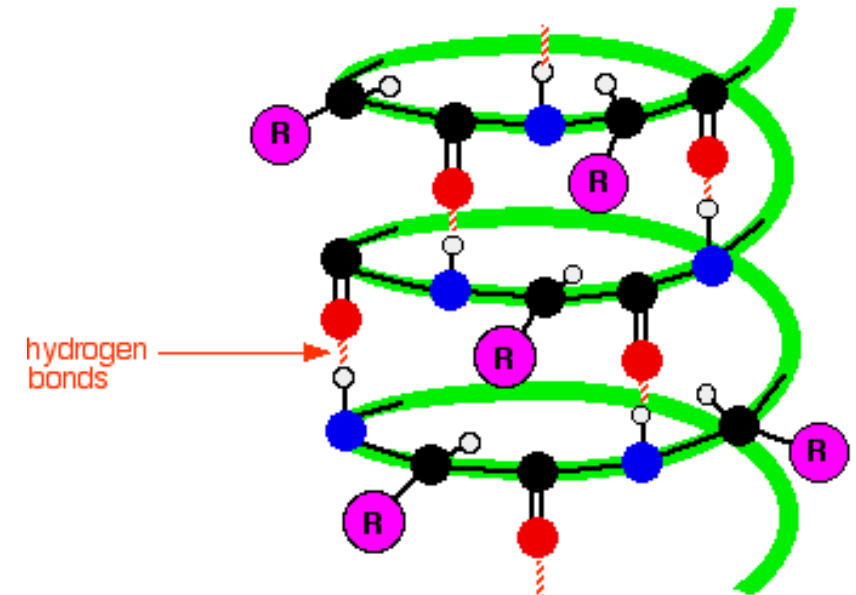
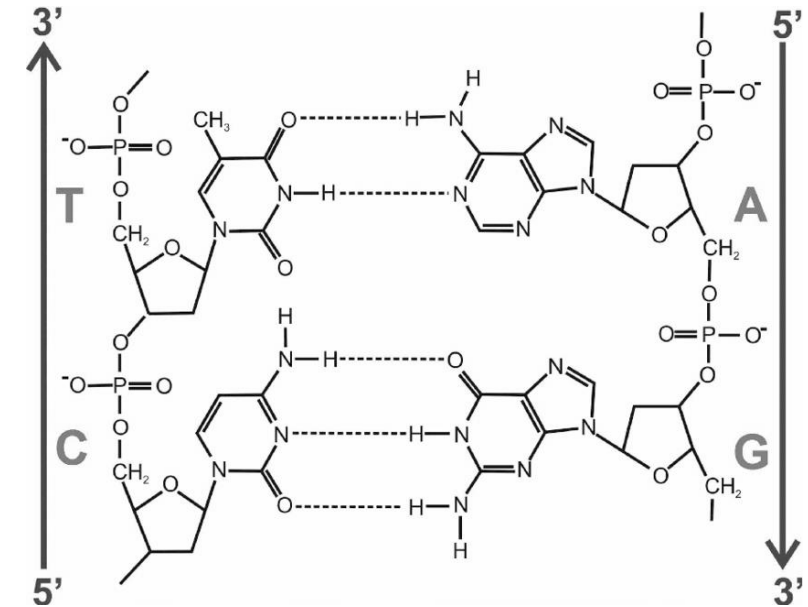
- pozitiven proton povezuje dva negativna elektronska para (vezni in nevezni)
- pogoji:
 - elektronegativnost donorja in akceptorja protona
 - kratke razdalje (0,2 nm)
 - tri jedra v ravni liniji (sicer odboj med el. oblaki)
- Zakaj T vrelišča H_2O najbolj odstopa od trenda?



Kvantno-mehanske interakcije

- **Vodikova vez**

- pozitiven proton povezuje dva negativna elektronska para (vezni in nevezni)
- pogoji:
 - elektronegativnost donorja in akceptorja protona
 - kratke razdalje (0,2 nm)
 - tri jedra v ravni liniji (sicer odboj med el. oblaki)
- Ključno vpliva na strukturo vode, proteinov, DNA, polisaharidov ...



Kako močne so posamezne vezi?

- V molekularnem svetu primerjamo energije interakcij s termično energijo (kT) :

pri $T = 310\text{ K}$ (37°C) je $kT = 0.0267\text{ eV} \sim 1/40\text{ eV}$

<i>interakcija</i>	<i>energija*</i>		<i>razmerje proti kT</i>
	<i>kJ/mol</i>	<i>eV</i>	<i>kT</i>
kovalentna	200–900	2–9	80–350
ionska	400–800	4–8	150–300
van der Waalsova	2– velika	0.02– velika	1– veliko
vodikova	5–25	0.05–0.25	2–10

k ... Boltzmannova konstanta
($1,4 \cdot 10^{-23}\text{ J/K} = 8,6 \cdot 10^{-5}\text{ eV/K}$)

* pri tipični medatomske razdalji

V: Doseg elektrostatskih interakcij

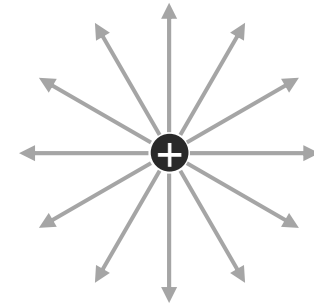
- Na kakšni razdalji med ionoma postane elektrostatska energija zanemarljiva?
- Primerjaj to razdaljo s povprečno razdaljo med ioni v fiziološki raztopini.

Doseg elektrostatskih interakcij skrajša “senčenje”

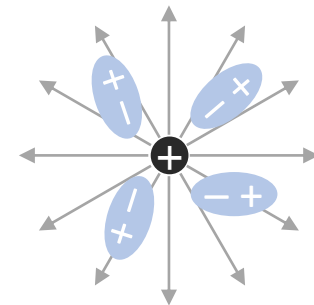
Učinek električnega polja, ki ga ustvarjajo električni naboji (ali dipoli), se lahko zmanjša zaradi nasprotnega električnega polja drugih molekul, ki se zaradi prvega delno uredijo:

- gibljivi dipoli v snovi (polarno topilo)

ϵ ... dielektričnost snovi
(zrak: 1, organske snovi: 2–10, voda: 80)



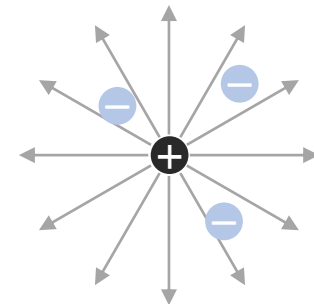
+



$$W = \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

- gibljivi naboji (ioni v raztopini)

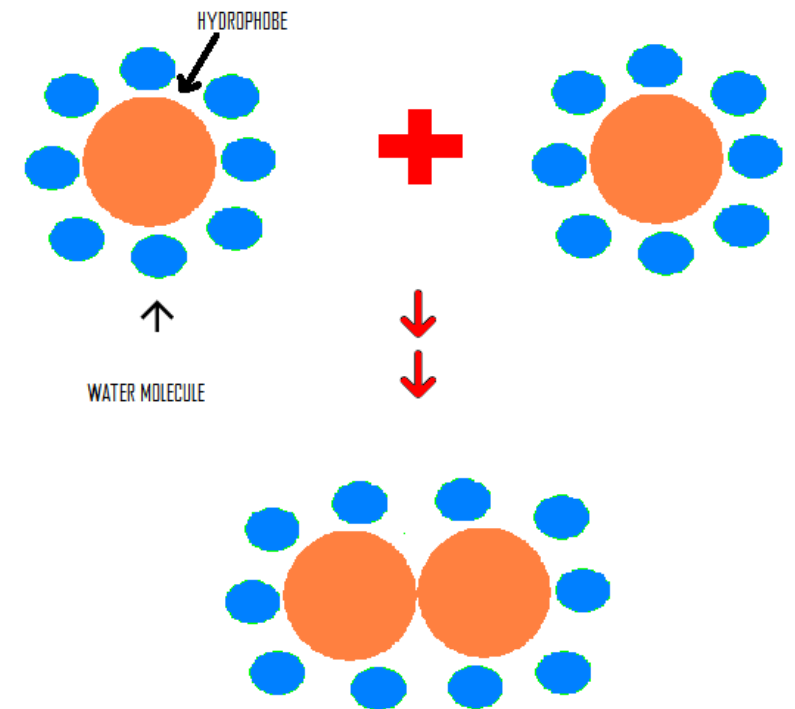
D ... Debyeova razdalja ($1/\kappa$)
pri fizioloških pogojih ~0,7 nm



$$W = \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-r/D}$$

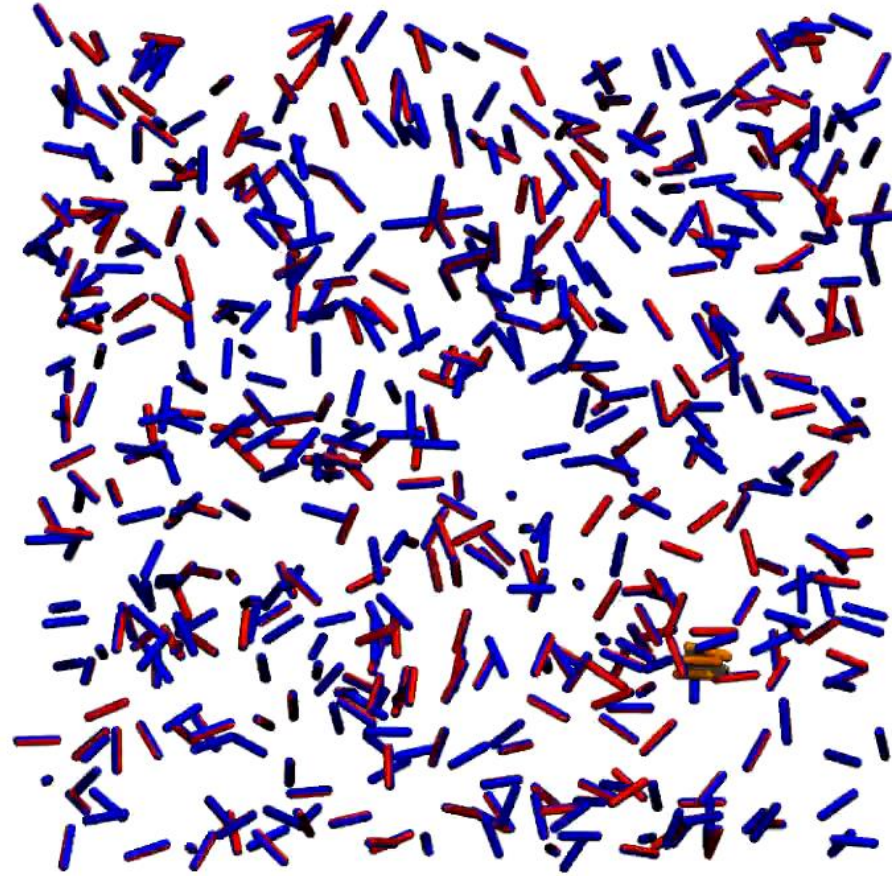
Hidrofobna “interakcija”

- nekatere vrste molekul se ne mešajo z vodo (npr. nepolarne alkilne verige lipidov), ker z molekulami vode ne tvorijo dovolj močnih privlačnih interakcij (elektrostatskih ali H-vezi)
- pri raztapljanju takih molekul bi morala voda pretrgati svojo mrežo H-vezi, kar je energijsko (in entropijsko) neugodno ($\sim 4 \text{ kT/nm}^2$)
- molekule take snovi voda izrine skupaj, da zmanjša stično površino, npr.:
 - olje na vodi
 - lipidni dvosloj
 - zvijanje, porazdeljevanje in agregacija proteinov
 - agregacija nanodelcev ...



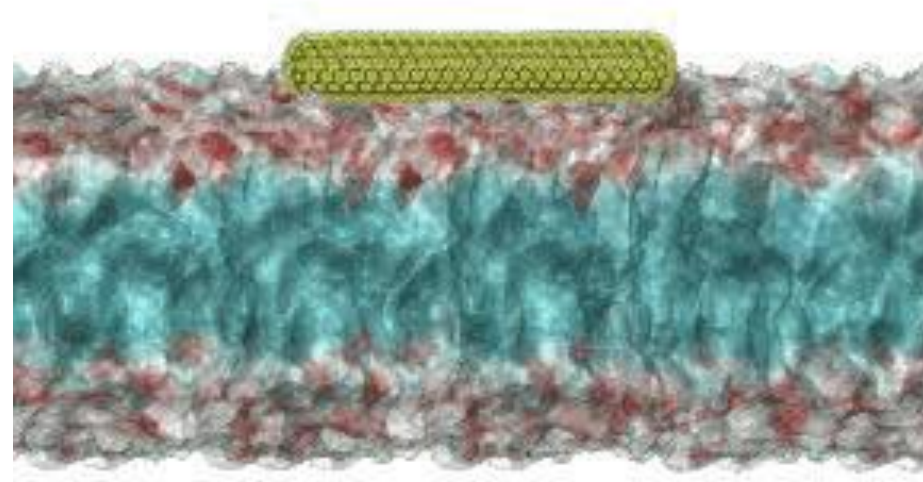
Agregacija proteinov v fibrile

Množica
patofizioloških problemov
povezanih z agregacijo



Vdor ogljikove nanocevke v membrano

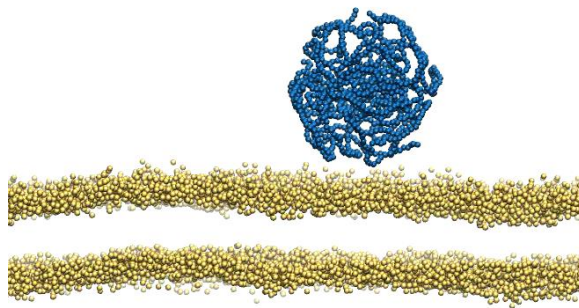
Množica
novih nanomaterialov z
nepredvidljivimi vplivi



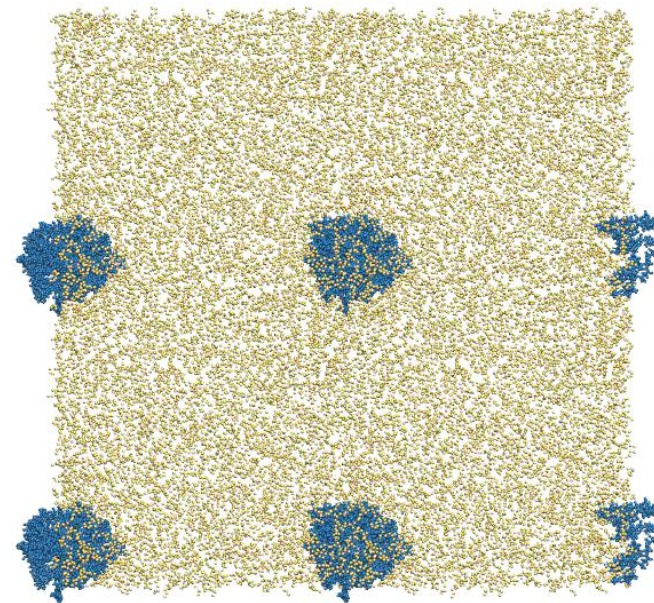
“Raztapljanje” polimernega nanodelca v membrani

Degradacija polimernih odpadkov

čas: 1 μ s



čas: 10 μ s

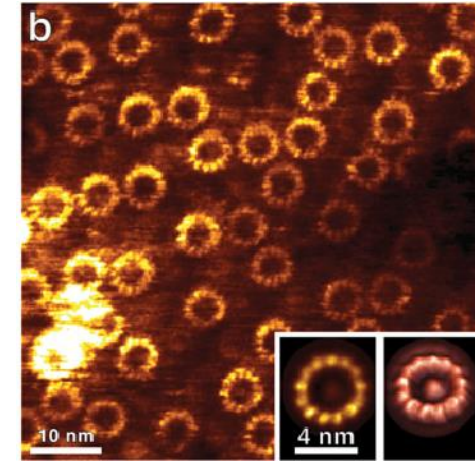
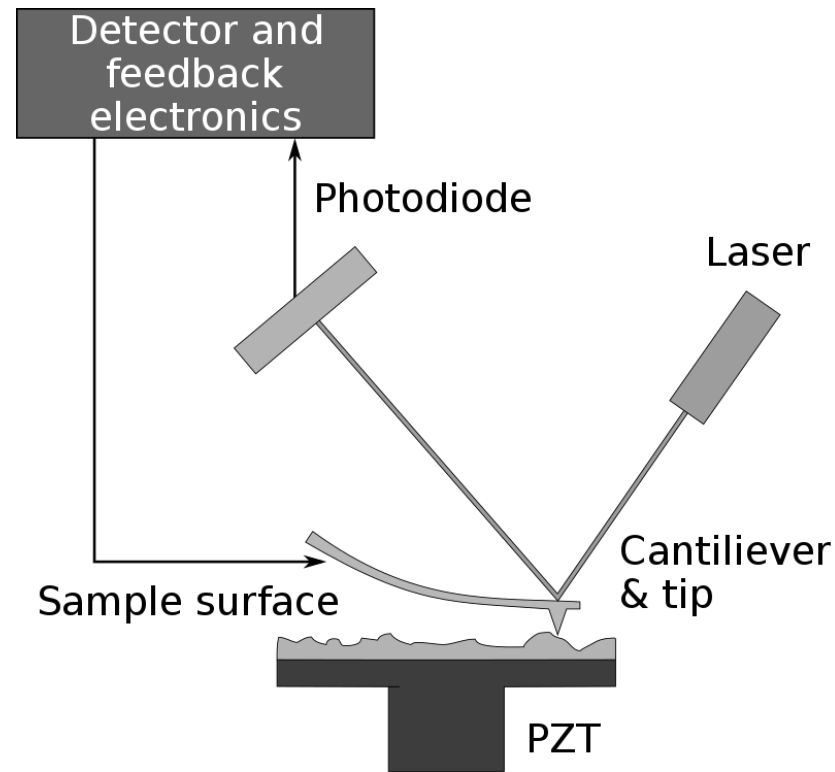




Kako bi pomerili sile med molekulami?

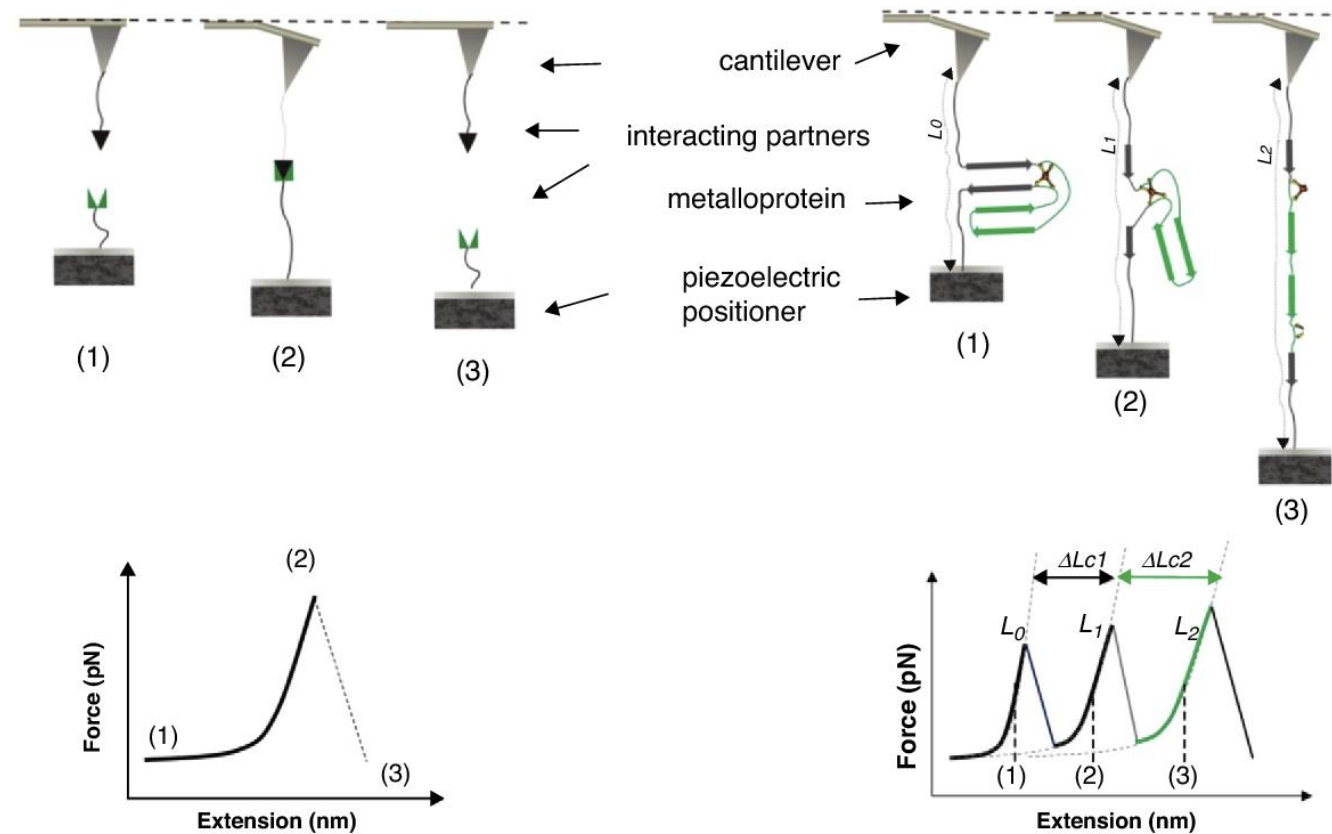
Mikroskopija na atomsko silo (AFM) - slepi s paličico vidi

- konica tipala drsi po površini
- premike tipala spremljamo preko premikov laserskega žarka, odbitega od površine tipala
- za sliko potrebno vrstično skeniranje vzorca
- na ravni površini lahko doseže atomsko ločljivost



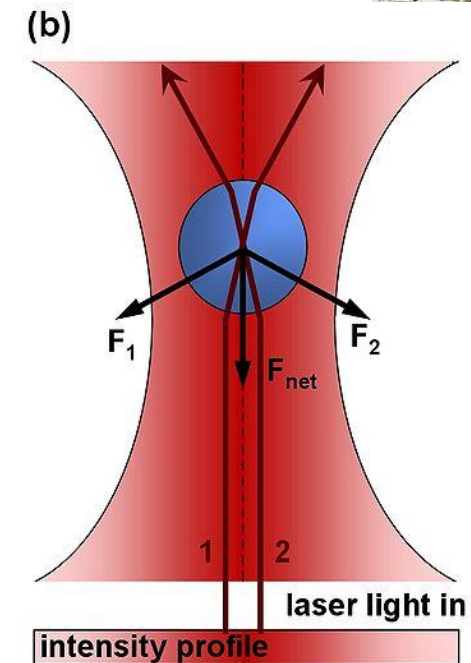
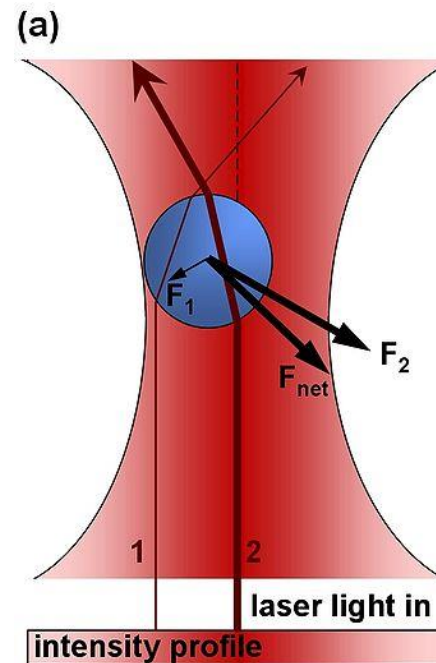
Kakšne so sile vezi med proteini in v proteinih?

- na tipalo je vezan ligand ali en konec proteina (funkcionalizacija), drugi na podlago
- tipalo odmikamo in spremljamo potrebno silo ("force spectroscopy")
- zlomi v krivulji predstavljajo raztrganje vezi med oz. v molekuli; sile 1–100 pN, premiki 1–100 nm

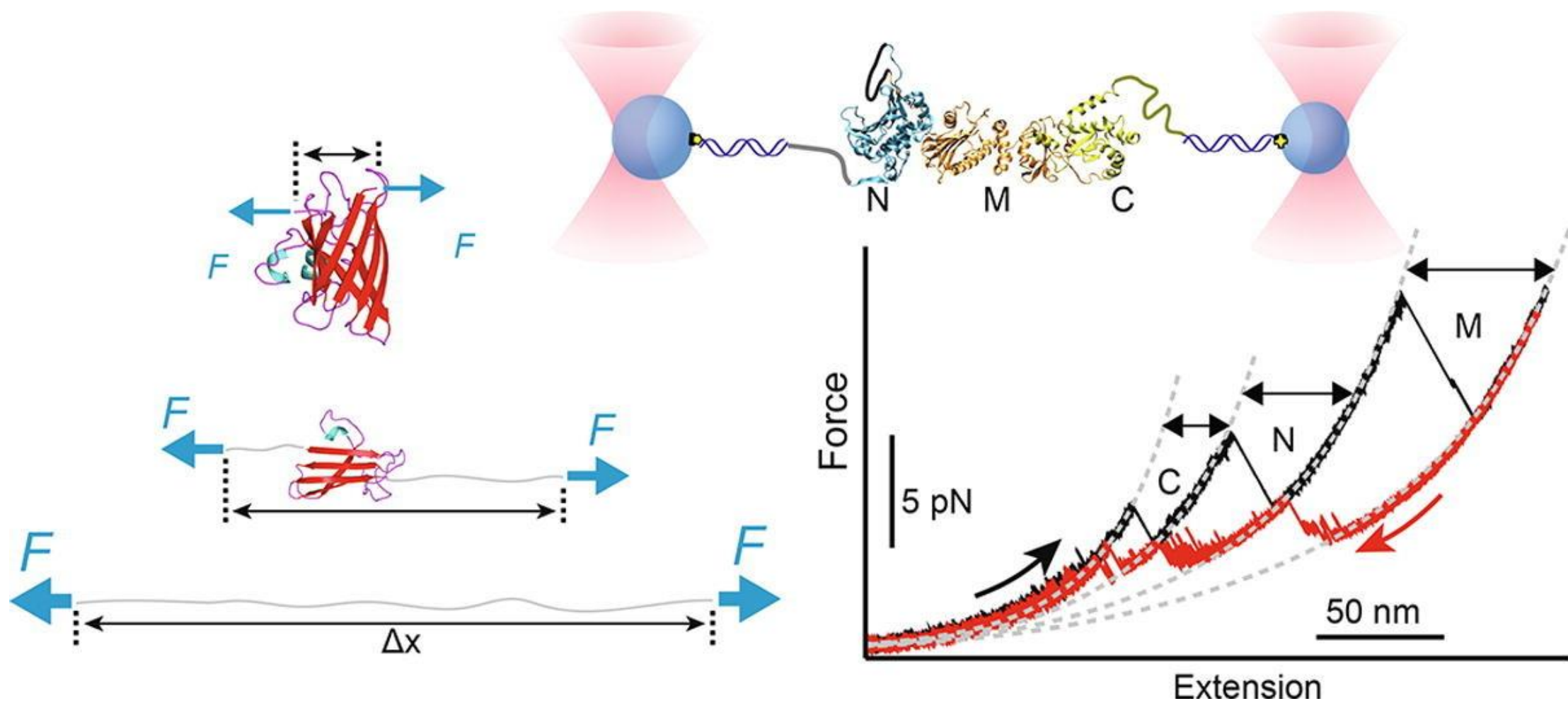


Optična pinceta - slap nas ne pusti iz stržena

- če imajo delci različen lomni količnik kot okolica, se žarki pri prehodu skozi delec lomijo
- ker fotoni spremenijo smer (gibalno količino), delujejo na delec s silo v nasprotno smer
- delce vleče v gorišče žarka, kjer je tok fotonov največji
- omogoča sile do 100 pN, kar zadošča za premagovanje šibkih medmolekularnih vezi



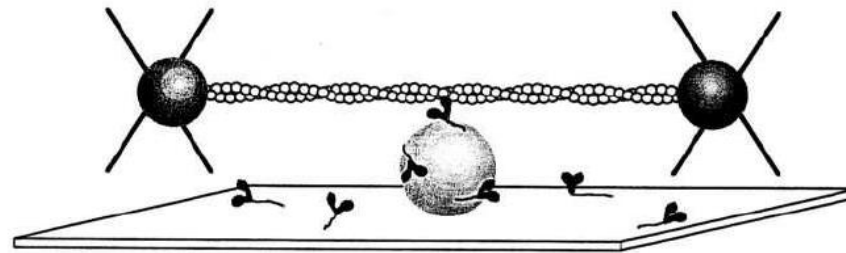
V: Kakšna je energija vezi, ki držijo strukturo proteina?



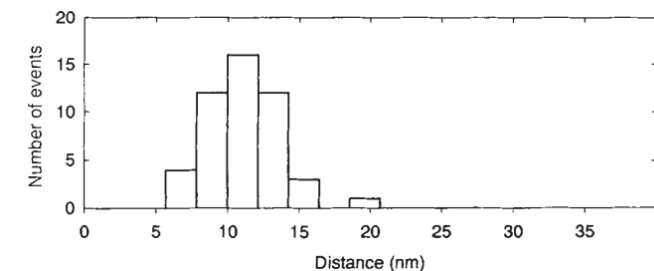
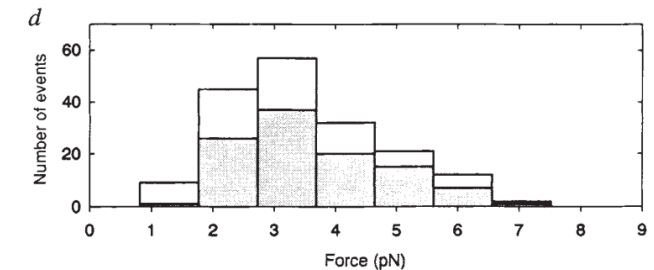
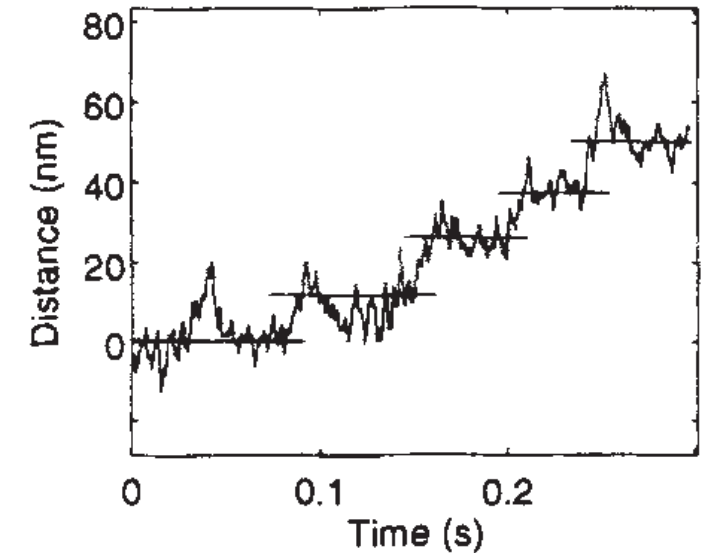
Kako vlečejo molekularni motorji?

- z optično pinceto lahko spremljamo drobne premike kroglic v pasti zaradi korakov posameznih molekularnih motorjev vzdolž vlakna
- določanje dolžine korakov (10 nm) in vlečne sile motorja (3 pN)

miozin, aktin, ATP



- V: Primerjaj delo pri enem koraku z energijo hidrolize ATP (30 kJ/mol)



Kako se celice pritrjujejo na podlago?

- monocit na žilnem endoteliju
- pritrditev z množico šibkih vezi preseže silo optične pincete

