

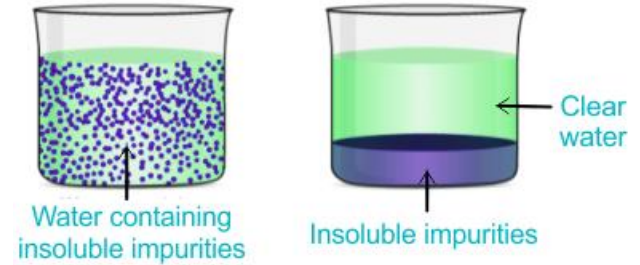
Μακρομόρια και αυτοσυναρμολόγηση



Τέσσερις σημαντικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της μάζας και της δομής μεγάλων βιομορίων: **α) Υπερφυγοκέντρωση**



Καθίζηση: Τα σωματίδια που είναι διασκορπισμένα σε ένα μίγμα μετακινούνται στον πυθμένα του δοχείου λόγω βαρυτικού πεδίου (g), εφόσον η πυκνότητά τους είναι μεγαλύτερη από εκείνη του μίγματος



Ο ρυθμός καθίζησης εξαρτάται από την ισχύ του πεδίου καθώς και τη μάζα / σχήμα των σωματιδίων που καθιζάνουν. Η διαδικασία ωστόσο είναι γενικά αργή...



Επιτάχυνση διαδικασίας μέσω υπερφυγοκέντρωσης (επιτάχυνση $\sim 10^5$ g)

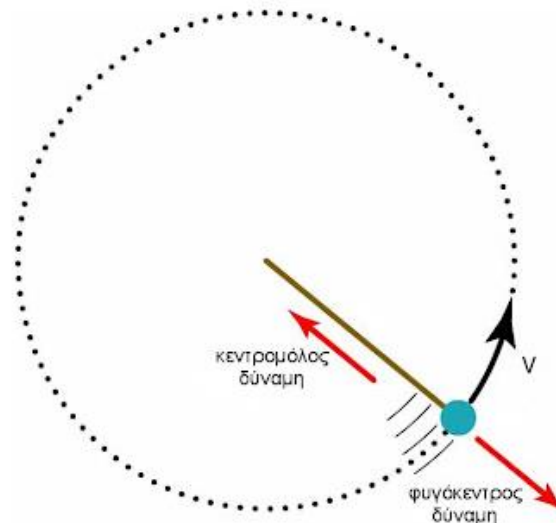
Η **φυγόκεντρος δύναμη** είναι φαινόμενη δύναμη που «αισθάνεται» ένα σώμα το οποίο εκτελεί κυκλική κίνηση, η οποία μοιάζει να το σπρώχνει (ή να το τραβά) να φύγει από την κυκλική του τροχιά, προς τα έξω

$$F = m \omega^2 r$$

m : μάζα σώματος

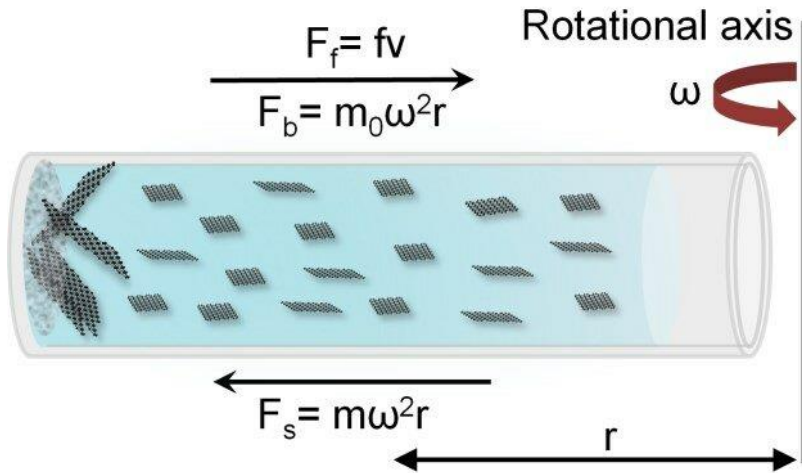
ω : γωνιακή ταχύτητα

r : ακτίνα περιστροφής

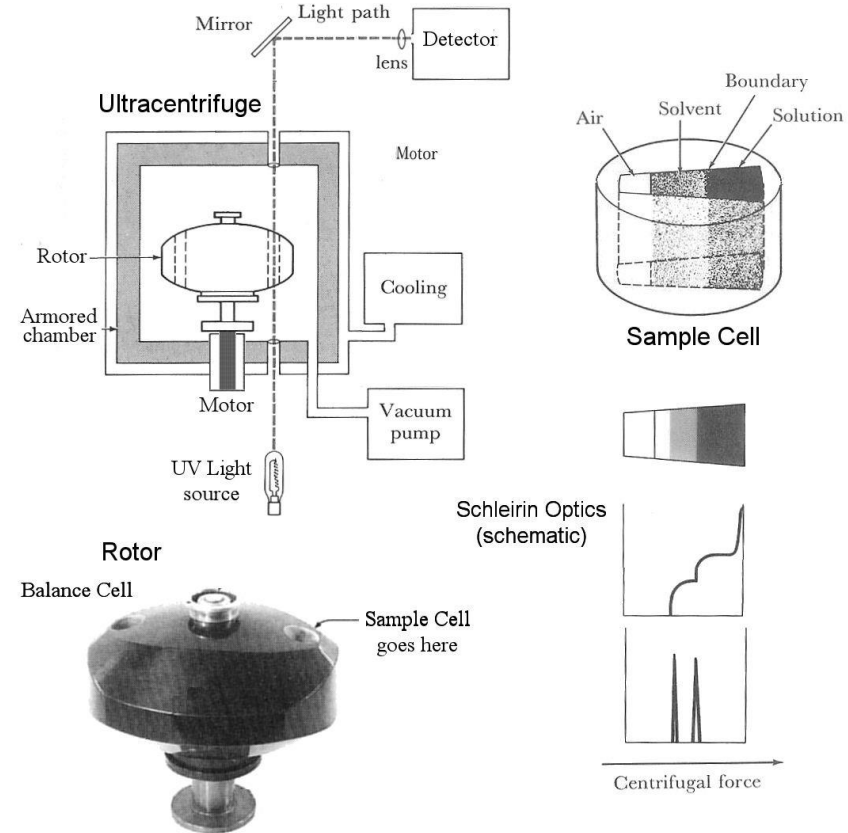


Σχετική φυγόκεντρος δύναμη (RCF)

$$\begin{aligned} \text{RCF} &= \text{Φυγόκεντρος δύναμη} / \text{Βαρυτική δύναμη} \\ &= m\omega^2 r / mg = \omega^2 r / g = (u/r)^2 r / g = (2\pi r / r\Delta t)^2 r / g \\ &= [2\pi (\text{rev. per min.}) / 60]^2 r / g \\ &= 1.119 \times 10^{-5} (\text{rev. per min.})^2 r \end{aligned}$$



- F_f : Δύναμη τριβής (f συντελεστής τριβής, v ταχύτητα σωματιδίου)
- F_b : Δύναμη άνωσης (m_0 μάζα εκτοπιζομένου υγρού, ω γωνιακή ταχύτητα, r ακτίνα)
- F_s : Φυγόκεντρος δύναμη (m μάζα σωματιδίου)



Συντελεστής καθίζησης S : Μέτρο του ρυθμού με τον οποίο ένα σωματίδιο μετακινείται σε ένα φυγόκεντρο πεδίο δυνάμεων

$$S = \frac{s}{r\omega^2}$$

s : ταχύτητα καθίζησης
 r : ακτίνα περιστροφής
 ω : γωνιακή ταχύτητα

Μονάδα: $1 \text{ Sv} = 10^{-13} \text{ s}$



Υπολογισμός γραμμομοριακής μάζας
M από το συντελεστή καθίζησης S

$$M = \frac{SRT}{bD}$$

b: συντελεστής διόρθωσης λόγω άνωσης
 $b = 1 - \rho v_s$ όπου ρ η πυκνότητα διαλύτη
 και v_s ο ειδικός όγκος της διαλυμένης ουσίας
 (όγκος ανά μονάδα μάζας)

D: συντελεστής διάχυσης (συντελεστής
 αναλογίας ανάμεσα στη ροή διάχυσης και στη
 βαθμίδα συγκέντρωσης, μονάδες: m^2s^{-1})

Self-test 11.1 Determine the molar mass of human hemoglobin, given that it has a sedimentation constant of 4.48 Sv and a diffusion coefficient of $6.9 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ in a solution with $\rho v_s = 0.748$ at 293 K.

Answer: 63 kg mol⁻¹

$$b = 1 - 0.748 = 0.252$$

$$M = \frac{4.48 \times 10^{-13} s \cdot 8.314 J mol^{-1} K^{-1} \cdot 293 K}{0.252 \cdot 6.9 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}} = \frac{10913.3 \times 10^{-13}}{1.7388 \times 10^{-11}} kg * mol^{-1} = 62.76 kg * mol^{-1}$$

Ισορροπία καθίζησης

Στην ισορροπία, η τάση της διαλυμένης ουσίας να υποστεί καθίζηση εξισορροπείται από τη θερμική κίνηση που τείνει να διασπείρει την ουσία στο διάλυμα.

Στην περίπτωση αυτή ισχύει η σχέση για τη γραμμομοριακή μάζα M

$$M = \frac{2RT}{(r_2^2 - r_1^2)b\omega^2} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

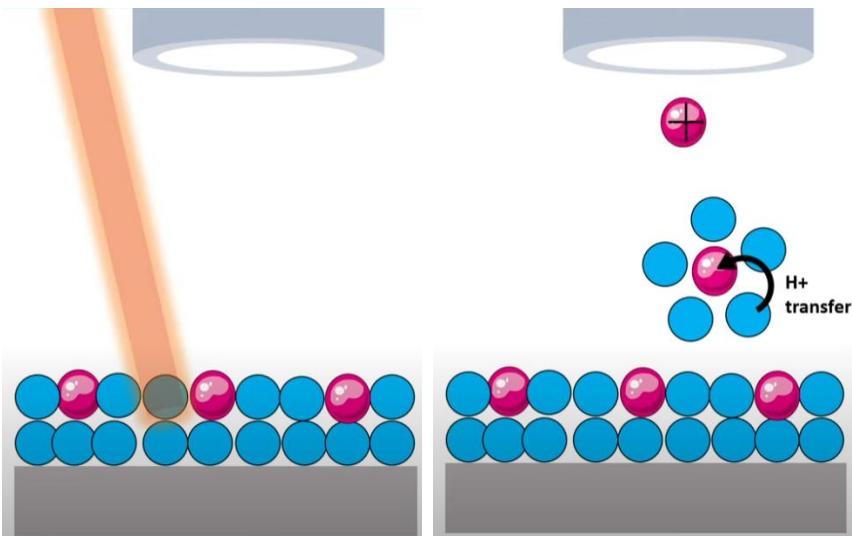
όπου c_1 και c_2 οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των μορίων σε δύο διαφορετικές ακτίνες r_1 και r_2 για φυγοκέντρωση με χαμηλή γωνιακή ταχύτητα ω (R η σταθερά αερίων).



Τέσσερις σημαντικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της μάζας και της δομής μεγάλων βιομορίων: **β) Φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF**

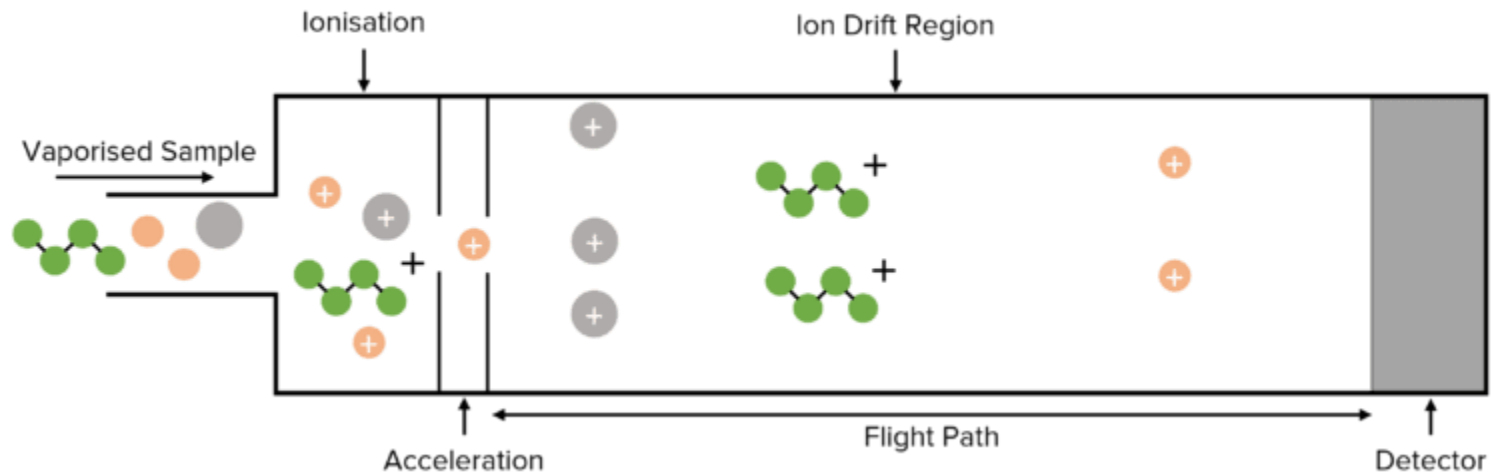
MALDI-TOF: matrix assisted laser desorption ionization – time of flight

Η φασματοσκοπία μάζας στοχεύει στην ανίχνευση και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων σε ένα δείγμα, μετρώντας τα παραγόμενα ιόντα (το πηλίκιο μάζας διά αριθμό φορτίων m/z). Ένα φασματόμετρο μαζών παράγει ένα φάσμα μάζας που είναι χαρακτηριστικό για κάθε συστατικό του εξεταζόμενου δείγματος.

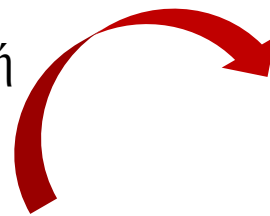


- Αρχικά τα μακρομόρια τοποθετούνται σε μια στερεή μήτρα που συνήθως αποτελείται από κάποιο οργανικό οξύ
- Στη συνέχεια το δείγμα ακτινοβολείται με έναν παλμό λέιζερ, εξάγοντας ιόντα από τη μήτρα και ουδέτερα μακρομόρια
- Τα μακρομόρια ιοντίζονται μέσω μεταφοράς κατιόντων H^+ (πρωτονίων) από τη μήτρα



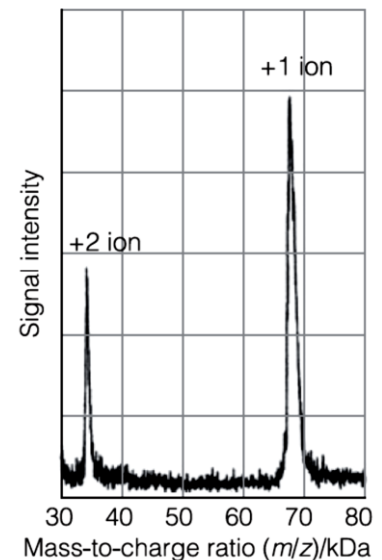


- Τα παραγόμενα ιόντα επιταχύνονται σε μια μικρή περιοχή μέσω μιας διαφοράς δυναμικού ΔV η οποία συνδέεται με τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου
- Η δυναμική ενέργεια για διαφορά δυναμικού ΔV θα είναι ίση με $ze\Delta V$ όπου z ο αριθμός των φορτίων του ιοντισμένου μακρομορίου και e το φορτίο του ηλεκτρονίου
- Η κινητική ενέργεια του ιόντος θα είναι $\frac{1}{2}mv^2$ και άρα από αρχή διατήρησης ενέργειας μπορούμε να γράψουμε πως $ze\Delta V = \frac{1}{2}mv^2$
- Η ταχύτητα v όμως ισούται με L/t όπου L το μήκος του σωλήνα (Flight Path) και t ο χρόνος πτήσης έως τον ανιχνευτή ιόντων (Detector)

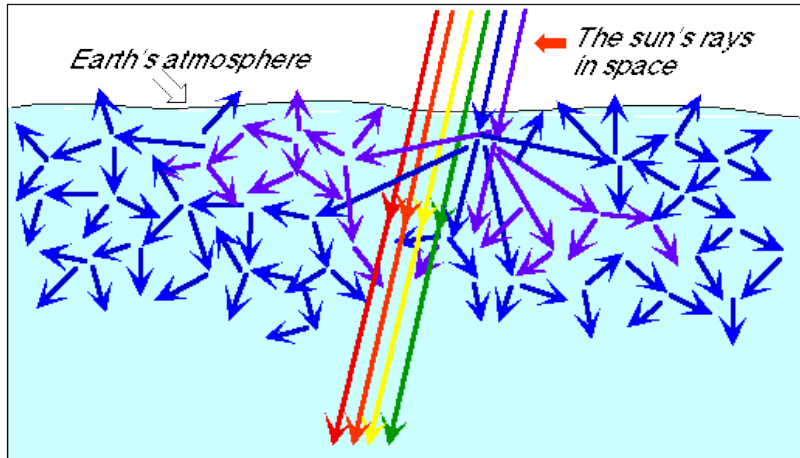


$$\frac{m}{z} = 2e\Delta V \left(\frac{t}{L}\right)^2$$

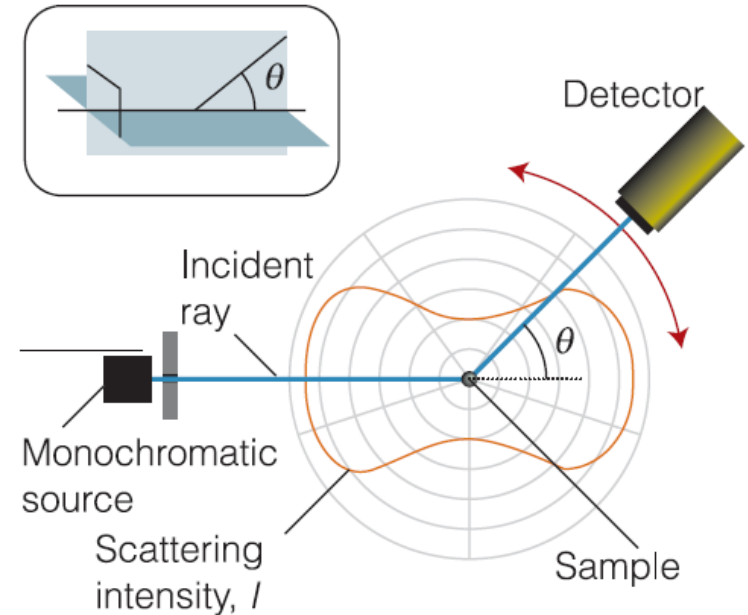
*MALDI-TOF φάσμα
αλβουμίνης*



Τέσσερις σημαντικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της μάζας και της δομής μεγάλων βιομορίων: **γ) Σκέδαση ακτινοβολίας λέιζερ**



- Η σκέδαση του φωτός από σωματίδια με διάμετρο **πολύ μικρότερη** από το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (~ 500 nm) ονομάζεται **σκέδαση Rayleigh**
- Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός είναι ανάλογη της γραμμομοριακής μάζας του σωματιδίου και του $1/\lambda^4$
- Όσο πιο μικρό είναι το λ τόσο περισσότερη η σκέδαση Rayleigh (γι' αυτό και ο ουρανός φαίνεται μπλε)



Λόγος Rayleigh $R(\theta)$

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} \times r^2$$

$I(\theta)$: ένταση σκεδαζόμενου φωτός για γωνία θ

I_0 : αρχική ένταση λέιζερ

r : απόσταση δείγματος - ανιχνευτή





Αποδεικνύεται πως ο λόγος Rayleigh συνδέεται με τη συγκέντρωση μάζας c_M (μονάδες: kg m^{-3}) καθώς και τη γραμμομοριακή μάζα M του εξεταζόμενου μακρομορίου

- Αν το μέγεθος του μορίου είναι πολύ μικρότερο από το λ του λέιζερ τότε $P(\theta) \approx 1$
- Αν το μέγεθος του μορίου είναι περίπου το $1/10$ του λ , αποδεικνύεται πως

$$P(\theta) \approx 1 - \frac{16\pi^2 R_g^2 \sin^2 \frac{1}{2} \theta}{3\lambda^2}$$

όπου R_g η ακτίνα περιστροφής του μακρομορίου (μέτρο του μεγέθους του)

- Στην πιο γενική περίπτωση, η εξίσωση για το $R(\theta)$ γράφεται ως

$$\frac{Kc_M}{R(\theta)} = \frac{1}{P(\theta)M} + Bc_M$$

όπου B μια εμπειρική σταθερά



Συμπερασματικά, οι δομικές ιδιότητες ενός μακρομορίου (μέγεθος, γραμμομοριακή μάζα) μπορούν να υπολογιστούν από μετρήσεις της σκέδασης του φωτός σε διαφορετικές γωνίες θ σε σχέση με την κατεύθυνση της πρόσπτωσης δέσμης λέιζερ

$$R(\theta) = KP(\theta)c_M M$$

K : σταθερά που εξαρτάται από το n (δείκτη διάθλασης διαλύματος), λ , r
 $P(\theta)$: δομικός παράγοντας ο οποίος σχετίζεται με το μέγεθος του μορίου



Example 11.2*Determining the molar mass and size of a protein by laser light scattering*

The following data for an aqueous solution of a protein with $c_M = 2.00 \text{ kg m}^{-3}$ were obtained at 20°C with laser light at $\lambda = 532 \text{ nm}$.

$\theta/^\circ$	15.0	45.0	70.0	85.0	90.0
$R(\theta)/\text{m}^2$	23.8	22.9	21.6	20.7	20.4

In a separate experiment, it was determined that $K = 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol m}^5 \text{ kg}^{-2}$. From this information, calculate R_g and M for the protein. Assume that B is negligibly small and that the protein is small enough

$$\frac{1}{R(\theta)} = \frac{1}{Kc_M M} + \left(\frac{16\pi^2 R_g^2}{3\lambda^2} \right) \left(\frac{1}{R(\theta)} \sin^2 \frac{1}{2}\theta \right) \quad (\text{συνδυάζοντας τις σχέσεις για το } R(\theta), P(\theta))$$

y τομή στον άξονα ψ (β) κλίση ευθείας (α) x

$$y: \frac{1}{R(\theta)} \quad 0.0420 \quad 0.0437 \quad 0.0463 \quad 0.0483 \quad 0.0490$$

$$x: \frac{1}{R(\theta)} \sin^2 \frac{1}{2}\theta \quad 7.158 \quad 63.95 \quad 152.3 \quad 220.5 \quad 245.1$$

(* 10^{-4})

Προσαρμόζοντας ευθεία της μορφής $y = \alpha x + \beta$ μέσω διαδικασίας ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζουμε πως $\alpha = \mathbf{0.295}$ και $\beta = \mathbf{0.0418}$



$$\frac{1}{R(\theta)} = \frac{1}{Kc_M M} + \left(\frac{16\pi^2 R_g^2}{3\lambda^2} \right) \left(\frac{1}{R(\theta)} \sin^2 \frac{1}{2}\theta \right)$$

$$= \quad =$$

0.0418 0.295

$$R_g = \left(\frac{3\lambda^2 \times \text{slope}}{16\pi^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{3 \times (532 \text{ nm})^2 \times 0.295}{16\pi^2} \right)^{1/2} = 39.8 \text{ nm}$$

(ακτίνα περιστροφής της πρωτεΐνης)

$$M = \frac{1 \text{ m}^2}{(2.40 \times 10^{-2} \text{ mol m}^5 \text{ kg}^{-2}) \times (2.00 \text{ kg m}^{-3}) \times (4.18 \times 10^{-2})}$$

(γραμμομοριακή μάζα πρωτεΐνης)

$$= 4.98 \times 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$$

Self-test 11.4 The following data for an aqueous solution of a macromolecule were obtained at 20°C with plane-polarized light at $\lambda = 546 \text{ nm}$.

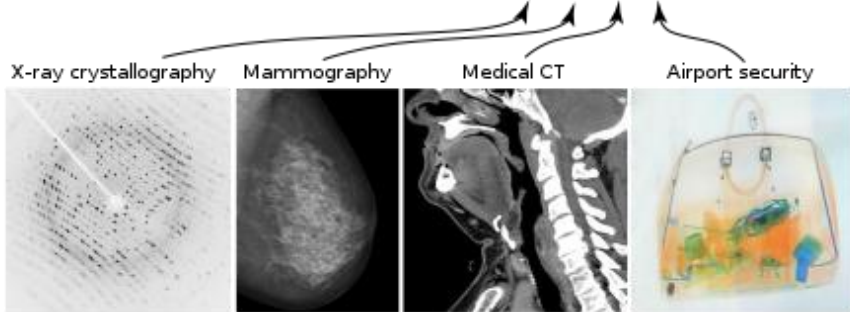
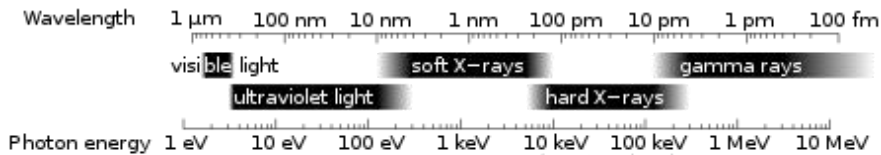
$\theta/^\circ$	26.0	36.9	66.4	90.0	113.6
$R(\theta)/\text{m}^2$	19.7	18.8	17.1	16.0	14.4

In separate experiments, it was determined that $K = 6.42 \times 10^{-5} \text{ mol m}^5 \text{ kg}^{-2}$. From this information, and using $c_M = 311 \text{ kg m}^{-3}$, calculate the R_g and M of the macromolecule. State any assumptions you must make to solve this problem.

Answer: $R_g = 46.9 \text{ nm}$ and $M = 987 \text{ kg mol}^{-1}$



Τέσσερις σημαντικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της μάζας και της δομής μεγάλων βιομορίων: δ) Κρυσταλλογραφία ακτίνων X



$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Joules}$$

$$\text{Ενέργεια (eV)} = 1240 / \text{Μηκος κύματος (nm)}$$

Ορατό φως

$$\lambda_1 = 400 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = 700 \text{ nm}$$



~1.8 – 3.1 eV

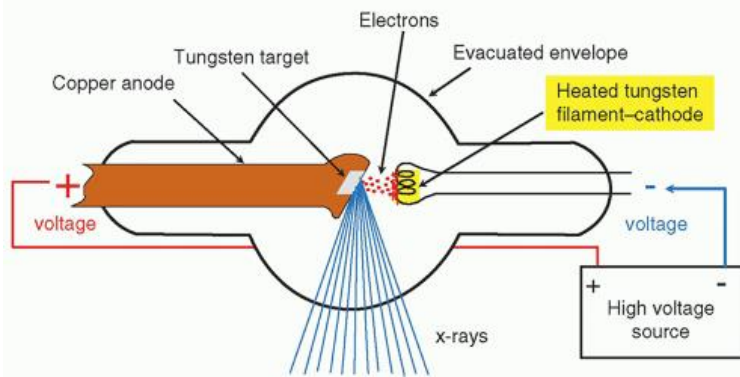
X-Rays

$$\lambda_1 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$$

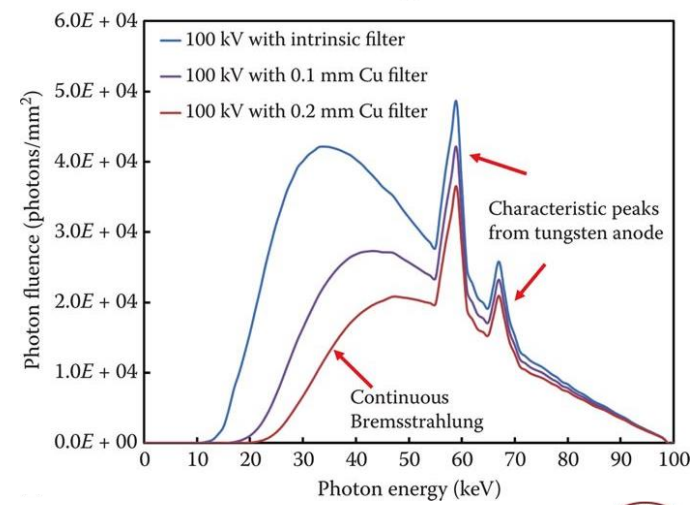
$$\lambda_2 = 100 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$$



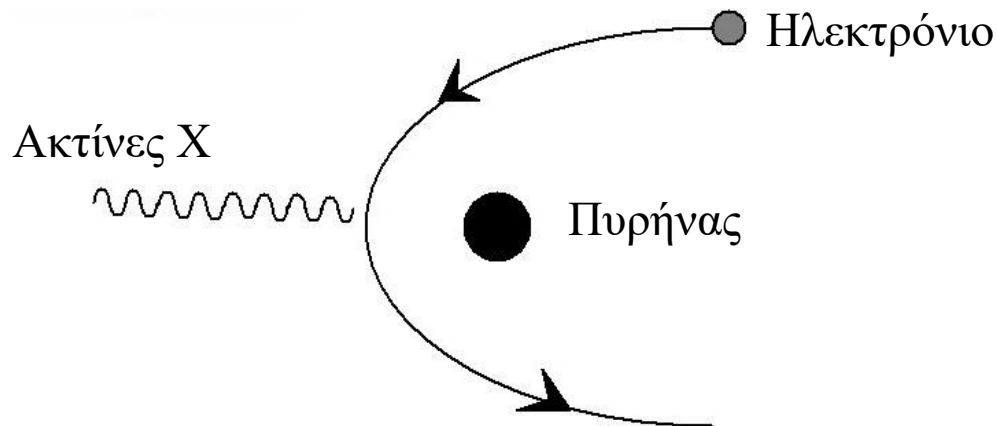
12400 έως 124000 eV



Το φάσμα των ακτίνων X είναι ένα **σύνθετο φάσμα** που αποτελείται από ένα συνεχές τμήμα πάνω στο οποίο εμφανίζονται μερικές κορυφές και διαμορφώνεται από δύο φυσικούς μηχανισμούς: την ακτινοβολία πέδησης και τη χαρακτηριστική ακτινοβολία

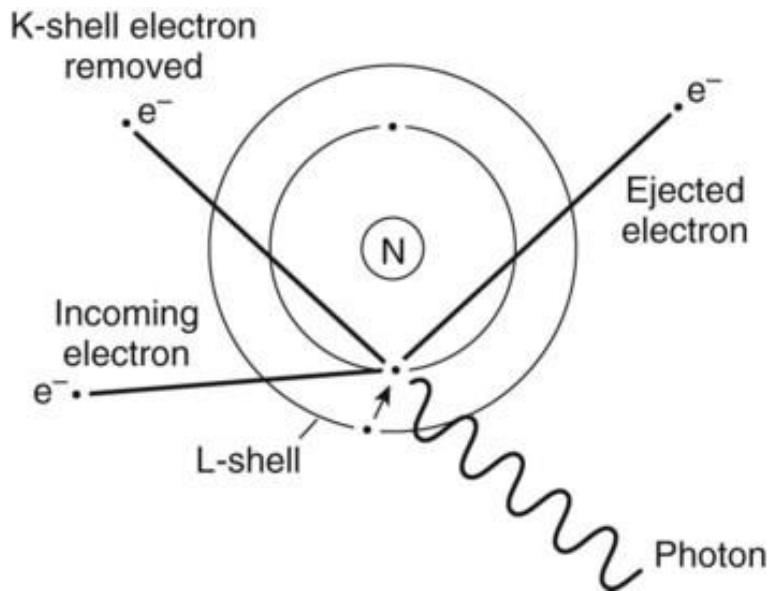


1. Ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung)



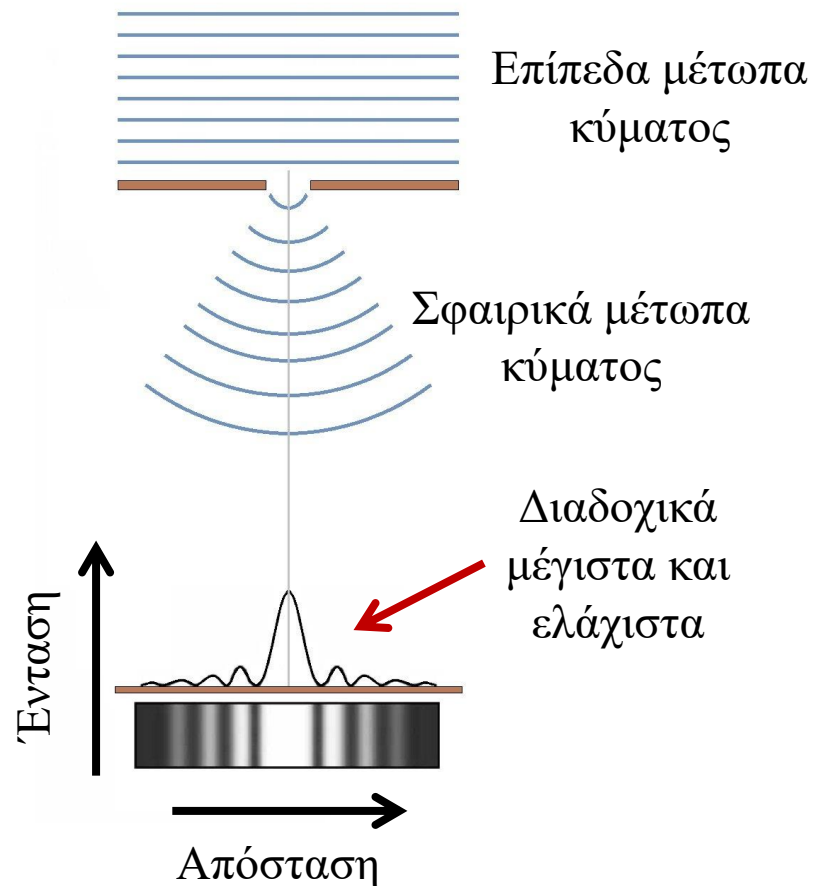
- Ένα ταχέως κινούμενο ηλεκτρόνιο πλησιάζει τον πυρήνα
- Η ισχυρή έλξη Coulomb από τον πυρήνα αναγκάζει το ηλεκτρόνιο να επιβραδύνει
- Εκπομπή ακτινοβολίας λόγω πέδησης του ηλεκτρονίου
- Η ακτινοβολία «φιλτράρεται» λόγω της επαναπορρόφησης της από το υλικό ή κάποιο εξωτερικό φίλτρο
- Μικρότερο ποσοστό φωτονίων χαμηλών ενεργειών

2. Χαρακτηριστική ακτινοβολία

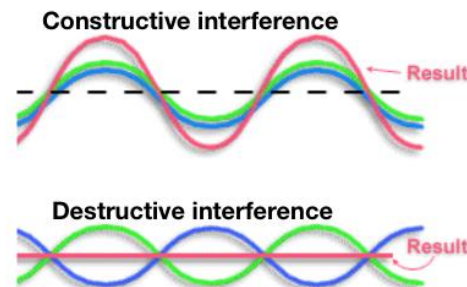


- Ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας συγκρούονται με τροχιακά ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα την απομάκρυνσή τους
- Το άτομο ιονίζεται λόγω ελλείμματος ηλεκτρονίου στην εσωτερική στιβάδα του
- Ένα ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στιβάδας καλύπτει την κενή θέση με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου ακτίνων X ενέργειας ίσης με την ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στις δύο στιβάδες
- Η ενεργειακή διαφορά είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο και συνεπώς εξαρτάται από το υλικό όπου γίνεται η παραγωγή των ακτίνων X





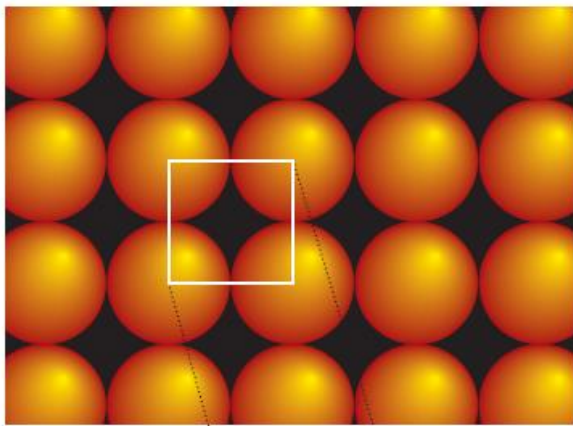
Σχηματισμός **μεγίστων και ελαχίστων** έντασης λόγω διαδοχικής ενισχυτικής και καταστρεπτικής κυματικής συμβολής



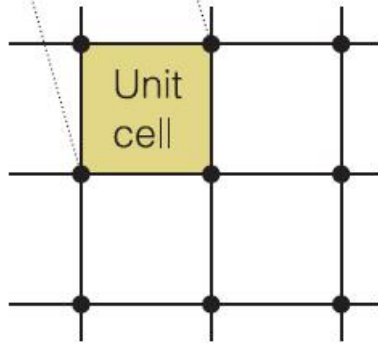
Περίθλαση είναι η εκτροπή ενός κύματος από την ευθύγραμμη πορεία του όταν αυτό συναντήσει κάποια οπή ή εμπόδιο



Το 1912, ο φυσικός Max von Laue πρότεινε πως οι ακτίνες X θα υποστούν περίθλαση όταν περάσουν μέσα από ένα κρύσταλλο, για λ συγκρίσιμα με την απόσταση μεταξύ των ατόμων

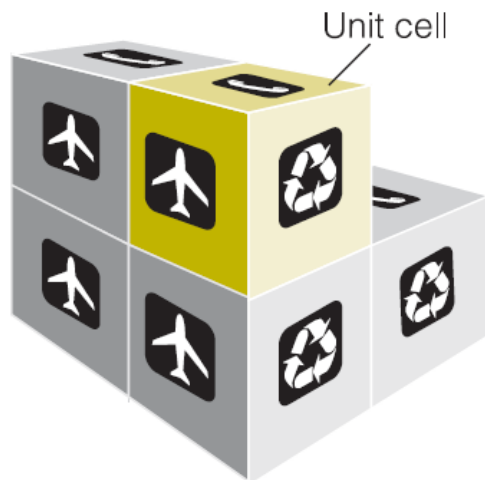


(a)



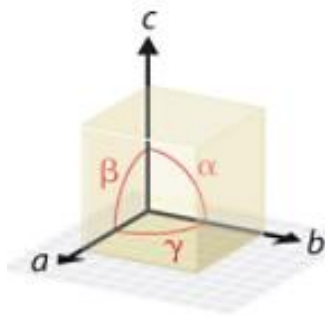
(b)

- Ένας κρύσταλλος αποτελείται από μια ομοιόμορφη διάταξη ατόμων, μορίων ή ιόντων που για λόγους απλότητας αναπαρίστανται ως σφαίρες
- Η θέση του κάθε ατόμου, μορίου ή ιόντος μπορεί να αναπαρασταθεί ως ένα σημείο (κέντρο της σφαίρας)
- Η μοναδιαία κυψελίδα (Unit cell) αποτελεί το μικρότερο στοιχείο από το οποίο μπορεί να φτιαχτεί ολόκληρη η διάταξη των σημείων χωρίς περιστροφή ή άλλη μεταβολή του στοιχείου αυτού
- Με άλλα λόγια πρόκειται για τη βασική και επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του κρυστάλλου

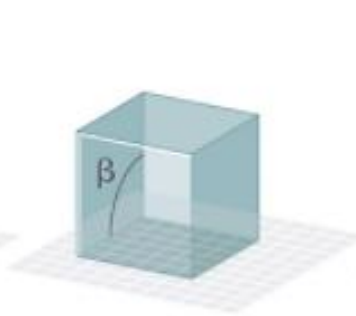


Η μοναδιαία κυψελίδα στις 3 διαστάσεις είναι σαν ένα «τούβλο» που χρησιμοποιείται για να χτιστεί ένας τοίχος, το οποίο όμως μπορεί μόνο να μεταφέρεται και όχι να περιστρέφεται!

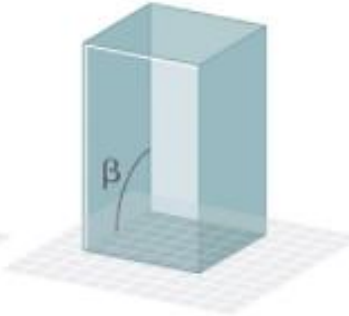
Τύποι μοναδιαίων κυψελίδων (Bravais lattices)



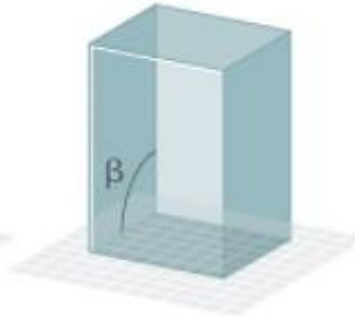
Edges and angles



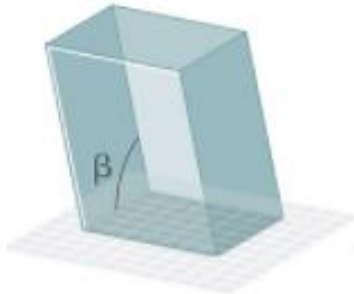
Cubic
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



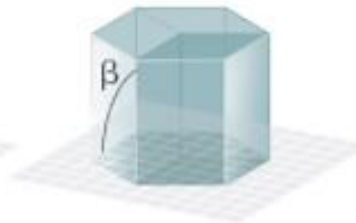
Tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



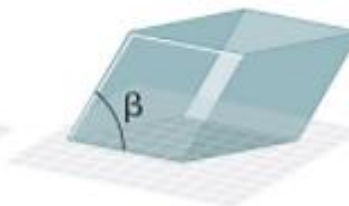
Orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



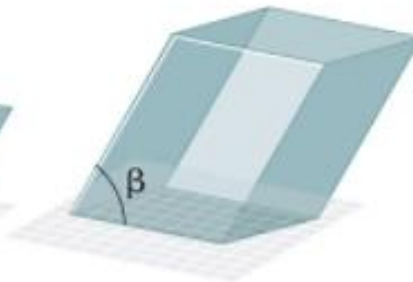
Monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



Rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

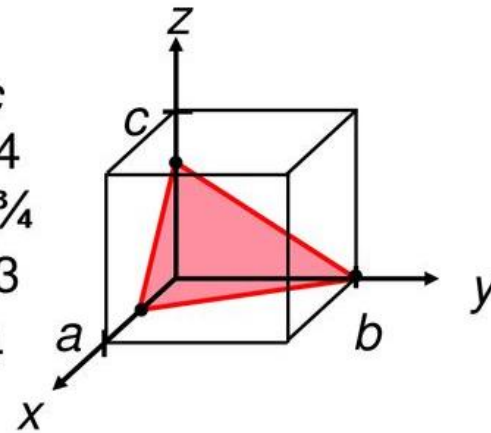


Triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Κρυσταλλικά επίπεδα και δείκτες Miller (*hkl*)

<u>example</u>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Intercepts	1/2	1	3/4
2. Reciprocals	1/1/2	1/1	1/3/4
	2	1	4/3
3. Reduction	6	3	4
4. Miller Indices	(634)		



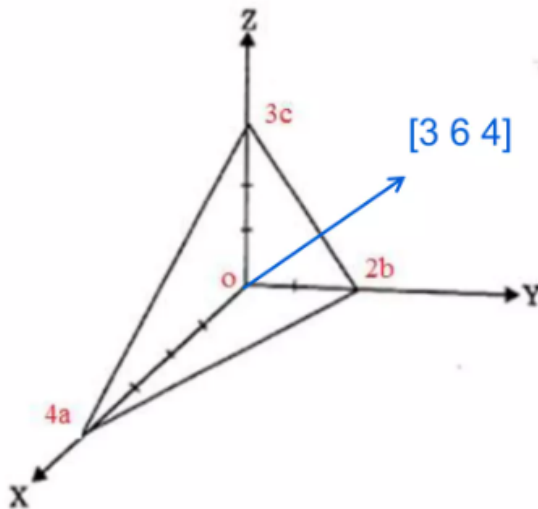
Plane intercepts axes at $4a$ $2b$ $3c$

Reciprocal of coefficient : $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3}$

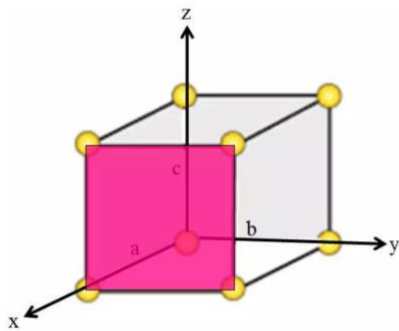
Multiply with LCM: $\frac{12}{4}$ $\frac{12}{2}$ $\frac{12}{3}$

Indices of the plane (Miller): (3 6 4)

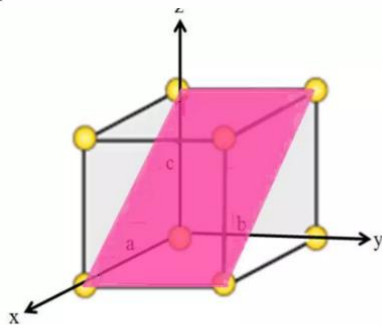
Indices of the direction: [3 6 4]



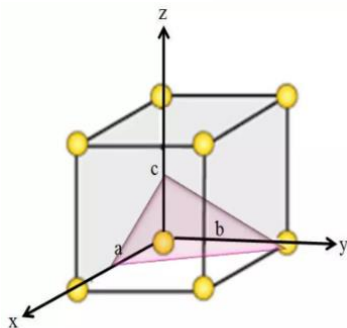
Κρυσταλλικά επίπεδα και δείκτες Miller (hkl)



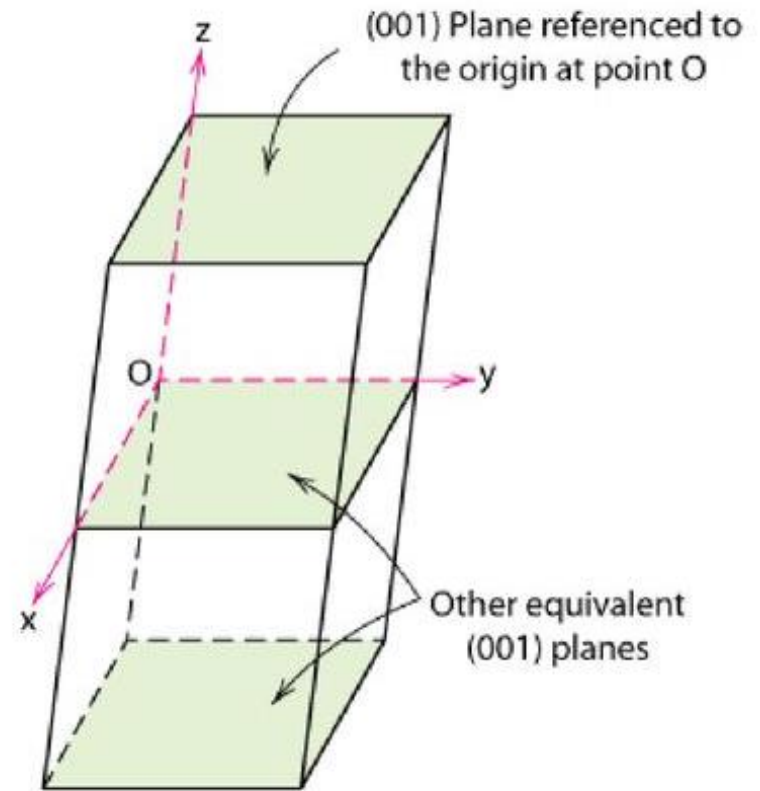
Axis	X	Y	Z
Coefficient of intercept	1	∞	∞
Reciprocals	1/1	1/ ∞	1/ ∞
Smallest Ratio	1	0	0
Miller Indices	(100)		



Axis	X	Y	Z
Coefficient of intercept	1	∞	1
Reciprocals	1/1	1/ ∞	1/1
Smallest Ratio	1	0	1
Miller Indices	(101)		



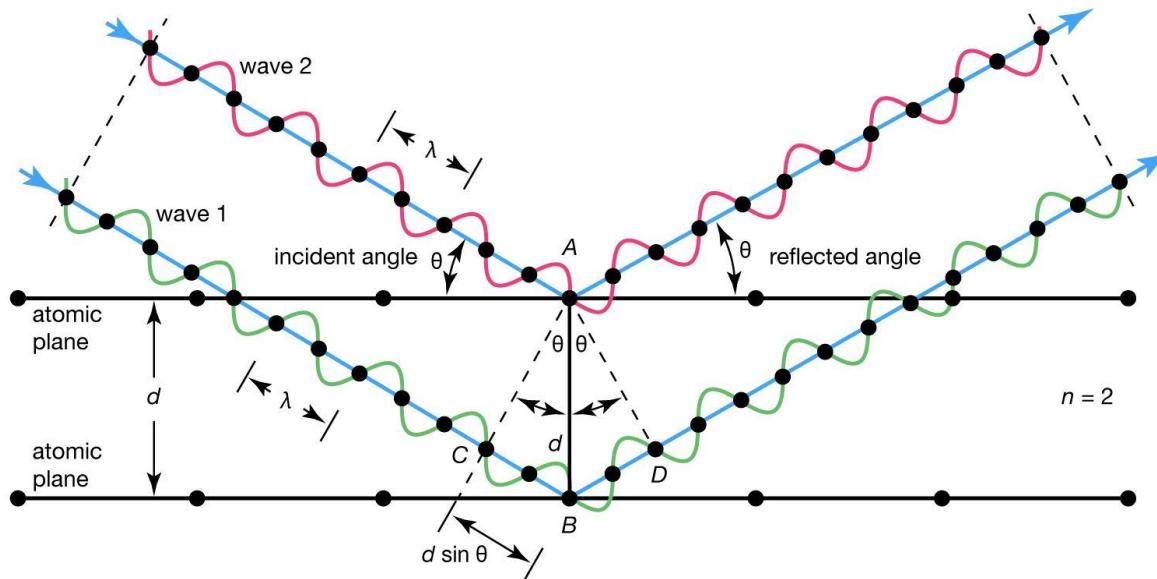
Axis	X	Y	Z
Coefficient of intercept	1/2	1	1/2
Reciprocals	2	1/1	2
Smallest Ratio	2	1	2
Miller Indices	(212)		



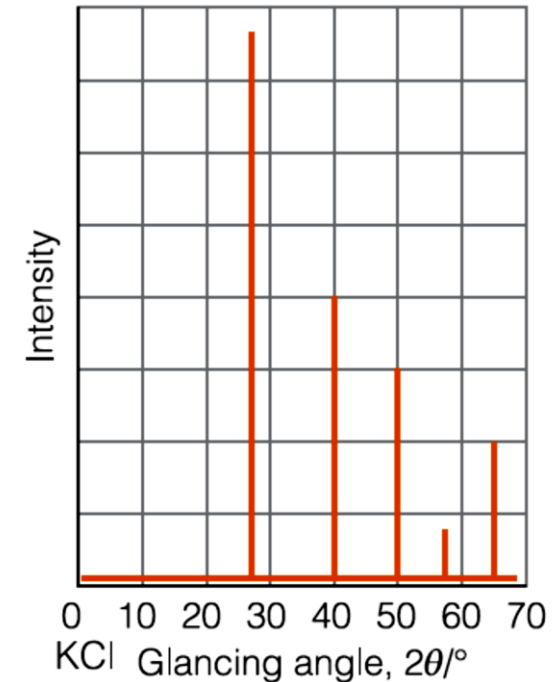
Νόμος Bragg



Υπολογισμός της γωνίας θ μεταξύ ενός κρυστάλλου και μιας προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X έτσι ώστε να προκύψουν συνθήκες ενισχυτικής συμβολής



© Encyclopædia Britannica, Inc.

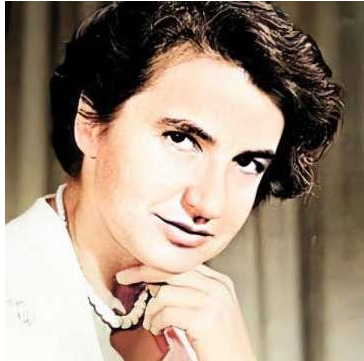


- Το πρώτο κύμα (wave 1) διανύει επιπλέον δρόμο $CB + BD = 2d \sin \theta$ σε σχέση με το δεύτερο (wave 2)
- Όταν ο επιπλέον δρόμος είναι ίσος με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ των ακτίνων X, τα δύο κύματα είναι σε φάση και προκύπτει **ενισχυτική συμβολή**

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{με} \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{τάξη περίθλασης})$$



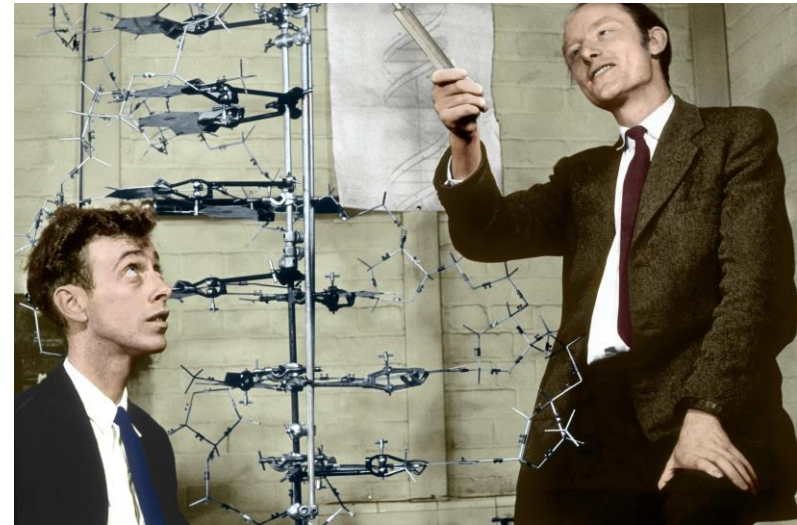
Η δομή του DNA μέσω X-ray κρυσταλλογραφικών μετρήσεων



Rosalind Franklin
(1920-1958)



Maurice Wilkins
(1916-2004)



James Watson
(1928-)

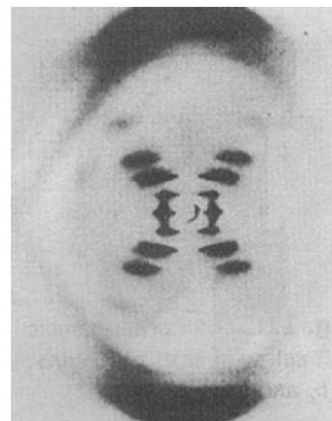
Francis Crick
(1916-2004)



Καταγραφή του χαρακτηριστικού μοτίβου σε σχήμα X από κλώνους DNA



Photo 51

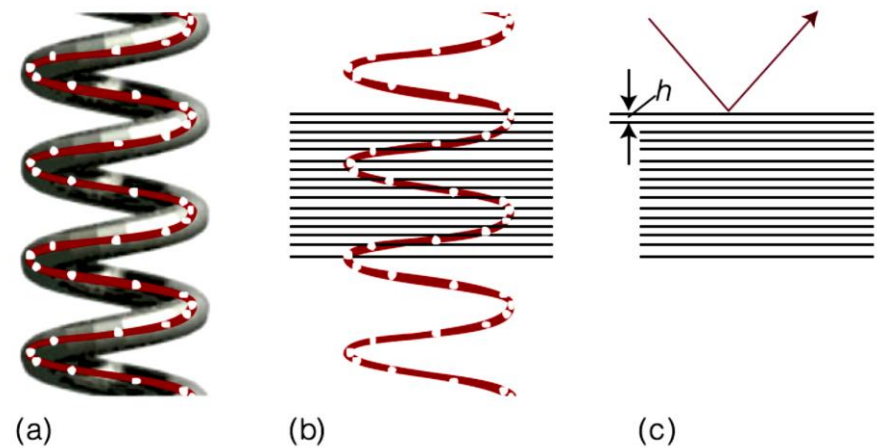
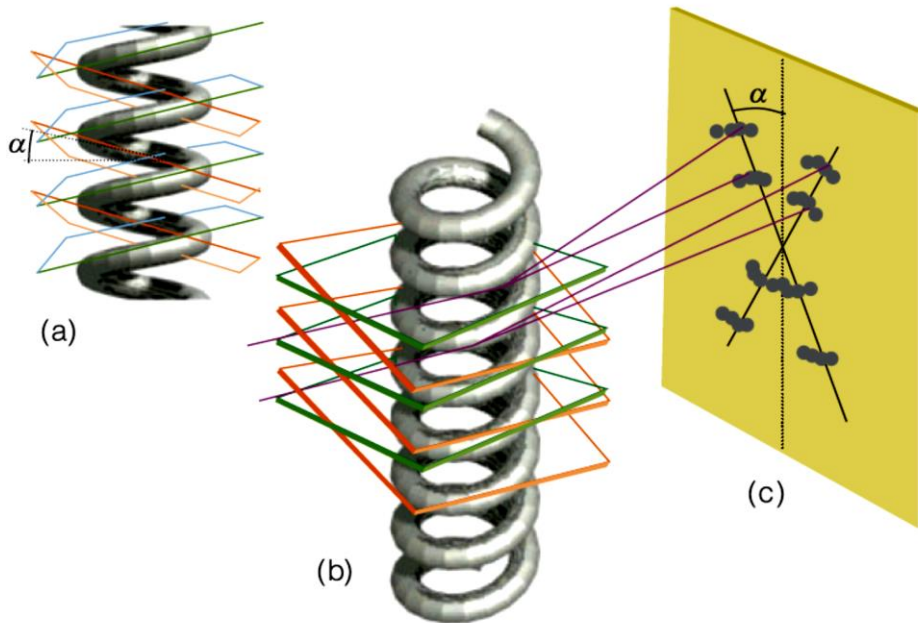


Μοντέλο διπλής έλικας (1953)

- Green = Adenine
- Purple = Thymine
- Pink = Cytosine
- Blue = Guanine
- Yellow = Phosphate backbone

DNA



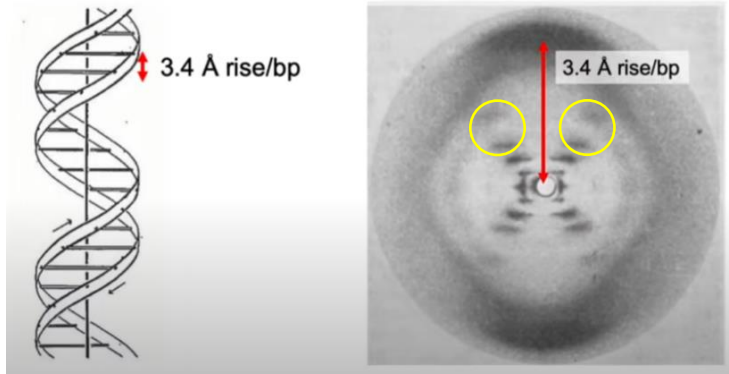


- Μια έλিকা μπορεί να θεωρηθεί σαν να αποτελείται από διαδοχικά επίπεδα σε γωνία α σε συνδυασμό με διαδοχικά επίπεδα σε γωνία $-\alpha$
- Οι κηλίδες περίθλασης (μέγιστα έντασης σύμφωνα με το νόμο Bragg) από τα επίπεδα με γωνία α εμφανίζονται επίσης σε γωνία α σε σχέση με την κάθετο και απαρτίζουν το ένα σκέλος του X, ενώ αντίστοιχα προκύπτουν τα μέγιστα για το άλλο σκέλος (επίπεδα γωνίας $-\alpha$)
- Η σειρά κηλίδων στο κάθε σκέλος προέρχεται από τις διαφορετικές τάξεις περίθλασης n

- Μπορούμε να αναπαραστήσουμε το κάθε νουκλεοτίδιο στην έλিকা ως ένα σημείο και να ορίσουμε παράλληλα επίπεδα που περνάνε μέσα από τα νουκλεοτίδια και είναι κάθετα στον άξονα της έλικας
- Τα παράλληλα επίπεδα θα δώσουν **πολύ ισχυρή** περίθλαση των ακτίνων X (γιατί;), με γωνία που μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την απόσταση h μεταξύ τους από το νόμο Bragg ως $\lambda = 2h \sin\theta$



Αποκωδικοποιώντας τη photo 51



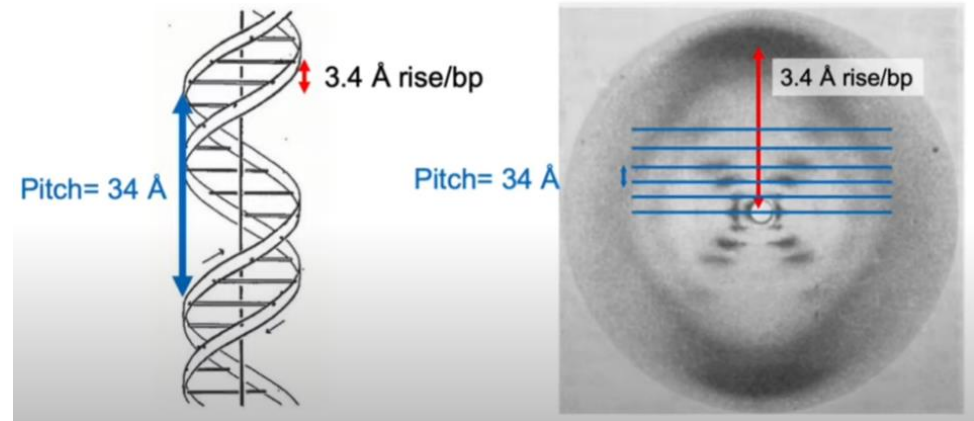
$h = \lambda / 2\sin\theta$, άρα η ανύψωση h ανά ζεύγος βάσεων είναι **3.4 Å**



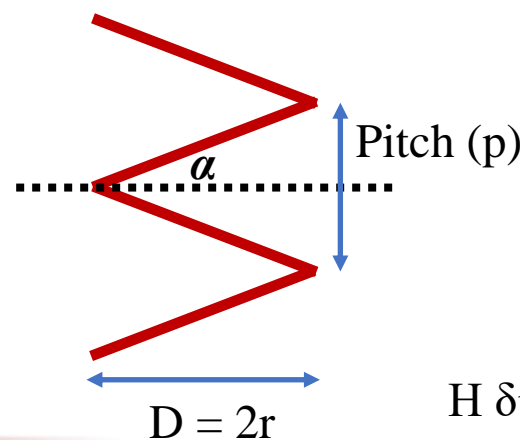
Οι κίτρινοι κύκλοι δείχνουν την απουσία σημάτων σε συγκεκριμένη περιοχή εξαιτίας της ύπαρξης της δεύτερης έλικας που τυλίγεται με **μη συμμετρικό τρόπο** γύρω από την πρώτη



Η γωνία α μπορεί να μετρηθεί απευθείας από το σχηματιζόμενο μοτίβο X ίση με **40 μοίρες**



Τα διαδοχικά επίπεδα μεγίστων έντασης (μπλε γραμμές) απέχουν 10 φορές λιγότερο μεταξύ τους σε σχέση με την περίθλαση εξαιτίας των νουκλεοτιδίων, άρα το **βήμα της έλικας (Pitch)** θα είναι 10 φορές μεγαλύτερο, δηλαδή **34 Å** (3.4 nm) και θα προκύπτουν **10 ζεύγη βάσεων ανά βήμα**



$$\begin{aligned} \tan\alpha &= (p/2) / 2r \\ \tan\alpha &= p / 4r \\ r &= p / 4\tan\alpha \\ r &= 34 \text{ Å} / 4\tan 40^\circ \\ r &\approx 10 \text{ Å} = 1 \text{ nm} \\ D &\approx 20 \text{ Å} = 2 \text{ nm} \end{aligned}$$

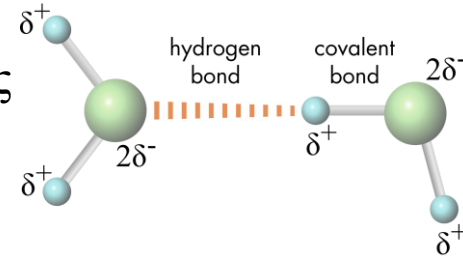
Η διάμετρος D της διπλής έλικας DNA είναι **20 Å**



Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μερικών φορτίων



Τα άτομα σε μόρια έχουν γενικά «μερικά φορτία» που είναι **μη ακέραια πολλαπλάσια** του θεμελιώδους φορτίου του e εξαιτίας της ασύμμετρης κατανομής των ηλεκτρονίων σε ένα δεσμό. Συμβολίζονται με δ^- (αρνητικά φορτία) ή δ^+ (θετικά φορτία).



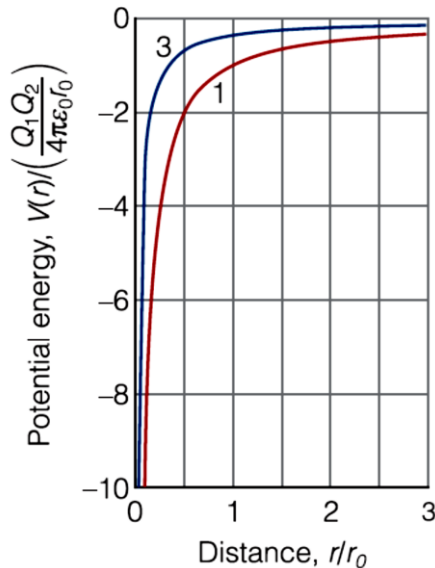
$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}$$

Δυναμική ενέργεια V ανάμεσα σε δύο μερικά φορτία Q_1, Q_2 όπου r η μεταξύ τους απόσταση και ϵ η ηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου

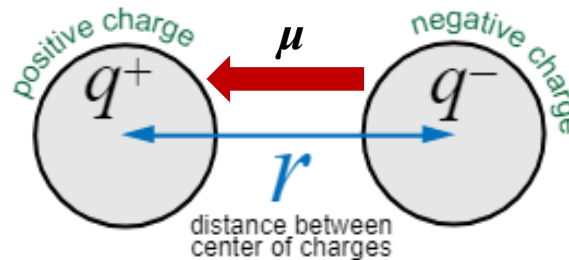
$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$$

ϵ_r : σχετική διαπερατότητα
 ϵ_0 : διαπερατότητα κενού

Δυναμική ενέργεια για δύο διαφορετικές τιμές ϵ_r



Ηλεκτρική διπολική ροπή



$$\mu = q \cdot r$$

dipole moment separated charge distance between

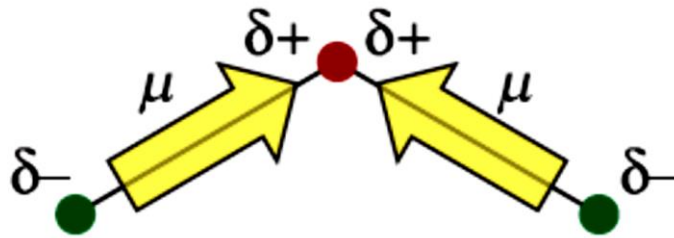
Μονάδα (non-SI)

$$1 \text{ D} = 3.335 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

- Τα **πολικά** μόρια έχουν μόνιμη διπολική ροπή εξαιτίας των μερικών τους φορτίων
- Τα **μη πολικά** μόρια δεν έχουν μόνιμη διπολική ροπή
- Όλα τα ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια είναι πολικά λόγω διαφοράς στις ηλεκτραρνητικότητες των ατόμων τους
- Προσεγγιστικά ισχύει πως $\mu/D = \Delta\chi$ όπου $D = 1 \text{ Debye}$ και $\Delta\chi$ η διαφορά στις ηλεκτραρνητικότητες

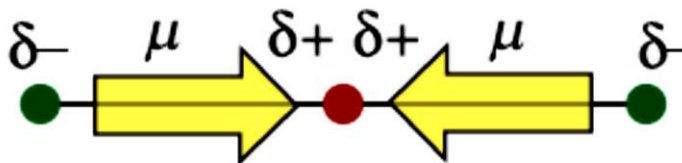


Πολικό μόριο



2 Ozone, O₃

Μη πολικό μόριο

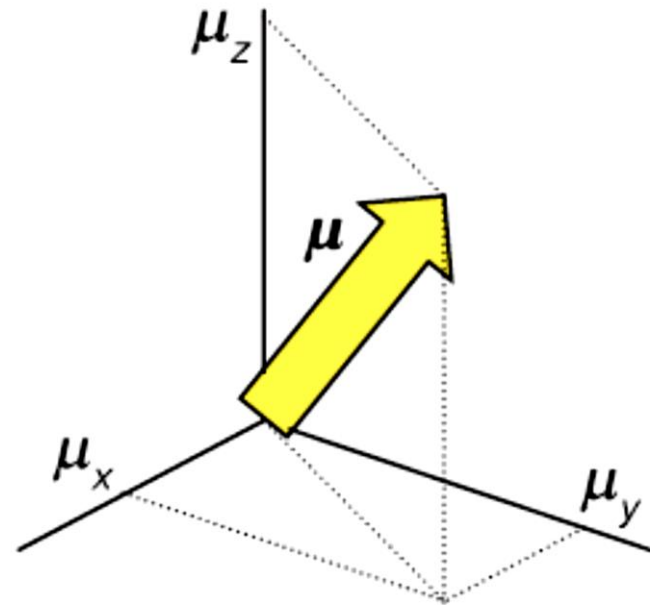


3 Carbon dioxide, CO₂



Η συμμετρία του μορίου παίζει καθοριστικό ρόλο για το αν ένα μόριο θα είναι πολικό ή όχι!

Μέτρο του διανύσματος
διπολικής ροπής



$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

Υπολογισμός συνολικής
διπολικής ροπής στον άξονα x

$$\mu_x = \sum_j Q_j x_j$$



Example 11.6 Calculating the dipole moment of the peptide group

Estimate the electric dipole moment of the peptide group (5) by using the partial charges and the locations of the atoms shown in pm.

Solution The expression for μ_x is

$$\begin{aligned}\mu_x &= (-0.36e) \times (132 \text{ pm}) + (0.45e) \times (0 \text{ pm}) \\ &\quad + (0.18e) \times (182 \text{ pm}) + (-0.38e) \times (-62.0 \text{ pm}) \\ &= 8.8e \text{ pm} = 8.8 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (10^{-2} \text{ m}) = 1.4 \times 10^{-30} \text{ C m}\end{aligned}\tag{5}$$

corresponding to $\mu_x = +0.42 \text{ D}$. The expression for μ_y is

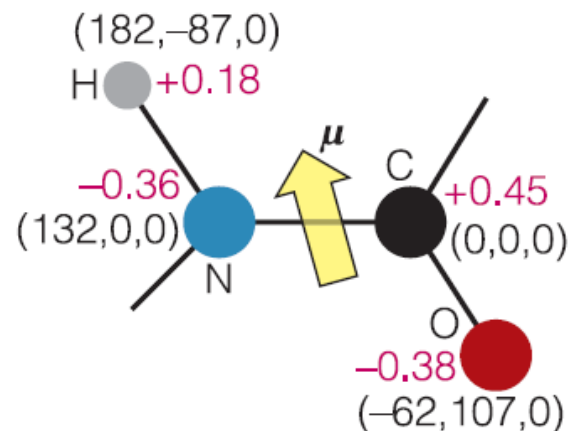
$$\begin{aligned}\mu_y &= (-0.36e) \times (0 \text{ pm}) + (0.45e) \times (0 \text{ pm}) + (0.18e) \times (-87 \text{ pm}) \\ &\quad + (-0.38e) \times (107 \text{ pm}) \\ &= -56e \text{ pm} = -9.0 \times 10^{-30} \text{ C m}\end{aligned}$$

It follows that $\mu_y = -2.7 \text{ D}$. Therefore, because $\mu_z = 0$,

$$\mu = \{(0.42 \text{ D})^2 + (-2.7 \text{ D})^2\}^{1/2} = 2.7 \text{ D}$$

We can find the orientation of the dipole moment by arranging an arrow of length 2.7 units of length to have x -, y -, and z -components of 0.42, -2.7 , and 0 units; the orientation is superimposed on (5).

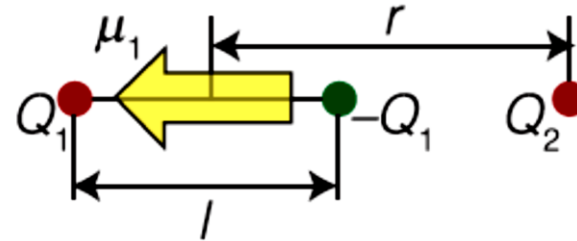
Εναλλακτικά: $\tan\theta = \mu_y / \mu_x$ άρα $\theta = -81.16 \text{ deg}$



Αλληλεπιδράσεις μεταξύ διπόλων



Αρχικά υπολογίζουμε τη δυναμική ενέργεια V κατά την αλληλεπίδραση διπόλου με μερικά φορτία $\pm Q_1$ και ενός σημειακού φορτίου (Q_2)



When the charge and dipole are collinear,

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0(r + \frac{1}{2}l)} - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0(r - \frac{1}{2}l)} \\
 &= \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r \left(1 + \frac{l}{2r}\right)} - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r \left(1 - \frac{l}{2r}\right)} \\
 &= \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{1 + \frac{l}{2r}} - \frac{1}{1 - \frac{l}{2r}} \right)
 \end{aligned}$$

Υποθέτοντας πως το δίπολο είναι πολύ μικρότερο από την απόσταση r του φορτίου $Q_2 \rightarrow l/2r \ll 1$

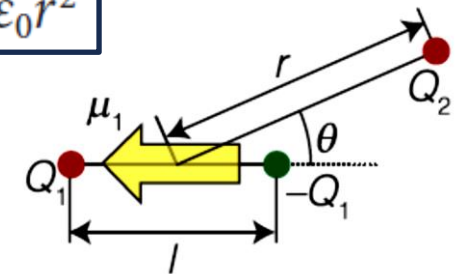
$$\frac{1}{1+x} \approx 1-x \quad \frac{1}{1-x} \approx 1+x \quad \text{για } x \ll 1$$

$$V \approx \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left\{ \left(1 - \frac{l}{2r}\right) - \left(1 + \frac{l}{2r}\right) \right\} = -\frac{Q_1 Q_2 l}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

τελικά $V = -\frac{Q_2 \mu_1}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ εφόσον $Q_1 l = \mu_1$

Για μη συγγραμμική αλληλεπίδραση...

$$V = \frac{-\mu_1 Q_2 \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

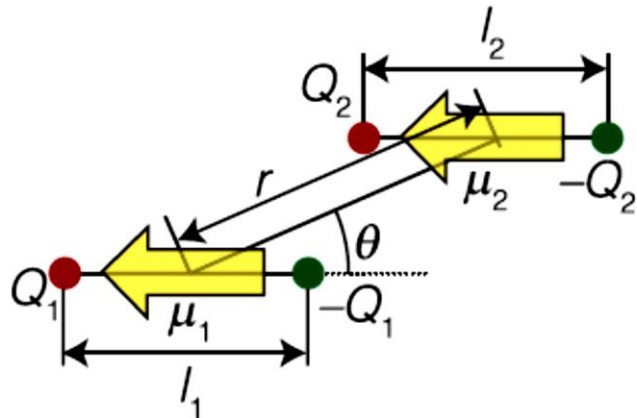


Γιατί εδώ η $V \sim 1/r^2$ ενώ στα μερικά φορτία η $V \sim 1/r$;



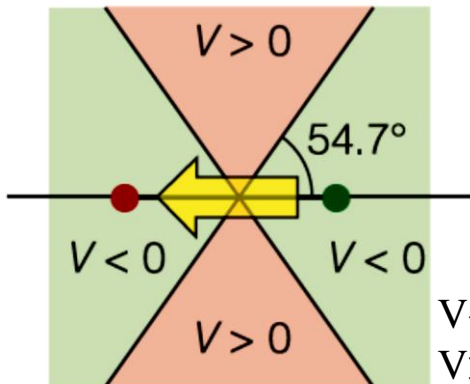
Αλληλεπίδραση διπόλου-διπόλου

A brief illustration



$$V = \frac{\mu_1 \mu_2 (1 - 3 \cos^2 \theta)}{4\pi \epsilon_0 r^3}$$

Γιατί η ενέργεια V αλλάζει ακόμα πιο απότομα ($\sim 1/r^3$) σε σχέση με πριν;



$V < 0$: υπερτερούν οι έλξεις
 $V > 0$: υπερτερούν οι απώσεις

We can use eqn 11.17 to calculate the molar potential energy of the dipolar interaction between two peptide groups. Supposing that the groups are separated by 3.0 nm in different regions of a polypeptide chain with $\theta = 180^\circ$, we take $\mu_1 = \mu_2 = 2.7$ D, corresponding to 9.1×10^{-30} C m, and find

$$\begin{aligned} V &= \frac{(9.0 \times 10^{-30} \text{ C m})^2 \times (-2)}{4\pi \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}) \times (3.0 \times 10^{-9} \text{ m})^3} \\ &= \frac{(9.0 \times 10^{-30})^2 \times (-2)}{4\pi \times (8.854 \times 10^{-12}) \times (3.0 \times 10^{-9})^3} \frac{\text{C}^2 \text{ m}^2}{\text{J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ m}^3} \\ &= -5.4 \times 10^{-23} \text{ J} \end{aligned}$$

where we have used $1 \text{ V C} = 1 \text{ J}$. This value corresponds to -32 J mol^{-1} . If the medium lying between the two dipoles has a relative permittivity of 3.5, then the interaction energy will be reduced by this factor, to -9.3 J mol^{-1} .

Για ελεύθερα περιστρεφόμενα δίπολα προκύπτουν ελκτικές δυνάμεις με αντίστοιχη $V < 0$

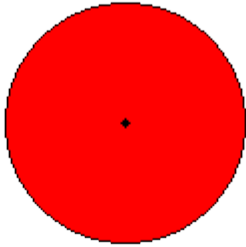
$$V = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k T r^6}$$



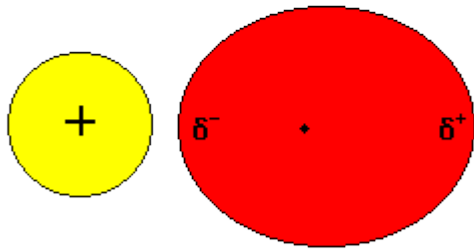
Για μεγάλες θερμοκρασίες και μεγάλες αποστάσεις η αλληλεπίδραση μεταξύ περιστρεφόμενων διπόλων τείνει στο 0



Επαγόμενες διπολικές ροπές



Σφαιρικό μόριο χωρίς
μόνιμη διπολική ροπή



Όταν πλησιάζει ένα ιόν ή ένα
πολικό μόριο επάγεται διπολική
ροπή μ^* στο μόριο

$$\mu^* = \alpha \mathcal{E}$$

όπου α η πολωσιμότητα του
μορίου και \mathcal{E} ή ένταση του
ηλεκτρικού πεδίου

Self-test 11.11

What strength of electric field is required to induce an electric dipole moment of $1.0 \mu\text{D}$ in a molecule of polarizability volume $2.6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ (like CO_2)?

Answer: 11 kV m^{-1}

Όγκος
πολωσιμότητας α'

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

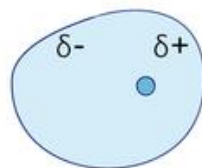
Αλληλεπίδραση διπόλου (1) -
επαγόμενου διπόλου (2)

$$V = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6}$$

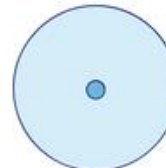
Τυπική V: -0.8 kJ/mol για $r = 0.3 \text{ nm}$

Αλληλεπιδράσεις διασποράς (London)

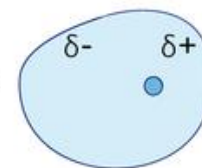
London dispersion forces are the weakest type of intermolecular force



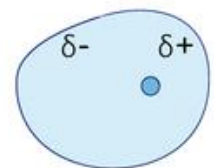
Instantaneous uneven
distribution of
electrons in He atom



Nonpolar
He atom



Instantaneous
dipole



Induced dipole on
neighboring He atom.
Resultant attractive force

$$V = -\frac{3}{2} \times \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6} \times \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

όπου I_1, I_2 οι ενέργειες
ιοντισμού για τα δύο μόρια

Jack Westin



Table 11.4 Interaction potential energies

Interaction type	Distance dependence of potential energy	Typical energy (kJ mol ⁻¹)	Comment
Ion-ion	1/r	250	Only between ions
Hydrogen bond		20	Occurs in X-H...Y, where X, Y = N, O, or F
Ion-dipole	1/r ²	15	
Dipole-dipole	1/r ³	2	Between stationary polar molecules
	1/r ⁶	0.6	Between rotating polar molecules
London (dispersion)	1/r ⁶	2	Between all types of molecules and ions

Απωστικές δυνάμεις

- Γίνονται σημαντικές και υπερτερούν έναντι των ελκτικών δυνάμεων όταν τα μόρια συμπιέζονται το ένα ως προς το άλλο
- Προέρχονται σε μεγάλο βαθμό από την απαγορευτική αρχή του Pauli που δεν επιτρέπει σε ασύζευκτα ηλεκτρόνια να βρίσκονται στην ίδια περιοχή του χώρου
- Γενικά μπορούν να περιγραφούν από μια σχέση της μορφής

$$V = + \frac{C^*}{r^n}$$

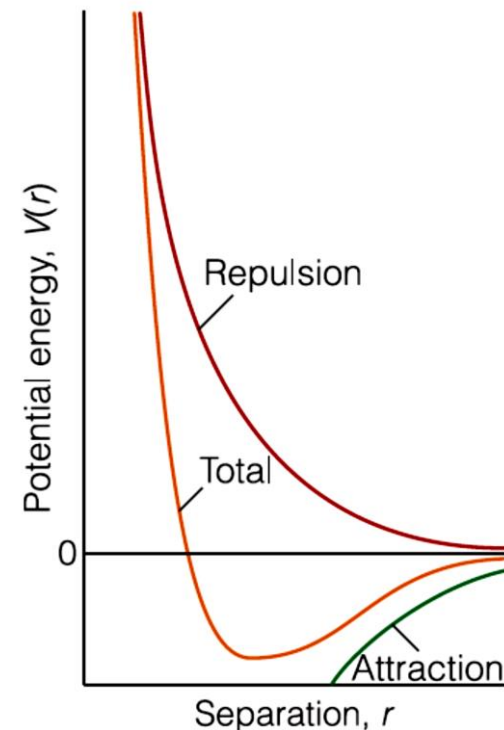
Ελκτικές δυνάμεις ($\sim 1/r^6$) σε περιστρεφόμενα μόρια

1. Δίπολο-δίπολο
2. Δίπολο- επαγόμενο δίπολο
3. Δυνάμεις διασποράς (London)

Συνολική V (έλξεις)

$$V = - \frac{C}{r^6}$$

C: σταθερά που εξαρτάται από τον τύπο των μορίων και τις μεταξί τους αλληλεπιδράσεις

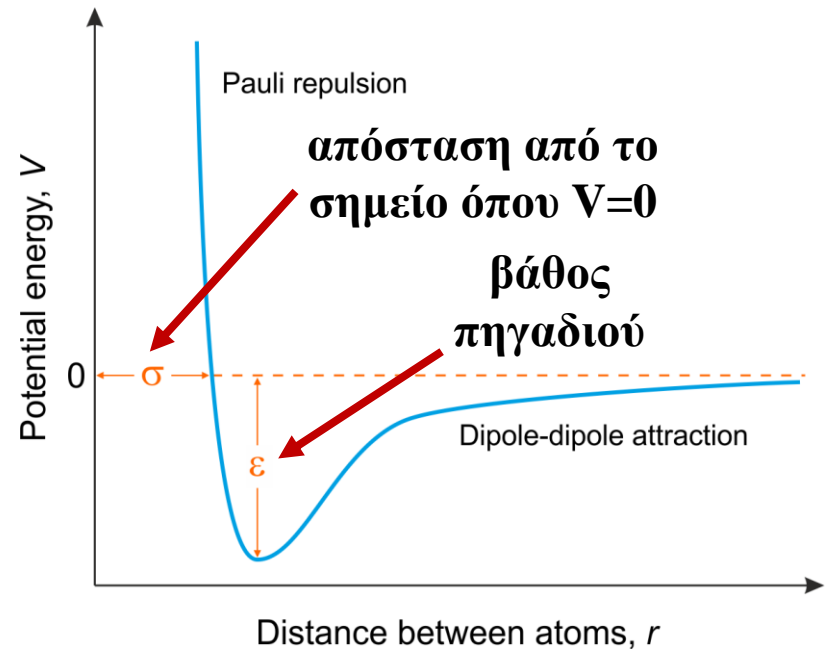


Lennard-Jones (12,6) potential

$$V = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

απωστικές
δυνάμεις

ελκτικές
δυνάμεις



Ασκούμενη δύναμη F

$$F = -\frac{dV}{dr} = \frac{24\varepsilon}{\sigma} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right\}$$



Το ελάχιστο στη συνάρτηση Lennard-Jones προκύπτει για απόσταση $r = 2^{1/6} \sigma$ (υπολογίζεται για $dV/dr = 0$)



Μέγιστη δύναμη F_{max} σε απόσταση

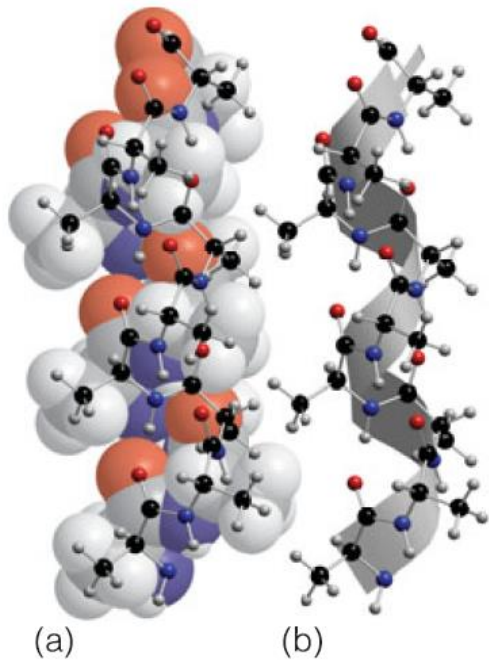
$$r = \left(\frac{26}{7} \right)^{1/6} \sigma$$

με τιμή ίση με $-2.397\varepsilon/\sigma$

Στο AFM: $F_{max} \sim 10$ pN

	$\varepsilon/(\text{kJ mol}^{-1})$	σ/pm
Ar	128	342
Br ₂	536	427
C ₆ H ₆	454	527
Cl ₂	368	412
H ₂	34	297
He	11	258
Xe	236	406





Α-έλικα: σπειροειδής αλυσίδα πολυπεπτιδίων η οποία και δημιουργεί μια ελικοειδή δομή σε πολλές πρωτεΐνες



Πως θα μπορούσαμε να εκτιμήσουμε τη συνολική ενέργεια στερεοδιαμόρφωσης μιας πρωτεΐνης;



Θα πρέπει να αθροίσουμε όλες τις συνεισφορές στη δυναμική ενέργεια από τις προαναφερθείσες (και όχι μόνο!) μοριακές αλληλεπιδράσεις

1. Έκταση δεσμού: Οι δεσμοί δεν είναι άκαμπτοι και μπορεί να είναι πλεονεκτικό για κάποιους από αυτούς να εκτείνονται ή να συμπιέζονται ελαφρώς

$$V_{\text{stretch}} = \frac{1}{2} k_{f,\text{stretch}} (R - R_e)^2$$

R_e : το μήκος δεσμού στην ισορροπία
 $k_{f,\text{stretch}}$: η σταθερά δύναμης επαναφοράς για έκταση

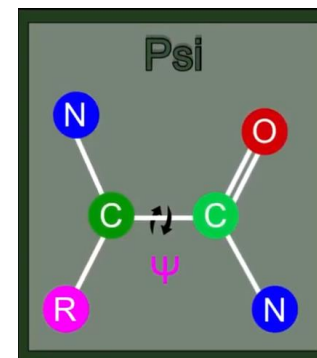
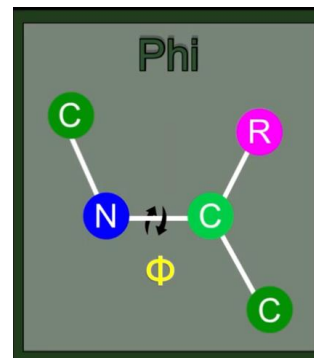
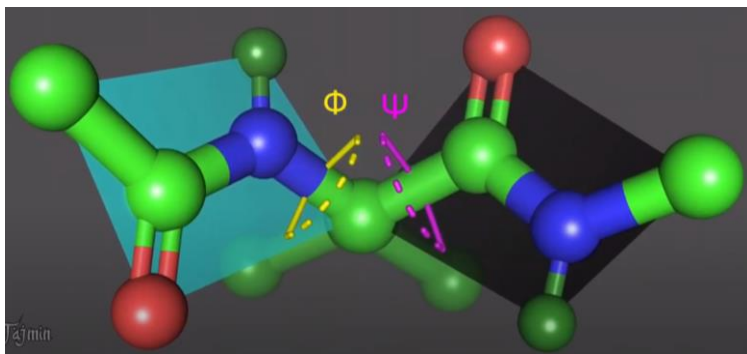
2. Κάμψη δεσμού: Μια γωνία δεσμού (π.χ., O-C-H) μπορεί να ανοίξει ή να κλείσει ελαφρώς ώστε να προσδώσει επιπλέον σταθερότητα στο μόριο

$$V_{\text{bend}} = \frac{1}{2} k_{f,\text{bend}} (\theta - \theta_e)^2$$

θ_e : η γωνία δεσμού στην ισορροπία
 $k_{f,\text{bend}}$: η σταθερά δύναμης επαναφοράς για κάμψη



3. Στρέψη δεσμού: Υπάρχει ένα φράγμα στην εσωτερική περιστροφή του ενός δεσμού σε σχέση με τον άλλον



Για μια δεξιόστροφη α-έλικα, οι γωνίες $\Phi = 57 \text{ deg}$, ενώ οι $\Psi = 47 \text{ deg}$

$$V_{\text{torsion}} = A(1 + \cos 3\phi) + B(1 + \cos 3\psi)$$

A, B: σταθερές

4. Αλληλεπίδραση ανάμεσα σε μερικά φορτία: Αν τα μερικά φορτία Q_1 και Q_2 για κάποια άτομα είναι γνωστά τότε η συνεισφορά στη δυναμική ενέργεια θα δίνεται από τη σχέση

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}$$

5. Απωστικές δυνάμεις και δυνάμεις διασποράς: Η αντίστοιχη συνεισφορά δίνεται από το δυναμικό Lennard-Jones που είδαμε προηγουμένως

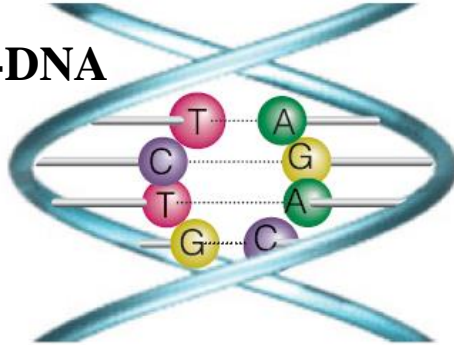
6. Δεσμοί υδρογόνου: Μπορούν να μοντελοποιηθούν με ένα δυναμικό του τύπου

$$V_{\text{H-bonding}} = \frac{E}{r^{12}} - \frac{F}{r^{10}} \quad E, F: \text{σταθερές}$$



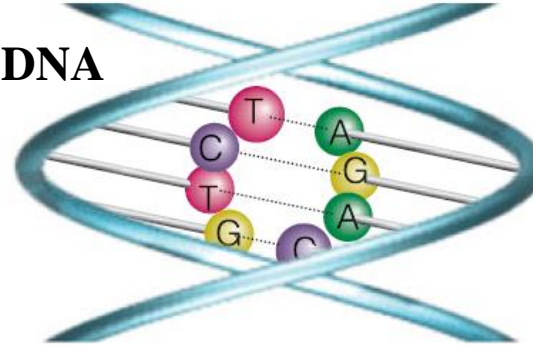
Νουκλεϊκά οξέα

B-DNA



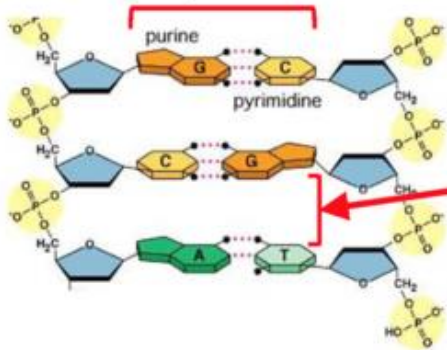
- Η πιο κοινή μορφή στο κύτταρο
- Διάμετρος = 2.37 nm
Βήμα = 3.54 nm
- Τα ζεύγη βάσεων είναι παράλληλα μεταξύ τους και κάθετα ως προς τον μεγάλο άξονα της έλικας

A-DNA



- Η έλικα είναι πιο πλατιά
- Διάμετρος = 2.55 nm
Βήμα = 2.53 nm
- Τα ζεύγη βάσεων είναι παράλληλα μεταξύ τους αλλά όχι κάθετα ως προς τον μεγάλο άξονα της έλικας

base pairing hydrogen bonds



base stacking Van der Waals electrostatic interactions



Πέρα από τους δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στις βάσεις, μια άλλη αλληλεπίδραση που δίνει σταθερότητα στο DNA είναι το «**στοίβαγμα βάσεων**», κατά το οποίο οι δυνάμεις διασποράς συγκρατούν τα επίπεδα συστήματα των βάσεων.

