

# Makromolekulák

## I. A σ-váras polimekek szerkezete és fizikai tulajdonságai

Kérdés : 115

Előadó: Pekker Sándor

pekker.sandor@wigner.mta.hu

www.rafki.hu/moodle/course (Tantárgy címje: Makro 2014)

### 1. rész Beverzetés

#### 1) Makromol. Rész. jelentősége

- gazdasági
  - műanyagok, gumiák, term. -és műszálak, lakkok, ragasztók
- biológiai
  - sejtek. & funk. anyagok
  - az élő anyag tulajom. része mak. m. gél áll. -n
- tudományos
  - kismol. anyagokról ellenőrz. fiz. tul.-sé, pl. gumiinergálás, általános polimer hatalás szerkezete

2) Polimerek és kism. anyagok szerkeze  
- amorf kism.  
~~polimer~~



jól rendezett állapot  
(mol. szállás nincs  
ra, 1 mol. → látható)



maladabb mágas

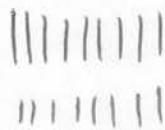


- adott hőkörben jelentős helyet foglalnak el a szomszéd mol.-k
- hirtelenlos



gritols mágas, megfogható  
egymáshoz

- kristálys



toll láncreg  
↓  
toll intermol.  
forrás

kéreg toll

láncreg

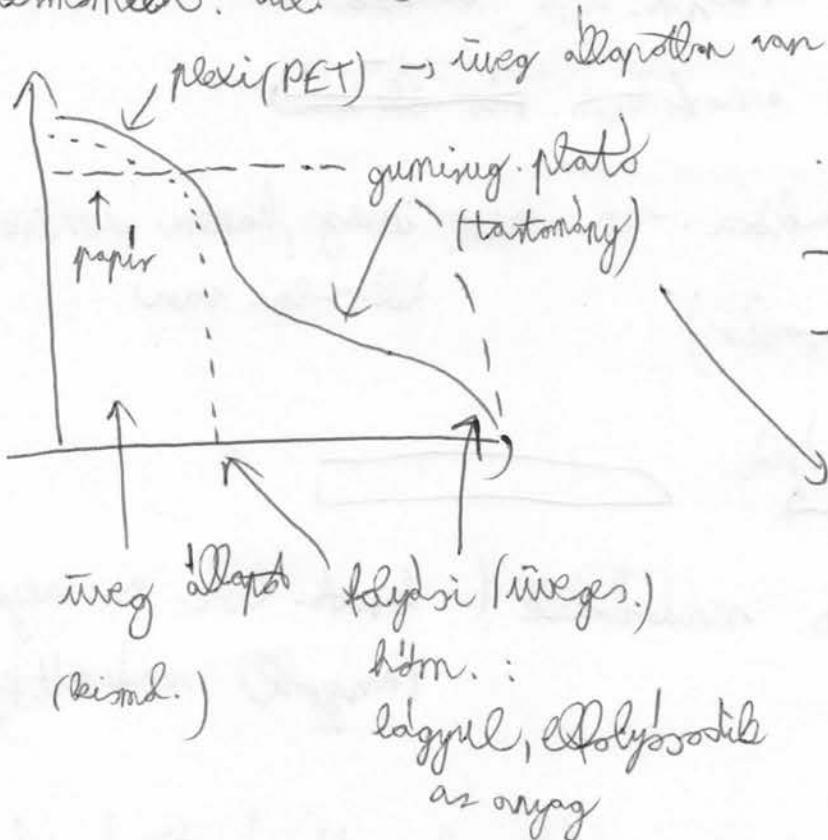
↓  
kéreg toll  
intermol

forrás  
↓  
mérgező



megjelennek amorf  
rétek, nincs tiszta  
rendezettség

### 3) termomech. tul.-ok



.... Kismed. aranyt oryg

— pliner

--- katalizos pliner  
(pl. paper)

nem tudnák elmodulálni

maládon + ml.-k,

csak kisból származik

tudnak mosni

kieleltet: gumi (fűrzi)



→  
adiabat.  
nyílás



felmelegszik

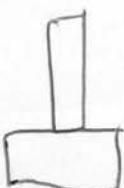
colden a mű  
fűrész műmű  
entropia a  
rekeszben

$\partial E \Delta S_{\text{mű}} = 0$  (adiabat.)

$\Rightarrow$  más műre fűrész levezet  
rétege (ezges)



melegítés



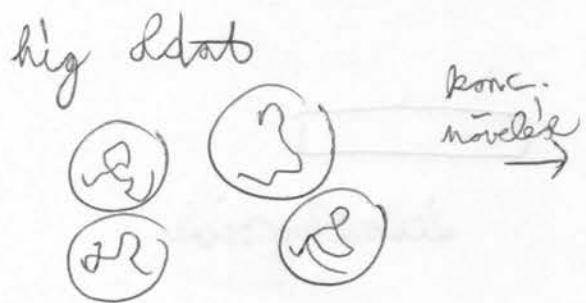
megerősítés a műről

paper: hajlékonybag → kist. tart. seccsa  
 mészgy → amorf tart. (~~fin. oldat~~)  
 tart.  
 PE: amorf moládm.-en nem üveg, hanem gumíny.  
 (egykörű papírhoz hasonló)  
 ill. -ban van



amorf tart. rendelkezik! kist. lesz az anyag  
 (magjol rendszettsége)

4) Polymer oldat reakció (kismol.: Mg is tömény hasonl.)  
 reak.-ii  
 (homogén)



konz.  
növeks.



menekülés tönky oldat  
 → a tönky oldat

gomolyag, de  
 gomolyagon belül is  
 több oldatot  
 ⇒ nem homogen

ismeretlen  
 a gomolyag  
 (kis affédes leh.)



toll lesz  
 a molekulára  
 egy adott  
 hosszban

blob: adott tel.-in merített összeg



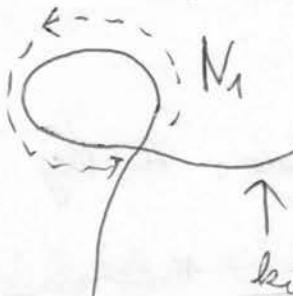
gomolyag

nagyobb is merítődik  
 nagyon függ a pol. oldat  
 tart.-a

## Polymer statistics

- mikrosk. atomi szek.

lánchezővel növekvő flexibilitás



- makroszkópikus (nano) szek.

ideális gomb modell

telítetlen bolyongás

szegmensjel

$\downarrow$   
N<sub>1</sub> táv. után  
kanyar lehet

$\Downarrow$  lin. tartomány  
 $\frac{1}{2}$

$$R \sim N_1 \left( \frac{N}{N_1} \right)^{1/2}$$

kis mértéktartomány  
egyenes/merev a  
molekula  $\rightarrow$  lin. tart.

nagy skála

már görbüli/gombolygólik

$\hookrightarrow$  egyszerű modell: csuklósval

összetett merev (N<sub>1</sub>)  
meretű rész

de ez id. modell  $\rightarrow$  termikus tart.ban jó közelítés

a gyakorlatban a molekulárések, amik közel kételnek)

monosztatikus egymást  $\leftrightarrow$ , DE

+ előzőre  $\rightarrow$  hasonlitható egymást

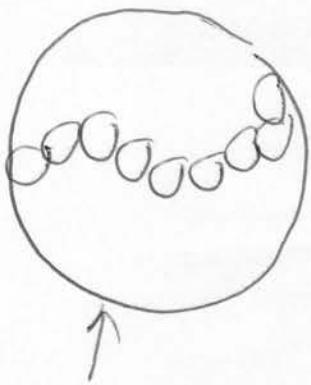
$\rightarrow$  alacsonyabb hom.-en már jelentős a tasztas

$\Downarrow$  temv.  
blob  $U_{\text{blob}} \sim kT$ : ezen belül nincs tasztas

DE előző köztött lehet tasztas

$$\Rightarrow R \sim N_1 \cdot N_2^{1/2} \cdot \left( \frac{N}{N_1 N_2} \right)$$

meret arányos blobok  
számának 3/5 hatv. val



bonehdicsi blok: ha még nagyobb mért.-ban megyünk,  
a romosod molekulák többsége kisítja a  
blokok többséget

$$R \sim N_i^{1/2} N_j^{3/5} \left( \frac{N}{N_1 N_2 N_3} \right)^{1/2}$$

↑                   ↑                              ↑  
lin.          termikus          kor. Blokon      kor. Blokon  
tors.        bbkon              belül              kor. Blokon  
  bbkon

(körök: neutronszáras aleutiummol)

## Polymerképletek

### 1) Hapagalmak

- makromol. = kor. körök md. legalább 1000 atom  
(pl. DNS = 2 db makromol.)

- polimer: ismétlődő kis egységekből felépült makromolekula  
(nem polimer makromol. pl. egy-két nanopartikuly)

- monomer:

~~szállít~~ kis mű, ami a polim. felépítői

- polim. fok

polim. felépítő monomer egységek száma

- ligomer

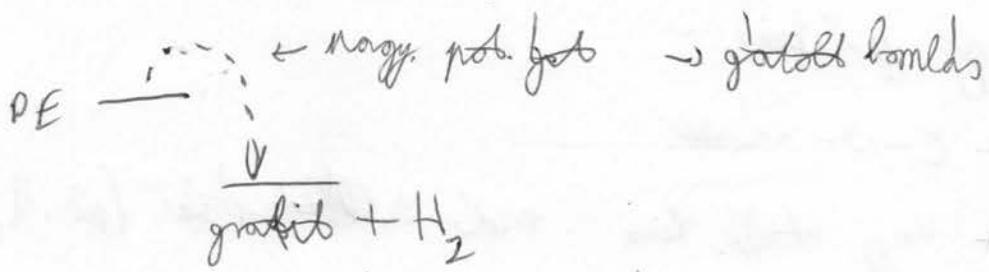
kis polim. fok ( $2 < N < 50$ )

nem mutatja a polim. sajátosságait

## 2) A polymerkörzés feltételei

a) termán. stabilitás:

elemihez képest stabil vagy metastabil



a stabilitás az entropia csökkenése miatt csökken

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta H < 0$  kitörök  
letöröttető  
nincs meg

$\Delta S < 0$  erős  $\Delta H < 0$  (extern)

-333 kJ/mol

-331 kJ/mol

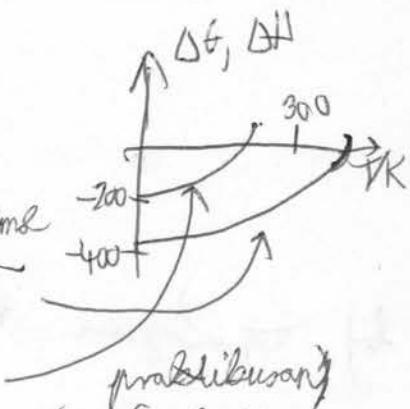
-312 kJ/mol

-200

+400

nem stabil:

-Si-Si  $\rightarrow$  -188 kJ/mol



bővelmeny: segítséggel előáll. hom.-en (degradáció)

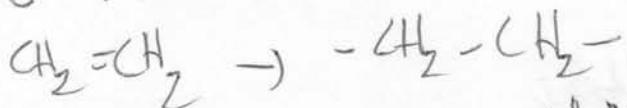
bővíti is) legyen stabil

ezek esetén  $\Rightarrow \Delta H$  nagy negatív,  $\Delta S < 0$  ut kompenzációja

↓  
 Si-Si (pl. pentasilah) rendeljő polimereseketők  
 ↓  
 mohas, jól hőm.-én  
 stabil

### ~~b) topologiani felületek~~

+ polimizáció / polikondenz. során is van kötésbontás:  
 - C-C - rövid



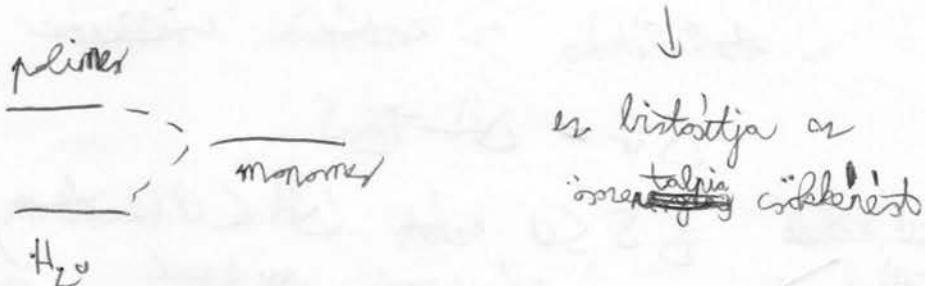
lebegően két kötés eltűnik, 1 s kötés keletkezik.

$$\Rightarrow \Delta H = -347 + 265 = -82 \text{ kJ/mol}$$

nagy plikond.

- C-O - rövid

+ nagy stab. Kis. mű. nedvessége (pl.  $\text{H}_2\text{O}$ ) kioldása



### ~~b) topologiani felületek~~

funkciós csoport  $\xrightarrow{\text{legálabb}}$  2 szakaszos funk. csoport bell

### 3) polimerizációk reakciók

→ felgyóttések a mol. ion

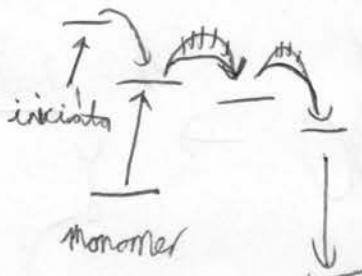
a reakció típusa ↳ jellege	additív	substítuáló
léncreakció (vegy stabil)	poliadditív	polibondozáció
láncreakció (vegy instabil de vegyi stabil kémek)	polimizáció	×

- Lépéses is láncreakció energiasemaja



→ Kötően lehetséges  
meg is állhatunk  
a folyamatot

• Láncreakció → aktívított molekula (iniciátor) kezd



aktívított mol. inaktivál  
mol.-al elmagl

## polimerizáció

- C-C-idos polimerek

lánca

monomerek

• aztukcsoportos alapján:

↳ gyökös polim.: láncrendszerű szabad gyökök (kettő különböző monomer)

↳ ionos - II.: - II. anionok vagy kationok

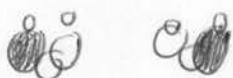


nem elegy reakcióképes

HOMO polyalk

LUMO - II.

↳ leggyakrabban be, hogy elliptikus "lebonyolított" egységek felé => tartósas X



nincs migráció, de reakcióképes

LUMO m. polyanale →



term. gy.

fotogyökök

kontrollálással

sabzis

olimerizáció

szabályozás



láncrendszerű fell:

initializáció



↓

atomia p. polímera

benül van → reakcióképes



láncrendszerű

-IV



bolygók



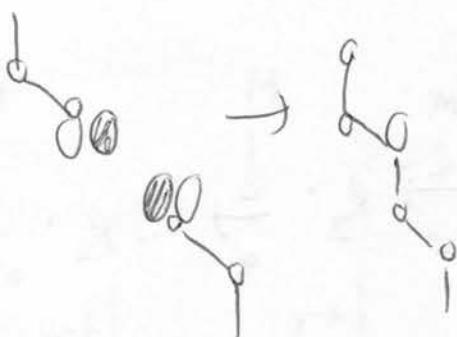
egforma vezető benzéles gyűrűs mellszerv, nem fog a  
szagának gyűrűvel



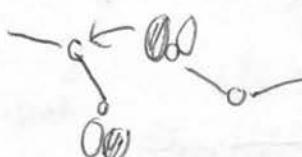
### bárcsavarodás

rekonkombináció

disproporcionálódás

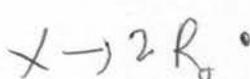


nem összenő a 2 gyök (nem marad a hosszú, de minden rad. m. instabil lesz)



⇒ gyökös mech.

• inicializálás



initial. gyök szaporodása, pl.

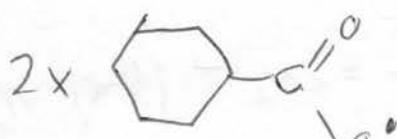
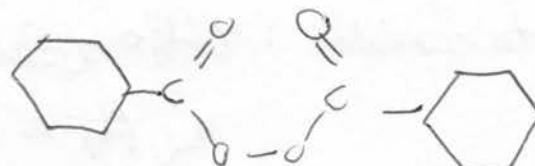
(erősítő  
entetlen stabil)



↑ monomer

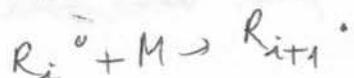
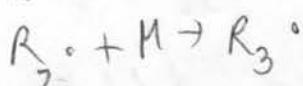
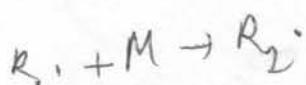
↑ 1 monomer  
gyök

benzilperoxid



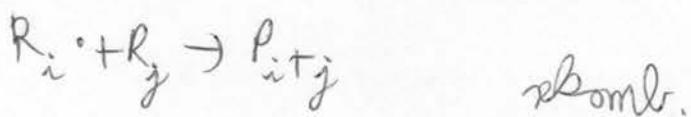
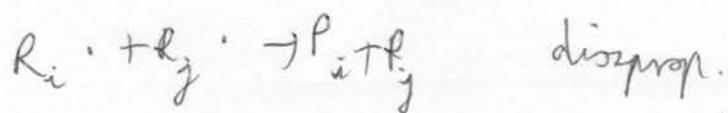
benzil gyök

• bárcsavarodás



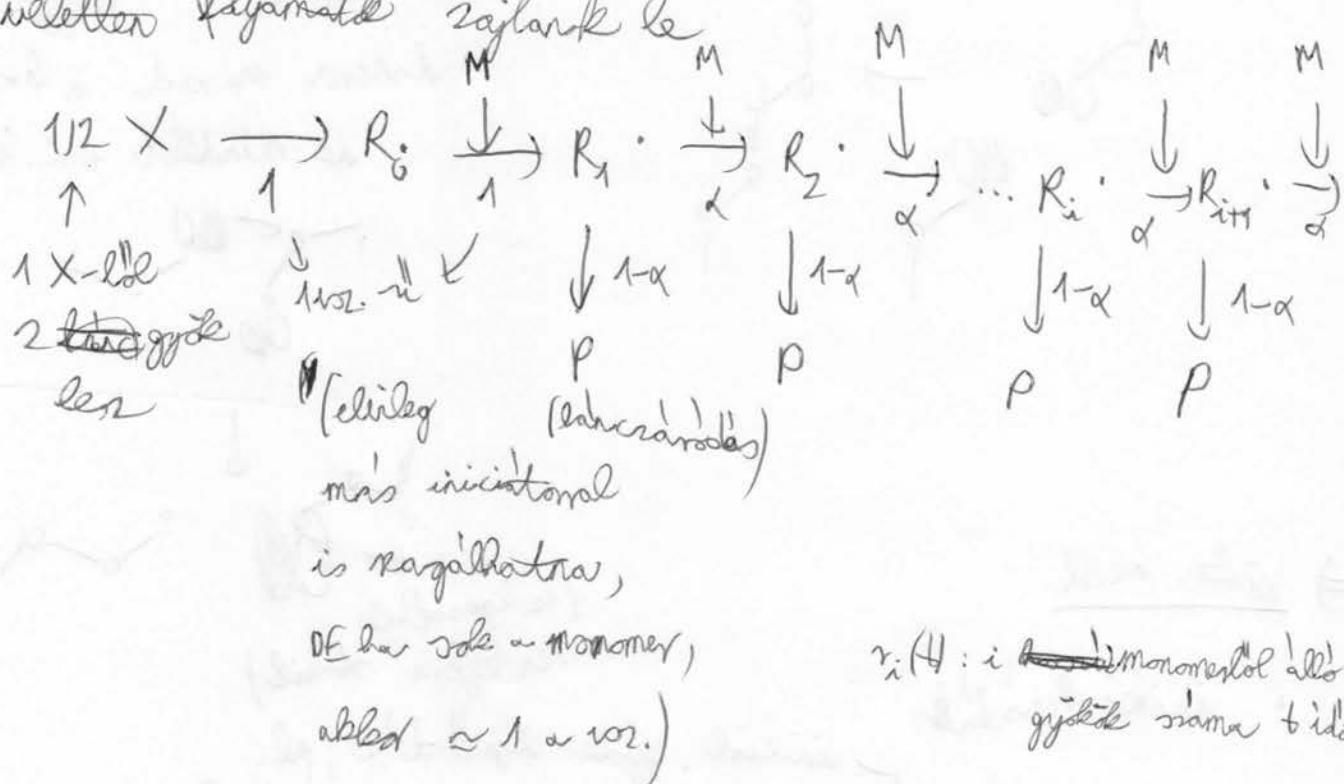
-1+

• lanchardas:



### reaktionsma

vekteren flygande ziglank le



• monos reaktionsda, lanchardas flyttar  $\alpha_i = \alpha_j = \alpha$

• stationärs:  $r_i(t) = r_i = \text{konst.} \rightarrow \frac{dr_i}{dt} = 0$  (er v2. - till függ,  $\alpha_i(t) \approx \alpha_i = \text{konst.}$ )

$$\frac{dr_{i+1}}{dt} = \alpha r_i - (1-\alpha) r_{i+1} \quad r_{i+1} - \alpha r_{i+1} = \alpha r_i - r_{i+1} \approx 0$$

$\frac{r_{i+1}}{r_i} = \alpha \rightarrow \text{geometrii elorlas} \rightarrow \text{pol. hatalfda}$

2. óra

email → küldeni anyag miatt

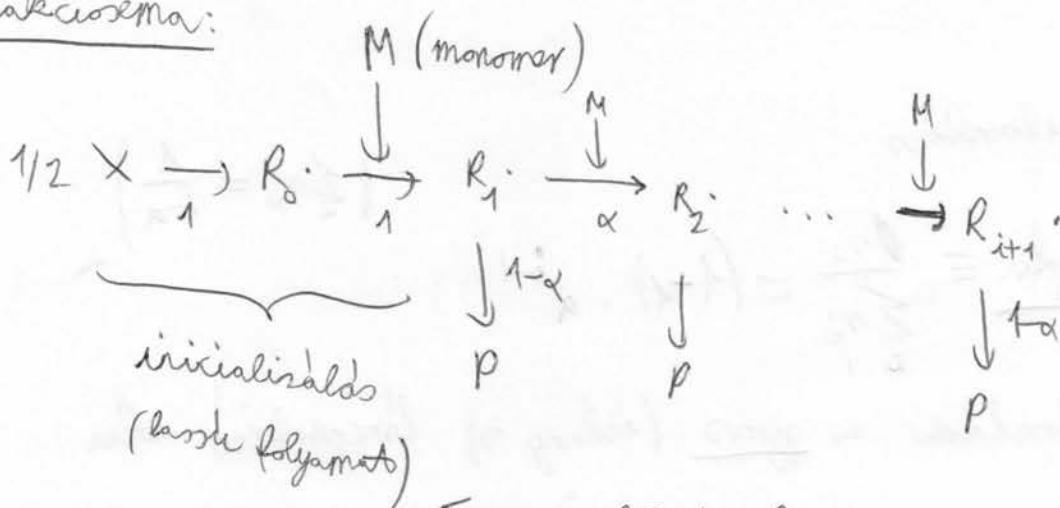
0) ism.:

initializálás → láncreakció → lánczavodás

$\downarrow$   
isletlen folyamat

miénk előirányozottan keletkezik polimerlánc?

rakciosema:



← megfelelő konc. mellett 1-rez. nél kímél

monomer melle az initializáló gyök

(egyébként ~~az~~ feliróban a m. → pl. műtör)

$$\alpha_i = \alpha_j = \alpha$$

1-e rész. tel. miatt

↓

láncrekre lokalizálódik az aktív centrum)

stacionaritás:  $r_i(t) \approx r_i = \text{konst}$ ,  $\alpha_i(t) \approx \alpha_i = \text{konst}$

lineáris ← láncreakció és lánczavodás } (Boltz-Einstein-elv: láncre folyamat)

negatív

} Beall egy egyszerű gyors  $\text{gyors}^{-1} \text{m}^{-1}$

(th fr. valójában)

$$\frac{dr_{i+1}}{dt} = \alpha r_i - (1-\alpha) \underbrace{r_{i+1}}_{\text{láncreak. } R_i \text{-hoz}} - \underbrace{\alpha r_{i+1}}_{\text{hövekedés } R_{i+1} \text{-hoz}} = \alpha r_i - r_{i+1} \approx 0$$

↑  
stacionáris  
műtő

$$\frac{r_{i+1}}{r_i} = \alpha \quad 0 < \alpha < 1$$

ez végre igaz

$\alpha \approx 1$  (1-hoz közelírva)

$$\left( \frac{dr_{i+1}}{dt} = 0 \right)$$

↓  
geometriai elosztás

$$\left( \sum_i r_i = \frac{1}{1-\alpha} \right)$$

$$f_i \text{ átmenetf.} = \frac{r_i}{\sum_i r_i} = (1-\alpha) \cdot \alpha^{i-1}$$

i. gyök elosztása a gyors (nagy) láncreakcióban

↳ néhányra alatt a gyök elosztása egymással  $\rightarrow P$  (polimér)

↓

láncreakciós mechanizmus is lehetséges:

• disproporc.:

a láncreakciós nem valós, meg az elosztás (gyökök váltószámossákkal lecsökken lecsökken)

$$r_i^{(d)} = f_i = (1-\alpha) \cdot \alpha^{i-1}$$

• rekontr.

bárcsár. kör nél a polimerizációtól függőenőre a hárckék)

$$\pi_i^{(r)} = \frac{\sum_{l=1}^i f_l f_i}{\sum_{i=2}^{\infty} \sum_{l=1}^i f_l f_i} = (1-\alpha)^2 \cdot (i-1) \alpha^{i-2}$$

hanyókban tudunk i hárck polimert kezdeni

2 darabos!

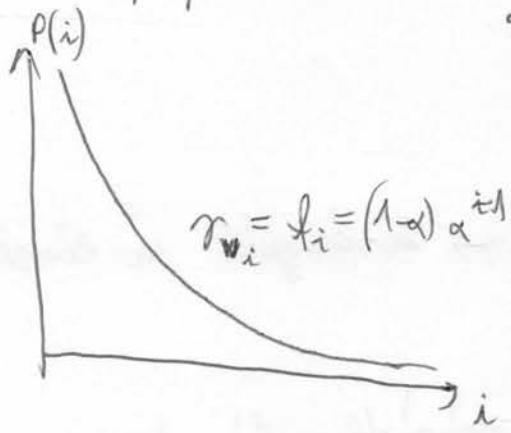
$\uparrow$        $\uparrow$

$\equiv$  geom. eloszlás      l. szimulációban       $\times$  polinom.  $\rightarrow$  alakba  
 önmagával vett konvolúciója!

$\left(\begin{matrix} \alpha \\ \text{konst.}, i \text{ a rát.} \end{matrix}\right)$

=)

disprop.



$$\alpha = 0,99$$

rekontr.

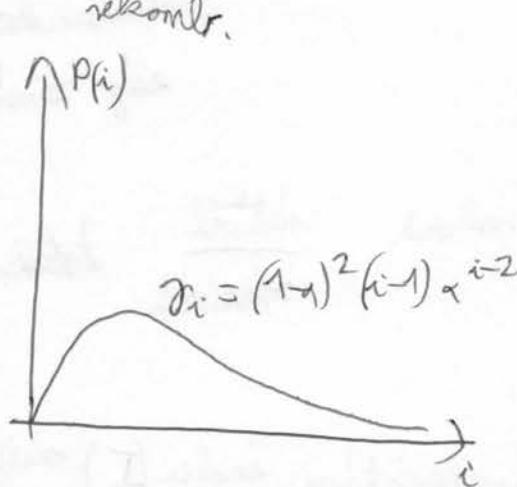


abb. nincs működő ~ teljes eloszlásból, eleg

- várható érték
- eloszlás működés

↓

nem a százalék -el szoktak megadni, hanem a számatlagos (várh. érték) + szórás (i-rel szükséges átlag) hagyadósabbnak kell lenni, mert ekkor jobban meghatározott fizikai legyen az eloszlás működését is jól jellemzi.

számatlag:

$$N_n = \frac{\sum_i \pi_i i}{\sum_i \pi_i} = \frac{M_1}{M_0} = M_1$$

1. momentum

-15

$$N_n = \frac{1}{1-\alpha}$$

l. szimulációban

disprop.

rekontr.

$$N_n^{(r)} = \frac{2}{1-\alpha}$$

$$N_n = \frac{\sum n_i \bar{x}_i}{\sum n_i}$$

$n_i$ : súlyfaktor

↳ (számszám:  $n_i=1$ )

súlyszám:  $n_i=i$

z-szám:  $n_i=i^2$



$$N_w = \frac{\sum n_i i^2}{\sum n_i} = \frac{M_2}{M_1}$$

$$N_w^{(d)} = \frac{1+\alpha}{1-\alpha}$$

$$N_w^{(r)} = \frac{2+\alpha}{1-\alpha}$$

↑

momentszám

ely kiszámolni

↳ rekomb. súlyosztás számszám. ekkor kiszámítva → keskenyebb az elosztás

↳ polidispersitási index ( $I_{p0}$ ) súlyszám és számszám hármasa

$$I_{p0} = \frac{N_w}{N_n} = \frac{M_2}{M_1^2} \quad (\text{Dirac-delta elosztás} \quad M_2 = M_1^2, \Rightarrow I_{p0} = 1)$$

Általános elosztásnál  $M_2 > M_1^2$

$$\text{diszprop. } I_{p0} = 1 + \alpha \approx 2$$

$$\text{rekomb. } I_{p0} = \frac{2+\alpha}{2} \approx 3/2$$

polimerizációs folyamatokban kivételek

nd.

- szimmetria: szimmetrikus vagy nem szimmetrikus függ, metszések nem  $\Rightarrow$  számszám

- fizikaias: nagyobb mol.  $\rightarrow$  több重心  $\Rightarrow$  sullyobb

↓  
ezzel a 2 működés gyorsan megmondható, melyen polimerünk lesz

- mértéküketől kromatográfia:

osztályon kör.  $\rightarrow$  kül. mérték: lúkás

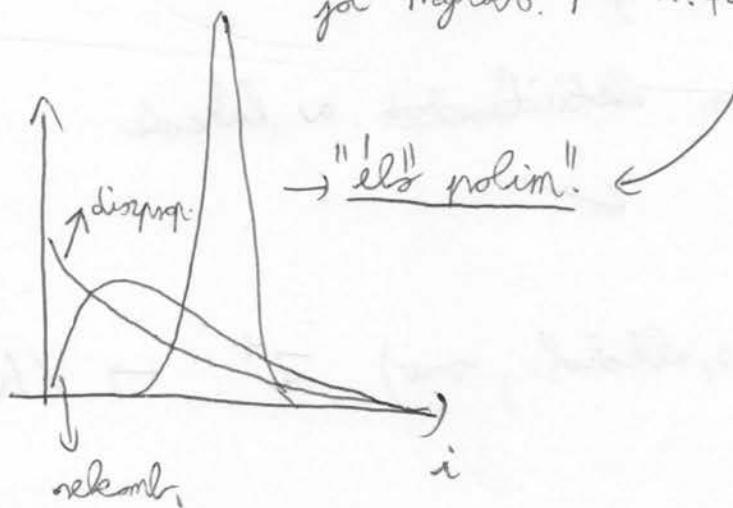
ha a polimer kisebb, felengy  $\rightarrow$  lúkás, és ezzel időt tölt be

$\Rightarrow$  minél kisebb a polimer, annál kevésbé lesz  
osztályon

számatag + sullyobb is meghat. (tehát elosztásra is), de kevésbé  
működik  $\Rightarrow$  kisebb kevésbé anyag



jól meghat. Polim. felszín polimelek

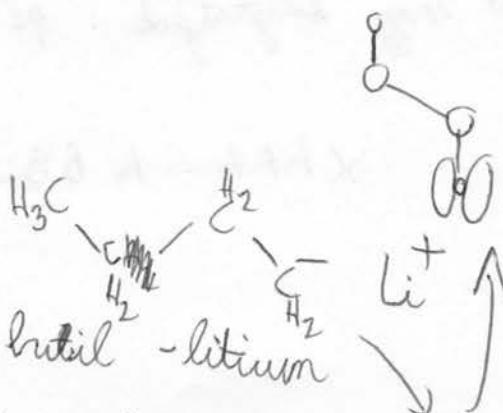


### els polimerizáció

• nem gyökös, hanem ionos:

aktív bármelyik ionok, pl.  $X =$  butil-litium

nem dian reakciókban, mivel a szabad gyök,  $\leftarrow$  nincs hálója, nem  
de inkább kettes kötésű  $\text{Li}^+$  mol.  $\rightarrow$  működik több körön, 1, hanem 2-é van

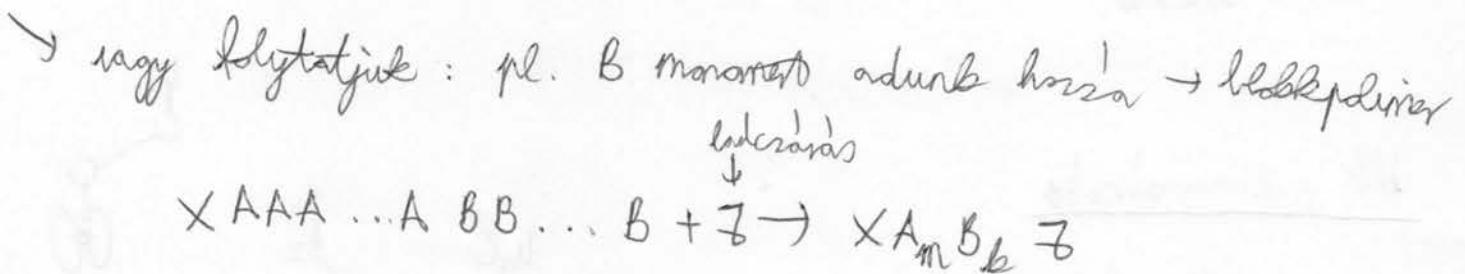
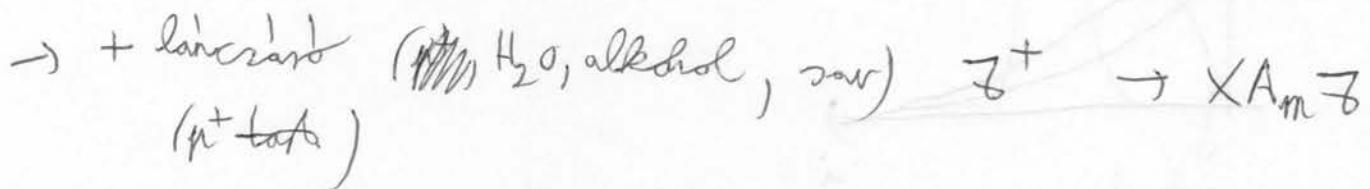


- mechanizmus miatt más előírás, lenyeg kül.-ké:
  - inicIALIZÁLÓ mű -nak nem kell ~~használ~~  
pl. orto-k + butil-litium
    - elbomlania
    - ↓
    - reaczió raktárolható
  - gyökös mech.: használ  
indukt.
- láncrezarándás: akkor láncrezek nem ittőrhetőek ( $\ominus$ -en történik)  
 $\Rightarrow$  spontán láncrezarándás nincs!

áll.ban addig tartanak, amíg van monomer! (ha nincs  
más ~~met.~~ láncrezarándás)

DE nem vonlik el az aktivitásukat a láncoke

"első láncreg" ←



(\*) az initiator ionk ráma  $\rightarrow$  anyagi lenc lesz, ahny m: n(z A) monomerek ráma,  $\frac{m}{n}$  initiator mol. !!!  
 polimerizációs lépés ráma (összefügg)

egy adott lenc semi végesenek  $\frac{1}{n}$  n(z.-el n)

$\downarrow$   $\frac{1}{n}$  n(z.-el nem végesenek



egy lenc a reakció karakter.

időtartamot meghat.

1 db polimer nélküli csak a megfigy. idő alatt

összes lenc rámá:  $\times$

1 db végesenek: 1

$\Rightarrow \frac{1}{\times}$  m.-el nélküli engyi idő alatt

egy lenc 1 monomerk

i polimerizációban polimer előállása (összes m lépés nélkül)

$$\pi_i^{(l)} = \binom{m}{i} \left(\frac{1}{n}\right)^i \left(1 - \frac{1}{n}\right)^{m-i}$$

binomialis

$\uparrow$   
 lépés sorrendje      i db lépés  
 tetőleges      kell hozzá

feltételek:

$n \gg 1, m \gg 1, \frac{m}{n} = N_n = \text{konsz.} = \text{ez pont a számtl. pol. fok}$   
 (ugyanis m monomer jut  $\times$  lencsére)

korábban Poisson-eloszlással:  $\pi_i^{(l)} = e^{-N_n} \cdot \frac{N_n^i}{i!} \approx \frac{e^{-N_n}}{\sqrt{2\pi N_n}} \cdot \left(\frac{N_n}{i}\right)^i$

számatlagnak:  $N_n$

súlyatlagnak:  $N_w = N_n + 1 \rightarrow N_n$ , ha  $N_n$  nagy

polidispers. index:  $I_{PD} = N_w / N_n = 1 + 1/N_n \rightarrow 1 \rightarrow$   
ha  $N_n$  nagy

első sorba ✓

### polimérszázik:

→ néles elosztás: gyökök polimer. (teleomér., diszprop.)  
első - II - : elosztás polimer.

→ többelről: polisztién  $M_w = 2'000'000$  is lehet akár

### Polikondenzáció

1) leírás:

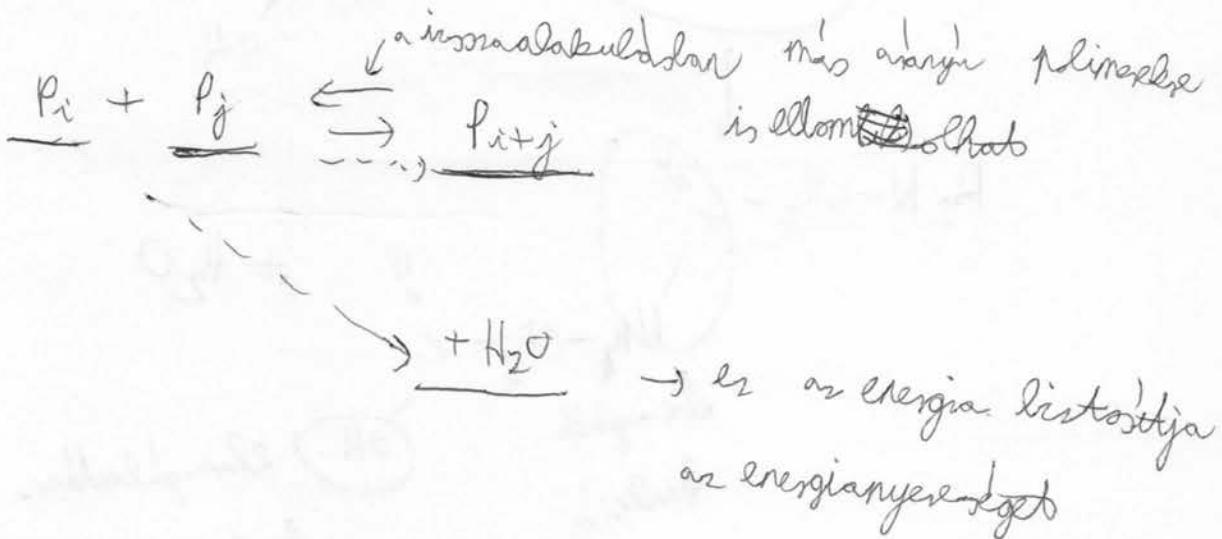
- heteroatomos tart. szerek kepződése

(O, N, S)

- szubsz. reakció: kis sz. mellektetmék (pl.  $H_2O$ ) is képződik  
(funkciós csoport kicserélődik)

- képződ. mech.  $\Rightarrow$  minden képesen stabil mű. képződik  
(~~kis aktivitás, nem szabott vált.)~~)

- kezdetben polymer molekulák egymással is ragadják



egyenállgi reakció: hogy lehet pl.

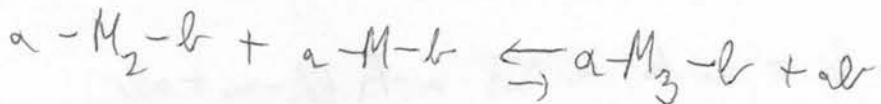
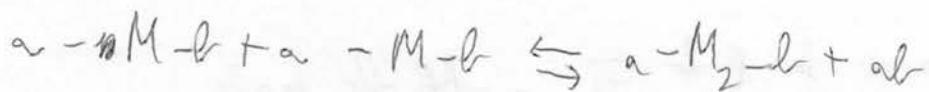
ellenőrizni, hogy felmelegítjük, és a nincs ellátadó

- a láncok rövidre kezdődnek poliamidosan, nem lesz több atomos

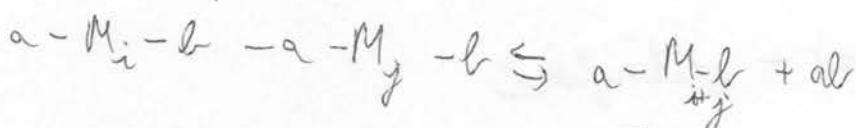
- hűtőde:

- homo-polykond.:

a legtöbb funk. csoport megtámasztva a monomelek van

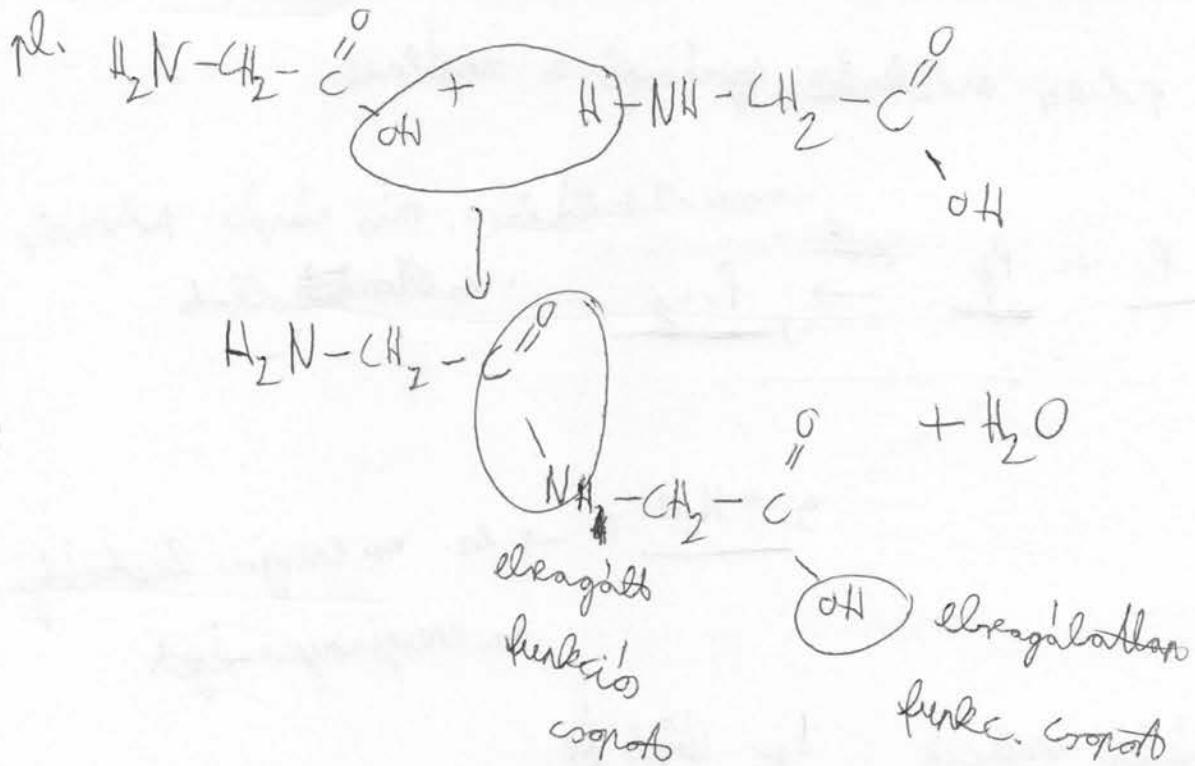


⋮



↗

a monomerrel szemben az aktivitás szennyezője  
nem lehetséges

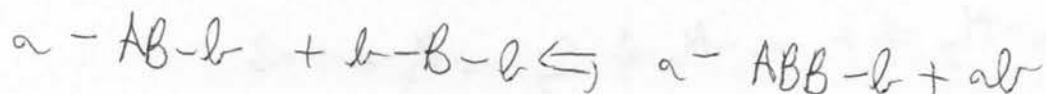
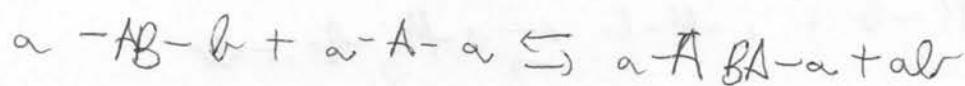
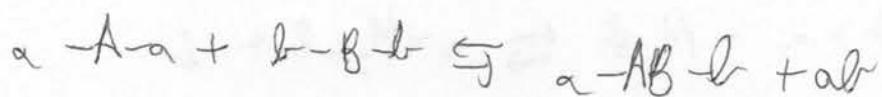


diglicid (glicid polikondenzációja)

(vagyban nem teljesen így megy, mert így nem így reakciókban)

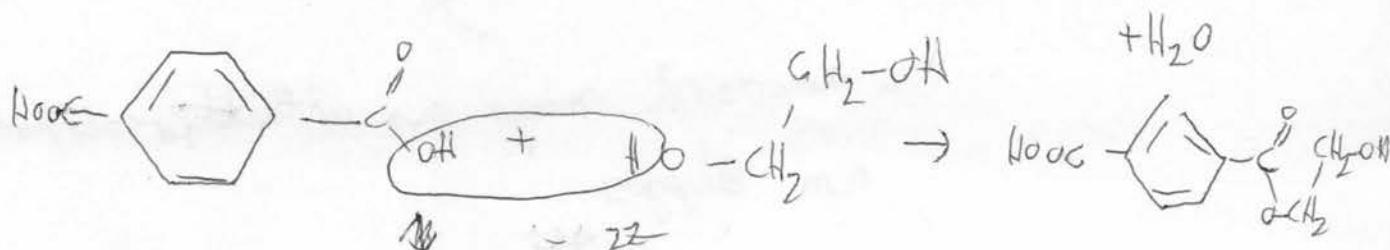
### Hetero-polycond.

a kül. funk. csoportok kül. monomek lát.



} más lez  
nélküle  
elrendel-  
zódése

pl. tereftalsav + etilenglikol



## 2) polimerid. elosztásfr.-e

a) homo-polikond.

$n_0$ : kezdetben jelenleg össes ml. száma

$n$ : egg + időjontól leír össes ml. száma

↓

Y időjontól 1-el csökken a ml. száma (kis ml. elválasztható)

rakások : a rakás elosztásának mértéke:

$$r = \frac{n_0 - n}{n_0}$$

kezdetben :  $r=0$

végén :  $n \approx 0 \rightarrow r \rightarrow 1$

belátható, hogy

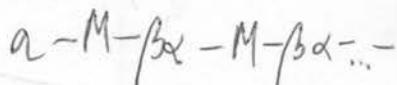
$r$ : annak m. e., hogy a (mag. b) funk. szabot már elosztottabb (elágazan minden ragadóhoz)

||

$(1-r)$  annak ~ m. e., hogy egg kizennet funk. szabot meg nem ragadtak

i) polim. folyék m. tatalmaz

i monomer eggszab (M)



1 pár ragadóban funk. szabot ( $\alpha, \beta$ )

-M-b

i-1 pár elreagált ~ H ( $\alpha/\beta$ )

↓

mivel az elszagolt f. szabotka m. -t használ

⇒ i. polim. fok mol. frakció

$$n_i = n(1-r) \cdot r^{i-1}$$

↑      ↑      ↗ elszagolt f. cs.  
 összes elszagoltan  
 mol f. szab.

geometriai előzetes! → diszprop., de most más a parameter,

most  $r(t)$  → minden időpill. -ban  
is több függ      más geom. előzetes

$$\gamma_i \xrightarrow[\text{f(t)}]{\text{polkond}} = \frac{n_i}{n} = (1-r) \cdot r^{i-1}$$

↑  $r(t)$

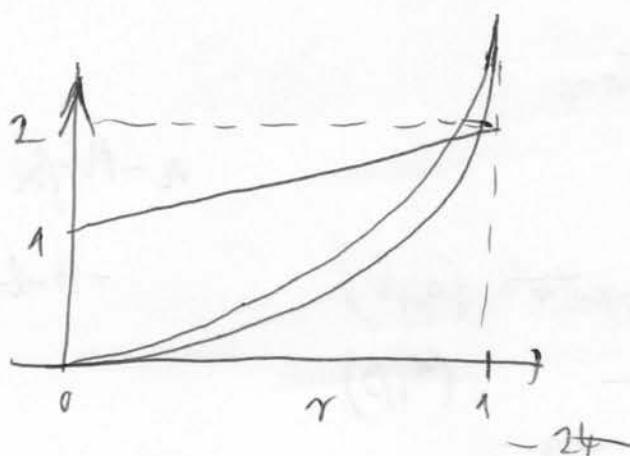
högé kem. anyagok → ugyanis ha melegítjük, fagytatjuk  
a polymerizációt → nő a fok

↓  
keményedik az anyag

$$N_n = \frac{1}{1-r}$$

$$N_W = \frac{1+r}{1-r}$$

$$I_{p0} = \frac{N_W}{N_n} = \frac{1+r}{1-r}$$

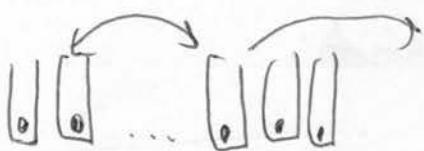


$I_{p0} \rightarrow 2$  a folyamat végén

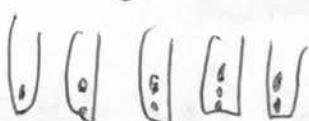
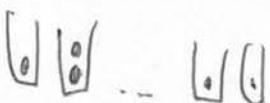
↓  
nem lynn nagy

• analog komb. feladat

• n. gyors (monomer) 1-1 dob.-kor (funkcios szint)



az össztörök 2 dobott, az üres dobot elhelyzik



tipikus értékek :  $\eta = 10^{23}$

$$n = 10^{19}$$

$$\gamma = 0,9999$$

$$N_n = 10^6 000$$

• hasonló probléma az 10 körös perkoláció is:



perkolációs körök (1 téjes ml. n egysz) előre állt a  
kis molekulák eloszlása is illet

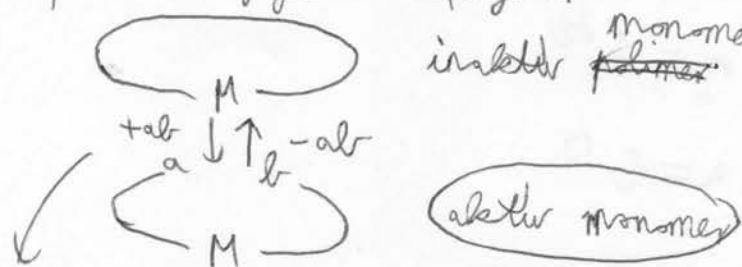
## Poliadditív

1) atomos a polymer. is polikond. kötő:

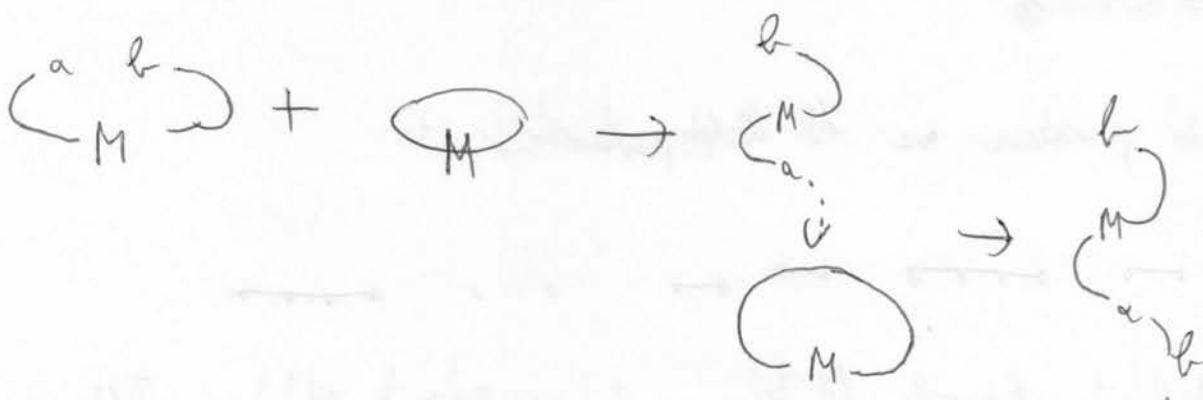
- additív, mint a polimeriz.
- lépésős reakciós, mint a polikond.

[polikondenzációjal nem foglalkozunk vele, de 1 mol. leből is letrühet a kilepés  $\Rightarrow$  gyökös végtermek]

de belátható, hogy a (egyik mol. rész) a pd. fokkal reagálnan  
 $\hookrightarrow$  DE van, ami meggyes és a poly. (poliadditív): wobben emek a  
 monomer



visszafele lehet lejárni, ha ab  $\rightarrow$  adunk hozzá - aktívalás

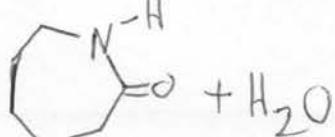


N.

Kapronsav



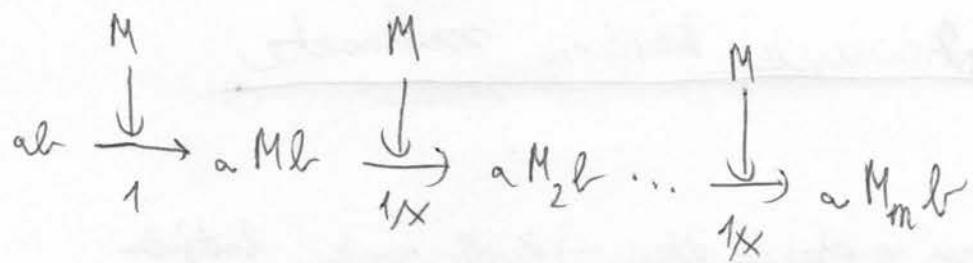
$\leftrightarrow$



Kaprolaktam

- 18 -

## 2) Elastomer.



die Polymerisationskettenmechanismus

(heißt partikulär polikond. Elastomergesetz!)

$x = [\text{ab}]$ : es steht für die Konzentration des Initiators

$m$ : Monomerkette

$$P_i^{\text{(poliadd)}} = \binom{m}{i} \left(\frac{1}{x}\right)^i \cdot \left(1 - \frac{1}{x}\right)^{m-i} \quad \text{binom. elastom.}$$

$x \gg 1, \dots$  fest. mollektiv

koreliert Poisson-elastom.  $\rightarrow \dots$

### 3. óra

## A polimerek kémiai szerkezete

a szerkezet megmutatása érdekében → kisból zártak bontják

4K (kémiai összetétel, konstitúció, konfig., konformáció)

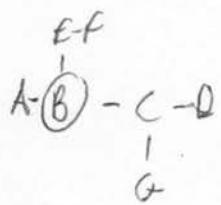
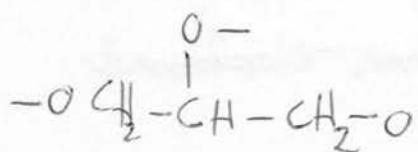
### 1) kémiai összetétel

csak következik a szerkezetről pl.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

### 2) Konstitúció

az atomok molekulán belüli typ. viszonyait hat. meg  
ebből már lehet a kötésviszonyokra ... követhetően

konnektivitási graf. pl. B:



polimerrel endes 2-réteg bontás → monomer egységek bont.  
Mon. - II - összekapcs. sorrendje  
a polimer szerkezetet olvashatja  
ki has. meg

### a) homopolimer:

- egyséle monomer egység → itt csak unik. konst. endes
- simmetrikus  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  plettilenben

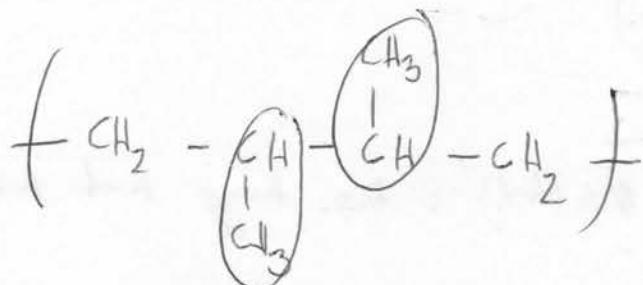
• asszim.:

a 2 körös. vég nem egyenletes!

↳ fej-láb körös.

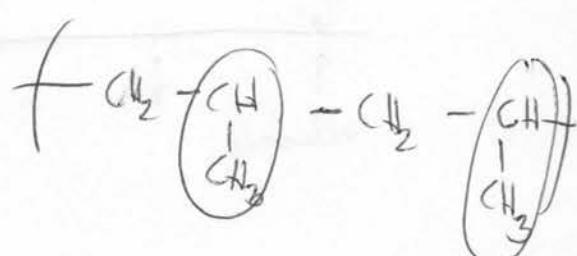
↳ fej-fej (láb-láb) körös

pl. poliprop.



fej - fej típus

(ha rendesül a szek.,  
ezt majd ldl-lábirintus)



fej-láb



az gyakoribb, mert ha  
van asszim. az e' sorban

is, akkor a nyobb e' sor  
a kielhetetlenül több  
körös.

polikondenz. → fej-láb körös. !

b) kopolimer:

legalább 2 kül. mon. egység → fontos a körös, sonnen

• alternális ABABAB...

• statisztikus ABBABA AABA ...

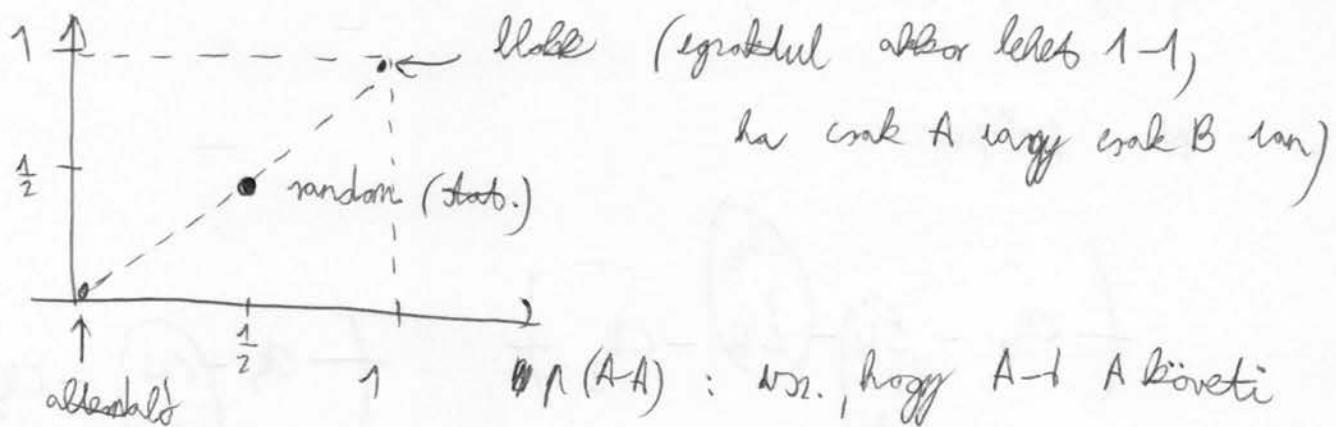
• hibák AAAA BBB AAA BBB -

• általános <sup>(C)</sup> AAAA <sup>(K)</sup> AAAA BBB... BBB... (B-t utágy pl. A hoz) <sup>(C)</sup> hibás hozzájárulás  
pl. besugárzás,  
eller körös.  
a B

## ↓

### fárisdiagram

$p(B-B)$ : a val. s, hogy B monom. követ



$p(A-A)$ : val., hogy A-t A követi

hetero-polimerek: szigorúan alrendben sorolva, rögzítik!

- konstituciójuk határozik meg

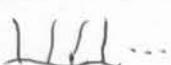
- dimensionalitás, auk

a monomek funkcionálisaihoz függ (más val.: legalább 2 funk. szempontból kell a polimerizációhoz)

↳ lineáris ~

↳ elágazó:

- fesz.: előbbanc < fekanc



↳ lineáris

↳ elágaz.

- süllyeszt.: nincs kitérő. fekanc



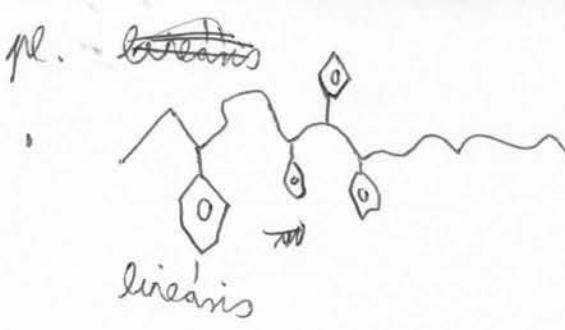
↳ lineáris

- rétegváz.: dendrimér

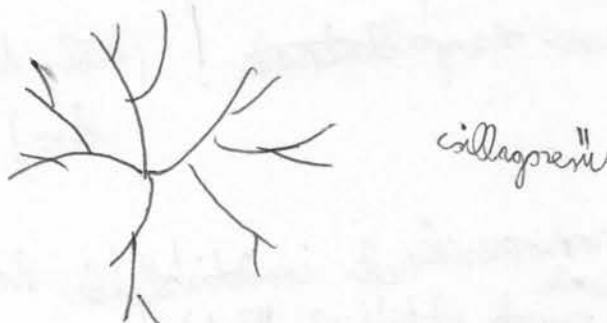
↳ hyperelágazásos

↳ elágaz.

↳ telhalás: nincs értelme mol.-val beszélni, csak halolancokkal (olyan pontok köötti hálózat)

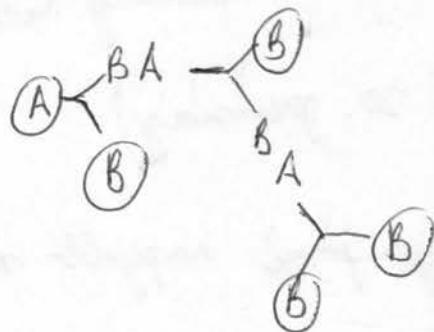


→ nem belső felületenül  
H-nak köszönve a lánctípus



baktérium → terhalos

• hiperplazás



trimer

→ ahogy nő a monomer gyűjgyűk száma,  
nő a reakcióképes B-k száma  
ezeket  
de A-k száma változatlan

↳ nem nőhet akár međdig (A-k elfogytak)

↳ reakcióképesség függ a mérték

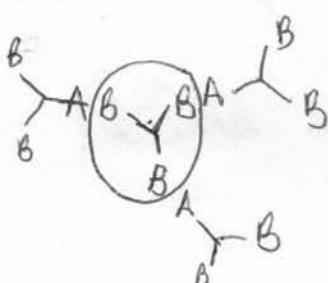
polidispers. index  $\rightarrow \infty$

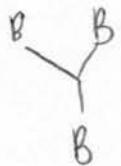
$\uparrow$

minél

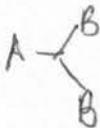
nagyobb,  
annál reakció  
sejtel!

~~dendrit~~ → esetükben malolyosítottak tudják  
~~elöljárók~~ elöljáró.



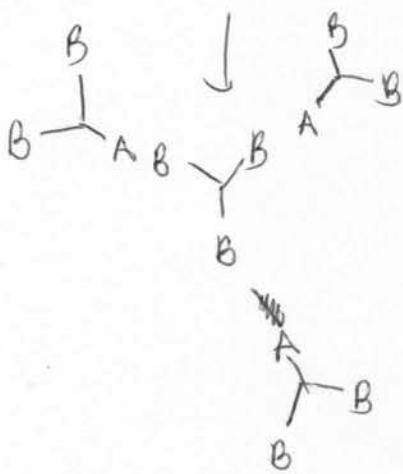


intől ~~md~~



DE esek egymással nem szigeteltnek! (kül. típusok  
kor)

~~a B~~ végeket az ~~az~~ monomernek inaktiválja! (szabad  
előt (bármelyik ~~az~~ megint aktív lesz))



elso gen. polimer

ely regisztrálni "

de monomekkal számos exponenciális  
(x2 aktívabb & régebb)

rem lehet akáraddig több

↓ (pl. 20. generációig)

↓  
aktívabb a  
B-ket, majd  
nincs lehetsége



aztán kizárt

a polimer külseje jól megérte ezt,

mint a belseje

↓

lehet gyögyezetek kezelteti belseje

(halásznyogat a belsejére terítve,

és nem tud kimenni)

rem kell feltölthető monomekkal tenniuk!

↳ valtozatos dendrimerek

# ternárisz koordináták (3) pont elhelyezése

ternárisz koordináták → enél több inform. → hármas ~ mű!

Des. koord.

(3d<sub>n</sub>)  
xn

(atomok  
n.)

||

belső koord.

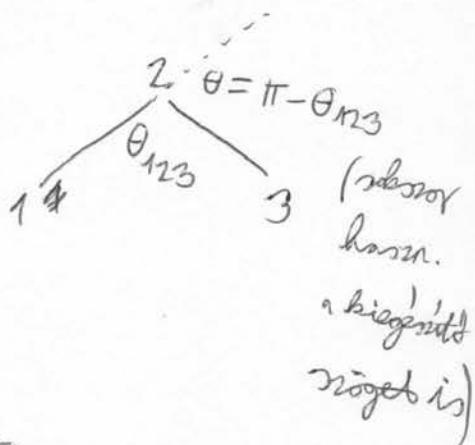
n atom: 3n-6 belső stab. füg.  
3n-6 belső koord.

felül: Des. koord.

(2 atom nizs.)

• kötéshez  $l_{12} = |r_2 - r_1|$   $1 \frac{l_{12}}{2}$

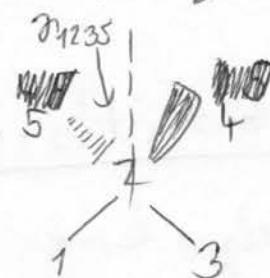
• kötesszög  $\theta_{123} = \angle (31)(2,3)$   
(3 atom nizs.)



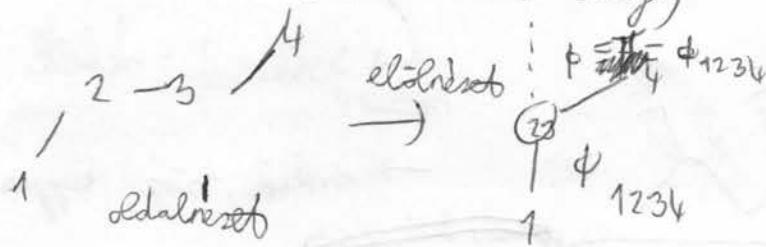
• rövid valt kör  
(4 atom nizs.)

pl. erant. plánál kör. hárz es köt. szög. rögzítés

$$\theta_{1235} = -\theta_{1234}$$



• torzós szög (rób. szög, diéder szög):  $\phi_{1234}$



### 3) Konfiguráció

interioroméria: azonos konst., ból, térség. (konfig.) <sup>azaz ból</sup>

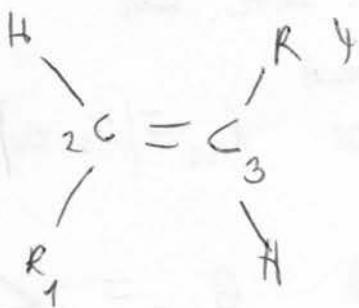
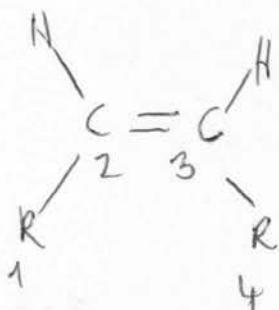
#### a) cis-trans

lármás koord. ( $sp^2$ ) valzatomban <sup>újban van</sup>  
<sup>(van egy kettő kötő)</sup>

$\pi$ -kötésbel lehűlő görbe rot.

$$\text{cis } \phi_{1234} = 0^\circ$$

$$\phi_{1234} = 180^\circ$$

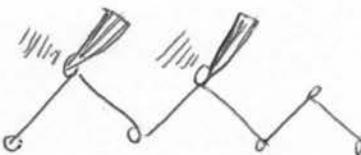


a kettő között  
 elég magas az  
 en. görb.

~~törn.-ben~~  $\pi$ . len csal  
 az egyszerűbb térség

#### b) testisztas, optikai izom. \*

Néges koord. ( $sp^3$ ) valzatomban



pl. vinylidimerek

-izotaktikus



~~ízellemzés:~~ nincs kihajlás nincs

$\rightarrow$  s. kih. nincs ugyanaz A oldallalra

$$\gamma_i = \gamma_j$$

ez a plím.

során alakult ki, mert a monomer nincs ion!

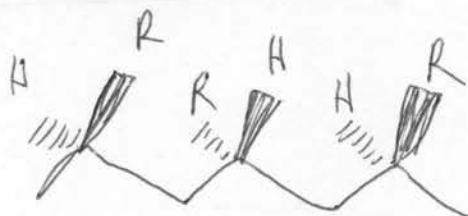
~~szab. hib. nincs~~

-34-

## sindiotakt.

az oldalon, aik hozzá oldalán maradjon rál.

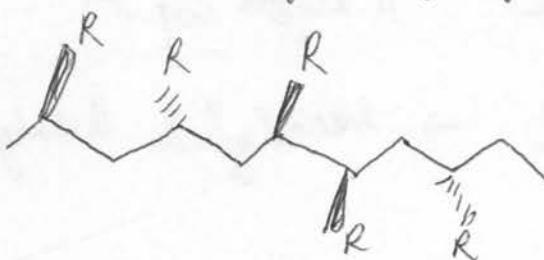
$$\sigma_{i+1} = -\sigma_i$$



++

## ataktikus

- szabálytalan az oldalon. Konfig.
- pl. fej-fel lepes. → megzavarja fej-fej lepes.



(pl. homogenn → pli  
magy.)

$\Rightarrow$  iso-és sindiotakt. szint rendszettszerkezete + tetrahidri

pl. ~~poliak~~, stb.  $\rightarrow$  ataktikus  $\rightarrow$  nem nagyon kriszt.

## fekete (nyíltabb polipeptid lánca)

H 3. variáció van oldalon.

DE itt eleven a monomer is arra van!

(l. dia)

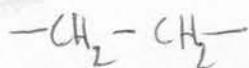
iso-és sindiotaktikusra is emlékeztet

intak. prímidistakb., th.  $\rightarrow$  eredet is néha egymásba rinni,  
eredet ortólgyásra alkalmaz

$\Rightarrow$  ortólgyás konst. és konfig. alapján ~~vinilpolimerek~~

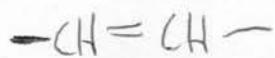
- néhány polimerek

• polietilen



H  
elhelyezés

• polivinylidén



• poliáctilen  $\nearrow$   $= \text{C} = \text{C} =$  nem lehet alkalmazni hűtőn,

l. beszűrve

• karbin  $\nearrow$

• vinilpolimerek  $\nearrow$  H helyett <sup>vinilgy.</sup> copolymer

↳ polisztirol  $\rightarrow$  benzérgyűrű H helyett

↳ poliprop.

↳ PVC

- gyakrabban néhány polimer : ...

- ~~poli~~ heteroatomos fesz. lánckék

• políterek

• polisítek

:

• polisíldék  $-\text{Si}(R_1)(R_2)-\text{O}-$  silikongumi :  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$

#### 4) Konformáció

a törek. mth. rete (islo, Rm. fr. ba)

Törek.:  $\{L, \theta, \tau, \phi\}$

$$L = \{\dots l_i \dots\} \quad \theta = \{\dots \theta_i \dots\}, \quad \tau = \{\dots \tau_i \dots\}, \quad \phi = \{\dots \phi_i \dots\}$$

kisbörök  
sötétség  
átkelés nélküli járat  
rög

Bont. is konfig.  $\{L, \theta, \tau, \phi_r\}$

↓  
rögtető tömörségek

ha ezek megtalálhatóak (pl. kettő, kettők)

↳ kis energia hatására csak egys. bőnli rögök

Konformáció  $\{\phi_v\}$  minden mth. tömörségek

↳ kis en. hat. legegyen mth. mth.

N. n atom lin. pl. hanc:  $3n-6$  belső koord.

•  $n-1$  rögz. két. hozz.  $L = \{l_1 \dots l_{n-1}\}$

•  $n-2$  - + belső rögök  $\theta = \{\theta_1 \dots \theta_{n-2}\}$

•  $n-3$  valtozó függ. rögz. rögök  $\phi = \{\phi_1 \dots \phi_{n-3}\}$

globális konf.:  $\phi$  egészénél jel. csak

lokális konf.:  $\phi_i$  adott területhez jel.

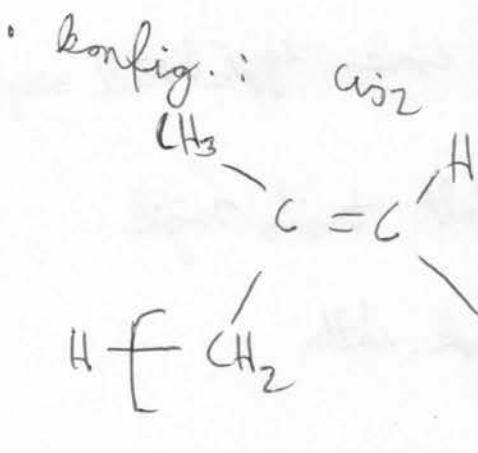
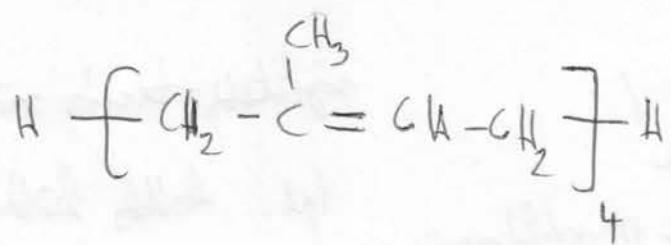
pl. izomjának tétellek szerkezete

- kémiai szabályok:  $C_{2n}H_{3n}$  → előd szabály

(pl. f. kerékfog-lombban  
is kapható,

sf-nak hat. meg a szek.-t)

- konstitúció → szabályok, szek. legek



szabadalmak:  $n=16$

L<sub>10</sub>: 15 db

$$\begin{aligned} \theta &: 14 \text{ db} && \text{kettő kettő} \\ \phi_r &= \{ \psi_1, \psi_5, \psi_9, \psi_{13} \} = && \checkmark \text{ növeki} \\ &= \{ 0, 0, 0, 0 \} && \end{aligned}$$

azonosítás miatt

ezek is meghat.

$$\phi_v = \{ \psi_{2-4}, \psi_{6-8}, \psi_{10-12} \}$$

a gumi

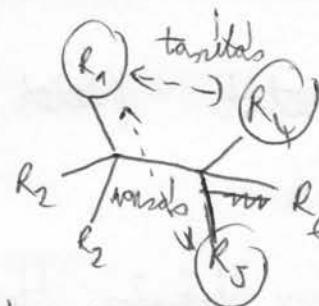
tulajdonságai

9 db → ezek száma

szabály

## Konformációs analízis

bengörömm. → kötésök



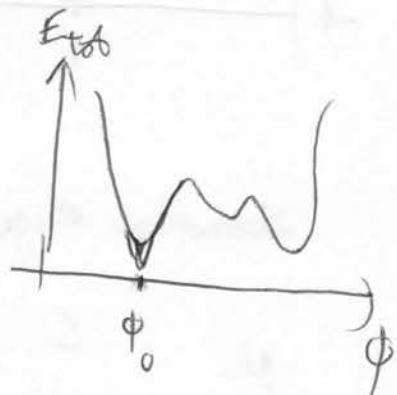
R<sub>4</sub>-es általáns  
között a körf.  
a kötésről  
nincs rögz.

toris szögek akár sosem  $\pm 90^\circ$  voltakat hoznak, de nem kötő mol. csopatok is kih.-ban vannak  $\Rightarrow$  nem lesz konform. ellenállás

$\Rightarrow$  konform. energia:

az össen. konf. szögkel voltorszere

$$E_{\text{konf}} = E_{\text{tot}}(\phi) - E_{\text{tot}}(\phi_0)$$



minimumhelyeket toris

konformációk névezések, mert

időszakban nem keálni elhagyható a mol.

- feladat: minimumhelyek meghatározása

BAJ: több ezer atom, kvantumkémiai módszerrel  $E(\phi)$

nem hat. meg (a nem kötő BH-kat nincs  
adjál vissza)

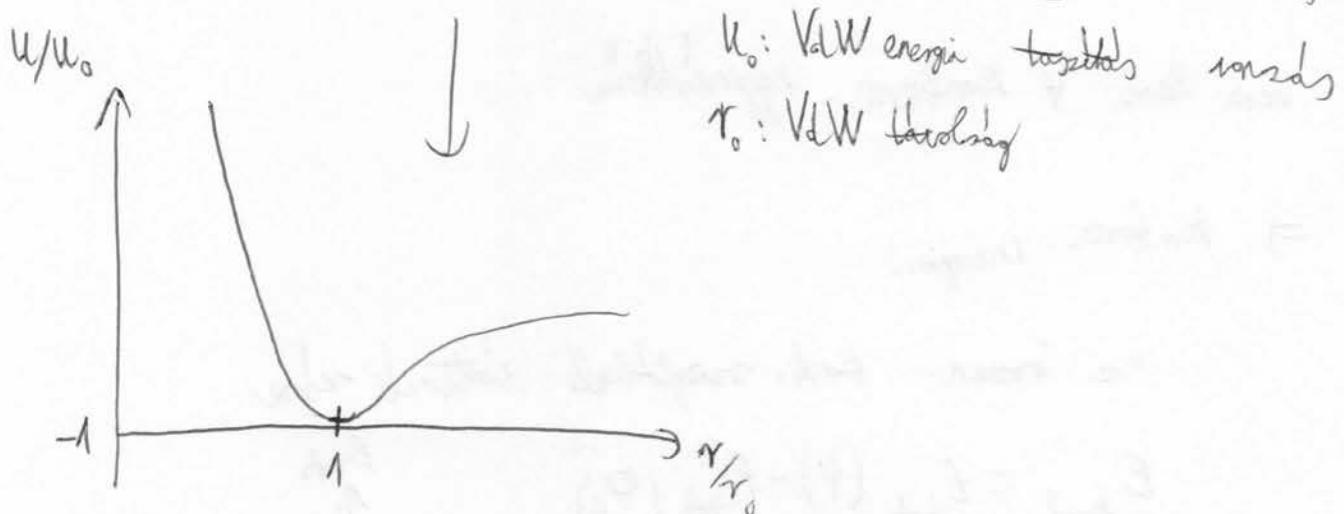
$\Downarrow$  egyszer

force field módszer (mol. mech.)

$E(\phi)$  meghat. empirikus  $\frac{\partial^2 E}{\partial \phi^2}$  -al,

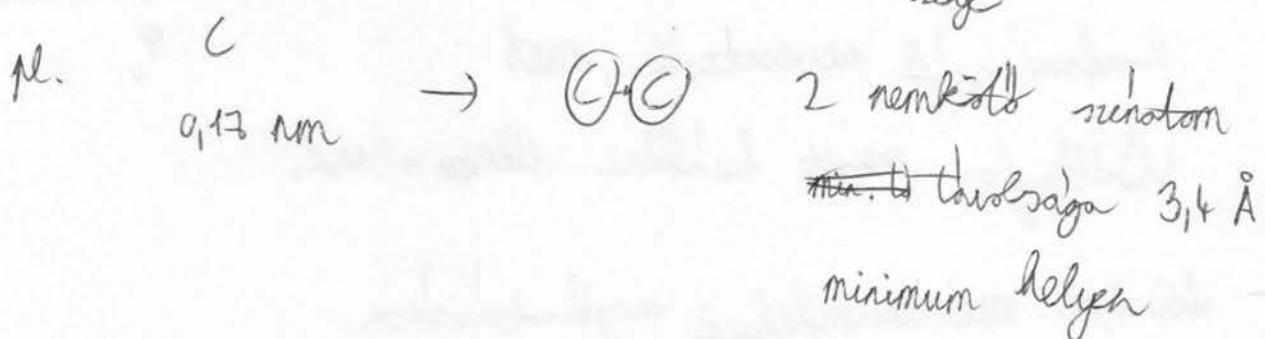
- elektrostatis (lehet par. töltés is, ha polarizáció van)
- H-idi
- van der Waals feszültségi (belétegyük a Pauli-törz-séget)

Lenard-Jones-pot.:  $U(r) = U_0 \left[ \left( \frac{r}{r_0} \right)^{12} - 2 \cdot \left( \frac{r}{r_0} \right)^6 \right]$



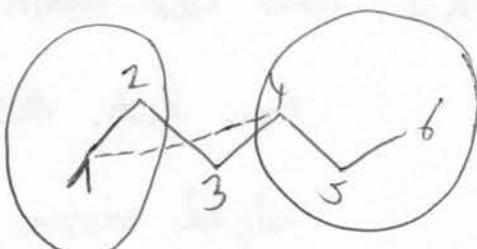
$U_0$ : VdW energia törzstől valószínűsége  
 $r_0$ : VdW kölcsönhatású

nem kötő atomokra megfejtik a VdW segítséget  $\Rightarrow$  atomokra a VdW segítsége "örök"



- nem kötő atomokra
- 4. szomszéd, nagy állandó kölcsönhatású (1-5)

- $1-2\}$  szomszéd  $\rightarrow$  kötő feszültségi



- ~~1-4~~ (szomszéd) feszültségi  $\rightarrow$  ezek nem kötők, de a Lenard-Jones önmagában nem igazán le!

↓

Lenard-Jones pot. + torsz. pot.

$$U(1,4) = (1-x) U_{LJ}(r_{1,4}) + x \cdot U_{tors}(\varphi_{1234})$$

ahol  $U_{tors} \sim [1 + \cos(\beta \varphi_{1234})]$  (Fourier-pot.)

→ ez már jobb eredményt ad

↑  
tors.  
simm.-tors.  
(2 féltréder  
elhely.)

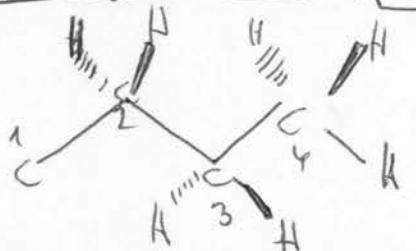
↓  
Fourier-szabályos  
képikebb  
rendben)

de még többi egyszerű működés nagy polimerekre

### modellanyagok kont. analízise

pl. polietilen-szerű láncok

egy torsz. szögű modell : (n-brotán)

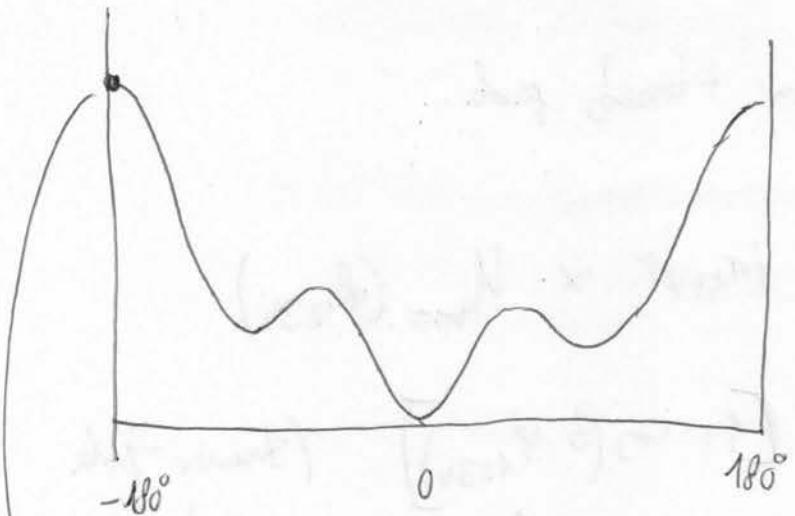


ha ennek meghat. a

kont. energiáiból, akkor

a polietilen kont. energiájára

bővíthetőtethetünk



torz. szig kieg.

szöge  $\rightarrow$  cir lenne a  $\phi_{1234} = 0^\circ$  az eddig jelzésben



fedő illás



$\rightarrow$  dominans kh.

1-4 szektorok

(hengékkel) törökcsavar

(cir illás + nem szektorok eset)

az elnevezés, mert a

cir ironja egy konfig lok. minim.,

ez pedig egy konform. <sup>glob.</sup> ~~maximum~~

$\downarrow$  emiatt nagyobb az energia!

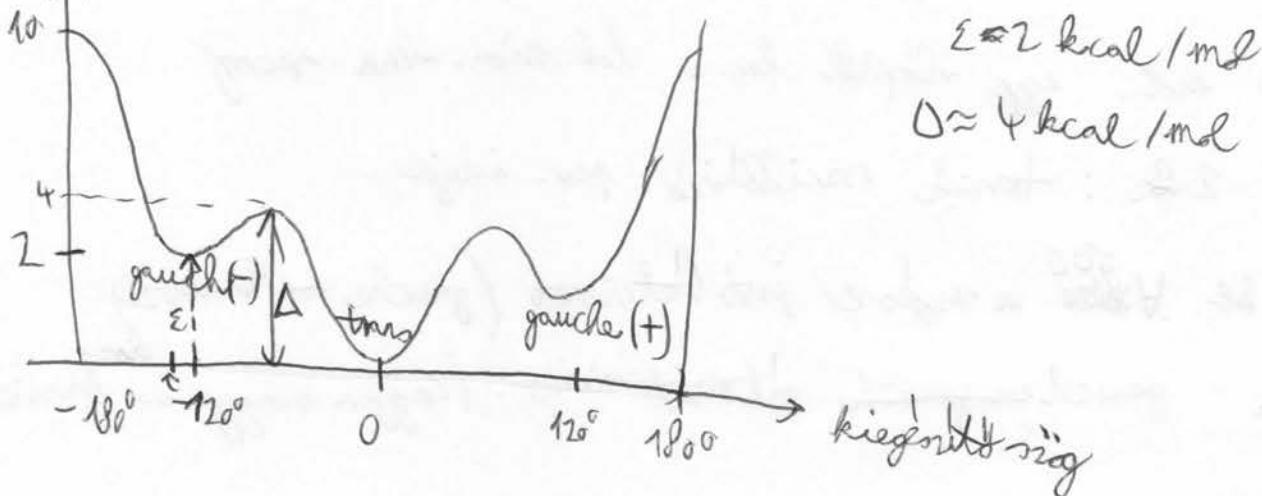
## 4. Dra

(folyt.)

m-bratan konf. energija  $\rightarrow$  a polietilenben 10dbr lokalis konformácia  
cikk hoz meg röle



$E_{\text{tot}}$  (kcal/mol)



konformáció = konf. izomer pl. cis  $\rightarrow$  konf. pot. minimálának vanak lok.

"fd" dds := "cis", de ez globális maximum

$\gamma \approx 60^\circ \rightarrow$  forgatás

• "fejlde" = gauche [go] konformáció

$120^\circ$ -nál kevésbé amellett van a min.



$\downarrow$   $60^\circ$   
metil sz. H-ek körül szabó



lok. max., de jobb kedvezőbb, mint  
a cis

$\downarrow$   $60^\circ$



"nyugtatók" transz konformáció  $\rightarrow$  legkisebb  
energia  
 $\rightarrow$  itt már csak 6H van

$\hookrightarrow$  mol. egg időpill. len a lok. min. -ban vezet

$\hookrightarrow$  2fö : torzi osztályok per. ideje

$\hookrightarrow$  kör.  $H_{\text{trans}}^{500}$  országos jobb időment (gauche  $\leftrightarrow$  transz)

$\hookrightarrow$  gauche  $\leftrightarrow$  gauche átmest nincs (nagyon nagy a  $\Delta E$ ) (nagy a barrier)



attalaktottas PE -x

lok. konf.  $\approx$  n-bután

hasznos energiaszintűk

re.

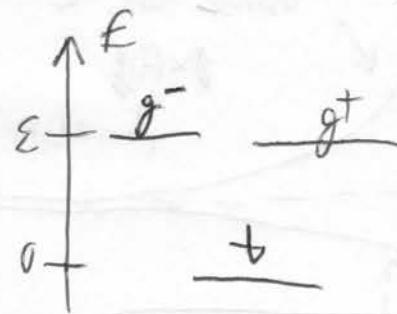


köréltetések

a) a konformációk függvények

b) az idő Hilg. részben anal. módon min. hely kiszámítani

van

+ 3 állapotok közelítés →   
 (szabályos, ha  $E/kT \gg 1$ )

csak a 3 kont.

körv. könyvtár betöltött

~~a telev. ha energia~~

..



Boltzmann-eloszlás

⇒ a kont. száma:  $N^1_{\text{atom}}, N^3_{\text{atom}}$  szig

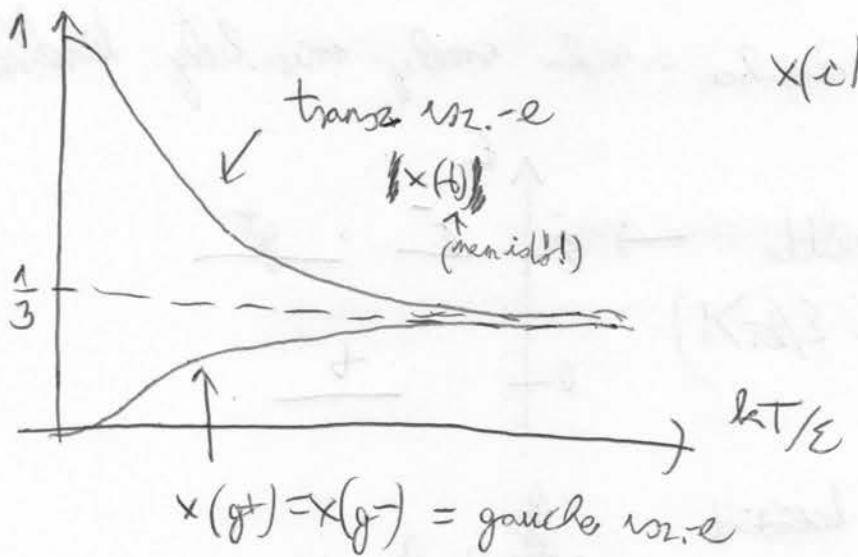
• trans kont.:  $N^1_F = (N^3) \cdot \frac{1 e^{-\epsilon_0/kT}}{1 + 2 e^{-\epsilon/kT}}$  multip.

• gauche kont.:  $N^3_{g+} = N^3_{g-} = (N^3) \cdot \frac{e^{-\epsilon/kT}}{1 + 2 e^{-\epsilon/kT}}$   
 ↓  
 2 gauche

a töre kont. energiája:

$$E = \epsilon \cdot N^1_F + \epsilon \cdot N^3_{g-} = (N^3) \cdot \frac{2 \epsilon \cdot e^{-\epsilon/kT}}{1 + 2 e^{-\epsilon/kT}}$$

$$= (+0 \cdot N^1_F)$$



$$x(\epsilon) = \frac{N(i)}{N-3}$$

a globalis konf. szabály:  $N_\phi = \frac{(N-3)!}{N_+! N_{g+}! N_{g-}!} = N_\phi(T)$

Rdm.-fle  
függ

- magas hőm. limit

$$T \rightarrow \infty \quad N_+ \rightarrow N_{g+} = N_{g-} \rightarrow \frac{(N-3)}{3} \quad N_\phi \rightarrow 3^{N-3}$$

konform. ~~engedélyezett~~ es adja (~~szélesen~~ a kör. ben)

- alacsony hőm. limit

$$T \rightarrow 0, \quad N_+ \rightarrow (N-3) \quad N_{g+} = N_{g-} \rightarrow 0 \quad N_\phi \rightarrow 1$$

DE a bármely való általános kar. ideje nő!  $\rightarrow$  a valóágban

büvegesedés  $T(g \rightarrow b) \sim e^{(\Delta - \epsilon)kT} \rightarrow \infty$

gauche-transz  
általános  
ideje

nem tud bemenni  
az összes <sup>első</sup> konform  
transz.

## simuláció:

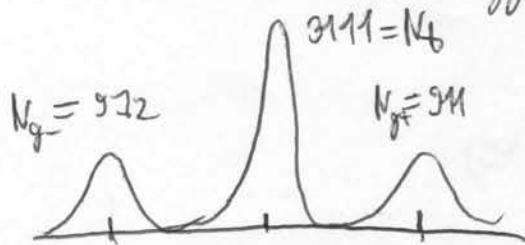
$C_{50,01} H_{10,004}$  PE gombolyag

Könél áll be optimális módszer  $\rightarrow$  ~~szabályos~~ véletlenszerű minimum ~~minimális~~ a molekulára (könnyű a nagyon kedvezőbb kontakthusztat)

↓  
mol. dinamika ( $T=300\text{ K}$ )

relaxáció: 2,5 ps (léptékör 1 fs)

↳ lezárt atomdin. egységekbe

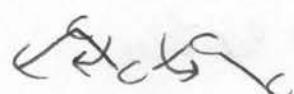


$\Rightarrow$  több-képletek igaz  
a 3 áll. közelítésben

## Faktorai a modellhez

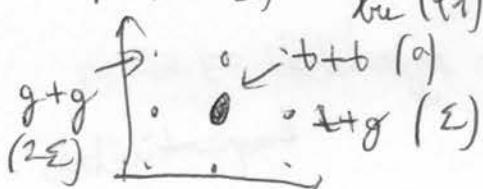
**kooperativitás:** konzolatív + szomszédos konf. kötők (f. szomsz.)

modell: n-penton



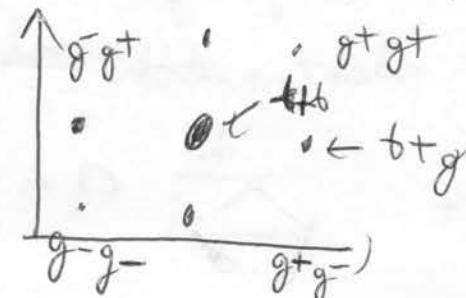
n-ból alapján (fkt. konf.)

$$E_{pe}(l_1, l_2) = E_{bre}(l_1) + E_{bw}(l_2)$$

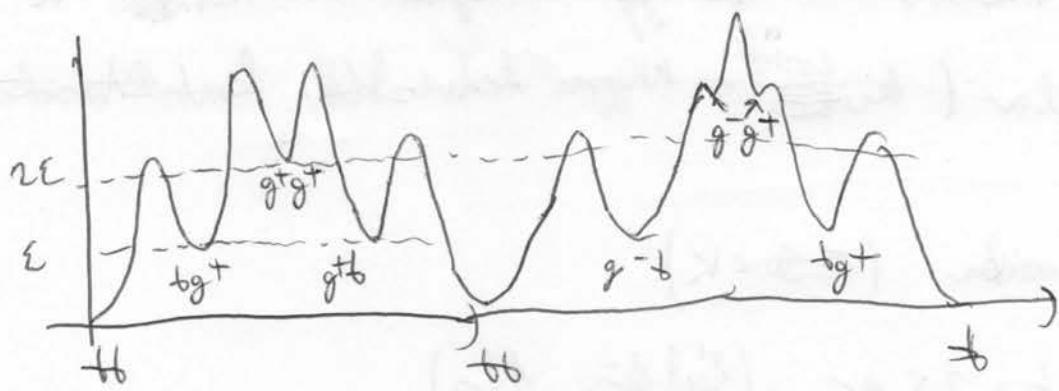


-47

követlen módon n-pentan

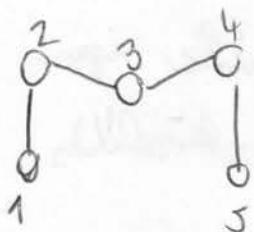


$g+g+$  és  $g-g$  más en. zu lesz



Mi az itt ennek?

( $g+g^-$ )



$g+g^-$   
 $\text{#}(12) \parallel (45)$

$$d(C_1C_5) = d(C_2C_4) = 2,5 \text{ \AA}$$

$$\alpha(C_C \text{ van der Waals}) = 34^\circ \text{ (egys. VdW)}$$

↓  
nem stabil konform.

torzult  $g+g^-$

$$d(C_1C_5) \text{ nagy} \rightarrow \text{csökken a VdW}$$

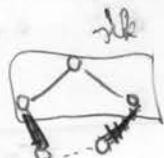
$$d(C_1C_5) \text{ rövid } d(C_1C_4) \text{ lecsökken}$$



kooperativitás: <sup>elő</sup> konform-konformációja

- torzított jelleghez
- időszakosan normális

$g+g^+$



$C_1 \leftrightarrow C_5$  messze vanak egymástól  $\Rightarrow$  nincs

- HF

kooperativitás

simult. eff. ell.:

elst monokl



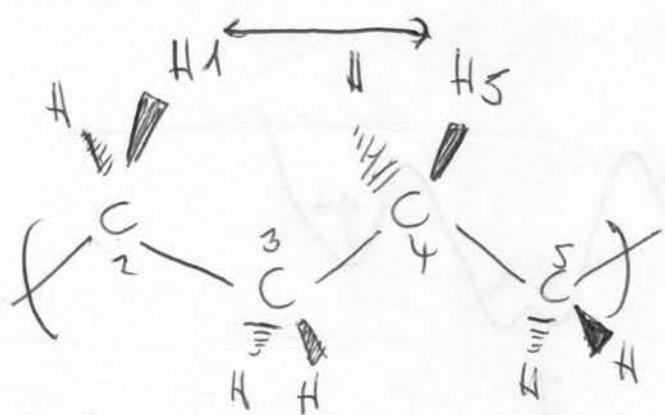
2. monokl

↓  
jellan hasenkl

as n bathnol kappet  
kr. -e

↓  
beobachtet koop.

### oldalesgatde koncentriosa



$H_1$  es  $H_5$  4. monokl

$$d(H_1 H_5) = d(C_2 C_1) = 2,5\text{\AA}$$

$$d(HH \text{ und } W) = 2,4\text{\AA}$$

disolv eff., de mind

soek H ~~van~~ van, best

as energielos van jampelka

← vonsko ksl.



$H \rightarrow F$  case: PTFE (Teflon)

$$d(F_2 F_4) = d(C_2 C_4) = 2,5\text{\AA}$$

$$d(FF \text{ und } W) = 2,7\text{\AA}$$

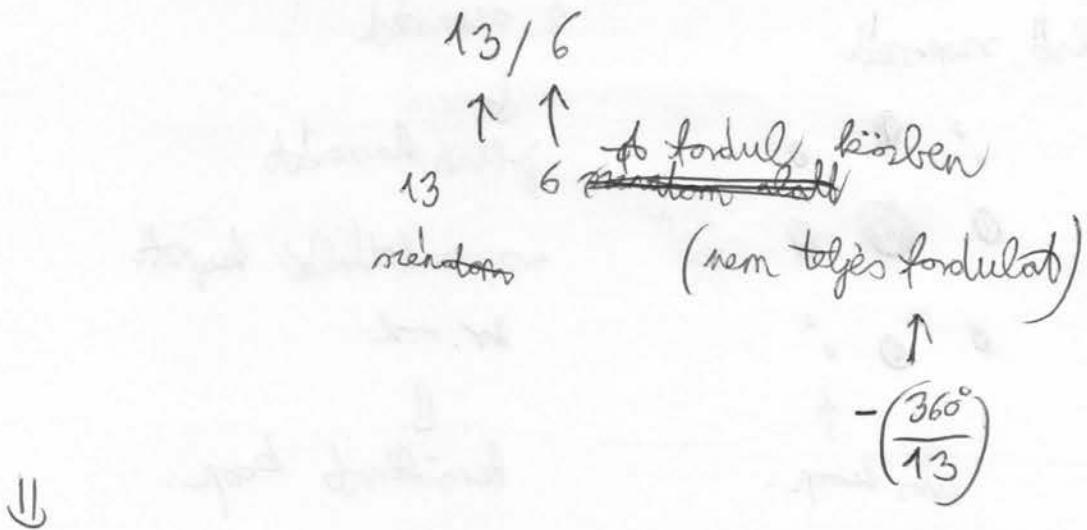
eros

→ tasitte ksl.

↓

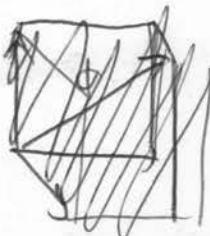
elektronidike a laine

csavarodás lánca: periodicitás: 13 mentő



transz koef. füllszabály: trans + trans

$$\Delta\varphi \approx \pm 11^\circ$$



ha rendszetlenül convergálunk,  
megcsökken az energia

ha még nagyobb az oldalcsapot, pl.  $\text{Cl}$

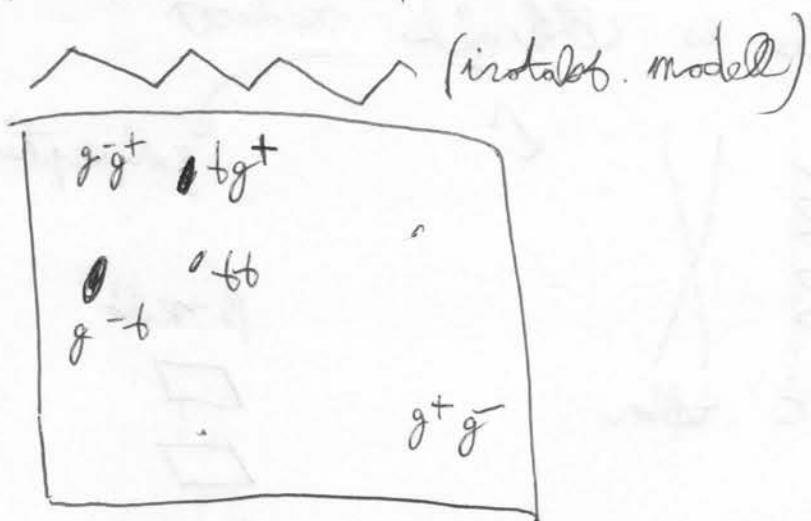
többet kell csavarozni  $\rightarrow$  megnő a minimum  $\rightarrow$  nem lesz /  
 $(\text{CX}_2\text{CX}_2)_n$  stabil !

# de  $(\text{CH}_2\text{CHX})_n$ ,  $(\text{CH}_2\text{CHX}_2)_n$ ,  $(\text{CHXCH}_2)_n$  már stabil

(ha pl.  $\text{CH}_2$ -lól absztrakt polimerizálai, más termékek  
degradálása, ~~gyűjtésen nem~~ kisebb mol.-ban még stabil lehet  
- de a konform.)

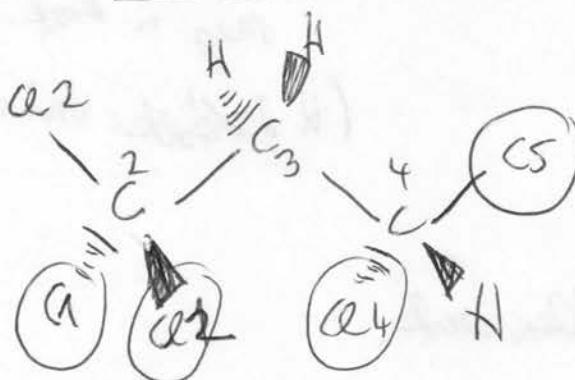
loop. von Polymeren

- $\begin{array}{l} \text{g-} \\ \text{g+} \end{array}$  bedingt 1-5  $\text{kr.}$   
 $\text{g- g+}$   $\hookrightarrow$   $\text{legst. konf.}$



bestimmt a konf. tr!

$\Downarrow$   
↳ rohbaul verarbeitbar verarbeitbar lebt manitoni

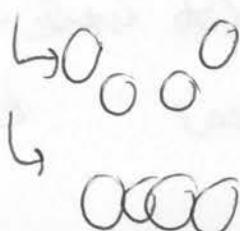


flex verk. stabil

↳ ODD

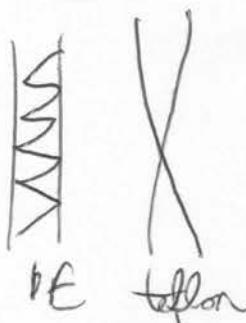
• mindistab.

amide carboxyl



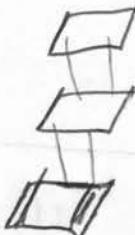
↓  
- rendezett földiis ~~val~~ konform.

• hélix is ciklusos rendezet



polypeptidek

beta-kötő



alpha-helix



4. monoszál

has. meg

a körf.

rendezetet

12. monoszáluk has.

meg a körf. rendet

(H kötők miatt)

⇒ nincs koop.  $\Rightarrow$  rendezetlen szerk.

van koop.  $\Rightarrow$  rendezett szerk. pl. hélix

Polymer hélixek

hatékony atomokat hengeren  
körön körül

- atomok koax. hengerek páratlan hely. el (föld henger is hélez)

- szim. ekvivalens atomok hélix lankászóhoz inkább

de az összes hélix meretben. ( $\approx$ ) egyptoma

- egyszer.; csak rövid. hélyzetek

leírás  $\Rightarrow$  tengelykor.:  $R, W, \tau$

Konelál  $\approx l, \theta, \varphi$  belső bord. kör

szimmetrikus kör. vezetőkörök száma:  $A$  (pl. teflon  $\rightarrow A=1$ )

polipropid  $\rightarrow A=3$

vinylid.  $\rightarrow A=2$  (H.  
ben)

## Bonnerzirkulus / periodikus helix

(ha nem per.  $\rightarrow$  Kis energiával elmenve nagy torziós zigótt. is lejtőtűnk (szély min.)  $\Rightarrow$  halálunk per. helix)

$$p = n \quad p, n \in \mathbb{N}$$

ábrázolás: zárt négyszögellág

$$\frac{A \cdot p}{n}$$

$$\frac{A \cdot p}{pn}$$

↑  
Merkész! Kialakítás



2/1

cikkeltől



3/1



3/2 ~ 3/1



4/1

...

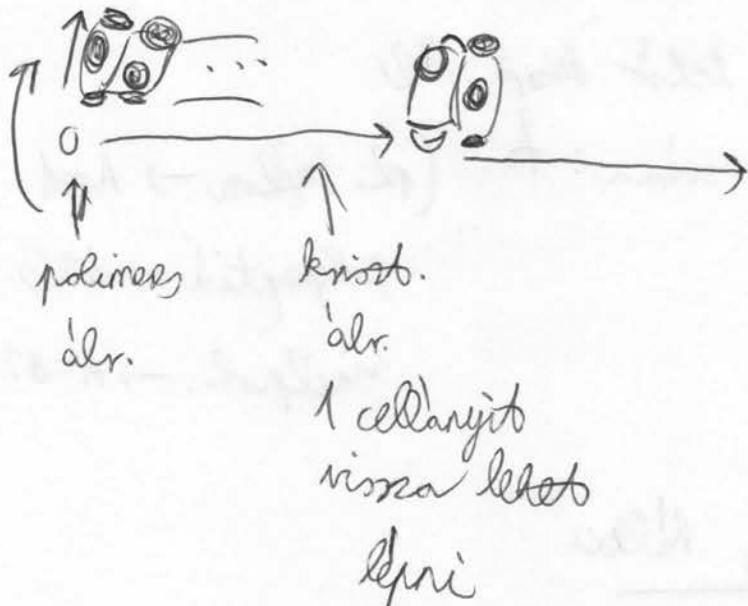
5/1



13/6 (teflon)  $\rightarrow$  13 légi visszatérítés

bisztrallogr.  
 $\longrightarrow$  13<sub>II</sub>

1113 ( $166,2^\circ$ )



• PE       $1 \times 2/1$  ~~anreichen~~

• ~~plastinst.~~       $2 \times 1/4$  ~~H~~  
(2 Variationen:  
(C+O))

• ~~polyprotein, α helix~~       $3 \times 18/5$   
18 atomenkett  
↑ 5. Formulierung  
3 Variationen/Monomer  
3 helix       $100^\circ \rightarrow$  effundulat

# Polimer gomolyag mérőszabályok

## referecse

előadó:

Pekker Sándor

statistikai módszerekkel vizsgáljuk most a konformációsat

vállszövök alakú gomolyag → fiz. tul. k. or Hago módsz., alkott  
függvény

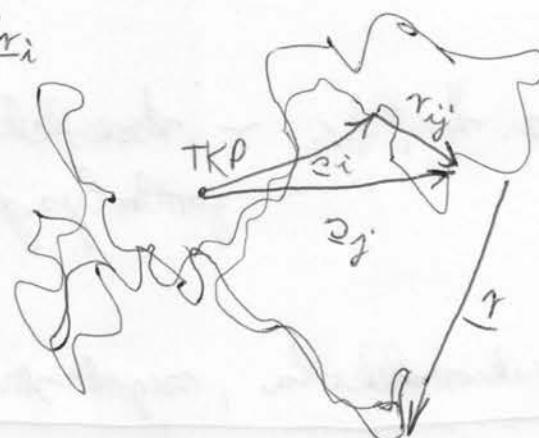
$N+1$  tömegpont (tömegpontok között  $N$  regmencs)

$r_i$ : szövektör

$r_i$ : láncvettör : minden tömegpontnak összesztő vektora

$r$ : láncvegtör =  $\sum_i r_i$

$r_{ij}$ : láncfragmencs vektora



$r$ : egy molekula

Hago sugara

a szövektörök negyzettagának negyzetgyöke

$$r^2 = \frac{1}{N+1} \sum_i r_i^2$$

igazi jellemző mennyiségi betűtartésgyi sugár  $S_R = (r)^{1/2}$   
(közepes összeharapottság)



matik. jel. mértékg.:  $R = (\bar{r}^2)^{1/2}$  átlagos hosszúság

$$R \sim \sqrt{6} \cdot \bar{s}_R$$

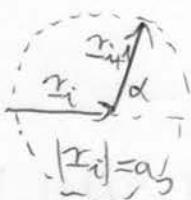
$\Rightarrow$  gömbölgyeg mérete:  $S_R / R$

~~p(r)~~:  $\geq$  valószínűség, hogy ~ r-re esik a szegmensek a gömbölgyegen

Modell: ideális makromolekula, segmensemodell

1)  $N_s$ : segmensek száma

$a_s$ : segmensek hossza



- segmensek térfogata  $\rightarrow 0$  (~ ideális gáz, de nem monográfiak  
tér. v. segmensek hossza  $\rightarrow$  nulardon)

- göndörök kölyörök: kettő es végtelen  $\rightarrow$  hosszú fix ( $a_s$ )

- ideálisan flexibilis: nulardon forg az előző segmensek relatívja  
közel

- R meghat.:

$$N_s \leftarrow \text{segmentum}$$

$$r = \sum_{i=1}^{N_s} r_i \quad (\approx 20)$$

$$\frac{r_i}{\sqrt{N_s}} \approx \alpha$$

$$\frac{r_i}{\sqrt{N_s}} \approx \alpha$$

$$r^2 = \sum_{i=1}^{N_s} r_i \sum_{j=1}^{N_s} r_j = \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_s} r_i r_j = \sum_{i=1}^{N_s} r_i^2 + 2 \sum_{i < j} r_i r_j =$$

$$= \alpha^2 N_s + 2 \alpha^2 \sum_{i < j} \cos \alpha_{ij}$$

↓  
Magdas

$\langle \cos \alpha_{ij} \rangle = 0$ , mivel tetraéderen  
vannak két 90°-os vektör!

$$R = \langle r^2 \rangle^{1/2} = \alpha \sqrt{N_s}$$

ves igaz a landfragmennak

$$r_{ij} = \alpha \underbrace{|j-i|}_{i \neq j}^{1/2}$$

közöttük  
segmentek marad

alaki összehangoltság a md. egész és fragmensei között  $\rightarrow$  fraktalis jelleg

$$N_s \sim R^2 \rightarrow \text{fraktaldim. } (D)$$

lin. metsz

fraktaldim.:  $D_2$

$$\rho = \frac{m}{V} \sim \frac{R^D}{R^0} = R^{-1} \sim N^{-1/2}$$

$\uparrow$

$N \sim R^0$

$D=2$  mofb

minde nagyobb a gömbgyag, amivel ritkabb!

### - R és $S_R$ lepusztás

- lin. polimer :  $S_R = \frac{1}{\sqrt{6}} R \rightarrow \ln \exists R$ , akkor lét.  
azt használjuk

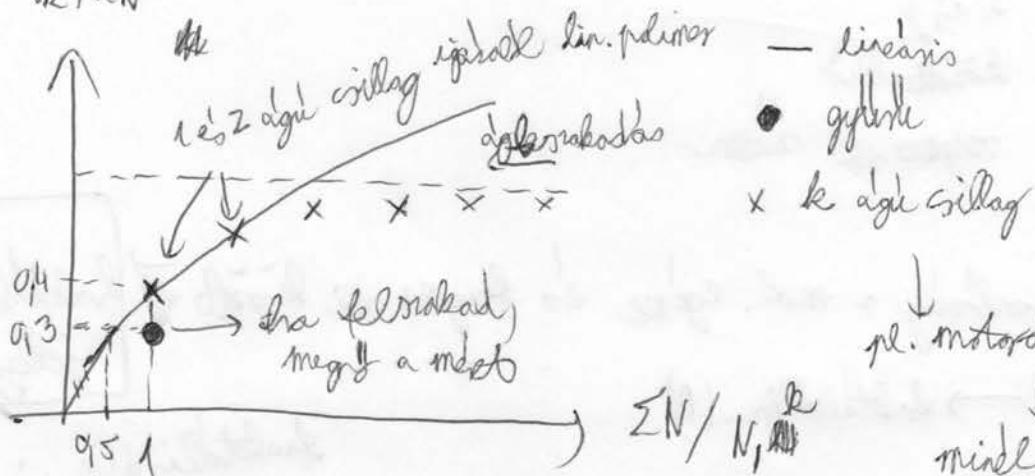
DE eldokumentálják hogy R nem függ, vagy

- gyűrű : lin. polimer nincs ételme, viszont  $S_R$  illeszkedik azon feliratokkal, hogy R nem függ, vagy
- $$S_R^0 = \frac{1}{\sqrt{12}} \alpha \frac{N^{1/2}}{R} = S_R \left( \frac{N}{2} \right)$$
- ↓  
feliratok  
regresszió

'k' aleg súlygörbék, agykent 'N' regresses

$$S_R(k, N) = \left( 3 - \frac{2}{k} \right)^{1/2} \cdot S_R(1, N) \quad \begin{matrix} k \\ \downarrow \\ \infty \end{matrix} \quad \Rightarrow S_R^\infty(N) = S_R^1(3N)$$

$$S_R / \alpha N^{1/2}$$



pe. motorhajtómű rendszere

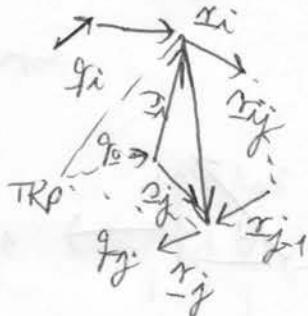
mind több aleg, amiből  
sejtek szintén feliratokat  
~ viszonyban ( $\sim S_R$ )

$R \approx S_R$  körös. (Leveretés nem bold)  
visszadra

1. dia

$$\frac{S^2}{A} = \cancel{\frac{1}{N}} \frac{1}{6} a_s^2 (N+1) \approx \frac{1}{6} a_s^2 N$$

↑



pl. integrálossal

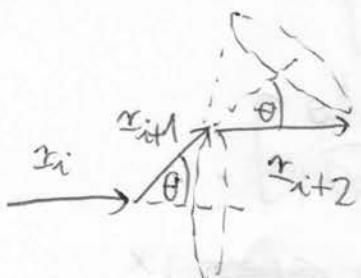
Egyeszen (primitív) segmenstílus  
 $\Rightarrow$  segmenstílus: monomer egység  
 láncsík: láncsík  
 $a_s = l$        $N = N$  (kötésiáron  $\approx$  polin. füg.)

$$R = R_0$$

$$R = l N^{1/2}$$

baj ✓

## 2) Rögzített segmenstílusok



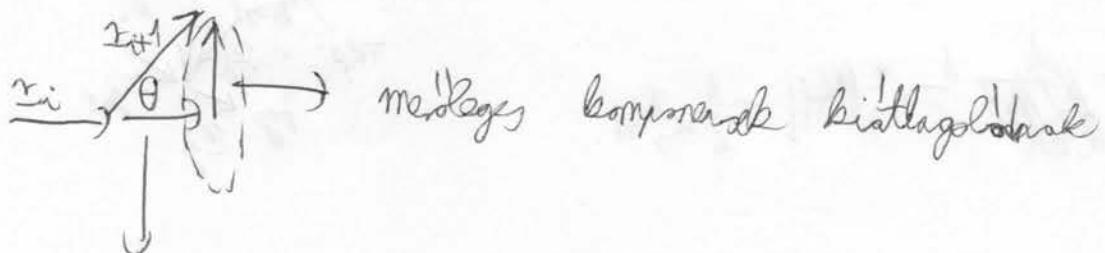
\* minden valtozó torziós szögök  
 kor. flexibilitás

Megelőzhető komplikáció a közel lejtő!  
 ↴ segmenstílusok

$$\left( \sum_{i < j} r_i \cdot r_j \right) \neq 0 \text{ lesz}$$

# Megnövelés jánike

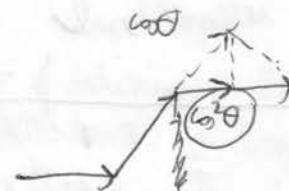
Felbontás:  $r_{i+k} \rightarrow r_{i+k-1}$  irányban  
arra merőleges komponensekkel



$$(r_i \cdot r_{i+1}) = l^2 \cos \theta$$

$$(r_i \cdot r_{i+2}) = l^2 \cos^2 \theta \leftarrow 2x\text{ rettés}$$

$$(r_i \cdot r_{i+N}) = l^2 \cos^{N-1} \theta$$



||

$$2 \sum_{i,j} r_i r_j = \dots = R^2 \cos \theta \left( \frac{1 - \cos^{N-1} \theta}{1 - \cos \theta} + \frac{1 - \cos^{N-2} \theta}{1 - \cos \theta} + \dots + \frac{1 - \cos^1 \theta}{1 - \cos \theta} \right)$$

$$2 \sum_{i,j} r_i r_j = 2R^2 \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \left( N - (1 + \cos \theta + \dots + \cos^{N-2} \theta + \cos^{N-1} \theta) \right)$$

$$2 \sum_{i,j} r_i r_j = 2R^2 \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \left( N - \frac{1 - \cos^{N-1} \theta}{1 - \cos \theta} \right)$$

$$R_\theta^2 = R^2 N + \frac{2}{1 - \cos \theta} R^2 \left( N - \frac{1 - \cos^{N-1} \theta}{1 - \cos \theta} \right)$$

Ha  $N(1 - \cos \theta) \gg 1$  (akkor igaz, ha  $\theta \neq 0$ )

$$R_\theta = R \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}} \cdot N^{1/2} = \underbrace{\left( \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right)^{1/2}}_{>1} \cdot R_0 \rightarrow \boxed{\begin{array}{l} \text{a konkrét megnövelés} \\ \text{a közelítés sorában} \end{array}}$$

pl. tetrahedron közelítéssel:  $\cos \theta \approx 1/3$

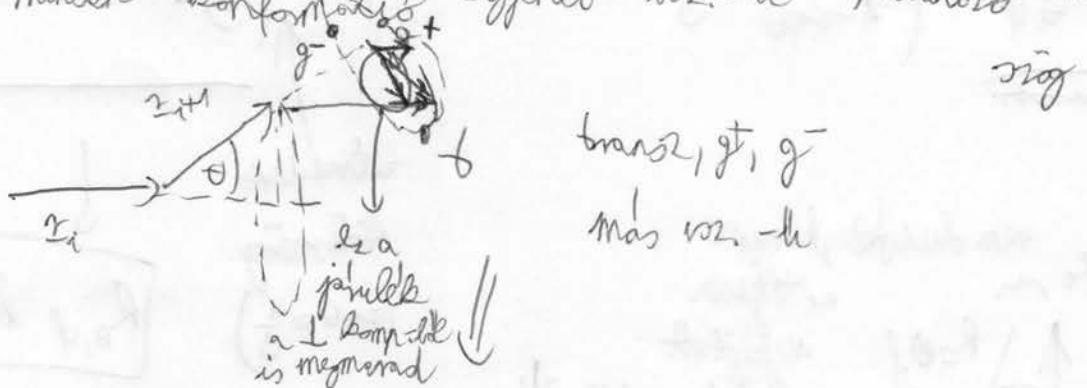
$$\Rightarrow l_0 \approx \sqrt{2} \cdot R_0$$

ez már magas hőm.-en egyet jo közelítés

~~További közelítések javítás~~

### 3) gömb rotáció

nen minden konformitás egyszerűbb → gömb rotáció



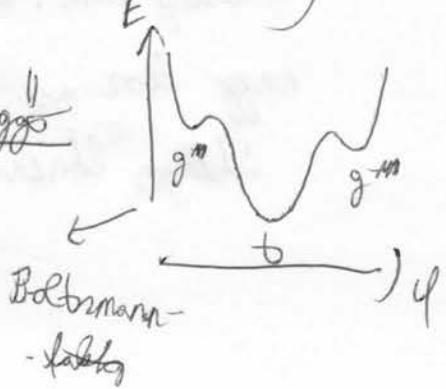
mindig komplex vonalak el!

újabb használás

$$R_{\theta, \varphi} = l \cdot \left( \frac{1+\cos}{1-\cos} \cdot \frac{1+(\cos \varphi)}{1-(\cos \varphi)} \right)^{1/2} \cdot N^{1/2} = \left( \frac{1+\cos}{1-\cos} \cdot \frac{1+(\cos \varphi)}{1-(\cos \varphi)} \right)^{1/2} \cdot R_0$$

rotációs hosszúság, DE ( $\cos \varphi$ ) hőmérsékletfügg.

$$(\cos \varphi) = \frac{\int_0^{\pi} \cos \varphi \cdot e^{-E(\varphi)/kT} d\varphi}{\int_0^{\pi} e^{-E(\varphi)/kT} d\varphi}$$



elég jó a 3 állapot köz. (ha nem akarjuk empirikusan megadni)

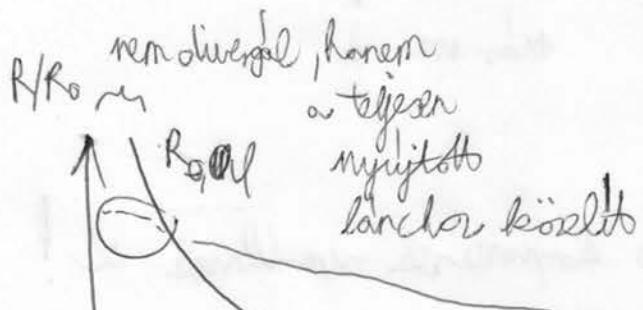
$$g \quad \varphi = \pm 120^\circ \quad E = \varepsilon \quad \frac{g}{\varepsilon} \quad \frac{\partial}{\partial \varepsilon}$$

$$+ \quad \varphi = 0^\circ \quad E = 0 \quad - \quad \frac{\partial}{\partial \varepsilon}$$

$$\downarrow \quad \cos 120^\circ$$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{1 + 2 \cdot (-1/2) \cdot e^{-\varepsilon/kT}}{1 + 2 \cdot e^{-\varepsilon/kT}} = \frac{1 - e^{-\varepsilon/kT}}{1 + 2 e^{-\varepsilon/kT}}$$

$$\Rightarrow \boxed{R_{0,\varphi} = \left( \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \cdot \frac{1}{3} (1 + 2 e^{\varepsilon/kT}) \right)^{1/2} R_0 = \left( \frac{2}{3} (1 + 2 e^{\varepsilon/kT}) \right)^{1/2} R_0}$$



tetraedres  
kötesség  
 $(\cos \theta \approx \frac{1}{3})$

$R_{0,\varphi}$  hom. függő

vonalon ill. hár. az irányadás,  
nem fog kiigazítani a lánc

alacsony hom.-en  
nagy lezár az  
illags elrendezettsége

$kT/e$   
magas hom.-en a konformáció  
maládon átmenetnek legyünk

Hölgy:

#### 4) Rövidítve kölcsönhatások egyszerű hatása

instaktívus, sindiotaktívus stb. láncok

↳ állapot láncsztr. hasonló jellegű

feltelez: csak rövid lánc, determin. sz.

↳  $\Theta$  állapot  $\hookrightarrow$  (ideális makromol.)

körös jellemzés:  $R_\Theta \sim R_0 (= l \cdot N^{1/2})$

$$R_\Theta = C^{1/2}(t) \cdot l N^{1/2} = C^{1/2}(t) R_0$$

$C(t)$  konst. arány

$$R_\Theta^2 = C(t) R_0^2$$

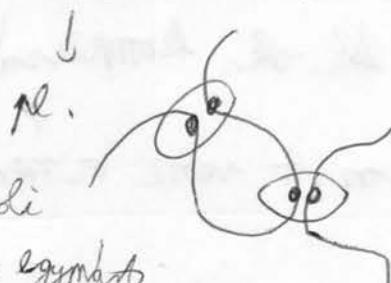
pl.  $C(t) = 2$ , ~~láncozat~~  $R_0$ -nél

~~rövidítve~~ (igazolt kölcsönhatás)

mivel meredek a lánct,  $C(t)$  annál nagyobb lesz

#### $\Theta$ állapot jellemzés

- mikor működik ez? hosszúhalmi vagy kiállított áll.-k



ha 2 törde

segmens egymás

megközelítő → segmens

saját terfogatán belül taszítás, ezen kívül belül vonzás is

(ell. negatív szabályozás)

→ (~~ilyenek~~ voltak benne  
a rövidített torzis  
mögébe is  
előbb van torzis pl.  
Vd. Wert)

ha a vanó dominál → csökken R → globula

tarthat → II → no R

pl. oldozóben

$\Theta$  állapot:

ha a vanó I-tartott komplexálja egymást → id. polimerként vis. (Boyle-kön.)

ilyen (monomer)

ph-s:

1. saját monomer - saját monomer → zsugorodás (ronda)

2. II - idegen → 2 ellenállás boldog

3. monomer - oldószerek

4. oldószerek - oldószerek

ha II

ha II

megnöveli

lecsökkeneti

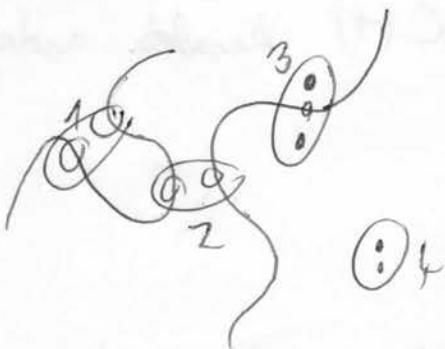
I-es hatásuktól

I-es hatásuktól → feszültség

zsugorodás

(jó oldószerek)

(~~nincs oldószerek~~)



id. állapot lehet

- a  $\Theta$  homogénettől: a ph.-k komplexálja egymást

-  $\Theta$  oldószerek: jó s.m. + nincs s.m. → zsugorodás és feszültség, bikomp.

- polimer oldószerek → csak 1 es 2, de ezek mindegy bikomp. mindig  $\Theta$  áll.-kor

l. oldószerek mindegyik monomer

ideális polimerek megalakulatnak

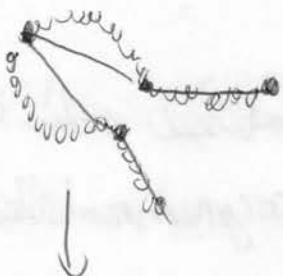
$\Theta$  állapot ~ átkeletkezés id.  
flex. lánc

### Equiválenz segmensmodell

ideális flexibilis lánc  $\leftrightarrow$  merev mol. lánc

a ketto lánc

=)  $\boxed{\text{segmen} \neq \text{kötés}}$



hosztott atomláncokat merev segmensként

beszél, de a segmenskék egymágy

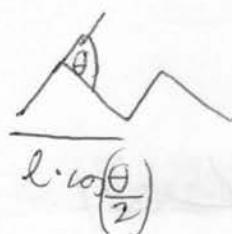
flexibilitás („feszültség”)



(elvonásokkal az atomi felületekkel)

!!!

• rugaltságos lánc (rendszíros)



$$R_m = l N \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

most  $\alpha_s \neq \text{atomlár.}$

$$\boxed{\alpha_s \neq N_s \neq N}$$

flex. segmensmodellre

• gömböltyag alakú láncszektor -a:

$$R_\theta = C^{1/2}(t) l N^{1/2} = R_\theta \equiv \alpha_s N_s^{1/2}$$

ekiválenz segmensmodell

$$\Rightarrow N_s = \frac{\cos^2(\theta/2)}{C(t)} N$$

elv. segmenshossz

$$\alpha_s = \frac{C(t)}{\cos(\theta/2)} l$$

-M-

$$\text{nyitási arány: } L_{\max} = \frac{R_m}{R_o}^x = N_s^{1/2}$$

↓                           ↑  
előtér rész                 nyitárra  
pl.  $N_s$ -t meghat.

Miért fontos ez?

↓

láncregesszorozás, részegeszír ← Mivel modellrel nem kizártani, de akv. regisztrációs modellrel könnyű

láncregresszió: nagy számú részbeni részegeszír

$L_s$  előzetes → centrális határolások felére  $\Rightarrow$  (Gauss-Elmendorff)

levezetés: bonyolts!

regresszióm → levezetés  
- II - hossz → levezetés

1D lgy.  $\rightarrow$  3D lgy. (ridnyak fülesek)

$N(r)$  meghat. 1D lgy. alapján

$N$ : levezetés

$N_{+-}$ : jobbra/balra levezetés száma

$l$ : -1-hossz

$x$ : elmozdulás

$$N = N_+ + N_-$$

$$x = N_+ l - N_- l$$

$$\Rightarrow N_+ = \frac{N}{2} + \frac{x}{2l}$$

$$N_- = \frac{N}{2} - \frac{x}{2l}$$

elliptikus

$$\sqrt{2} = \frac{N!}{N_+! N_-!}$$

adott  
elmond.  
hányflekk állhat el?

$$\sqrt{2} = 2^N$$

ötös eset

1/2 oszt. d  
binom. levez.

$$P(X) = \frac{\sqrt{2}(X)}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2^N} \cdot \frac{N!}{N_+! N_-!} = \frac{1}{2^N} \cdot \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \frac{X}{2e}\right)! \left(\frac{N}{2} - \frac{X}{2e}\right)!}$$



$$\ln P(X) = \dots$$

↳ Stirling formula ( $N! \approx N \ln N - N$ )



$$\text{ha } \frac{X}{N\ell} \ll 1 \quad \ln\left(1 + \frac{X}{N\ell}\right) \approx \frac{X}{N\ell} - \frac{1}{2} \left(\frac{X}{N\ell}\right)^2$$

( $X^2$ -ig kisebb elemek)

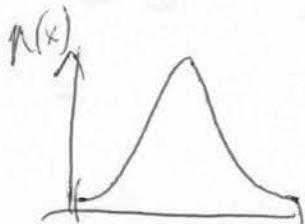
$$P(X) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} e^{-\frac{X^2}{2N\ell^2}}$$

baj: minden második x-től 0,

↳ Korrükció ↕ attól függően, hogy N mennyi  
vagy páros

$$P_{\text{norm}}(x) = A \cdot e^{-\frac{x^2}{2N\ell^2}}, \quad A \rightarrow \text{lyuk meghatározó hőmérséklet}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1 \Rightarrow A = \left(\frac{1}{2\pi N\ell^2}\right)^{1/2}$$



$$\boxed{3D: P(z) = \left(\frac{3}{2\pi R_s^2}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{3}{2R_s^2} z^2}}$$

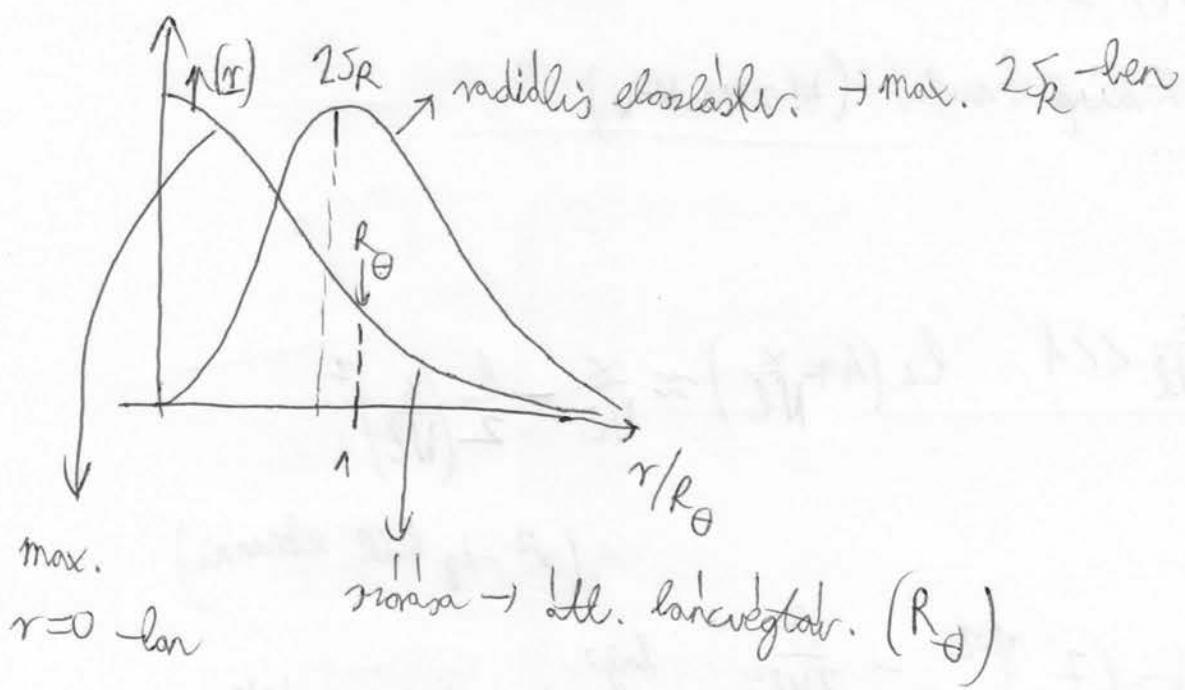
18



ételelméses: lánca egysége origóban  $\rightarrow$  működésre vonal el  
lesz ( $r, r+dr$ ) könyezetben  $\sim$  marásik meg

### radialis eloszlások.

$$4\pi r^2 N(r) \rightarrow \text{irányadás}$$



### Gumiműgalmaság termelői alapjai

viszahibás eset



$$F(r, T) = U - TS$$

működés!

S is függ r-től !!!

$$f = \frac{\partial F}{\partial r} = \frac{\partial U}{\partial r} - T \left( \frac{\partial S}{\partial r} \right)$$

visz. előre def. hibák  $\Theta \rightarrow$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) = f_U, \quad -T \left( \frac{\partial S}{\partial r} \right) = f_S \quad f = f_U + f_S$$

$$f_2 = f - \frac{\partial f}{\partial T} T + T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_T$$

↓

$\frac{\partial f}{\partial T}$  termibole

$$f_2 = f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_T$$

guming. alapegetek

menyai  
storm.

Rain. fugges

k-llges  
menyai an  
entropialol

$$\downarrow$$

$$F(r, t) = ?$$

↓

velol fe kijon

id. gantong

$$p(r) = \frac{v(r)}{\sqrt{r}} \quad (\text{Rathole})$$

$$\sqrt{r} p = \int v(r) dr$$

$$S(r, t) = k_b \ln \sqrt{r} (r, t) = k_b \ln r + k_b \ln p(r)$$

$$S(r) = k_b \ln r + \frac{3}{2} k_b \ln \left( \frac{\beta}{2\pi R_s^2} \right) - \frac{3}{2} k_b \frac{r^2}{R_s^2} = S_0(t) - \frac{3}{2} k_b \frac{r^2}{R_s^2}$$

relax off all enter ja

$p(r) \propto$   
kinemot  
similefr.-ll

konform. energia:

$$\text{la } r \ll R_s \rightarrow U(r, t) \approx U_0(t)$$

↑  
max.  
nugitob

nem fugg a megy-fel, cook  
a konf.-He

Megnyitossal  $\propto$  en  
sökken az entr.

maloden

$$F(r,t) = f_0 + \frac{3}{2} \frac{kT}{R_0^2} r^2$$

$$f = \left( \frac{\partial F}{\partial r} \right)_T = 3kT \cdot \frac{r}{R_0^2} \rightarrow \text{magokt in. a gomolyag}$$

$$f = Dr$$

$$0 = \frac{3kT}{R_0^2} = \frac{3kT}{a_s^2 N_s} = \frac{3kT}{C(F) l^2 N} \rightarrow \text{minél nagyobb a gomolyag, annál gyengébb a magokt m.}$$



terhalostok  
polimernele

a terhalostokkal forditottan arányos  
a rugalloség

kisebb igazság eset : gránit a környezet gumi zállan  
terhalostok

## 5. óra

Kürti-féle rész: vinyl a homolyon

vinyl. ette. Au / Kürti

### Konjugált rendszerek polimerek

1) vannak 2-es, 3-as kötésök is, 1-es kötésekkel ~~pl. alfa~~

"veretű" ("fémes") polimerek

- amiket eddig résztünk (PE, polistirel,...) nevezünk voltak
- a n-ek veretű is lehetsék → optikai tel.-sé
- elektronos

2) példák:

a) poliacetilen



cis - poliacetilen



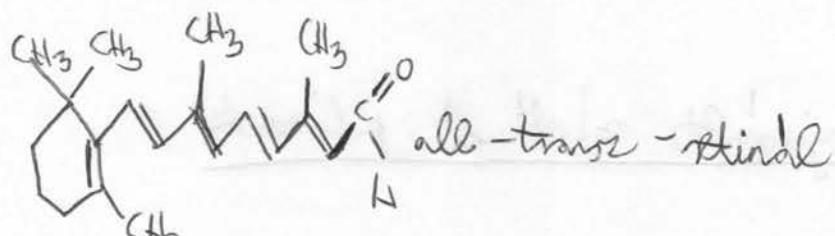
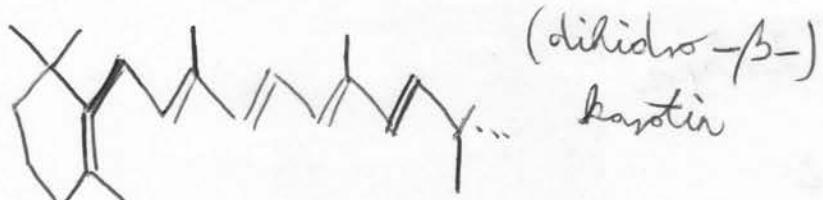
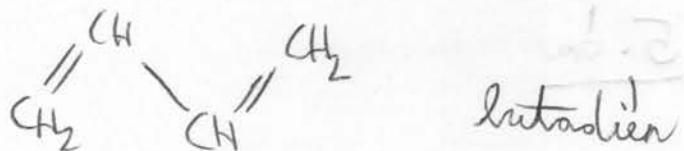
trans - poliacetilen

(all-trans)

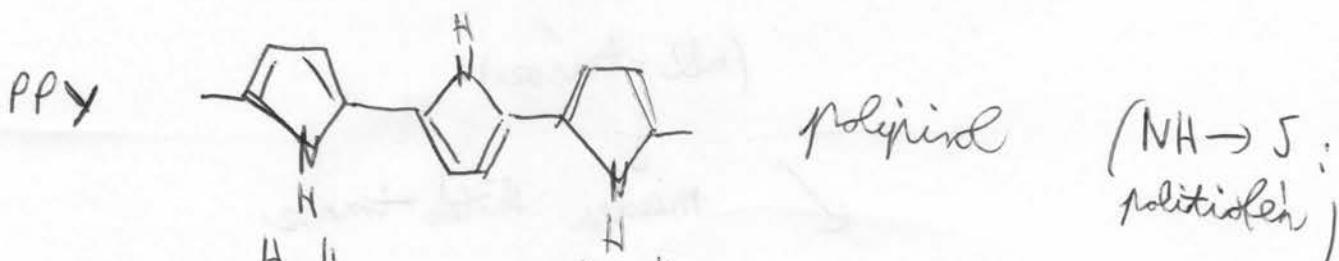
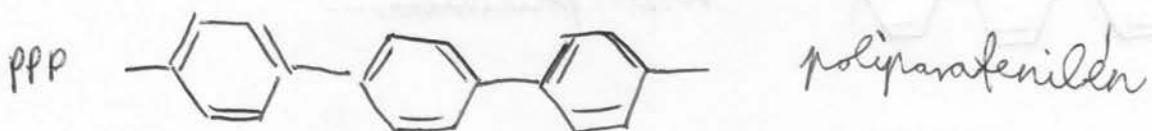
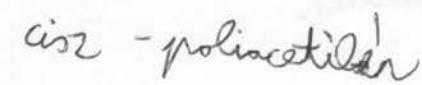
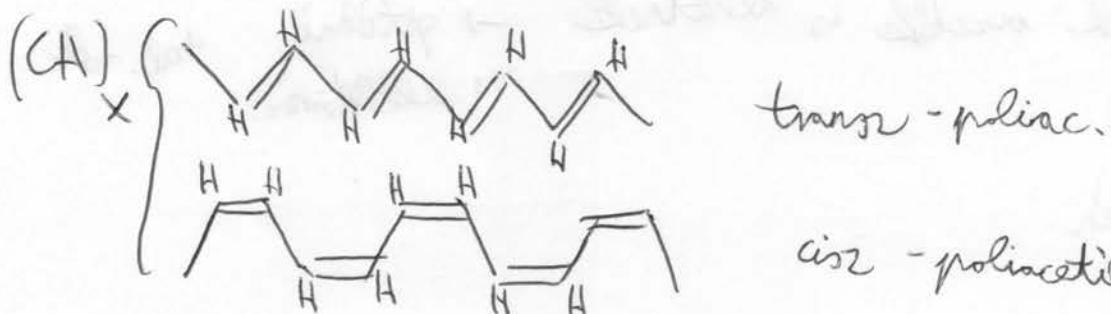
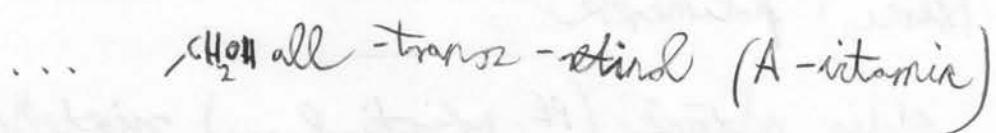
✓ minden kötés - trans

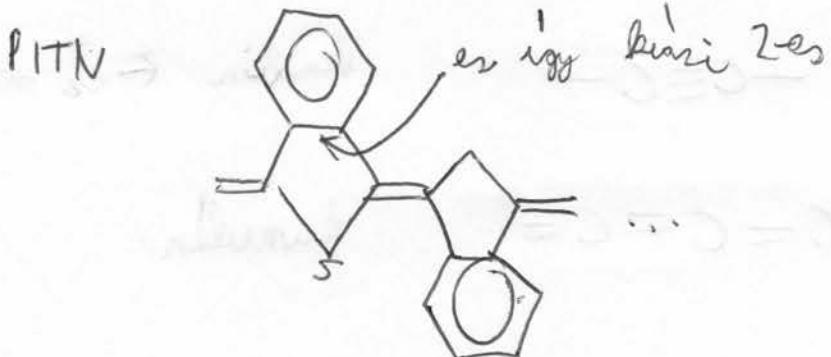
továbbiakban trans előbb lesz öljük



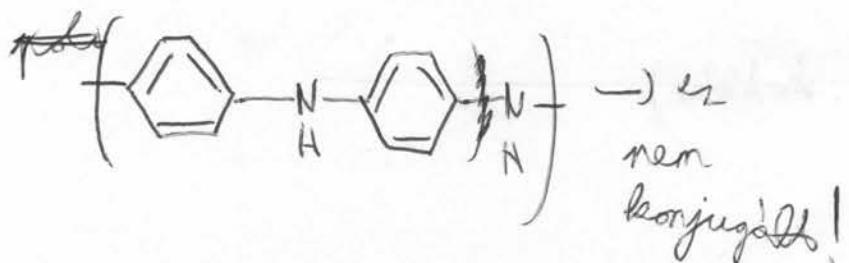


lattes folgernata

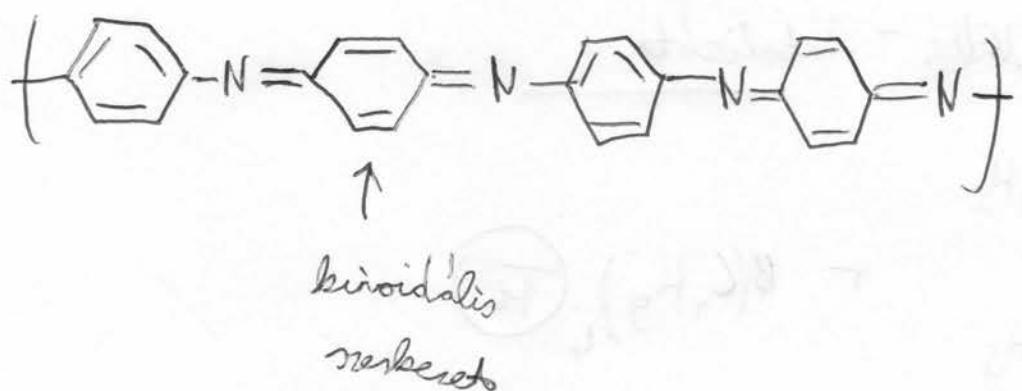




polianilin:

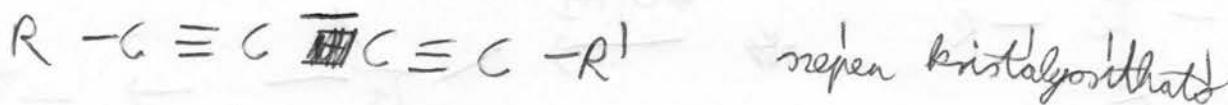


polianilin  
(leuco emeraldin)

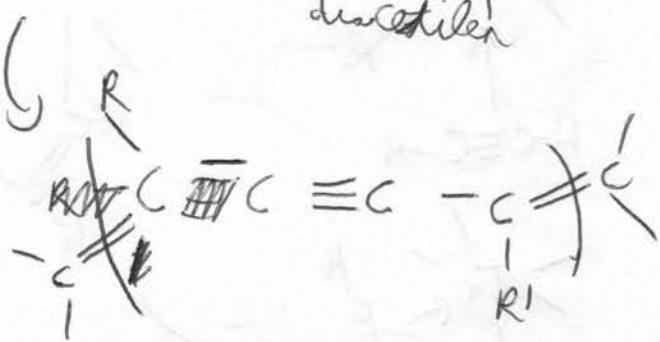


b) himas kötetek:

- polidiacetilen



diacetilen



polidiacetilen

2-1-3-1-2 kötelek

- ~~C~~ nélk.

- polikarbonat



Karbonat  $\leftarrow$  ex stabil



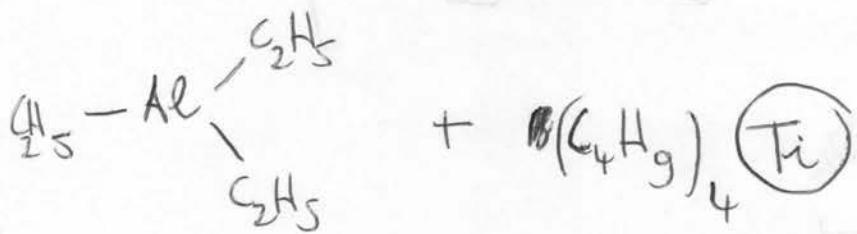
kumulen

### 3) Metallkatal.

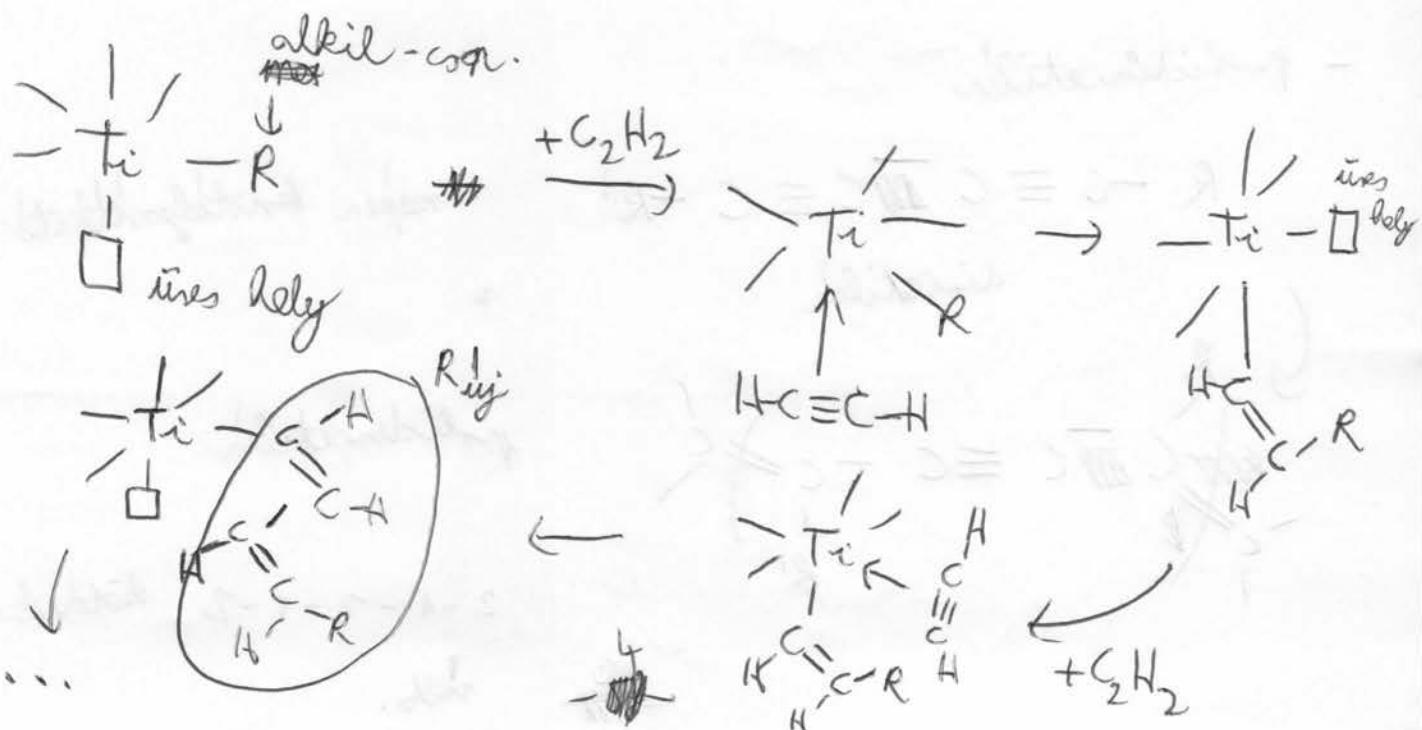
a) gängig polim. (l. Katalan)

b) Fünfkomplex

Ziegler - Natta - Katalisator:



(~~triethyl~~ triethyl-alum.)      (~~tetrabutyl~~ tetrabutyl-titan)



errel a cis vittorat jön létre

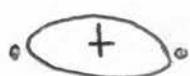
DE az trans vittorat a stabilabb



a cis vittoratot le kell hútni, hogy ne  
isomerizáljon h.

#### 4) Elektromos munk.: kötősek

o val + II elektroosz



o polya : 0 az imp. mom.-nak a  
tengelyre vonva retüle



π polya : eljelét vált a fasis, a polypmom.  
retüle 1 (f. egységen)

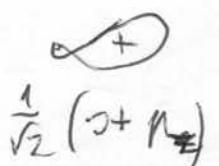
MOLCAO

táblát nyer röle a mol.-nak

kilindírozás: s+ p atompolya → sp hibrid ~~π~~ polya

• sp

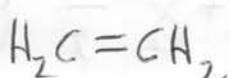
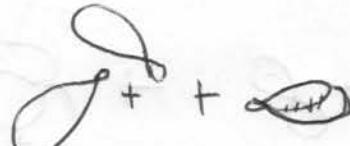
mol. polya



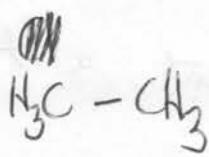
$$\frac{1}{2}(s+p_x)$$

$$\frac{1}{2}(s-p_z)$$

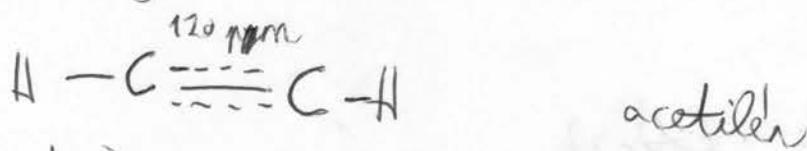
• sp<sup>2</sup>



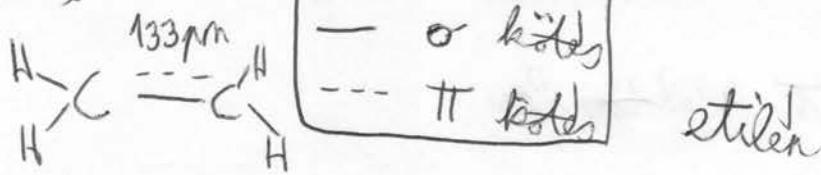
$\sigma p^3$



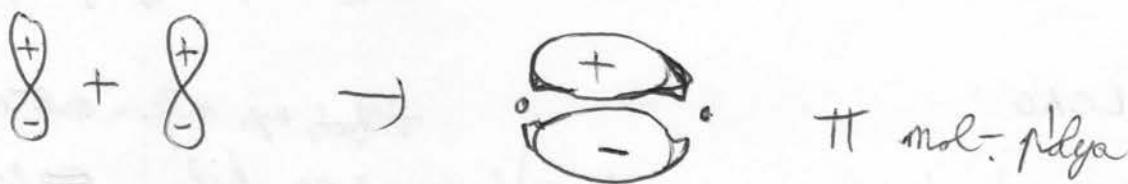
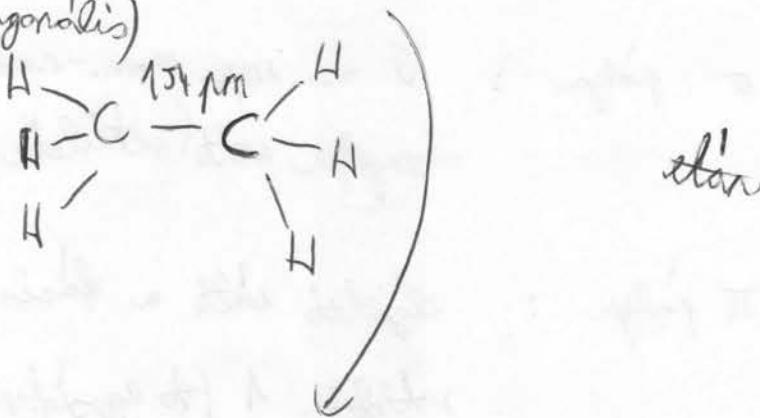
$\sigma p^1$  (linearis):



$\sigma p^2$  (trigonalis)



$\sigma p^3$  (tetragonalis)



$\text{N}_2 \quad \text{N}_2 \rightarrow$  elek

most

nem hidridizálódnak

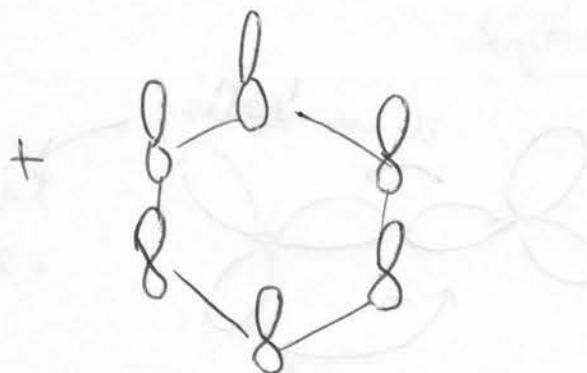


többzös kötés mozaikra húzza az atomrendszeret

- benzol:

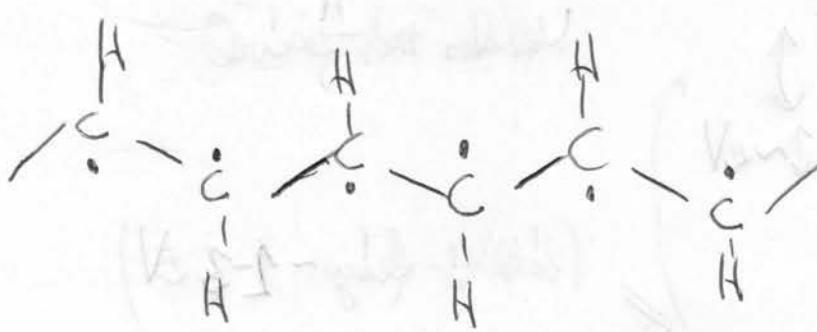


$\sigma$ -ráz



$\pi$ -pálya

- poliacetilen:



$sp^2 - \sigma$  ráz

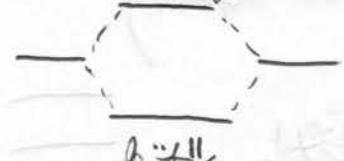
+

$\pi$  elektronok

(•)

## 5) Sávrekord

1. oszt.: lárvák



2. oszt.

2x deg.  $\rightarrow$  felhasadás

• kötl.

2. oszt.:

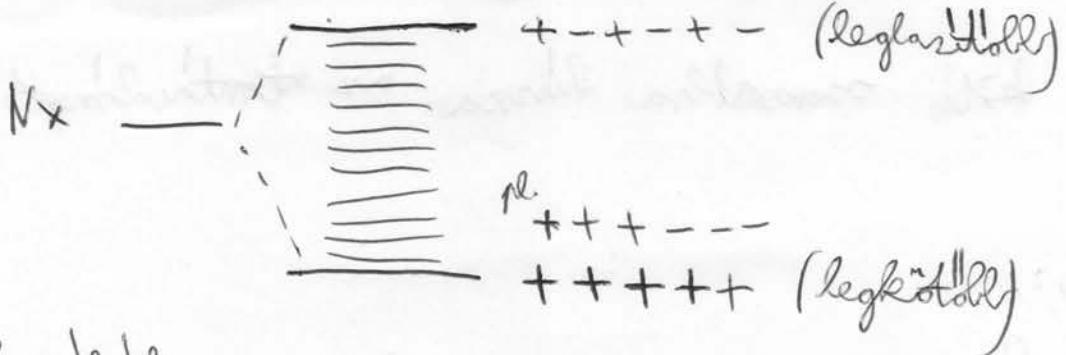


N atom

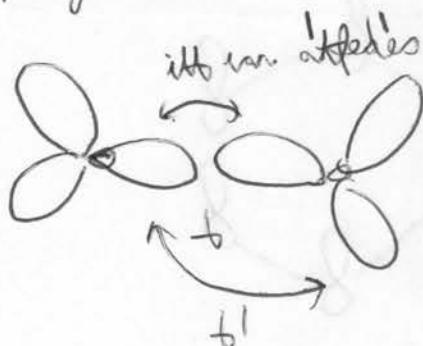


Nx deg.  $\rightarrow$  felhasadás

sárva



- mol. polylek

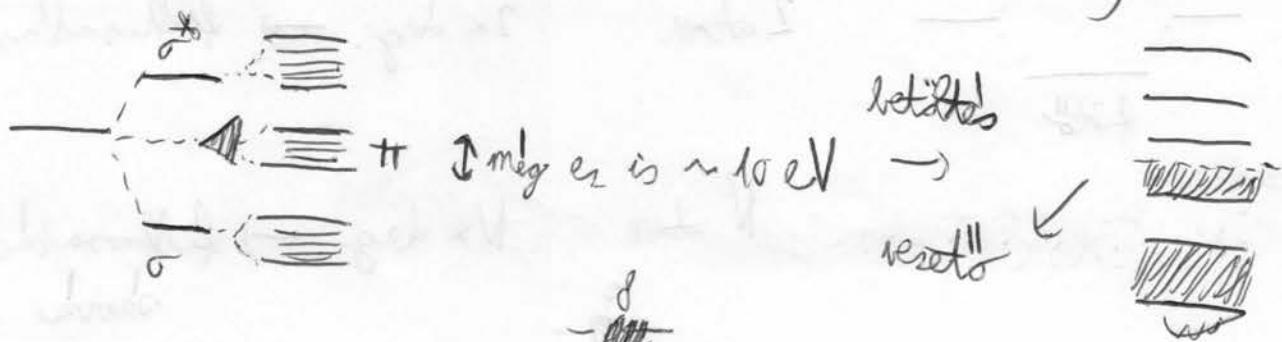


ilyenkor két 2 atomos sz.,  
az csak  $\downarrow \rightarrow$  hosszú van  
dimenzióiból

$\cdot +^{\prime} \neq 0 \rightarrow$  sajnos nélkülözés

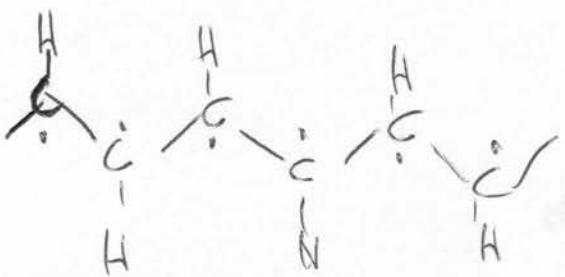


+ atomic  $\rightarrow$  polylek → 2. molalek (egyenlő több)



optikai tul.: bármilyen fénnyel tud nyeri, és emiatt  
szövői (sziszenteri) is tudja

DE hányleg lúg van?



- fenti gondolatmentességek miatt, ha alkiválasztjuk az atomokat

- attenelő részletek:



attenelő részletekkel műsorba helyez!

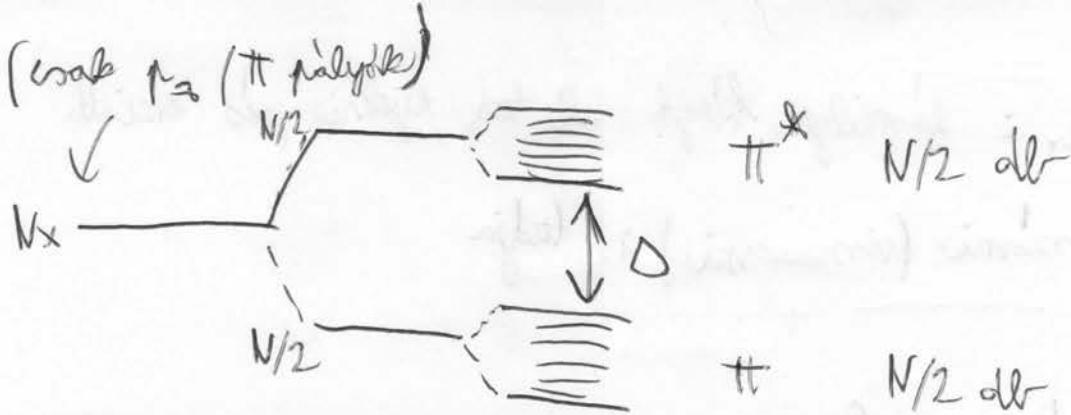
TT elektronoskálával műsorba helyez, az 1. szabály kell



a kettős kötés rövidítés, nagyobb az átfedés!

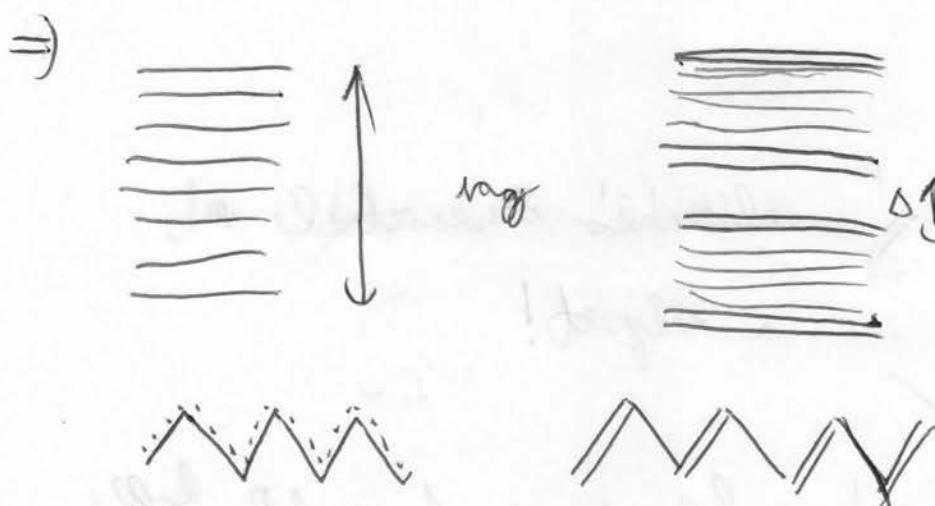
↓  
dimenzióit határozza (1-es kötésen kívül nincs átfedés)





tes halvikkon  
 kerestüle is  
 van kis átfedés

$\Delta \neq 0$  gap less!  $\rightarrow$  félvezető / szigetelő



Mélys  $\rightarrow$  a konjugált rendszerekkel kell közelíteni

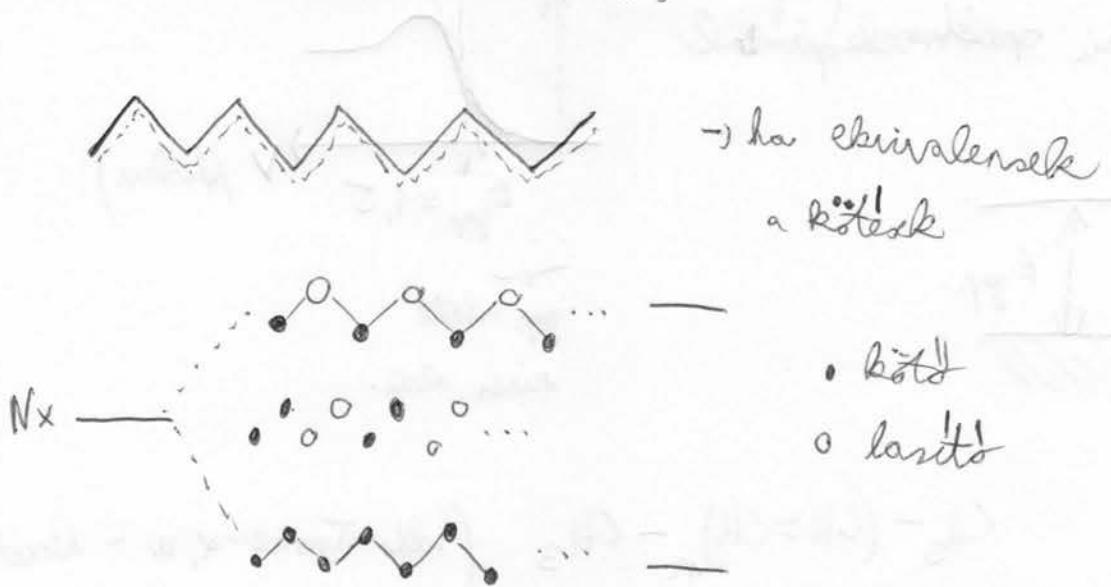
$$r_{\parallel} \approx 1,36 \text{ \AA} \quad > 1,33 \text{ \AA} \text{ (igazi kötés)}$$

$$r_{\perp} \approx 1,44 \text{ \AA} \quad < 1,54 \text{ \AA} \text{ (igazi kötés)}$$

HF dimenziálásnak hogyan néznek ki a szabályozói?  $(+++-\dots)$

6. óra

# 1) polimerikus szénszövök (foly) (dék. vs. alternális kötésök I)



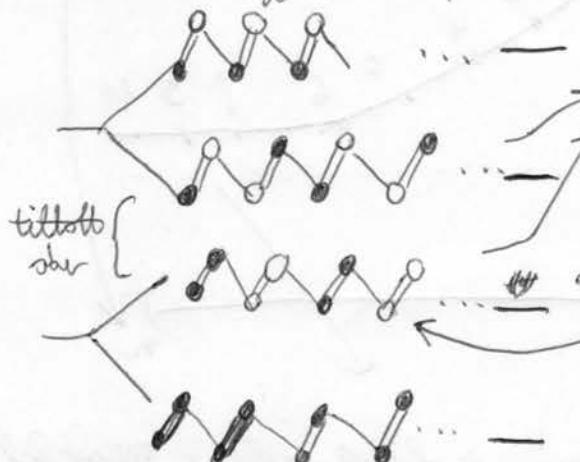
kettes kötés rövidebb → nagyobb átfedés



$$\frac{N}{2} \times$$



$$\frac{N}{2} \times$$



ha a kötések ekivalensk  
levelek, erék, az allapotok  
energetikailag megegyeznek  
DE most különök a kötőszörök miatt

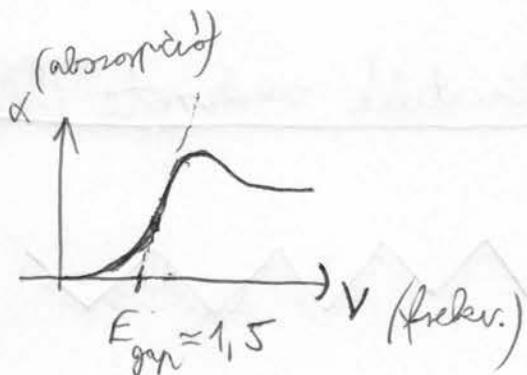
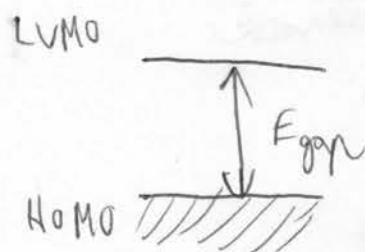
a láncban belül  
kötő, ~ hosszabb  
kötéssel lánc

a kötő legnagyobb valószínűsége allapot (az energia  
piac változásai a kötőszörök miatt → egyik  
enélküli, másik gyengébb látta)

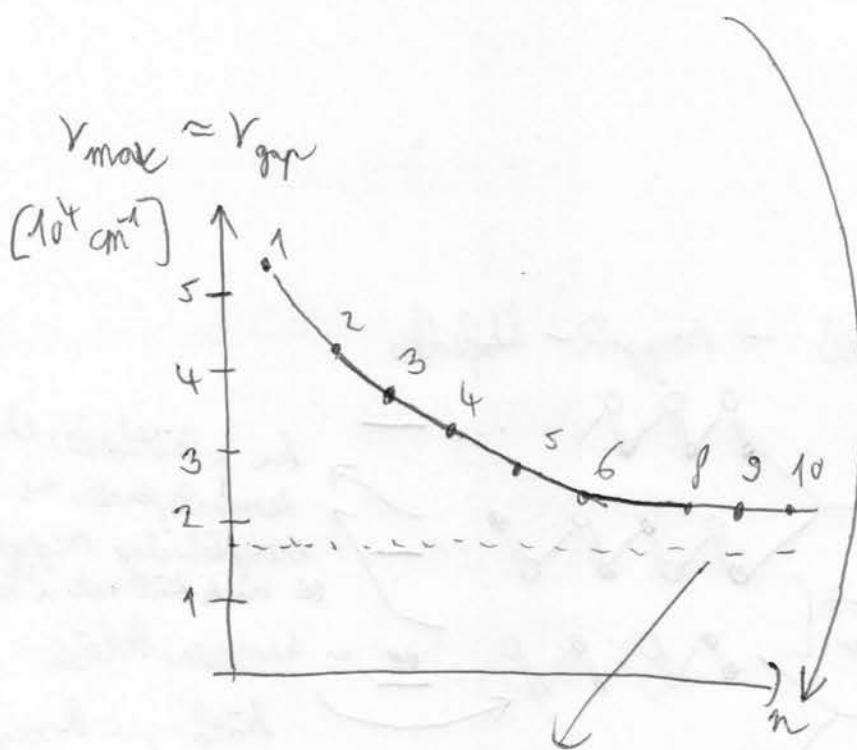
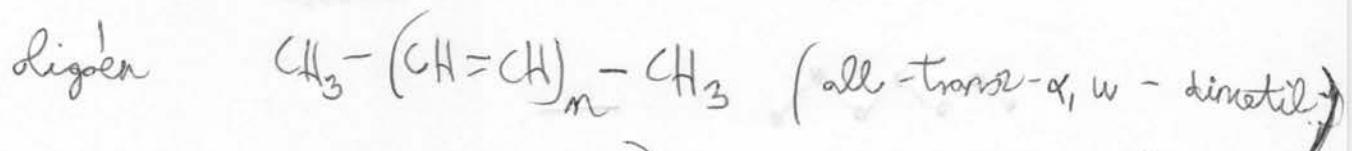
## 2) Mérésök:

i) gap

re. optikai spektrumképzéshez



gap alatt  
nincs alatt.



$\Delta E \sim \frac{1}{n}$  (eloszlás  
záró körzete)

$\propto$  hosszú polimernek megfelelő tiltott szín  
 $\neq 0$ !

$E_g \approx 1,5 - 4 \text{ eV}$

## ii) alternálás

$(CH)_x$

R&G-nem lehet jól mérni, mert

aztán nem kristályosak



NMR merks  $\rightarrow^{13}\text{C}$  (Yannoni, Clark)

Eloállítás: Sevej  $\text{H}-^{13}\text{C} \equiv \text{C}^{13}-\text{H}$  is!



újabb robbanás acetilen is  
a polimerizáció előtt

↳ robbanás ~~egyben~~ <sup>1 molekulában</sup> melle

ezek a hármasan  $\leftarrow 2^{13}\text{C}$  is robban  
is egymás mellé  
kevülnek



PAKE-doubled

↳ dipolter miatt  $\sim \frac{1}{r^3}$

+ eredeti is robban



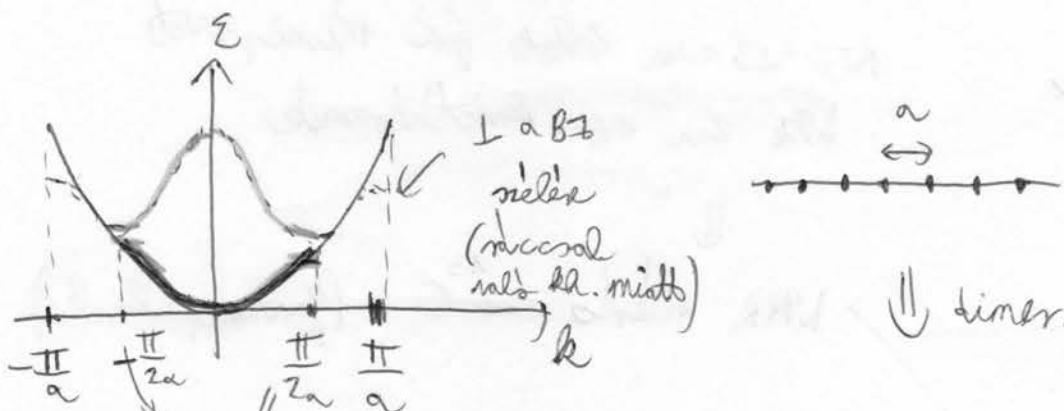
2 PAKE-doubled is ion!

→ minél közelebb rannak, annál  
nagyobb a felhasadás

felhasadás mértékkel  $\Rightarrow r_1 = 1,44 \text{ \AA}$   $r_2 = 1,36 \text{ \AA}$



### 3) Dispersiois reakció (~~felk. reak.~~ vs. alternáló körök<sup>II</sup>)



↓ dimer.

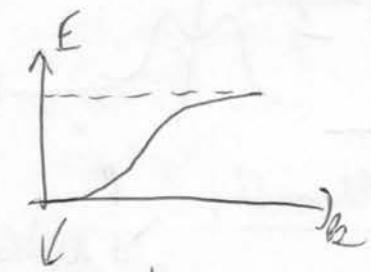
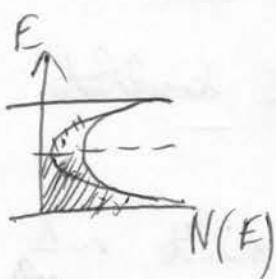
$$l = 2a$$

Bz nincs  $\frac{\pi}{2a}$  lesz

III  
a betűkkel állapodik  
energiája melyük  
(a nincs valósz. miatt)

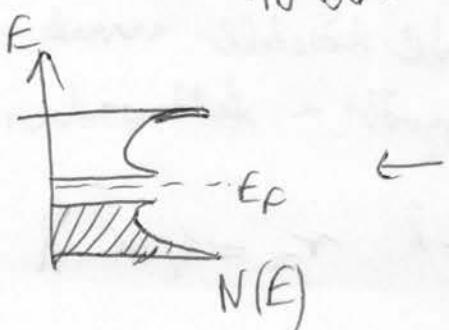
✓  
zone folding

nyilánk egy tiltott szám



Pearls - instabilitás  
1D-bean

az old. viszinten  
megy / ott divergal  
az old. str. → Van Hove - singul.



$$E_g \sim \frac{\Delta r}{r_1 - r_2}$$

(közéshosszuk kötél  
küll.)

Péiers - instabilitás 10-ben

⇒ a fémes állapotok instabilitás mind 10-ban

- Riztos melyül az összenergia?

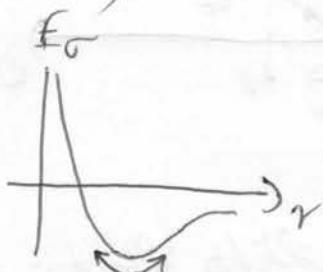
• a  $\pi e^-$  sz energiája melyül (látható)

•  $\Delta E$  nincs a  $e^-$  sz is!

↳ ezeknél a kölcsönhatás  
kedvezőtlen



a  $\sigma e^-$  sz energiája ↓



Péiers → 10-ban a  $\pi e^-$  sz energianyeresége lista nagyobb,  
mint a  $\sigma e^-$  sz esetében

↓  
≥ 20-ban ez nem lista (fiktív, fiz. -ban nem lesz nagyobb)

4) delszálkolt vs alternáló körbenek III

periodikus periodikus potenciál potenciál  $V_{\text{pot}} \sim e^{ikr}$

(degenerált pot. min. a rendben is periodikál  $\rightarrow$  hagyóbb hatás)

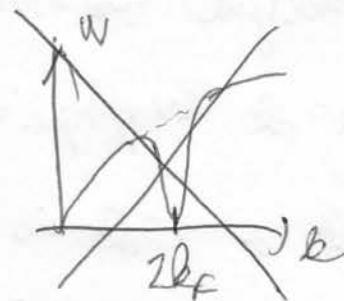
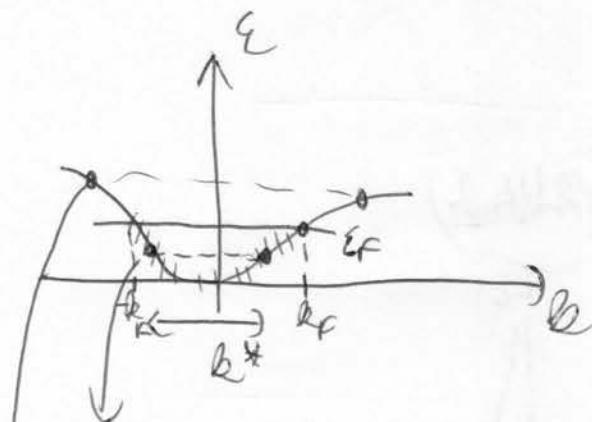
⇒ akkor van a legnagyobb hatás, ha  $\cancel{k = k_1 - k_2} \quad E_1 = E_2$  állapotok



de teljesülne kell az imp. megmaradásnak is

$$k = k_1 - k_2$$

↓



ha a betöltött alapolt

melyen ~~1~~ párval belül → nincs energianyújtás (ugyanazival  
még lejebb, mint  
feljebb)

ha betöltetlen alapoltban pár. → -1t

↓ akkor van nyereség, ha a Fermi-félelűben párval!

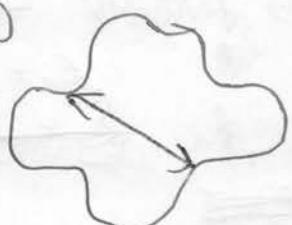
⇒ ~~2k\_F~~ k\_F és  $-k_F$  horizontális szelő összehőtni

⇒  $(2k_F)$  es párkvízionál van nyereség (előbb pont  
nem spec. este való)

(ilyenkor a többlet is nincs nem lez betöltve)

Mi van több dim.-ban?

pl. 3D



törz.

a Fermi-félelű 2 pontja

~~a legközelebbi~~ has

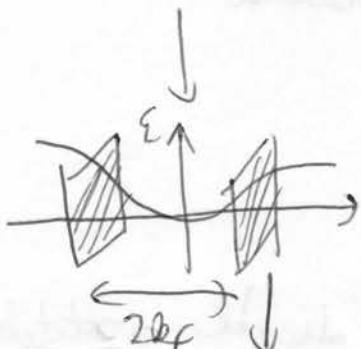
között nem betöltetni lehetne

atav. → a Fermi-félelű csak his

16

szabott párkvízja jelenhet

1D-lan  
ragy kiára 1D-lax



Fermi-félfület

a Fermi-félfület makrosk. részét (100%-t)  
perturbáljuk platoen

ilyen mű.ek instabilak  $2k_F$ -es  
perturbációra

(megj.: Rasonblom, Ha van dyen hozzá, ami

a F.-fel. "makrosk". részét  
összekötő, akkor is instabil  
a mű.)



= Periods-torulás

ilyenkor nem csak a ~~Fermi-félfület~~-torulás, hanem  
az e- színleg is



$\rightarrow \epsilon$ -ph esetében esetmenye

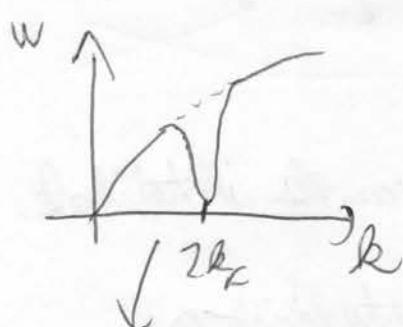
(rätorulás  $\rightarrow$  színleg változás)

HA nem a ~~tibeli~~ torulás hozzá lesz, hanem tibeli ~~színleg~~  
nélküli elakadás ki <sup>szög</sup>  $2k_F$ -es |  $\epsilon$ -színleg hullám (COW)  $\rightarrow$   $\epsilon$ -  
spin - II (SDW)  $\rightarrow$  quick  
kötötti el.

akkor is instabil lesz a mű.

Ka az e-ph kontaktos hossz:

visszafelé is igaz  $\rightarrow$  a ph. spektrum is torzul



Kohn-anomália

ilyenkor a  $2k_F$ -es ph.-ös száma divergal  $\rightarrow$  statikus  
torzulás

(Kohn-anomália kialakultabban működik is -ph. görbén - nem csak  
Fejér-s - torzulásnak)

Elmolási példa: konjugált polimerek kvantummechanikai leírása

- Born-Oppenheimer (adiab.) közelítés

$$\Psi(\{\epsilon\}_{\text{el}}, \{R\}_{\text{mag}}) = \Psi_{\text{el}}(\{\epsilon\}, \{R\}) \cdot \Psi_{\text{mag}}(\{R\})$$

-  $\sigma - \pi$  separáció

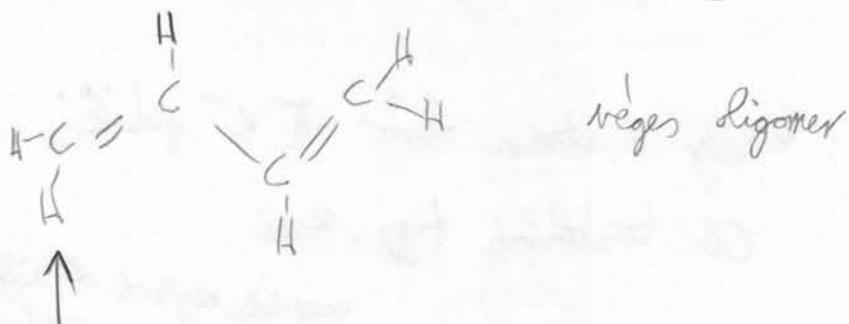
$$\Psi_{\text{el}}(\{\epsilon_{\pi}, \epsilon_{\sigma}\}) = \Psi_{\pi}(\{\epsilon_{\pi}\}) \cdot \Psi_{\sigma}(\{\epsilon_{\sigma}\})$$

- További közelítések  $\rightarrow$  egyszerű modellök ( $\pi$ )

• Kückel-modell:  $1e^{-k_F r}$  (nincs explicit  $e-e$  bh.)  
(mol.-ra feltüntetve)

- Rubband-modell : azonos atomon belül  $\pi$ -el. párhuzam  
az -tartalat figyelembe venni  
(lapping mellék)
- Pawer-Parr-Pople : bármely 2 atomon belül  $\pi$ -el. párhuzam  
(PPP-modell) ab tanításból figy. részi  
complete neglect of diff.  
↑ overlapping
- (Összegük + e-módosítás) semiemp. ( $CNDO$ ,  $MNDO$  ...)  
ab initio modified ...  
 $\sigma + \pi$  !
- DFT (density func.)  
 (a hárító <sup>is</sup> függ, milyen eredményt ad)  
 a hárító röviddel  
jelen az eredmény  
itt nem kell  
nagy hárító,  
elég 3 paraméter
- (DE maga a  
funkcionál  
"paraméter" nincs)  
igazabban ez is  
semiemp., de elso DFT  
mátrix (first princ.)

1) Peierls - torzulás (~~másként~~) szerkezetű ol



hatásfelleltetéssel indul egy atomhalás

$\downarrow$   
littéle fogya a közepein megmarad egys atomhalás ~~ezt tanulunk~~

→ Mi van, ha nem rának a hatal?



→ Mivel lesz gyűrűbeli kiindulási kötőszövök atomhalás?

↳ Peierls - torzulás, mivel az aromás szénk. instabilitásai nincs (lok. minimumok nyugorthatnak) (látai fogunk)

## 2) Kückel-modell für mehrere Ketten

- offenen e- - k (1 Slates)

$$\Psi_{\pi}(\{\xi_{\pi}\}) = \Psi(\xi_1 \dots \xi_N) = \otimes (\psi_1(1) \dots \psi_N(N))$$

- LCAO - MO

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_j c_j^{(i)} \chi_j(\vec{r})$$

↑  
 mol.  
 ob.

↑  
 ab. ob.

$$\chi_j(\vec{r}) = \chi_{p_j}(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Moskunstallform.

"Kückel- $\alpha$ "  $\rightarrow$  diag. Element

$$\hat{H} = \sum_{m,n} \sum_s h_{mn} a_{ms}^+ a_{ns} = \sum_m \underbrace{\sum_s}_{\text{elosz. moersche}} a_m^+ \sum_s a_{ms}^+ a_{ns} +$$

$$+ \sum_{m,n} \beta_{mn} \sum_s a_{ms}^+ a_{ns}$$

↑  
 resniemp.

$\rightarrow$  "Kückel- $\beta$ "  
moder ( $\beta$ : pl. Kückel)

$\beta$ : resonance integral  
hopping  $\rightarrow$

$$\hat{H} = \sum_m \alpha_m \sum_s a_{ms}^+ a_{ms} + \sum_i \beta \sum_s (a_{i1}^+ a_{i2} + a_{i2}^+ a_{i1})$$

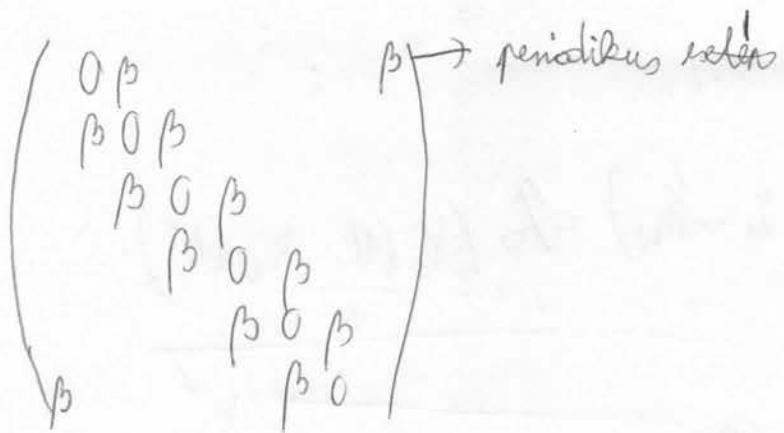
atomkra  
Kückel

Spec.:  $a_{ms}$  atoms  $\alpha := 0$  (nullnicht)

topologia

$$\hat{H} = \alpha \sum_m \sum_s a_{ms}^+ a_{ms} + \beta \sum_i \sum_s (a_{i1}^+ a_{i2} + a_{i2}^+ a_{i1})$$

(az élets adja az eldönényt, míg a topológiajárt megadja meg)



- Hubbard-modell:

$$\hat{H} = \sum_{mn} h_{mn} a_m^+ a_n^- + \sum_n p_n \hat{N}_{n\uparrow} \hat{N}_{n\downarrow}$$

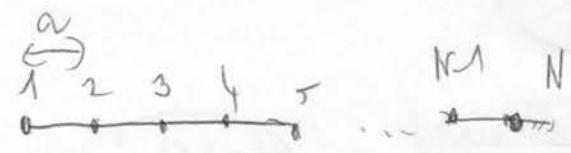
$$(\hat{N}_{nn} = a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow})$$

Spec. avnos atomok:  $\hat{H} = \alpha \sum \dots + \beta \sum \dots + \kappa \sum_n N_{n\uparrow} N_{n\downarrow}$

- PPP modell

$$\hat{H} = \sum \dots \quad \text{pl. C6 tanítás, többagéppel}$$

a) Lineáris linc, avnos atomok is kölcsök



$$N+1 = 1 \quad \text{periodikus határértékel}$$

12  
11  
10  
9  
8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1

Block-telj diag. helyett!

$$\phi^{(k)}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{ikja} X(x-ja) = e^{ikx} \cdot e^{-ik(x-ja)}$$

$\downarrow$

$\phi(x) = e^{ikx} \cdot e^{-ik(x-ja)}$

$\downarrow$

k indexeli a  
Block-állapotokat

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikx} \sum_{j=1}^N e^{-ik(x-ja)} X(x-ja) \rightarrow \text{Block-teljes } \downarrow$$

$\underbrace{\hspace{10em}}$   
naperiodikus

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & & \\ \beta & \alpha & \beta & & \\ 0 & \beta & \alpha & & \\ 0 & & & \ddots & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

$$H^{(k)} c^{(k)} = \varepsilon^{(k)} c^{(k)}$$

$$\beta c_{j+1}^{(k)} + \alpha c_j^{(k)} + \beta c_{j-1}^{(k)} = \varepsilon^{(k)} \cdot c_j^{(k)}$$

↑                ↑                ↑

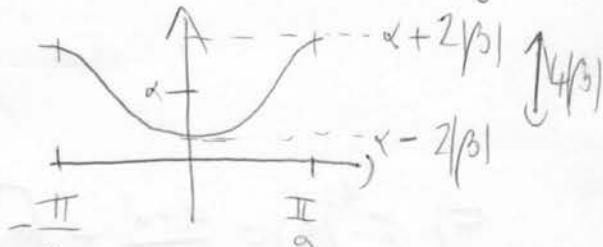
$$\beta e^{-ika} + \alpha + \beta e^{ika} = \varepsilon^{(k)}$$

$\beta < 0$

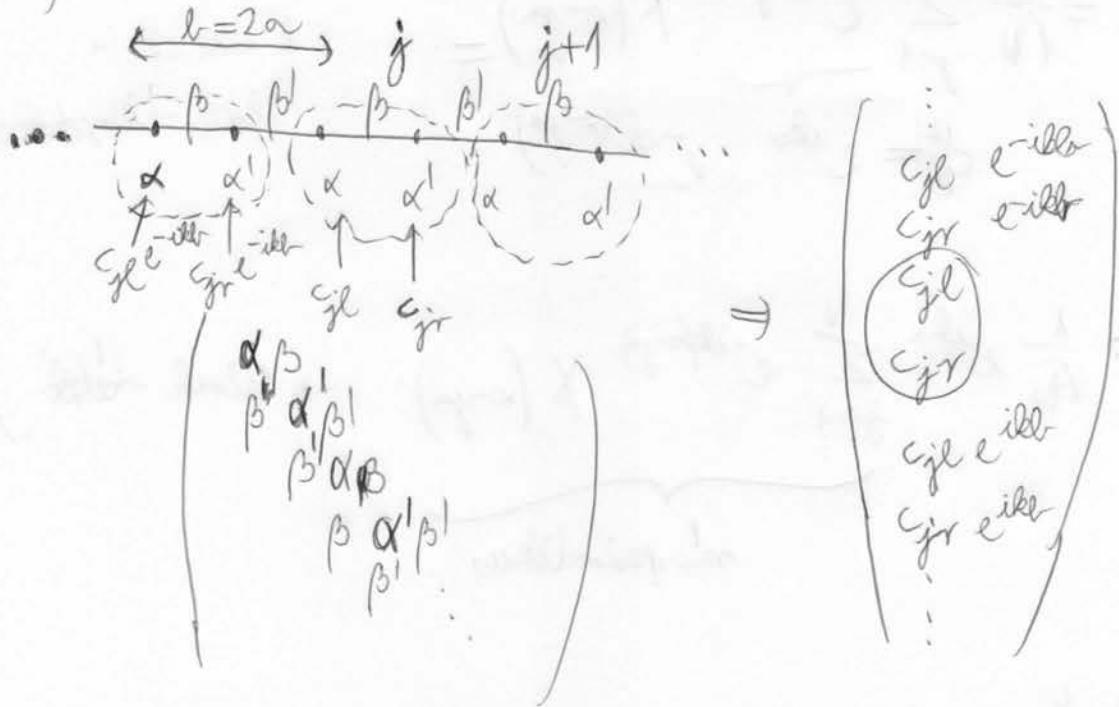
$$\boxed{\alpha + 2\beta \cos ka = \varepsilon^{(k)}}$$

periodikus h.f.

$$c_{j+N} = c_j \Rightarrow e^{\frac{i k N a}{2\pi \frac{2\pi}{a}}} = 1 \Rightarrow k = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2\pi n}{N}$$



b) linearis banddimensionalität



$$\beta^* \cdot c_{jr} e^{-ikb} + \alpha^* c_{jl} + \beta c_{jr} = \varepsilon(k) \cdot c_{jl}$$

$$\beta \cdot c_{jl} + \alpha^* c_{jr} + \beta^* c_{jl} e^{ikb} = \varepsilon(k) \cdot c_{jr}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta + \beta^* e^{-ikb} \\ \beta + \beta^* e^{ikb} & \alpha^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{jl} \\ c_{jr} \end{pmatrix} = \varepsilon(k) \begin{pmatrix} c_{jl} \\ c_{jr} \end{pmatrix}$$

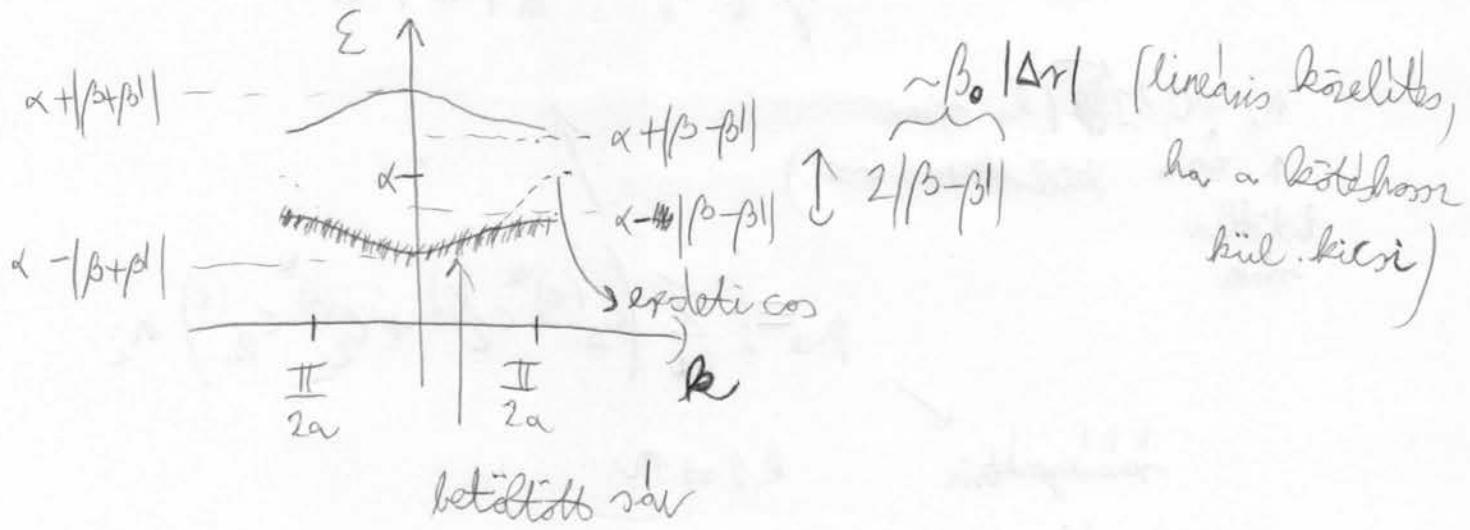
$$\varepsilon(k)^2 - (\alpha + \alpha^*) \varepsilon(k) + \underbrace{\left[ \alpha \alpha^* - (\beta + \beta^* e^{-ikb}) (\beta + \beta^* e^{ikb}) \right]}_{{\vec{z}} \cdot {\vec{z}}^*} = 0$$

$${\vec{z}} \cdot {\vec{z}}^* = |{\vec{z}}|^2 = (\beta + \beta^* \cos k b)^2 + (\beta^* \sin k b)^2$$

$$\Rightarrow \varepsilon(k) = \frac{\alpha + \alpha^*}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha - \alpha^*}{2}\right)^2 + \beta^2 + \beta'^2 + 2\beta\beta^* \cos k b}$$

2  
—

Spec.  $\alpha = \alpha'$



(szornergialhoz a való is meg kell néni, de az nem veszít annyit ~~ellenben~~, mint amennyit  $\pi$  nyer)

c) LHS-model  $\rightarrow \pi\text{-elektronok} \leftarrow \text{Hückel}$   
 (Longuet-Higgins, Salem)  $\rightarrow \sigma\text{-elektronok} \leftarrow \sigma\text{-potenciál}$

(nem csak lin. láncra!)

††

$$\Phi_i(r) = \sum_{j=1}^N c_j^{(i)} \cdot X_j(r)$$

$i \rightarrow$  szabtott alkotókör indexe

spec. -an elő is figyelembe tesszük!

$$\Rightarrow \varepsilon_i = \langle \Phi_i | \hat{H}_\pi | \Phi_i \rangle = \sum_j \alpha_j c_j^{(i)*} c_j^{(i)} + \sum_{k \neq i} \beta_{k\ell} (c_k^{(i)*} c_\ell^{(i)} + c_\ell^{(i)*} c_k^{(i)})$$

Klöles:  $q_j = \sum_i c_j^{(i)*} c_j^{(i)} n_i \rightarrow$  azt adja meg, hogy e- van az atomon ( $\ell$  számú) ~ töltés  
 e- töltés  
 j. atom klöss. a betöltött  
 al. mű. pályák megtér. valószínűségei

$$\Rightarrow E_{\text{II,tot}} = \sum_i \varepsilon_i n_i = \sum_j \alpha_j q_j + 2 \sum_m \beta_m n_m \quad \checkmark \text{ kötőrend}$$

$n_i = 0, 1, 2$  ( $\uparrow$  ha spin  
 $\uparrow$   $T=0$ -nál külön nem össz.)  
 kötőlesi  
 szám

$$n_m \equiv \frac{1}{2} \sum_i \left( c_k^{(i)*} c_l^{(i)} + c_l^{(i)*} c_k^{(i)} \right) n_i$$

" $\uparrow \uparrow \uparrow$ "  
 szimmetrikus  
 nemdiag.  
 eleme

" $\uparrow \uparrow \uparrow$ "  
 "kötőrend"  
 ("kötőrendszer.  $\leftarrow$  " $\uparrow \uparrow \uparrow$ ")

~~$q_j = \frac{\partial E_{\text{II,tot}}}{\partial \alpha_j}$~~

$$E_{\text{II,tot}} (\alpha_j, \beta_m, n_i)$$

$$q_j = \frac{\partial E_{\text{II,tot}}}{\partial \alpha_j}$$

$$n_m = \frac{1}{2} \frac{\partial E_{\text{II,tot}}}{\partial \beta_m}$$

$\checkmark$  n polyk ittedez  
 explicit belétebb

LHS ①  $\beta = \beta(r)$

$$\beta(r) = -A \cdot e^{-\frac{r}{B}}$$

báthorosztás függ

+ ②  $\sigma$ -potencial:  $f_\sigma(r) \Rightarrow E_{\sigma,\text{tot}} = \sum_m f_\sigma(r_m)$

$\checkmark$  1dbb kötőre

egyedül ism. bár r-nek

$$\Rightarrow E_{\text{tot}} = E_{\pi, \text{tot}} (\alpha_1, \dots, \beta_1(r_1), \dots, r_m) + E_{\sigma, \text{tot}} (r_m)$$

Egyensúly

← a modell alkalmaz a kötőhosszak váltószabályra ("geometria") → megírni lehet a legkisebb energiát

$$\frac{\delta E_{\text{tot}}}{\delta r_m} = 0 \Rightarrow \frac{dE_{\pi, \text{tot}}}{dr_m} + \frac{\delta E_{\pi, \text{tot}}}{\delta \beta_m} \cdot \frac{d\beta_m}{dr_m} = 0 \\ = 2\beta_m$$

⇒ kötőhosszat és kötőerőt (Hückel-lekötési eljárás)

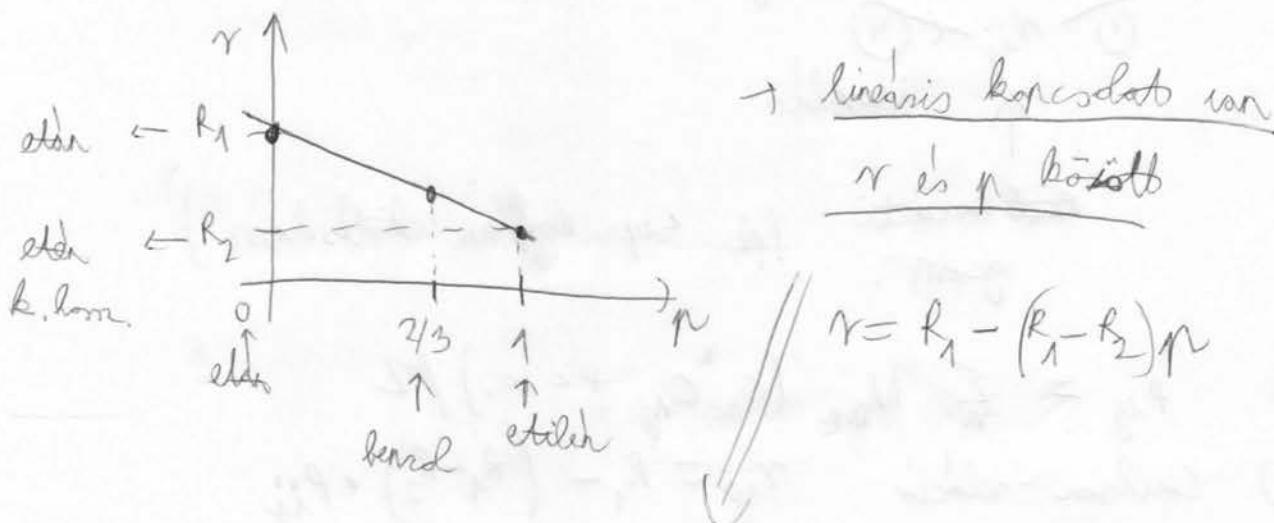
köti össze

DE a Coulson-féle reláció alapján: (empirikus szorosítás)

$\mu=0 \rightarrow$  nincs  $\pi$ -e $^-$   $\rightarrow$  1-es kötés (ethan)

$\mu=1 \rightarrow$  1  $\pi$ -e $^-$   $\rightarrow$  2-es  $\pi^-$  (etilen)

↓  
C-C  
molekulák



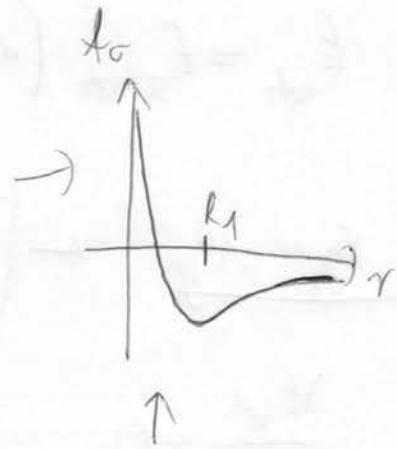
→ lineáris kapcsolat van  
 $r$  és  $\mu$  között

$$r = R_1 - (R_1 - R_2)\mu$$

ezért nem lehet ki alkalmazni, mert (\*)-kk  
nem lin. levezetések kell kezni!

$$f_0(r) = 2 \beta(r) \cdot (r - R_1 + \beta) / (R_1 - R_2)$$

alaki kell legen



teljesen eltesz

### LHS modell

- $H = \sum_i \alpha_i a_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} (a_j a_i + a_i a_j) + \left( \sum_k f_0(r_k) \right)$
- "geometria" optimalizálás
  - ②  $\rightarrow H$
  - ③  $\rightarrow p_{ij}$  kötőszabó
  - ④  $r_{ij} \leftarrow$  iteráció
  - ①  $\beta_{ij} \leftarrow$  itteráció

~~azt szereti~~ (pl. szuper egymá kötőszabó)  
geom.

$$\textcircled{1} \quad p_{ij} = \frac{\sum N_{mn} (c_m^* c_n + c.c.)}{2}$$

$$\textcircled{2} \quad \text{Coulson - eloszlás} \quad r_{ij} = R_1 - (R_1 - R_2) \cdot p_{ij}$$

$$\textcircled{3} \quad \text{xz. integrál: } \beta_{ij} = -A \cdot e^{-r_{ij}/B}$$

- pl. poliacetilenel már 2. részen kijön az alternálás!
- reniempirikus módszer: A, B paraméter → illesztés
  - ~~fürdő~~
  - anyagcsaládra elg
  - pl. 1-sor beállítani

### a) SSH modell (Su-Schrieffer-Heeger modell)

"tight binding"

$$H_{SSH} = H_T + H_o + H_{bin}$$

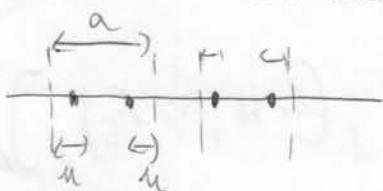
$$H_T = - \sum_{n,j} (\beta_0 + \beta_{n,n+1}) (a_{n+1,j}^+ a_{n,j} + a_{n,j}^+ a_{n+1,j})$$

mag  
modell  $H_o = \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2$  el-ph. csat  
(e<sup>-</sup> en. logan füg az elmag. fel)  $\sim \frac{\beta}{2\sqrt{M}}$

$$H_{bin} = \frac{1}{2} M \sum_n i_n^2 (=0 \text{ egys. ban})$$

elmosódás az egysélyben

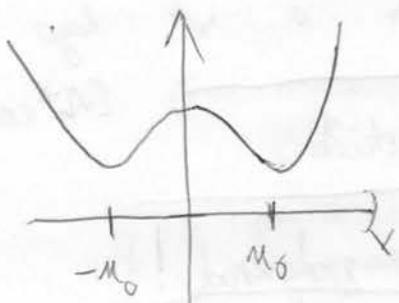
$$u_n = (-1)^n u$$



(pl. Fejér-torulás)

$$i_n = 0 \Rightarrow \left. \frac{dE_{tot}}{du} \right|_{u_0} = 0 \quad u_0 \neq 0$$

II



$$\frac{1}{2} E_{tot}(u) = A + B u^2 \cdot \ln\left(\frac{|u|}{a}\right) + \frac{1}{2} K u^2$$

$$\Rightarrow u_0 = \pm \frac{2t_0}{\alpha} \cdot e^{-\left(1 + \frac{1}{2\lambda}\right)}$$

- 29

$$\text{ahol } \lambda = \frac{2\alpha^2}{K t_0 + 1} \quad E_g = f \cdot \alpha \cdot u_0$$

↓  
hasonlits ~ szuperzettek

$\sim e^{-\frac{1}{\alpha^2}}$  → nem lehet szabafitni!

XI. 4.

8. óra

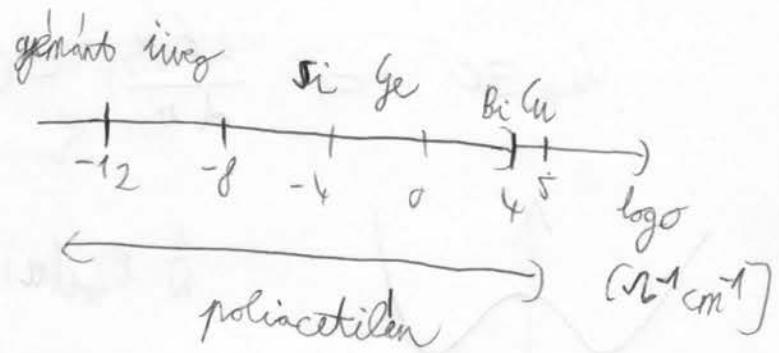
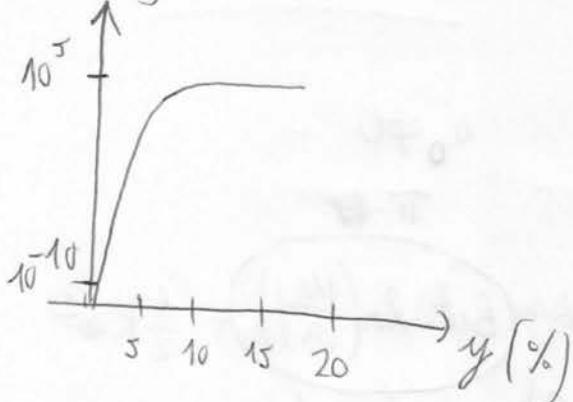
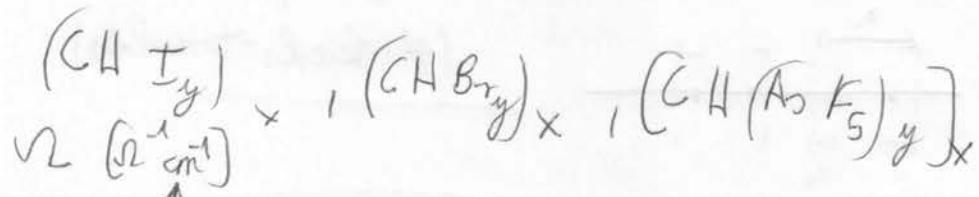
Eddig : felveretek <sup>esetek</sup> r a polimerek (pl. poliac.)

↳ Működési fémerek

Felveretek → nem atomos dípolas (interkaláció)  
hatására

1) (Felveretek. → dípolas, pMm konc.-ban)

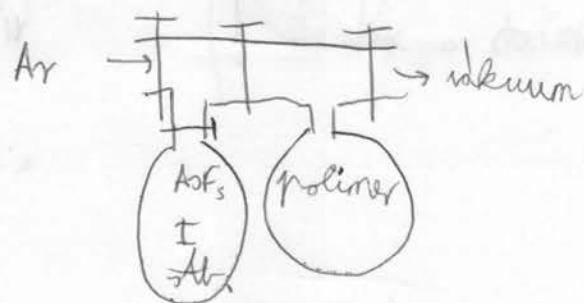
(Kémia → interkaláció, nagyobb -IT)



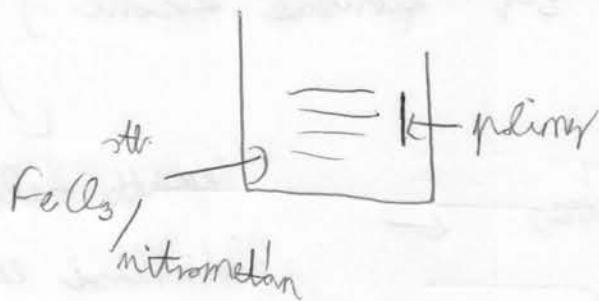
Δo ~ 14-15 nagsagrend!

## 2) Doppels

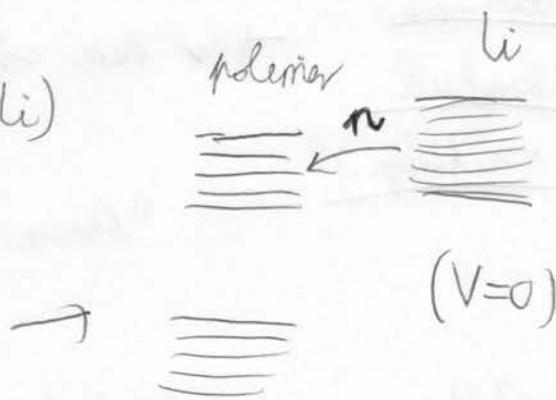
a)  $\text{P}\text{gasförmig}$



b) foly. fürtő



c) elektrolyse



re.  $\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$  / propilen - karbonát (n)  
tetrabutil - ammonium (n)

n doppels  
folyékony  $\text{Li}^+$  megy  
~~Li+~~ ~~Li+~~ az  
oldatba (a)



n doppels

3) doppelz polymer: "pinkos fém"

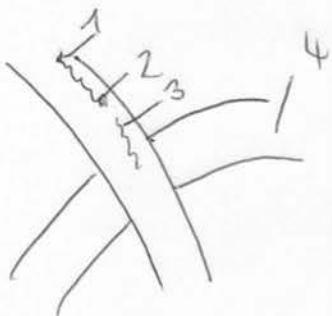
a) egyeduramik T változás →  $\sigma(T) = \sigma_0 e^{-(T_0 + \frac{T_1}{T})}$   
veretek. (vezeték.)

(földön, mint a fémek!)

"előnyök jelleg"

a hőm. vis.

Miért van ez?



1-2 láncon belüli

2-3 láncon közötti }

3-4 fibrillák közötti }

láncon magukban fémes

viselkedés mutatnak

emellett kev

előnyökkel energia!

DEF

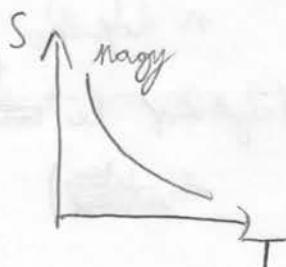
- valódi doppelz  
mikroskóp. veretek.

→ σ nem változik (közép konst.) + ben



"láncon belül mosoly" - [fémes]

b) Termoelektronos eff (Seebeck-eff)

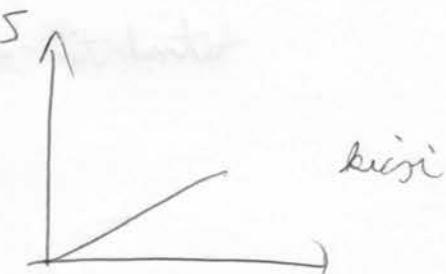


felvérte

doppelz polymer

doppelz

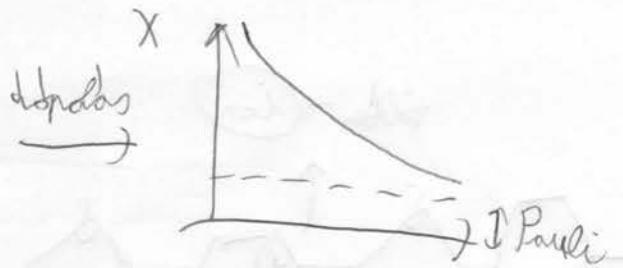
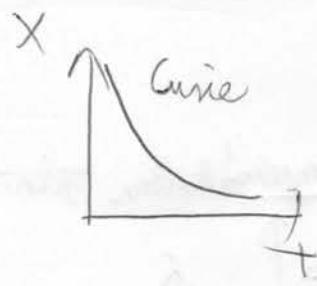
- 32 -



fémek

doppelz polymer

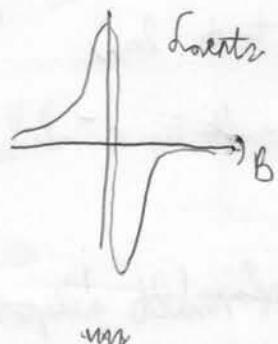
- Magnezes műve.



$$X \sim \frac{1}{T}$$

$$X \sim \frac{1}{T_0} + X_0$$

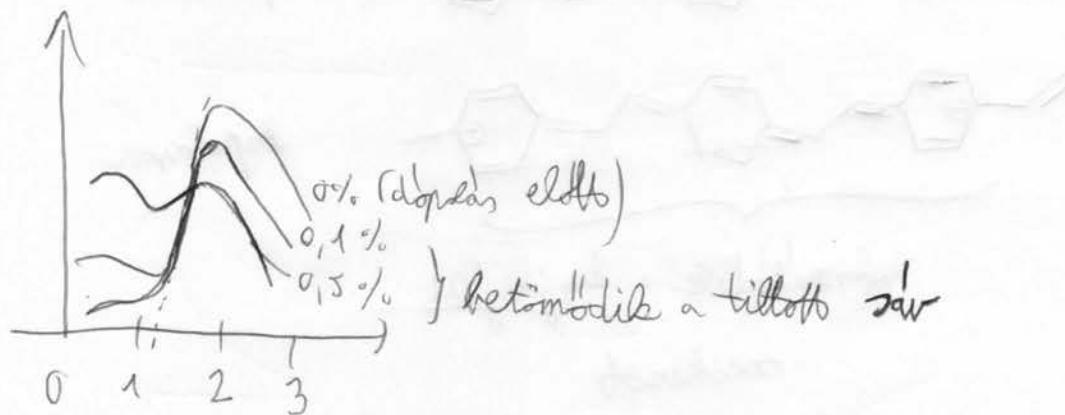
- ESR



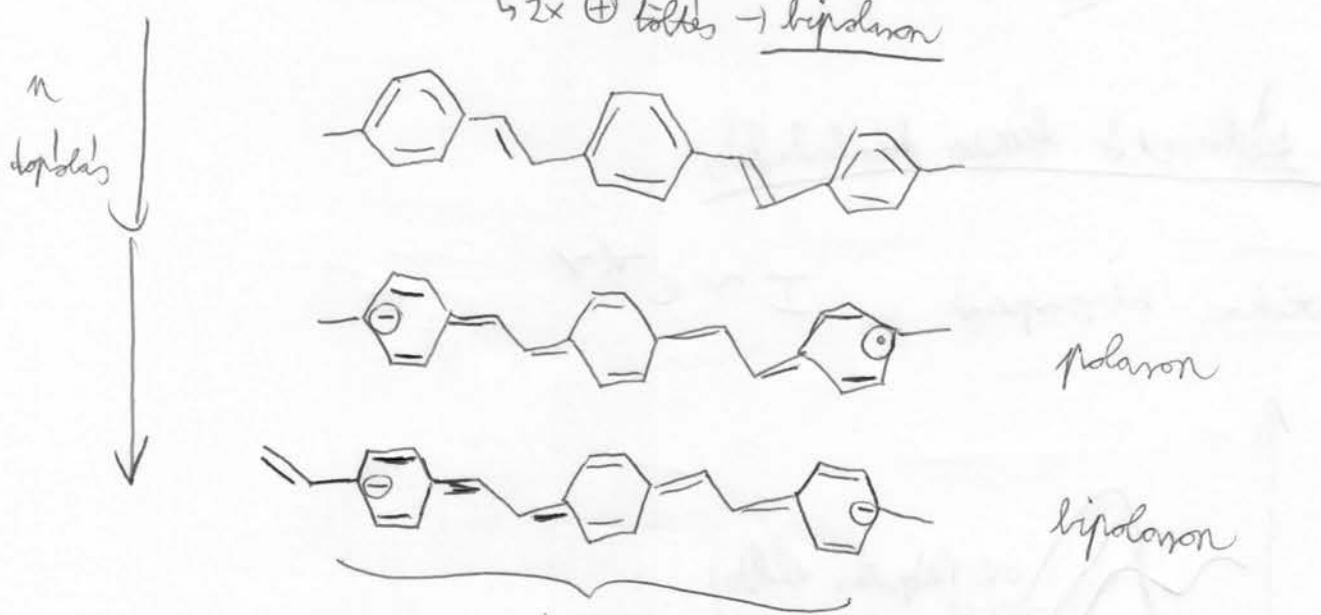
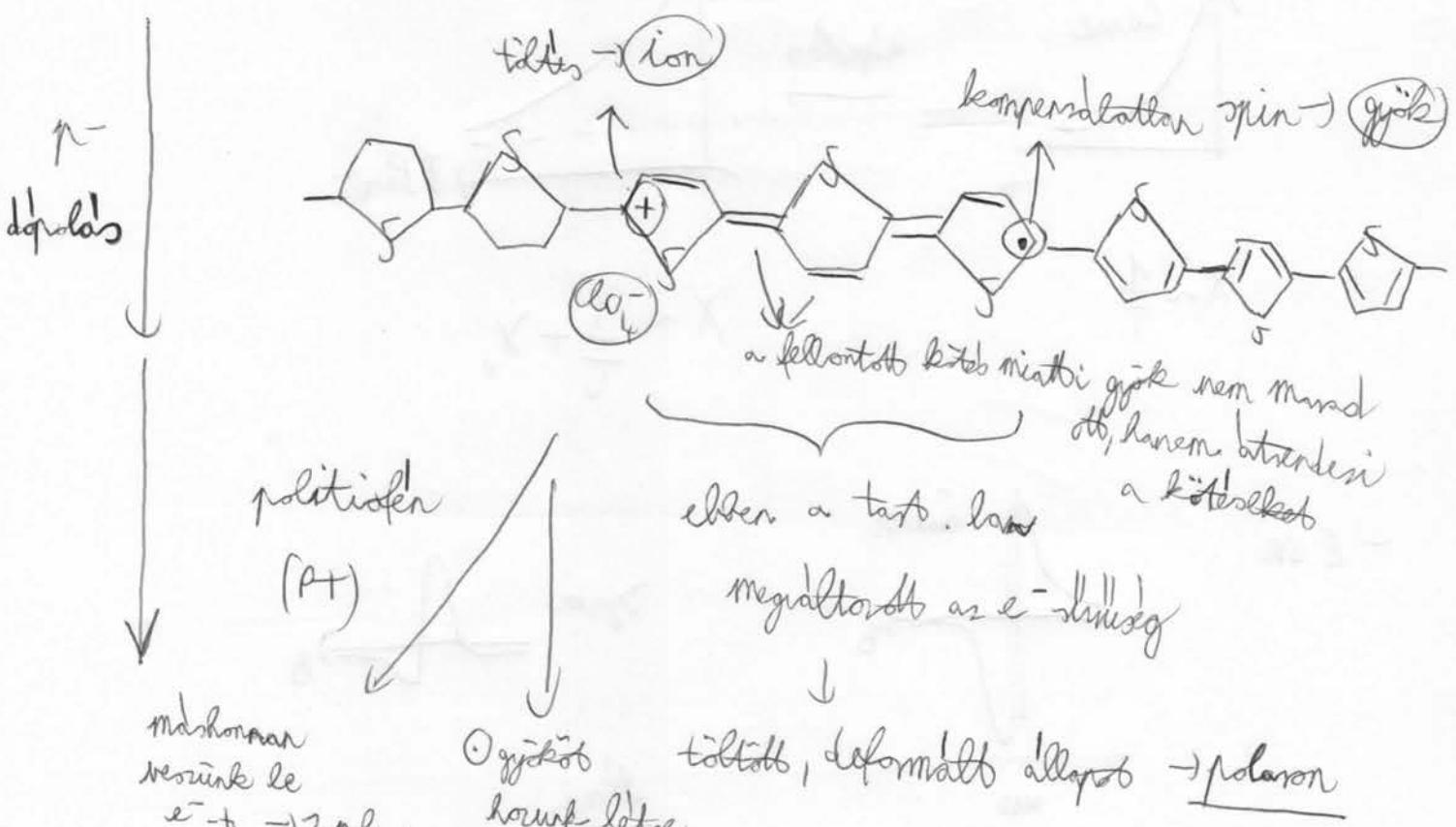
femes

$\Rightarrow$  felvezető fémes haladás

c) optikai abszorpció  $I \sim e^{-d/r}$

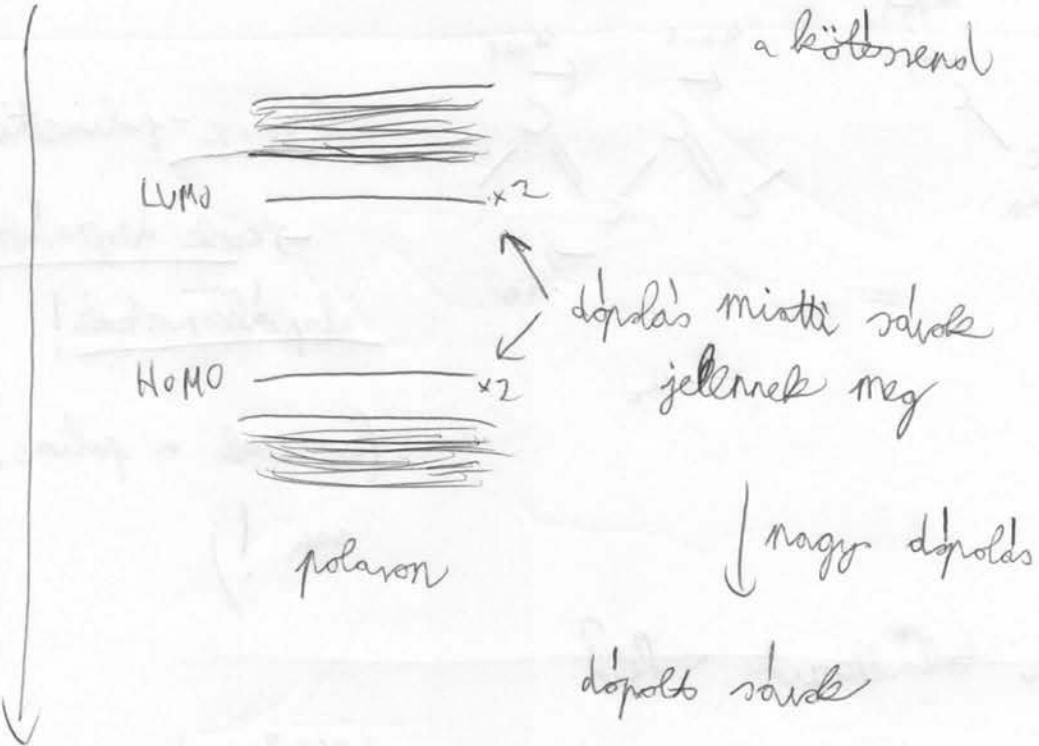


#### 4) dípolás hőtér → polaronok/bipolaronok (gyök-ions)



(itt is konjugált, de a láncre többi részhez nem konjugáltan csatlakozik)

LHS rendelés  $+1/+2 \dots e^- \rightarrow$  megváltozik  
a kötőrendszer



nem csak az  $e^-$  "szűr", hanem a kötőhosszak is változnak (érői  $e^-$ -hez)  
 $\rightarrow$  merev-szab. modell nem jó!

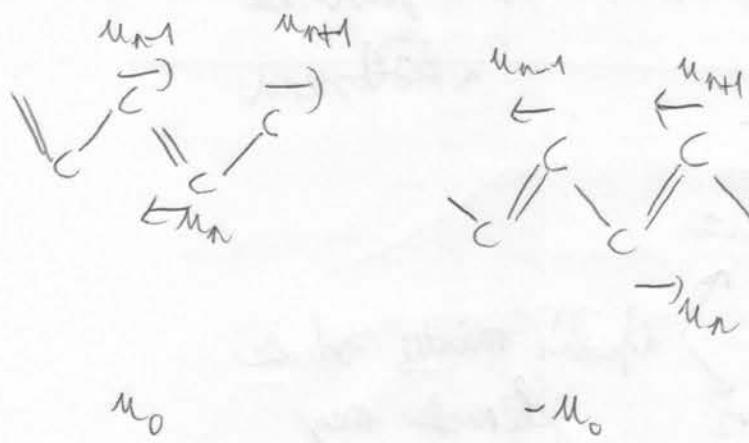
$e^-$ -sztr.  $\downarrow$        $\leftarrow$  olykal jelentősen változik  
 változás az atomokat (rendkívül)      az  $e^-$  -re (5-10% dipolánság)  
 közelükön      Már összefügg

gyakorlat:  $HOMO \xrightarrow{x1} LUMO \xrightarrow{x1} \rightarrow$  működik relaxál az LHS

### 5) Soliton

a)





trans-polyacetylenen

→ esek degenerált

alap állapotok!

(ez csak a poliac.-nel van!)

Mi mi, ha találkozik a Röd?



(zenéleges)

soliton (van spinje)

topológiai hiba

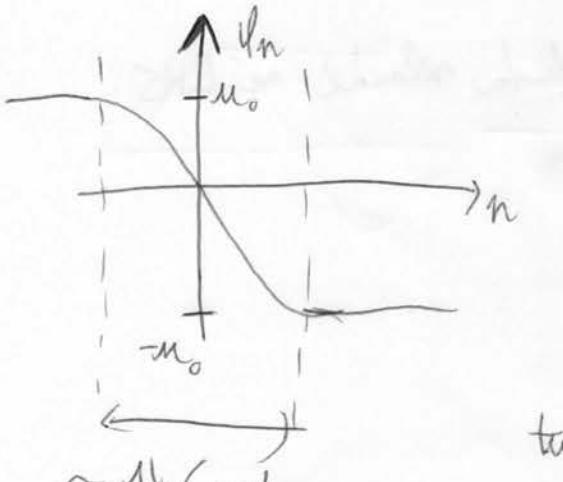
↑  
nélküli  
soliton

↓  
nélküli  
soliton

⊖  
soliton  
↑  
(nincs spinje)  
⊕  
soliton  
↑  
(nincs spinje)

frendszárminta:  $u_n = (-1)^n \cdot u_0$

valójában  
kiterjed  
és a  
hiba

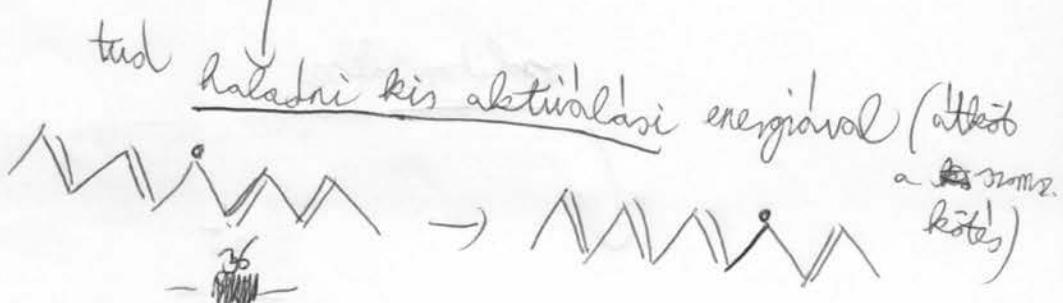


$\approx 14\text{C-atom}$

(solitary wave → "márvány hullám",

alakot nem változtat haladva

körben)



a ~~szomsz~~  
közé

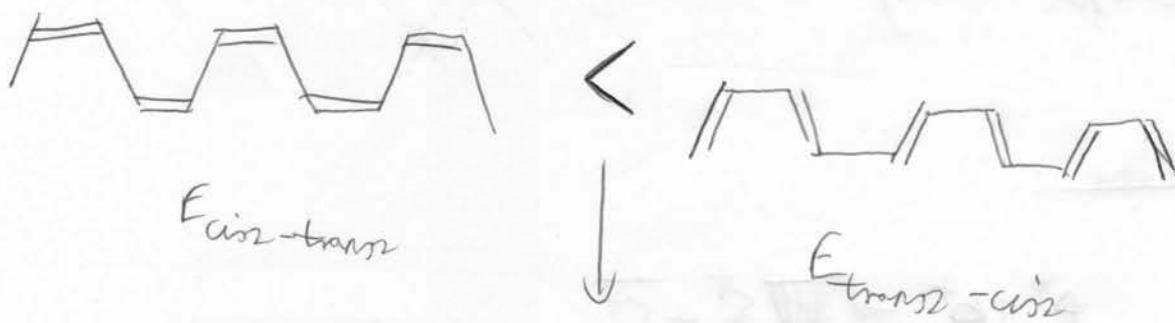
Reaktions:

$\square \psi = \text{konst} \rightarrow$  Klein-Gordon-egyenlet

$\square \psi = \sin kx \rightarrow$  "Sine-Gordon"-egyenlet  $\rightarrow$  nemlineáris  
egyenlet  $\rightarrow$  th. soliton megoldás

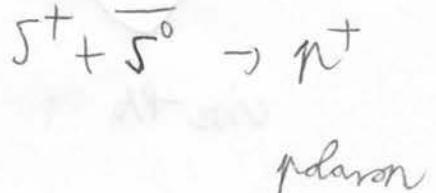
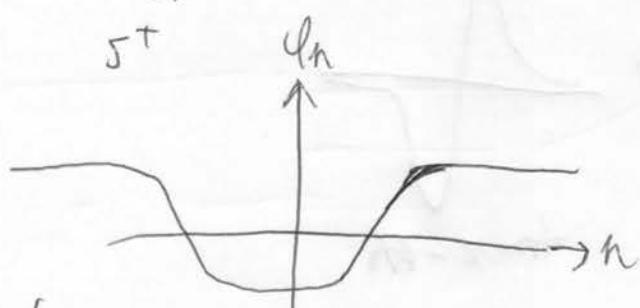
hidrodinamika  $\rightarrow$  nemlin  $\rightarrow$  itt is van soliton megoldás

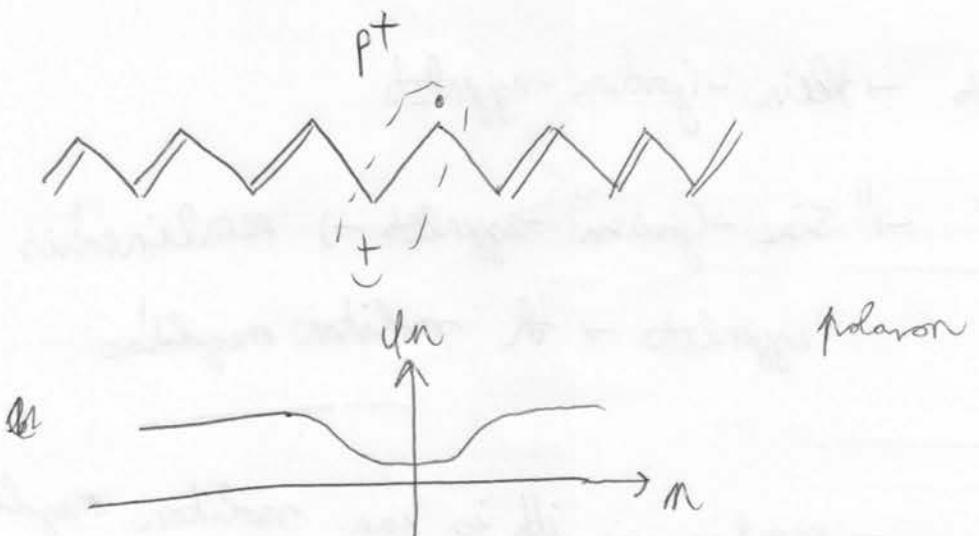
- Műs polimerrel (lin. & látható nem működik) nincs soliton!  
pl.



cis-polyacetylén  $\rightarrow$  nem degenérált a ketel által

Reaktion:





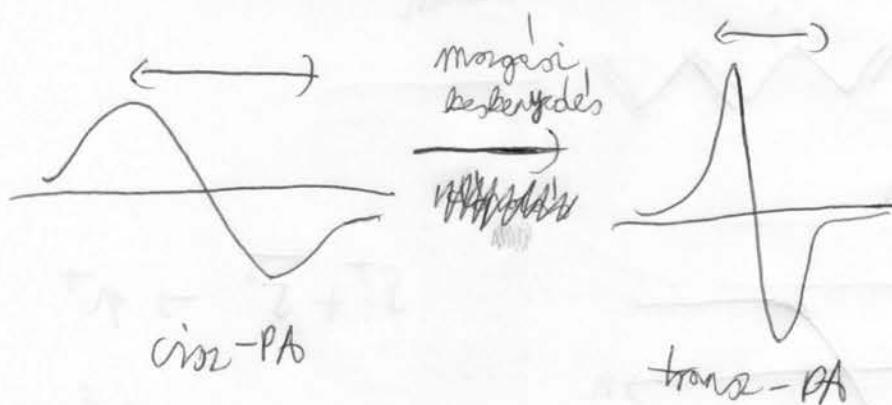
e- $\rightarrow$ ph.  
leiden an alternativer mitten  $\rightarrow$  schaffen a gap

(e- $\rightarrow$ ph. br.)

harmonie:

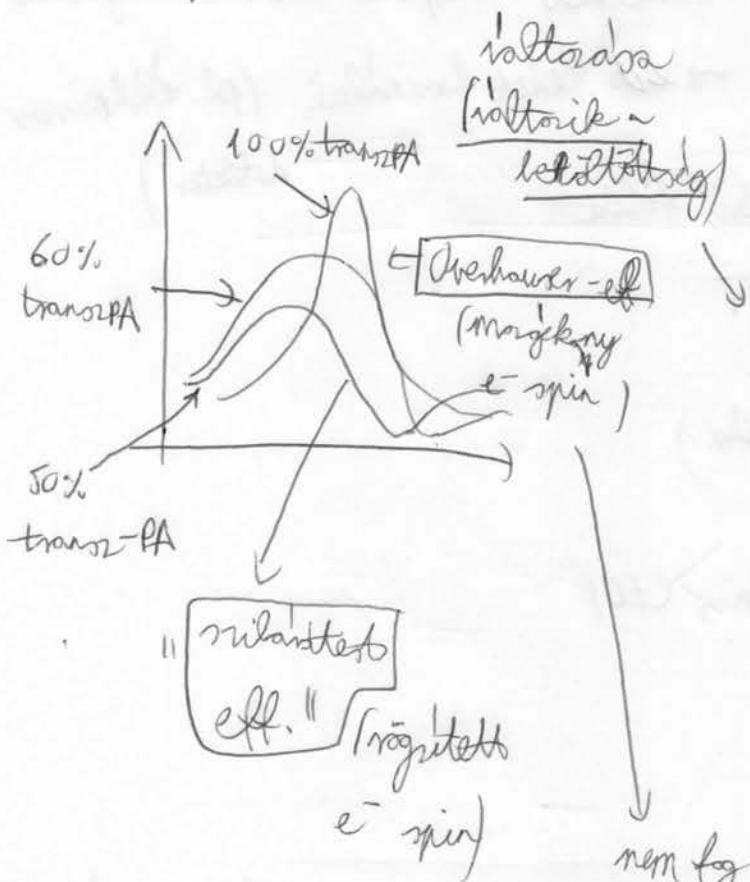


c) magnetensig  $\rightarrow$  ESR



- Dinamikus magánirányítás  
 ( $e^- - e^-$  csatolás)

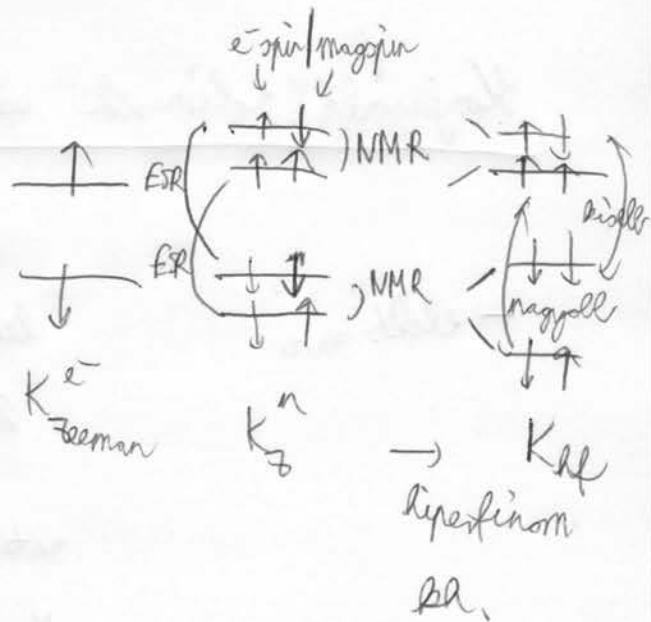
ESR-jel telítés → NMR intensitás



⇒ lehet meini  
 soliton magánirányítást  
 NMR-vel

~~lehet~~

~~lehet~~



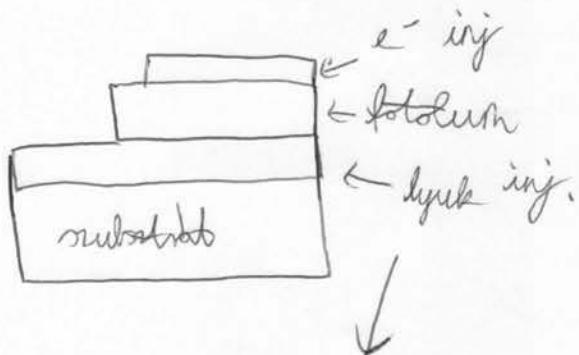
pl. ↓↓ blokk  
 betöltettségi csoportok

→ az NMR jel többet ad  
 purpurni fel)

nem fog kiállagolni  
 a mágnes, lemosolyog  
 magjel az NMR helyén

# Konjugált polimerek alkalmazási lehetőségei

- elektromos levegőn elszigetelt adóolt vez. → szigetelők! → ezt lehet használni (pl. elektromos antistatikus fólia) M15 FET
- elektrokémiai (görb - alkai)
- optikai (termosztom, LED)
- nemlin. optika
- O-LED: organic - light emitting device (nem dioda)



$(+)\text{es}(-)$  polaron → ha találkoznak, bizonys vez. - el tud foton kibocsátani (rekombináció)

lehet napelemként is használni

10. óra  
Tehetségek

előadó: Simon István

0) Bevetés

kémiai folyamatok → fejlesztés

(reguláció + II → RNS)

inf. tárolás → működésrak

1) Féleptidesek

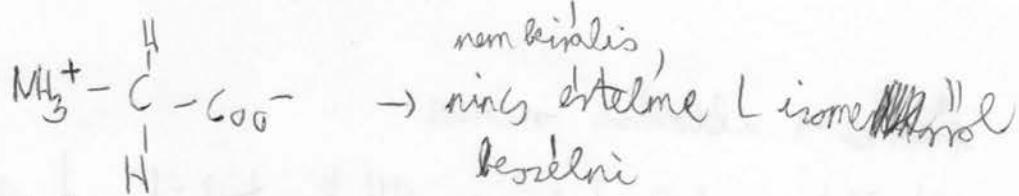
a) aminosavakból

20 fél aminosav, L-isomer  
náljukban nem igaz:

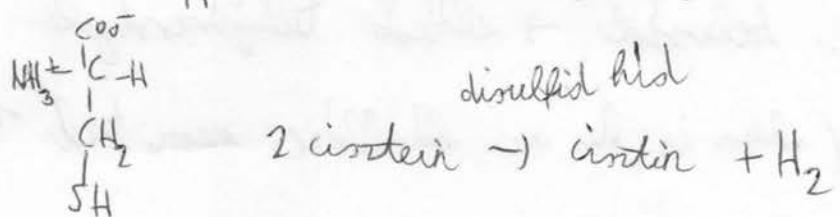
• ~~H~~<sup>2-3</sup> aminosav is előzhető földelni, pl. 5 helyett 5-7

• prolin - iminosav, nem aminosav!

• glicin



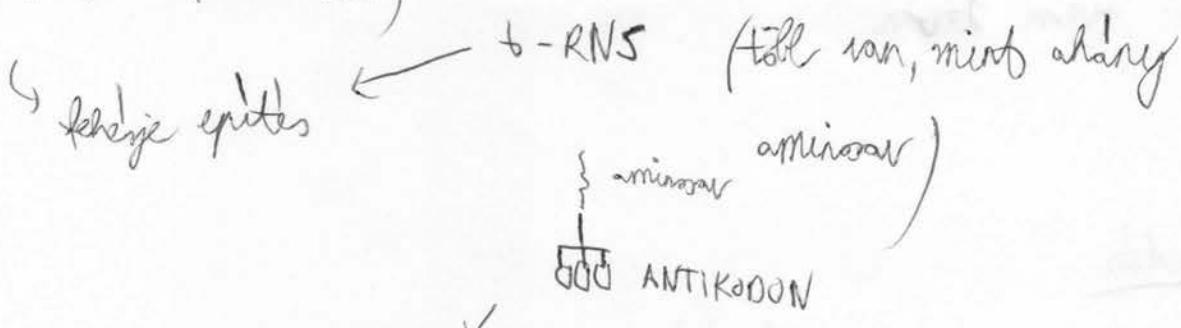
• cistein



## b) keletkezés

r-RNS = ribozoma

+ DNS (metionin)



be tud közelni

sok 1000-10000 tökörök is tökélhet, amíg  
be tud közelni

DE mégsem lassú, mert az atomi folyamat ps (P)  
idődelkedések

↓

STOP kódon → szétválik a DNS komplex

c) meggyűrök:

fekete → fehér → sárga

kek - fehér → fehér

fehér → eltolási römm.

eltolási belsőréteg → fehér tulajdonságai

(akkor is, ha az eltolási nem teljes zártan)

(megj.: tyrosin ionával gyengén reagál, inkább hidrofil)

- ~~az~~ aromás aminosavak kül. tulajd. → 280 nm -nél elnyelése van

Bisztró - reakció:

↓  
peptidkötés felvontja

↓  
meg lehet hat., hogy

dány fehérje / aminosav  
van

koeff.  
~~bell~~  
Thely  
aromas  
van a  
fehérjelen)

spektroskopiai  
ütőn meg lehet  
határoznai a fehérje  
aminosav mennyiségtől,  
nem bell felvontani!

- cystein → keresztkötések tud kialakítani (disulfid hid)



stabilizálja a szerkezetet:

\* engedik kiugrni a fehérjet,  
de kiugrított állapotban a lehetséges  
állapothoz nincs lehenger keverék



nem ~ natív (felfelek), hanem a kiugrított állapot befoly.



ez fogja oldani a felfelkességet ill. feltéve az egyszerűséget!

- 

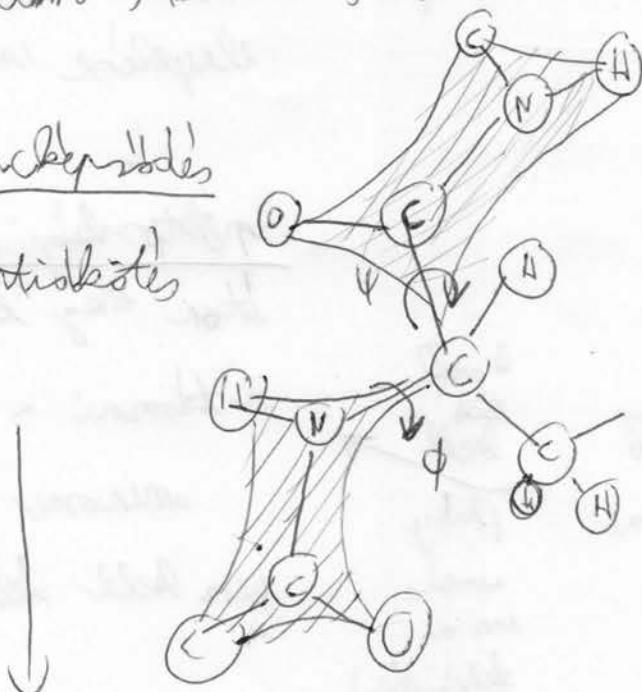


→ a molekuláról szólva, DE az atomoknak lehet  
parciális töltések

- glicin  $\rightarrow$  flexibilitás a lánc

## 2) lánckepezdők

peptidköteles

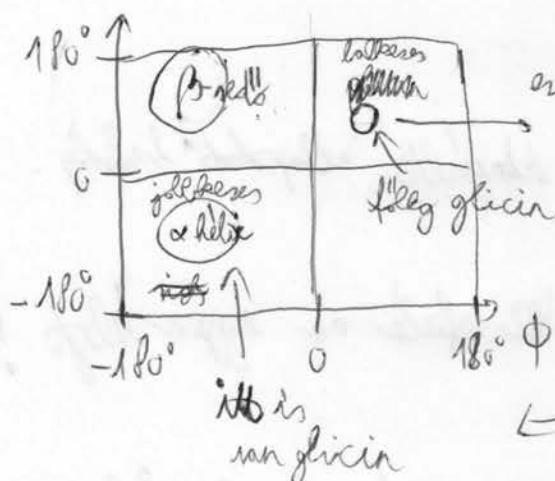


pl.

- nem enyizik mabsod a foga's a kötök körül, mits legy nld

( - ~~de lehetsz~~ Ilt. Ilt. In transz konfigurációban vanak limitált  $\phi$ - $\psi$  konfigurációk lehetőségek  
(valójában elegendő nagy energián minden)

↓  
Ramachandran-plot



akk nem tudnak elmentelni,  
itt több van

elvileg minden konfig.-ban  
működik m.-el formulára  
első, de

(β-residu)  $\rightarrow$  kerdeither a spektro.-ban a  $\epsilon(\beta)$  csökcs rölt)

(van másfajta - körök. Létrejöltje is)

pl. régigmegyünk a balcon  $\rightarrow \Phi = -4$  török )

resek.

$\Phi = -4$  ugynasz  $\rightarrow$  hely lesz (elt. len igaz polimert)

-  $\alpha$  helix



$\rightarrow$  H hidak: erek stab. a szekeredet  
(eltol. miatt minden H-kötés  
létrejön)

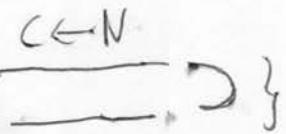


trans  $\rightarrow -60^\circ, -60^\circ$



DE H kötök <sup>miatt</sup> ~~lehet~~ el tud tartani a  $(-60^\circ, -60^\circ)$  -tól

-  $\beta$  lemez:

- antiparallel  $\rightarrow$   } turn vagy  
helyzet
- parallel  $N \rightarrow C$        $C \rightarrow N$        $\hookrightarrow$  3 (magy 4) aminosavból  
 $N \rightarrow C$        $C \rightarrow N$       ill.  
 $\hookrightarrow$  nincs eltolási invar.,  
DE energetikailag kedvező  
ált.-os fehérjékben
- 30%  $\alpha$
- 30%  $\beta$
- 40% turn vagy coil  $\rightarrow$  (nem mutatnak eltolási invar. b.,  
DE meghat. szekeredet adnak y)

↓  
emiatlalatok kisbolygóban  
(magában a fehérje vagy  
színek ki)

→ vedi a többet a babb. -tól  
liszom (enzim) is szubstrátja

3) a) termeszetes: glóbulis vez.

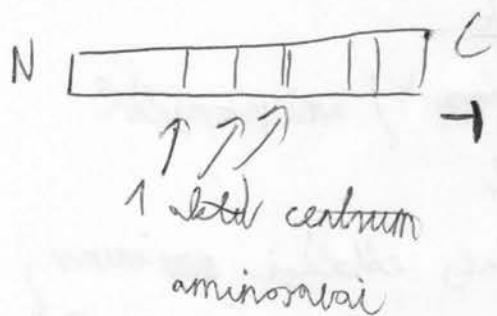
- N-terminalis folding:  
ingy gondolták, hogy neper színek a fehérje a felkészítéskor,  
emiatl van egy megfelelő szerkezetük

- DE ha rengetegülük, innall az eredeti vez. le!

↓  
nem a növekedés miatt illetve a szerkezet

újkor (machair)

6 kötési hely → 5 jól ill., 1 nem → itt megtérül a fehérje,  
szabályozza a machairat



→ merev esetek az ~~rengeteg~~ fehérje

meghat. hozzá. kell legyen,  
hogy lesz 1 ból 4 catenat  
alkossanak! (gyorsan, mellekbenüljenek)

⇒ fehérje natúr állapota termodynamikailag stabil!

er nem minden makromolekulára igaz

pl. szálra paralel



stabil or antiparallel

mercelárlás: párugyantásnak meggyőző hám. -en paralel  
szekrényben horvát lét

b) Hossz. interpolata

- felérjekintőből → RTG diffrakciós lehets. méri

↓ Fourier-transf.

termeszetes ← 3D kép

- elmelet

kötésből lehet kitalálni a termeszetet

~~szabály~~ ↓  
pl. ldis

trypsin-inhibitor → stabil, jól lehet méri,  
van benne széle kötés, nélkül, helix st., ...

atomi köték → ~117 részről fr. → minimalizálni



további egysz. kölcs.

pl. helyi kötésök (szekvenc. közeli aminosavak  
között) lenyomásból

mereszet → energiasfor. → Ab-Bb

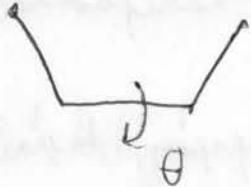
$$U_2 = \frac{332 q_1 q_2}{r_{rij}}$$

→ Lennard-Jones pot. (VdW)  $U_{12} = \epsilon_{ij} \left( \frac{r_{rij}}{r_0} \right)^{12} - \frac{1}{r_{rij}}^6$

+ H1 dist

$$U_{HB} = \left[ \left( \frac{r_{ij}^{\circ}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{ij}^{\circ}}{r_{ij}} \right)^{10} \right] \cdot e_{ij}$$

+ torsion pot.



$$U_t = \frac{U_0}{2} \left( 1 + k \cos(n\theta) \right)$$

parametrisálás → közelítő (pl. parabolák)



digopeptidek miں lehet mondani

↳ csak kombinációk kell ~~venni~~

pl. Hedes cell - strengyik közt

BAT: ~ ~~helyi~~ közelí Rh.-kötözők közelí



- mi más gyanunk a strengyik nakott konformációi

Rosetta - módszer

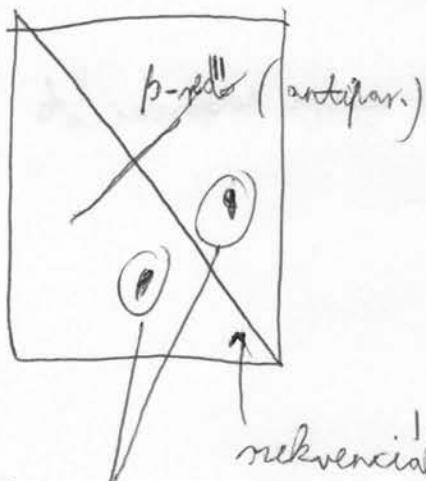


statistikusan meg lehet

mondani, milyen konformációja

lesz az egész fehérjének

konformáció terjén → stabilizáció centrumok



• triplets → 9 kötő

ha 7 a 9-kötő manifesztsélik → stabil centrum

~~β-rod~~ (Blaßkezésű)

Pl. Alzheimer-kórral is szerepel  
prolil ligamentumcsin működete

↳ lehet jobb a 30 aminosav a fehérje?

• körök → ívű helyeken keveredhetnek → minőség megnőhet  
az aktivitás!

• elmelek: ~~β~~ morgari irányak

nerk. → ennek → morgari irány, gyors.

↳ ~~β~~ morg

↳ ~~β~~ → fehér

körök  
(egyébb) morgas

antikor. morgas → elmelek irányla morgnak → (itt injekció kapott)!

↳ itt jobb az ~~β~~ fehér centrumhoz a fehérje!

II  
Ha nem az initio számlást csinálunk, hanem a kísérletekkel  
ellenőrizzük a modellt, ~~akkor~~ ekkor is lehet extra információt  
szerezni

XI. 25.

11. össz.

- o) Szem látta, hogy a fehéjei működéshez elengedhetetlenül  
szükséges a (natura) termeszeti rész, különben  
- röteszik az aktív centrum (Haben)  
- hidrofob molekulák a felülről kerühetnek

A fehéje termeszeti részét az elsőleges szerkezet megad.

kötések → valódi energia → minimalizálás



hogyan lehet dolgozni?

- $\leftarrow$ -nél rövidebb szekvenciával nem érdemes kör. a  
szerkezetet (pl.  $\alpha$ -hélix 1-4 köztük aminosavak alkotnak  
H- és C-kötést)
- de még 4-es szekvenciával (dipeptid) nem egyszerű  
↳ pl. 4-ös -11- esetén 100 állapot (de  $\alpha$ -hélix mindejának ideálisan  
- 10- kiemelten alacsony en.-juk)

↓  
 1) aminosav primer sorrendjéből lehet-e kör. a törzsekre?   
 ↳ ismert törzsekben fejezőben (<sup>anno</sup> 29 db) megtisztítottak, hogy az adott aminosav ~~az~~ milyen törzsekben lehet előfordulni  
 p( $\alpha$ -helix) p( $\beta$ -rész)  
 pl. alanin 142 83 → alanin ~~szerele~~  $\alpha$ -helixben  
 formálni

- ↓  
 - Miben miközötti er?  
 az adott törzsek. rész (pl.  $\alpha$ -helix) <sup>előforduláson</sup> ~~törzsekben~~  
 ebből aminosavak döntik el, a többi (hélixen kívül ebből)  
 aminosav nem befolyásolja
- nehézségek: aminosavak gyakoriság ellenére  
 N. cistein } ritka  
 triptofan }
- aminosavak nem véletlenesen ~~ellenére~~ kerülnek egymás mellé  
 (pl. szívinben betűk formában -> C + S = CS a magyarázat,  
 de sok betűk már véletlenesen)
- aminosavak jellemzi a referenciális könyezetet  
 ↓  
 ha ki akarunk osztani egy fejezetet, ami hasonlóval kell készülni  
 → mely?  
 → többször?  
 → hidrolízis?  
 → referenciális könyezet?

↓ nekr.  
azott aminoációk könyvben hangszerelik elő a többi  
aminoáció ( $\rightarrow 20 \times 20$  matrix), visszatérítések kevésnél)

↳ ha százor fordul elő → nagy konkláns → konkláns matrix

pl. valin (V) - isoleucin (I)  $\rightarrow$  0,7  $\rightarrow$  jól besorolható

nagy lizin - glutaminoáció  $\rightarrow$  0,54  $\rightarrow$  vanas vanas lakinus  
magis jól besorolhatók

(kor. -1 és 1 között)

(de: fehérje felületek hely.  
el  $\rightarrow$  ellentétesen rendig,  
a töltésűek, az elhataltak  
pedig hasonló módon hely.)

fehérjekettenálló nem a fehérjékkel endemes végeni,  
hanem a DNS szekvenálásával  $\rightarrow$  magyarázati gyorsulás  
DE cistein milyen kovalens reak. kerül sor elő?  
(félcistein, cistein)  $\rightarrow$  ez az info elvészik, mert van  
~ kodon kódolja

↓  
megvizsgálták, hogy ~cistein könyvben hangszerelik elő, mint a félcistein könyvben  
 $\rightarrow$  nekr. könyvezet Megáll. a cistein kovalens reakcióit

(ez nem igaz!)

1. kiadvány  $\rightarrow$  14. old

- nem potencialek. reakció összehasonlítása (dia)

savas / karboks  
hidrox / hidroxy  
...

} működés  
↓

nem megijlik le az eggyek

aminosavakig ~~szintetikus~~ ha azt hatjuk,  
hogy azonos szinthez ugyanazt kell

formulákat, akkor azt monddjuk

- aminosavak konzerv. esetben <sup>mindegg</sup> mindegg

•  $\rightarrow$  cistein  $\rightarrow$  nincsen lecser. <sup>(succes.)</sup>  $\rightarrow$  minden gyakorlásig mehet?

b) triptofán  $\rightarrow$  longidult

(W) veszélyes, most STOP kodonra mutálható -) letalitás

• cistein  $\rightarrow$  fél cistein  $\rightarrow$  nagy konzervativitás

$\rightarrow$  szabad cist.  $\rightarrow$  hiszt.  $\rightarrow$  II

↓

ebből is lehet következni, hogy a cisteinnek minden a kovalens  
vezetése (megszüntelje a konzervativitást)

Fizikai:

stabilizációs energia kb. ugyanaz a felületen (azonos hőmérőn)  
 $\sim 37^\circ\text{C}$  körül stabilis)

aztól  $\downarrow$  diszulfid hidrox, elég lenne kevésbé stabiliz.  
centrum

DE nem így van!

↓

meg lehet viszonylni, hogy a kétiket melyik hogyan függ

a disulfid hidakról



→ nincs különbség a disulfidhidas és nem-disz. hidas fehérje körében.

Mi a magyarázat?

- V: A fehérje környezetében <sup>előfordulásban</sup> különbözik a disulfidhas ~~is~~ <sup>fehérje</sup> ~~most fehérje~~ ~~fehérje~~
- intracelluláris fehérjékben - nincs disz. hid, α-helix gyakoribb
  - extracell. - II - van disz. hid, β-sark. - II -



azt látunk, hogy a rekt. környezet hat. meg a fehérje állapotát

(DE) valójában → a -II- ad -II-, hogy extracell. rejt intracell. a fehérje! → ezért adódik a korai állapot (disulfid hid)

rekeszetkecskés homología alapján

fehérje alapján előjelzés → astrotáncokon beszéltek meg az aminoacylglykál valószínű törökországi



modern módszer: homología lecserése

rekonvencia: pl. tejsav dehidrogenáz → külön fehérje



rekvíziátkedés  $\leftrightarrow$  tiszteletkérés



az el<sup>1</sup> bőr besöbb egy adott rekvízia tiszteletkérésre

(föld:

pl.



$\hookrightarrow$  nincs tel<sup>1</sup> széles lehetőség, hogy így tömör, ~~tisztelget~~ viszonyban, gyulláris fehérfibroblastoknak a lehatásos aminosav (rekvíziák) fölött

BAT: a többi rekvízia nem bírja, hogy ugyanakkor min. energiát ellapothjon innen (a többi rekvízia módosítatja a min. ellapott)

$\downarrow$   
[threading]  $\rightarrow$  adott rekvíziához megírni a kód.  
lehetőséges rekvízitereket (kód. template rekvíziók)

majd energiát besülni az adott felülete



(legálacsonyabb en. fog megrabolni)

energiabevétel: kontaktból ~~le~~ alároljuk (pl. alágy aláin - aláin kontakt), majd energiát rendelünk az aláin

aláinak  
személyes  
személyes  
személyes  
személyes

pl. statisztik. lag megnézni, hogy aláin-aláin minden gyakran fordul elő a veletlenesen aláin-aláin kapcsolat nélküli lejtést.)

ha seveselbör, azaz ott ~~kevés~~ tartható kb. van  
ha többöt, - II - nincs - III - .

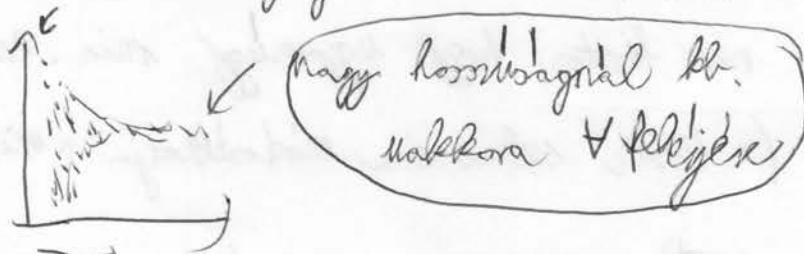
$$\left( \frac{c_1}{c_2} = e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \quad \Delta G \text{ az elfordulási energiák kül.-e} \right)$$

Boltzmann-egyenlet alapján



$$E = \sum_{\alpha=(\alpha_1, \alpha_2)} E_\alpha k_\alpha$$

párh. -se energiajárat 1 aminosavra számoltott átlag



his

horizontális

felülyek

- minden aminosavak, amiknek nincs közelebbi ~~ez~~ a ~~felülyekben~~ (nem kristályosnak)
- minden afor felülyek is, amelyeknek nincsenek egymáshoz közelebbi → nem kristályosnak

$\downarrow$   
vis nincs hidrolizálja  $\leftrightarrow$  nincs aminosav  $\rightarrow$  ~~szintetikus~~  
~~szintetikus~~  $\rightarrow$  nincs 280 nm-es elnyelés

azt nem látta sokszor a rendetlen feléjelek, mert nem mutatott a 2S- $\rightarrow$  elnyelés, minden addig a feléjelek kinttartása

rendetlen feléjelek: nekrozialis  
torszabot / nőkei megmondani a térszerkezetet  
ismerete

Boltzmann-félel  $\rightarrow$  nekrosis  $\rightarrow$  haily ilyen parálelhet  
~~terezgő~~ a Boltzmann-egyenlet alapján

(a hő-i energiát nem isműlik,  
 $\rightarrow$  ismeretlen paramétereiket  
van az adott környék.  
Ekkor lehetséges  
megmondani  
bemutatni)

a legenyomott térszerkezet  
alapján minimalizáljuk

minimális paraméterekkel dolgoznunk  
rendetlen feléjelek

rendetlen  
 $\hookleftarrow$  jobb lenne a rend. len és rend. részei  
 $\hookleftarrow$  rendetlen hanyamok a rend. len és rend. részei

=> adott rendetlen hanyamok parálel + min. paramétereik  
az nagy részben  $\leftarrow$  rendetlen részben elnyelés  
rendetlenekben mekkora energiát kapunk

→ rendesítetlenleg viszonylag gyakran fordul elő!

pl. genom  $\rightarrow$  1/3

Mis. széb benyúk a R.-i gör (hub)

XII. 2.

12. óra

\* Rendesített fehérje:

1) IUP = intrinsically unstructured protein  $\rightarrow$  rendesített fehérje elnevezése  
(UIP "unstructured protein")

- más makromolekulák felülről már meghat. termeszetű tudnák felvenni

RTG differ.  $\rightarrow$  meghat. a sejtek, DE más makromolekulák felülről es élő!

itt elrodleges sejtek, nem hat. meg az ~~az~~ termeszetű

Ez fontos!

human genoman, 15-20 % is rendesített fehérje lehet!

(ami bármilyen általános fehérjetek)

ezek a fehérjék jelentőségeben, regularizációjukban járulnak részt  $\rightarrow$  nagyon kevés is elég (pl. IgG hisztón meg ilyen fehérje)

pl. forfűszerek leküldése

↓  
gyorsan megtöltenik → egy fehérje széles csoporthoz tud kötni

Miért ilyen gyors?

rendezetlen → ~~kevés~~ specifikus, de gyenge kötődés  
(sok illéketlen  
pont)

ha lejön a szíve (rendezetlen hajlás) → tükrözés (l. oldal),  
flexibilis lesz a fehérje → többi hajlás az  
entropia, ami kompenzálgja a H-kötősek  
felszabadulását

↓  
környezet diszocial

pl. trypsin-trypsin-inhibitor



első kötődés

① 53) (Hemoragpressor fehérje)



rendezetlen fehérje α-helix

rendezetlen ver fel

specifikus (sok pontos töltés) kötődés

DE gyenge

2) tipikus energias:

A gör. függ.



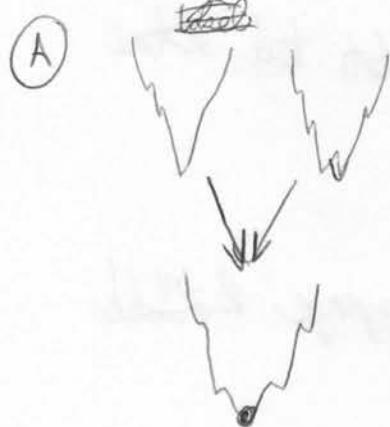
B rendezetlen fehérje



→ nem oszak, de elég sok minimum

Összetett hajlás

→ glob. fehlerk. Botanik maljai



büros - 20  
(takács  
illeszkedes,  
pl. tipin-inhib.-tipin)



induktiv illeszkedes

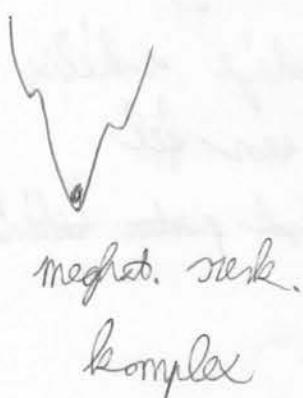
Konformacis selekcis



hinderen  
stabilabb

2. fehlerk.  
a komplexet nem  
~~sziget~~,  
ezek fogja innen  
atmenek a másik általa  
a komplexet

→ 1. rendszerben fehlerk. Botanik



"fuzzy" komplex



a komplex is lehet rendszerben

DNS → egy része rendelkezik, a többi nem  
(DNA)

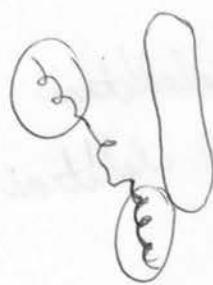
de nem látja levojni

antagonia reservoir

a száraz & egy rést esíti ki

### 3) IVPs - preformed elements

A



→ B



→ C



1/1000 rész-ére ellopódik

a rendszertelen fehérje

egy ilyen hélix ami be tud

kötődni

lekövülik

után a többi

rész már keverék

rendszertelen játék be

az vegán

lekövülik

a felgye

megszűrni

és elég nagy, hogy ha regjigja

az állapodás, be tudjon kötni

### 4) A rendszertelen játék

++ → bináris egy aminosav reakció → ha a komplexben

~~Mit~~ elég az idei tud kialakítani → Melyül az energia

R<sub>PT</sub>-nel nagyobb görör  
Lesz

↓  
rendezett szék.

↓  
az egr fejein véig lehet menni, és megérni a kül.  
nemcsak rendesítésről

pl. p.53 Shejek

- date hal - mindig csak 1 kapszulás tud kialakítani
- (party hal) - többfélék kapszulás is ki tud alakítani

(ha az fejejéhez akár 2 kötöni, nem lehetnek  
mervek → flexibilis, rendezetten Shejek)

(mediator komplex

rendezetlen = legalább 100 aminosav hossz <sup>nekereszt</sup> rendezetten)

5) Kötthelyek jalasa:

a) Sh. globularis fejeivel → a rendezetten fűr. a felületen rendezik

hoog lehet előre megyondani, ha a fog köthetni?

IUPred

a rendszelések az adott minősav könyzetével való viszonya  
alapján állapítatható meg



Ha a könyzetet ki kell vizálni egy globularis fehérje,  
és megállni, hogy így mindenek - a fehérje



sok globularis fehérje (glob. halmaz) minden Enzymet

- a könyzet rendellen



(L-dia)

rendellen  
3' körhely (ez R. dia)



→ **anchornak** körök körök

b) rendellen körhely megtalálásának másik módja:

minde minden makrozellet, melyek kifejezetten nemcsak többet  
viszony fehérjékkel

(pl. globin fehérjékkel)

Komplex → (egikk tag glóðin) → glóðin kött domén

(~~elma~~ <sup>fáttum</sup> matum → er þeir lehðar að móttani  
fæstur nem mikilvægum, með egg aðtt matum nagan  
sak ~~þeyðir~~ sak hyljan eldriðuháðar)

elm-skæld inniheldur aðalverið (elm löngat)



áður megalosoul

a ~~skæld~~, kíða fer

localizan ~ enderettlands

vældi kött matumðs kínusse anchor-val

~~skæld + vældi~~

igarr að skældi →锚 (anchor) → 66%

er selnar ~~skæld~~ í ~~val~~ jde lehðar  
mikilvægi að líffð

6) IVFs: high freq. in proteomes



genome → <sup>1</sup> bases letters "open reading frame"

-24-

áður megalosoul <sup>líttaðar</sup> <sup>þá</sup> <sup>þekjileg</sup>  
→ proteome → essencials

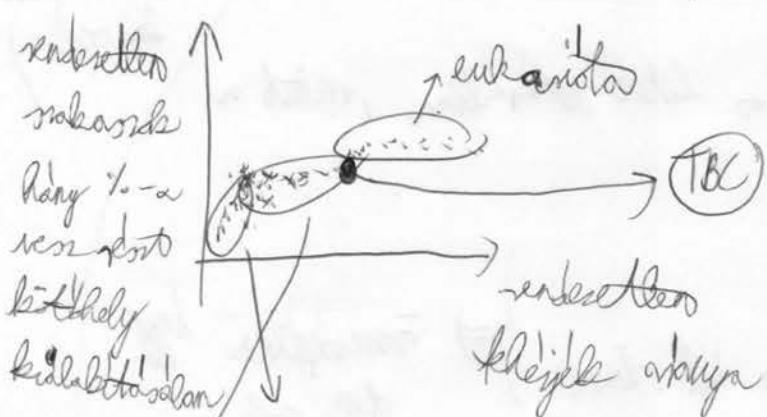
egg-tíð að rendzunarskráj

alkalm. : teljes protein vizsgálata

73. gramm  $\rightarrow$   $\times 1000$  fehérje



eredők mennyi a rendszertől fehérje arány  
és a rendszertől különböző részre



↓  
archaea  
bacteria (a molekulai környezetben)  
kevés rendszertől fehérje  $\rightarrow$  sok bennük az extrémfilaktikus  
magas hőm., ...)



~~kódoló hozzájárulás~~

az új rendszertől rövidebb meglehetőbb elosztásban az új kódolási  
kialakítás sorolja



reguláció miatt jelentős meg az új rendszertől fehérje  
(jelátvitel)  
pl. ingenierettejede

- 7) Elsődlegi fehérjeek (rendszer, rendszelhető fehérjeek)
- vizes könyezetben voltak
- ↓
- polaris, többöse rendelkezik aminosavak a felülein
- rendszerellen → szép hidrofil → vizes eset gond fehérjeek
  - DE <sup>említett</sup> globulins használja ildorítását letét gyakrabban, mint a glob. fehérjeek
  - rendszer fehérje
    - polaris bárka
    - kevés hidrofil a mag felé, amiért el lehet szállni
- ↓
- szép hidrofil aminosav → membranfehérjeek
- kör. tra
- (Alternatív a membránok)
- itt vizes coil van (renin hidrolizálja kialakulni)
  - többnyire α merk. (90%) (10% β)
  - nehez vizsgálni "nincs a membrán körül"

(globulins)

- α-helix
- β-rendszerek
- + coil (vizes transz. réteg, de nincs + fehérje)

vizes közegben fordul elő, itt fedvez

fedvez

rendszer fehérjeek glob. merk.

## Transzmembrán fehérjék

### a) Bevezetés:

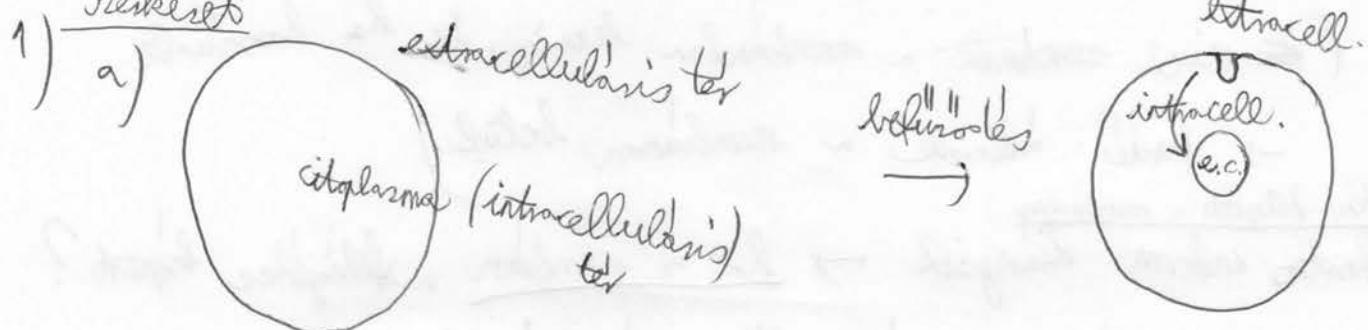
- 80-as években DNS-szintre rekonstruálás → minden adott fehérje is eldönthető ~~az emberi szervezetben~~ → szép számosan van ~ is
- hidrofob | aminosavak | száma egyszer nagyobb lesz, mint egyszerű fehérjék  
transz. fehérjék képződése

↓

a neutrális Röntgenfelvételen (Röntgenfelvétel program) ihletett parametrizálni az aminosavak elosztását ...

- = a DNS-ben kódolt fehérjék 20-30%-a transz. f.
- ↳ az előző fehérjék tömegének csak néhány %-a - 11% - a globális, minden), de számosan, az fontos fellendítés hatásai el
- a gyögyezek is legtöbbször ezekre hárulnak

### Frissítés



b) extra is intracell. th. ionösszetétele, ... elterő



b) globuláris fehérje →  $H^+$  donor akceptor → láncon  
→ vizes oldottal (szimil.-el)



membrán belsője → zimulák, ...

nincs  $H^+$  donor és akceptor → csak helyi  $H^+$  hidroláz

alkalikultiválás ki =

fehérje lánconban

malágyos rekesz

típusú  $\alpha$ -hélix (95%)

ittán "B-hárda" (5%)



de pl. baktériumokban / mitokondriumban ↗ betűk felül van  
(bakt. exokút)

E. coli belső csat. fehérje

• "szeg atom + "fármák"

"membránreaktor" nem keltető - ek a membránra

(~~az~~ nincs rekesz a membránban leni, de ha hosszúak

→ férden állnak a membránon belül)

Relatíva helyzet a membránban

2.) fontos inform. hiányzik → hol a membrán a fehérjéhez képest?

↳ kikrist. nél rekeszes esetben par zsimil. rajta maradhat

a fehérjén, de lts.-ban nincs rögzítés → XRD → így nem derül ki

- az sem egyszerű megmondani, hogy melyik a transzmembrán fehérje  
↳ bőlön transzmembrán adott hármas

- fizikai, kémiai adottságlól lehet mondani, hol helyezkedhet el

- terminális (~~nincs~~<sup>fekete vég</sup>) nincs a membránon belül
- nagy nátrium helix → hidrofobikus → ezek ~~színtelenek~~ a membránfalal

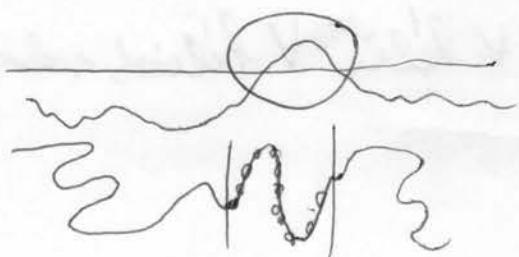


belül hidroklikus egymással színtelenek → kevésbé hidrofob

ehhez iontmi kell a fehérje törekedettsége, ami nem egyszerű

3) Predilekciós módszerek törek.

4) hidrofobitás → transzmembrán fehérje aszorpcióban lehet a membrán makroszokat



a modernabb jó, ha 1 transm. működés van

DE több transm. működés esetén ez már nem egyszerű

pl.

- membrán intracell. részén vanak + (+) több aminosavak intracell.  
positie inside ↓ az O-alf.)

ez segít megmondani, hogy milyen  
iránytól indul a transm. feléje

+ ezeknek is az intracell. részén vanak



b) ~~homologus működés~~  
~~homologival~~ műk. meghat.:

ismert térsék. transm. feléje → ij (homolog tr. m. feléje)  
referenciák meghat.

homologia: aminosav hasonlóság → megfelelőbbek (azaz)  
(kisebb)

aznos referenciák → legyen hasonló a térsék (kisebb  
matrix)

eredmény:

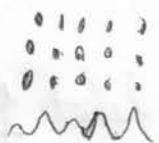
⋮ ⋮ ⋮ "sabblás"

helyek → lyan, műtha + helix + helixek soknak  
ismeretlen

II) Homologia modelllezére nem jó, de meditáció  
 Előbb van egy transm. működés → a transm.  
 működés  
 egymáshoz hasonlók

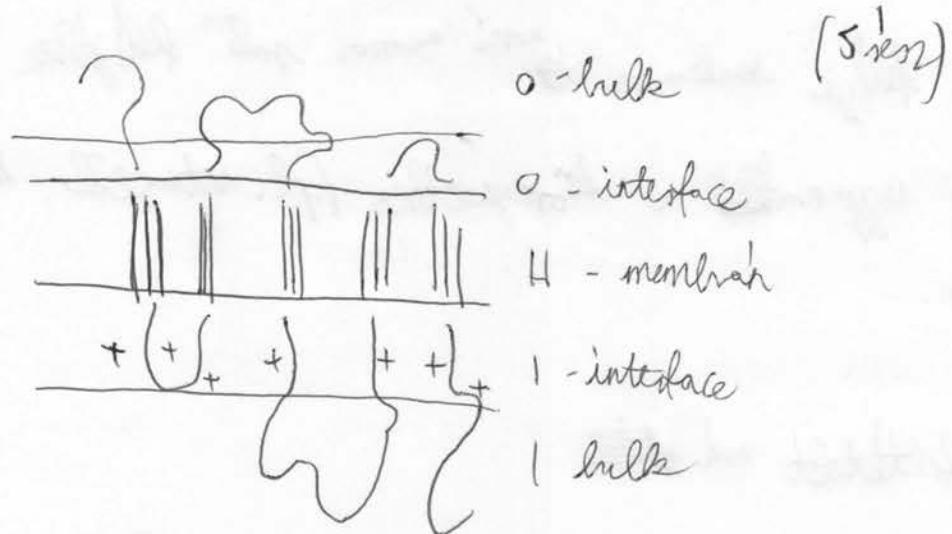
ahol a bakt.-ban vanak a transm. működés,

de less az (előbbi) homológ részben is



DAS ✓  
 "dense alignment scores"  
 DAS scores algorithmus → prokariontos fejezékre vagyon  
 jól működik  
 (eukariótákra nem józz)

### c) HMMTOP algorithmus (es változatai)



vegezetkénel: integrált fehérje

az ős. integráló működés az anyag / magasztolat  
 analógia → adja meg, ahol a fehérje integrálódik

hogyan fog a fehérje beallni, hogy a maladen. ("oldoás")

a legoptimálisabb legén topologia

szövetségi keretek

→ HMM = hidden Markov-methód optimizáció

- lehet peremfélételekkel is szövetséget kerülni

pl. ha tudjuk, hogy egy cikor  $\rightarrow$  aminosav  $\rightarrow$  nem tud leírni

a membrán (~~körzet~~), akkor az egy peremfélételekkel ad belül

↓  
HMMTOP2 módszer

- adott topologiájú fehérje makroaz ami azonos sok fehérjében

↳ (leghibbior) ugyanazon a környezetben (pl. intracell. hibák) fordul elő

↓

az "egy peremfélételekkel ad"

TOP DOM módszer

~~Protein protein~~: "josás ~ működés"  
N: → nem transzmembrán, de a membrán felületén van  
C: más tul., mint a többi glob. fehérjénel

Mi van, ha ~~nem~~ transm. fehelye rolt,  
de lemezeket ~~egy~~ pár kör, és emiatt kedvezőbb  
lett a membranok körül elhelyezkedés?

↓

sok transm. makaros!

✓

baj: más fehelyek (nem transm. fehelyekben) is mitatnak a  
működésük "transm. makarosak"

↓  
predikció működés: az egész családot megizsgáltuk

↳ globális fehelyek: csak 1-2 <sup>működő</sup> mitat transm.

tulajdonsgágot, vagy nem  
(előző részük előz)

transm. fehér: minden a működés transm. tul. -től mitat (előző részük előz)

pion: — II —

⇒ pion is transm. rolt

↓

BÁT a működésnek:

transzmembrán fehelye makarosak mitatnak a  
nem — II — -ke is!

↓

eredetben is vanak hosszú hidatok makarosak, amiket  
transm. makarosnak látunk a működés

11

## TM ~~fetter~~ módszer:

az ismeretlen működés használja könyökötnek,  
dejel jól <sup>sok</sup> ismeretlen működés  
~~azt használja önmag~~ ismeretlen működés transz.

↓

az jól ismert használja ~~azt~~ <sup>azt</sup> transz. felüje

## Önérfogás

a felüje kétágúbb világ:

- globuláris rendszett felüje → aminosav szakaszuk több -bb  
a felüje többek -x lehet bőv.

+ transz. felüje: nem minden aminosav szakaszának globuláris  
rendszerei jönnek (en. minimum), más közelítőkkel keverek

+ rendszeres felüje: nincs negat. mark.

↓

az glob. negat.-bb bővödve: folding + binding → felvezetés  
egy adott törek. -et

↓

a globuláris <sup>rendszeres</sup> felüje protein ~~fetter~~ foldingjával is lehet  
analógiai részeni

1. A polimerizáció jellegzetességei, a gyökös polimerizáció és az élő (living) polimerizáció kvantitatív jellemzése: iniciálás, láncnövekedés, lánczáródás, a polimerizációfok eloszlásfüggvénye, számátlag és súlyátlag polimerizációfok, polidiszperzitási index.
  2. A polikondenzáció és a poliaddíció jellegzetességei, a homo-polikondenzáció és a poliaddíció kvantitatív jellemzése: reakciófok, a polimerizációfok eloszlásfüggvénye, számátlag és súlyátlag polimerizációfok, polidiszperzitási index.
  3. A polimerek konstitúciója és konfigurációja. Homopolimerek; kopolimerek; lineáris (AB)<sub>n</sub> kopolimerek statisztikus jellemzése; lineáris és elágazásos polimerek; a konfiguráció fogalma; konfigurációs izoméria vinilpolimereknél.
  4. A konformációanalízis alapjai, a polietilén konformációinak közelítése az n-bután és az n-pentán alapján: 3 állapotú közelítés, a lokális konformációk számának hőmérsékletfüggése, a globális konformációk száma. A kooperativitás hatása a politetrafluoretén (TEFLON) és a vinilpolimerek konformációira, polimer helixek.
  5. Az ideális polimergombolyag statisztikus jellemzése, szegmensmodell, közepes összecsavarodottság, átlagos láncvégtávolság. Az átlagos láncvégtávolság meghatározása: egyszerű szegmensmodell, állandó vegyértékszögek hatása, változó torziós szögek hatása, hőmérsékletfüggés. Az ekvivalens szegmensmodell: karakterisztikus arány, ekvivalens szegmensthossz, ekvivalens szegmensszáma.
  6. A theta állapot jellemzése, a láncvégvektor eloszlásának valószínűségi sűrűségfüggvénye és a radiális eloszlásfüggvény theta állapotú lineáris polimereknél, az eloszlás meghatározása a bolyongási probléma alapján. A gumirugalmasság termodinamikai alapjai, az ideális lánc entrópiája és szabadenergiája, a rugóállandó függése a polimerizációfuktól / ekvivalens szegmensszámtól.
- Konjugált szénláncú polimerek szerkezete, példák, alkalmazások
  - Elméleti módszerek konjugált szénláncú polimerek szerkezetének meghatározására; LHS-modell, SSH-modell
  - Lineáris lánc: egydimenziós instabilitások, Peierls-torzulás
  - Dópolás hatása a konjugált szénláncú polimerek tulajdonságaira. Szolitonok, polaronok, bipolaronok konjugált szénláncú polimerekben
- I. A fehérjék térszerkezet-vizsgálata energiaszámítással.
- II. A fehérjék szerkezetvizsgálata statisztikus módszerekkel.
- III. Rendezetlen fehérjék elméleti vizsgálata.
- IV. Transzmembrán fehérjék elméleti vizsgálata.