

m: 20/824 5587

Makromolekulák

Pekker Sándor, Kürti Jenő,

20 491 46 44

SZFKI.hu / moodle / course /
kód: Makro 2011

Password@

hasznos: Kajtar Marton: Válaszok 4 elemre

Polimerek termomech-i sajátosságai

hisz mol.-ú anyagok

amorf: T_g : üvegesedési hőm.
alacsony hőmen-
törék, kemény,
merev

kristályos

olvadáspontán ugrásszerűen
lecsökken a

aszfalt, ~~petistiren~~,
~~PET~~,

Melegítéstele lágyulnak.

Polimerek: üvegesedési és fagyási hőm. szétváltak.

Kristályos polimer: soha \neq 100%, mindig van benne
amorf



összegebancoledott

molekulák: kinyújtás, entrópia lecsökken,
energia máshogy kompenzálódik.

(K) Polietilén

Nyújtó + jelenik meg nyak



Amorf és kristályos tulajdonságok.



Polimeroldatok szerb. e molekulák gömbölyöget alkotnak.

Tartományok: - híg oldat (oldat ϕ tehát homogénnek)
- átfedési konc.
- mérsékeltén tömény, és tömény tartomány

↓
hierarchikus anélkül sokkal bonyolultabb szerb.

blob: adott tul.-ú jellegzetes mérettartomány, ahol bizonyos fiz. tul. b. érvényesülnek.

A gömbölyög mértékének függése a polimerizációtól.

Nagyobb skálán ϕ merés rövid, hanem hajlékony.

N_1 : (polimerizáció) szegmenshossz.
Ennyi távolságra merésnek tekintjük, bár szegmens része ehhez képest rugalmas.

Gömbölyög mérete: véletlen bolyongás (ϕ gömbölyögen belül kh).

Oldószerezrel való kh. figyelmeztetés: (fellejt egy lassú-
tás, ill. termikus szétválasztás)

termikus blob: anélkül kisebb méretekben négyzetgyö-
kös összef.

korrrelációs blob: lassító esék itt érvényesülnek
Ez + másképp kinnyitani a mol. t.

blob

Ezeket a tartományokat n^2 szárossal + l^2 mérm/2

makromol: kv. kötése mol. legalább 1000 atom.

polimer: ismétlődő kis egységekből felépülő mol.

Majdnem szinonimák.

monomer ~~is~~ polimert felépítő ismétlődő egység a lánc egy db-ja.

monomer: kis molekula, amiből felépül a polimer.

oligomer: kis polimerizációtobu polimer ($2 < N < 50$)

Polimerképz. feltétele:

• TD-i felt. → polimernek elemeithez képest metastabilab

képződési entalpia negatív (→ stabilitása hőm ↑-vel ↓) → h használható legyen, viz. kötőerősség kell.

→ Monomer Energiája legyen magasabb, mint pmeré!

Ila ez nem teljesül, pmer csak akkor képződik, ha van kilépő kis mol-ú atom. anyag.

→ min 2 reakcióképes hely.

Pmer képz. reakciók:

pol. addíció

polimerizáció

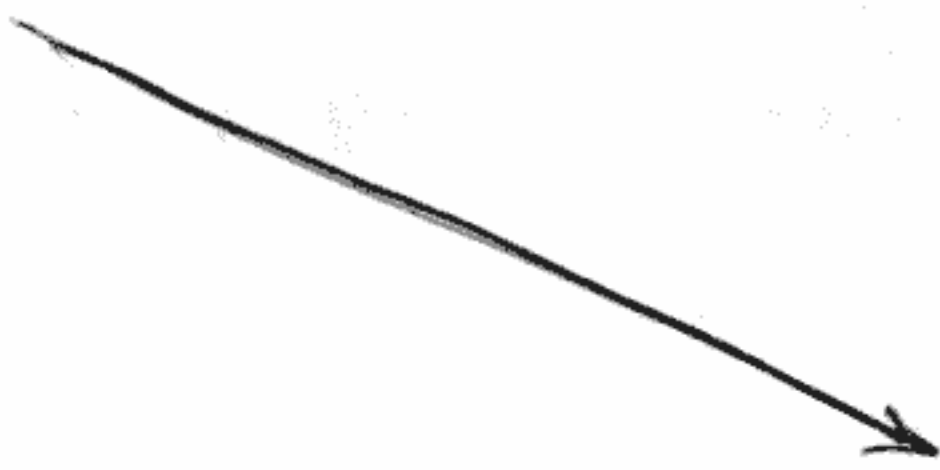
polikondenzáció.

kérdés, a láncreakció? Mel-től függ!



minden lépésben gerjesztés! Mindig stabilis, ha kicsit kell gerjeszteni.

Ha nagyon kell gerj → kell trükk!



iniciátor felgerj: Aktivált láncvívó. Képzőtermék & stabil.

POLIMERIZÁCIÓ

láncreakciós addíció.

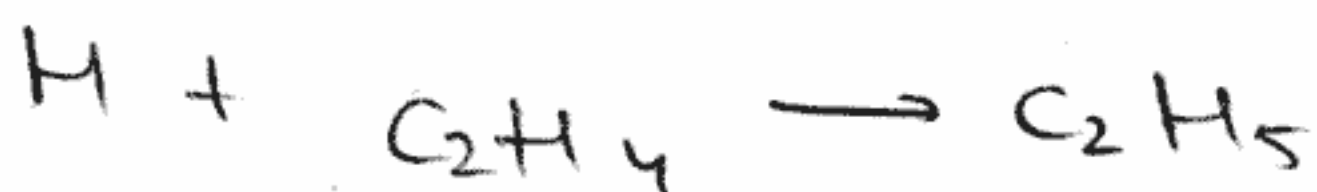
Mechanizmus - etilén pl-ján

Etilén kettős kötése → reakcióképes, de nem eléggé.

HOMO pályák: minél közelebb kerülnek, annál nagyobb atomítás.

LUMO π-π* : + szűnik az átfedést. Nagyon Mha 2 p pályák lennének. reakcióképes, de nem jó. Sem a termékes, sem a foto gerj. & jó. közvetlen gerjesztéssel tehát & lehet!

láncreakció:



Inaktív etilén mel-t. párhuzamos π - π^* rendszerrel aktiválható. ez az inicializálás, etilgyök lesz.

A továbbiakban ezt reagáltatjuk a rendszer etilénnel.

Nem függ a reakcióképesség a lánc hosszától.

Vagy vissza kell lépni alapállapotba!

Reakcióképes gyökök egymással is elreagálhatnak, ez okozza a láncszakadást.

2 aktív láncvég
összenő:
rekombináció

diszproporcionálás
bőveledés, átváltás a
H-t.

→ inicializáció

Tehát:

inicializálás: H igazából nem jó. Helyettesítse:
pl benzoylperoxid szétzúzása
benzoyl gyökké.



iniciátor nd. bomlása
gyökké.



láncvév:

lánczár:

Milyen lesz a polimerizáció fok szerinti
eloszlás?

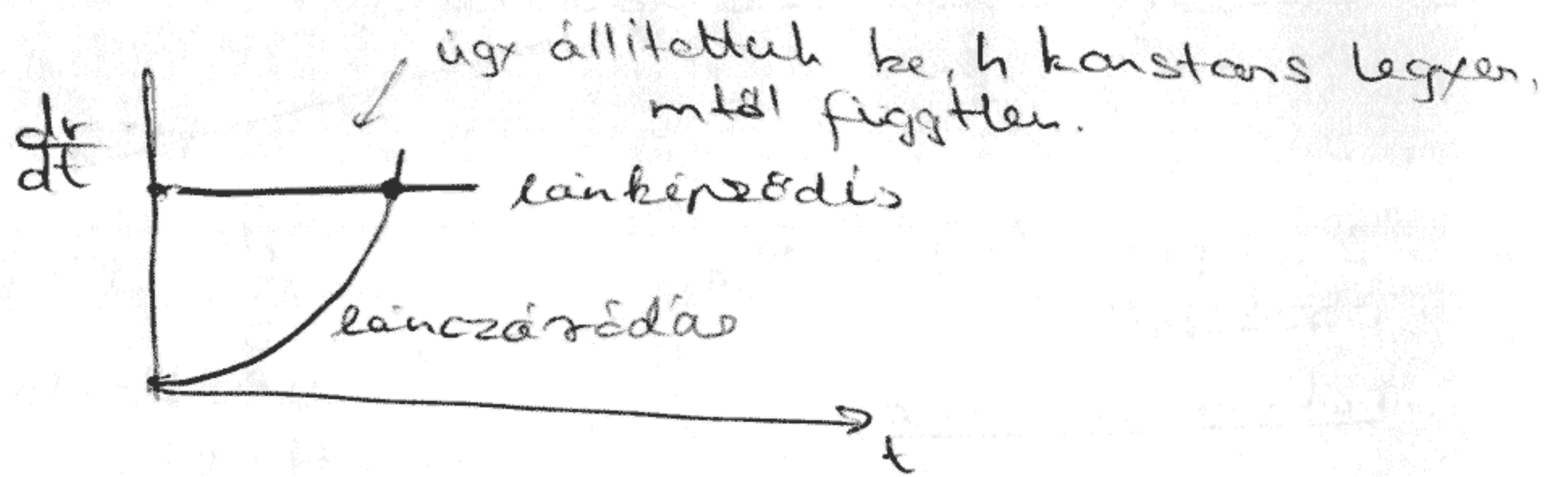
Iniciátor bőségre mindig monomer legyen,
nehogy felrobbanjon a rendszer!

λ : láncvév uszge

$1-\lambda$: lánczár uszge.

Felt. $\lambda_i = \lambda_j = \lambda$ (e. szerbbel kör, h
polimerizáció \neq függ láncszaktól)

gyökön. időbeli lefutása.



ezek az elemi folyamatok

2 lánczáródási reakció történő, de összefüggés eloszlástgv. t adott.

Polidiszper index ha $\rightarrow 1$, annál élesebb az eloszl.

Élő polimerizáció

Igy lehet direkt módon éles eloszlásti viszáltni a polimerek hosszúságára vonatkozólag.

Mechanizmus: X: butil-litium

Ez ad, alk. oldószerben feloldjuk, hozzáöntjük a monomerhez. \rightarrow pillzerűen összes lánc beindul.

Nincs lánczáródás (Tartózkodnak egymást az aktív reakciócsoportok)

fontos különbségek gyökös polim. szemben.

Később adunk hozzá még polimert is, és folytatódik.

A után adunk B polimert is.

Alkalmazhatóan lehet zárni az aktív reakciócentrumokat.

Az egészet leegyőztél elvártan kell végezni.

Polim eloszlástgv:

Olyan kis időintervallumban vizsgálunk, $h \times$ polimerből időegys alatt $1/x$ szegget nő.

m elemi lépés megy végbe. \rightarrow polimerizációfok eloszlása binomiális. Ennek vannak határesetei

Igy precíz paramétereket lehet elállítani.

Tipikusan PDI = polid. index = 1,05

Ez az elméletinél nagyobb, mert nem teljesen pillzerűen indul a polimerizáció

POLIKONDENZÁCIÓ

- Substitúciós reakció.
- lépésos mech.
- heteroatomot is tartalmazó (S, N, O) képződése.
-
-
- láncok mind 2 vége növekszik
- polymerizáció fok időben nő.
- 2féle funkcionális csoport reagál egymással.

Termékek Eggetébiailag alacsonyabban vannak.

Megfordított a folyamat, de nagyon entropiátalag

Hi szempontokból rossz, h egyensúlyi reakció is.
Mc: felmelegítik a reakciót 100°C fölé
• vagy alkál katalizátort ad.

homo-n : a 2 különböző funkcionális csoport ugyan a monomeren van.

(PI) glicin α -ja: víz lép ki, dimer képződik.
Kémiai tul. -i udgyand, mint a
kerdési anyag.
Candid kötés van a 2 között)

hetero-n a Δ funkcionális csoport - bat Δ monomerek
tartalmazzák.

AB szabályosan váltakozik

(PI) tereftálsav + etilén-glikol. $\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PET}$
Ésterképzés alakul ki a molekulák belül.

Polimerek előlése homo-n ester

- kezdésben no mel.
- felmelegítjük, h a képződés kéndebb elvárolagand
- \rightarrow melk száma eloni lépésenként 1 el csökk.

- drög így, aztán lehűtik a nedvet.
Mak száma N lesz.
- ~~ad~~ haladási idő helyett (reakciók + adósa)

$(1-r)$: annak a csöge, h adott funkció csöge \emptyset
reagált még el.

annak csöge, h találunk i polimeri unit
 r poli... esetén

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

Mint gyökös polim. nál, itt is geometriai eloszlás, de itt a reakciók az eloszlás paramétere, ami függ az időtől.

→ fizi jelentése különböző a 2 folyadék.

Kötőperkoláció: van emilyen rác, véletlenszerűen összekötünk 2 ^{szomszédos} rácspontot, milyen alakzat alakul ki? Perkolációs küszöb?

POLIADDÍCIÓ

Előfordul, h inaktív gyűrűs monomer képződik, ami polikondenzációs folya, de poliaddícióra igaz.

- lépés...
- 1. lépés: ina. monomerek hozzáadunk his mdu anyagot, → aktív monomer → inaktív monomereket aktíval még

Ⓟ kaprolaktám + víz → kapro... sav

Polimerizációfok - eloszlás?

Mech o megoldásra dyam, m élő polimerizációé.

• inicializálás

• n-ri folyk, $1/x$ vég

↓
a, b közből száma

• $1/x$ végel né amelyik lánc.

→ binomiális-elo, Párossal megy át

↓
Ø csak 200 kötelet, hanem hitelesítést tartalmazó monomerekből is let széles portékú eloszlási kimerítet kísérteni (fizi vég)

Polimerek kémiai összetétele

összegképlet csak közvetve utal a szerbre.

Konstitúció

atomok mel. belüli kapcsolódási viszonyai. Mára szerbre is ad némi információt.

Monomerkeg konstitúciója:

Konstitúciók alapján csoportok a PM-ek:

1) homopolimerek: 1féle monomer kegy

→ szimmetrikus monomer kegy

→ assz. — " — : ilyenkor

kapcsolódás irányát is meg kell.

• fej-fej kapcsol

• fej-tör kapcsolódás: 1ik láncvet másik láncveggel

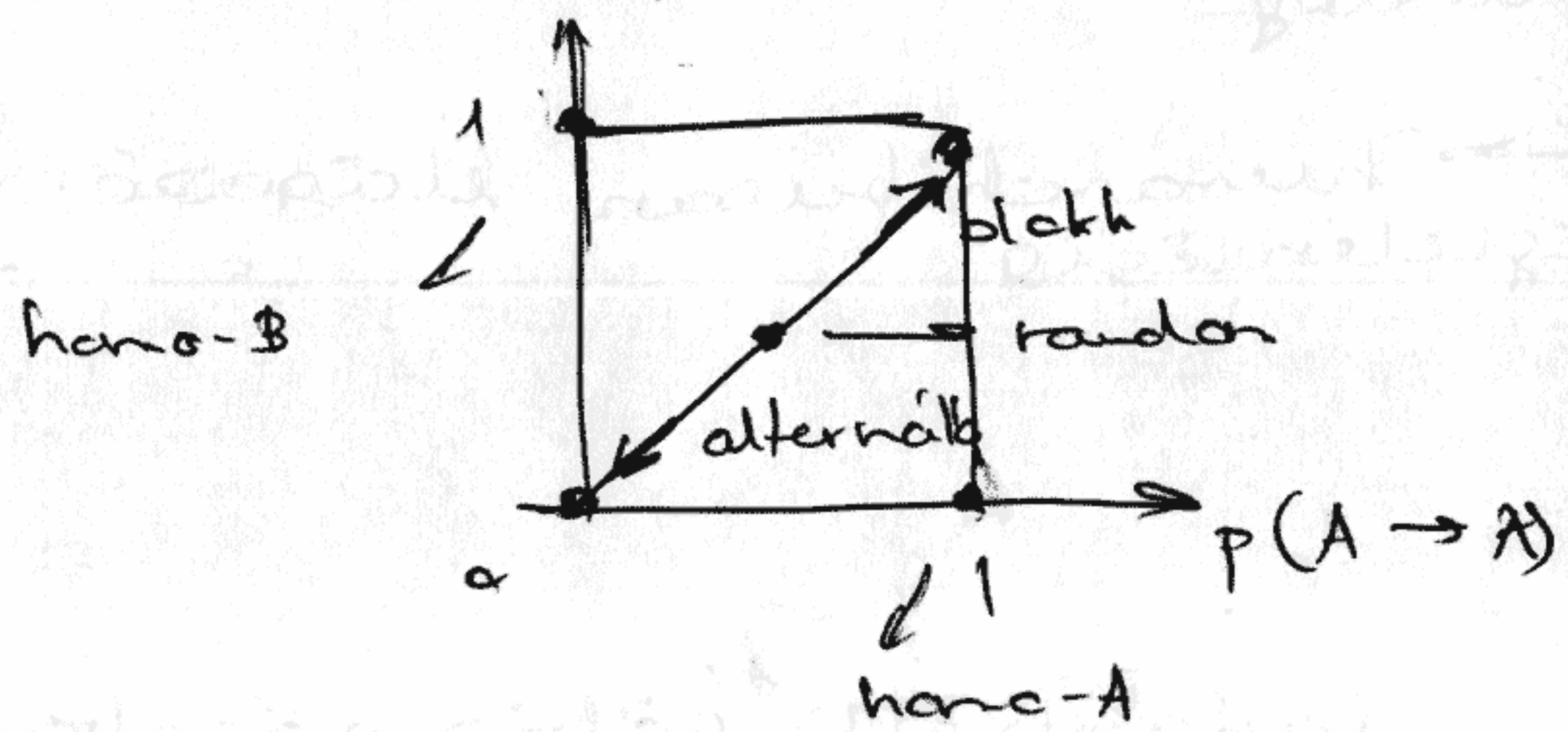
ted elragalni: az a normális

2) kopolimer: • legalább 2féle monomer
• bizonyos sorrend is kell.

- alternáló
- véletlenszerű
- blokk bcp.



ezek közül melyt az abszolút, 2 monomérrel jellemi. Elvileg
 $p(B \rightarrow B)$ fiziológiai diagram:



Ezek közül a leghosszabb közül \emptyset valószínű + minden.

Mikor 2 monomer \emptyset polimerizálható össze:

→ ojtelt pm - δ : előállnak A mon- t_1 láncokban
 B mon- t_2 sugarzással A-ra
 gyökös ... belterek, B utólag
 polimerizálódik be.

Dimensionalitás, alak:

attól függ, monomereknek hány funkcionális csoportja van.

• hiperelágazódó pm-er: legalább 1 A és több B csoport tartalmazó monomerek építik fel.

A csak B-vel reagál el. Minél nagyobb a pm., annál inkább cirképszerűbb lesz.

Igen széles lesz az eloszlás, nagyobbak nagyobb
szérel fognak tovább nőni.

• dendrimer: tökéletesen rendezett. Előáll:

- mag: 3 B-tartalmú
- reagáltatják A-B₂ monomerral
B-t inaktívvá, A reagál maggal.
- + szüntetik B-b zárcsoportot
- zárcsoport tartalmú A-B₂-vel reagáltatnak
mindig

↳ hierarchikusan elágazó → ∅ folytatódik
végtelenségig.

(C₆₀ lapántrált kőbás részben kristályoso-
dik, szinte tökéletesen belefér a kúban.
Ha ezt felmelegítjük, kúban szétbomlik, 2
C₆₀-nal kémiai kötést képez, polimerizációs
folyamat indul meg.
2 db elágazó polimer lesz, persze maradnak
beragadt, elragadatlans polimerek.

Konfiguráció

tírszerkezet állandó része:

lokális tírszerkezet. a vasatomokhoz kapcsoló
csoporthoz képesti térbeli elhelyezkedése.

Belső koordináták: tükrös lokális szimmetria.
3n-6 db-ot kell definiálni.

szelvények: • kötéshossz

• kötésszög: 1, 2, 3 atomok közötti
viszony

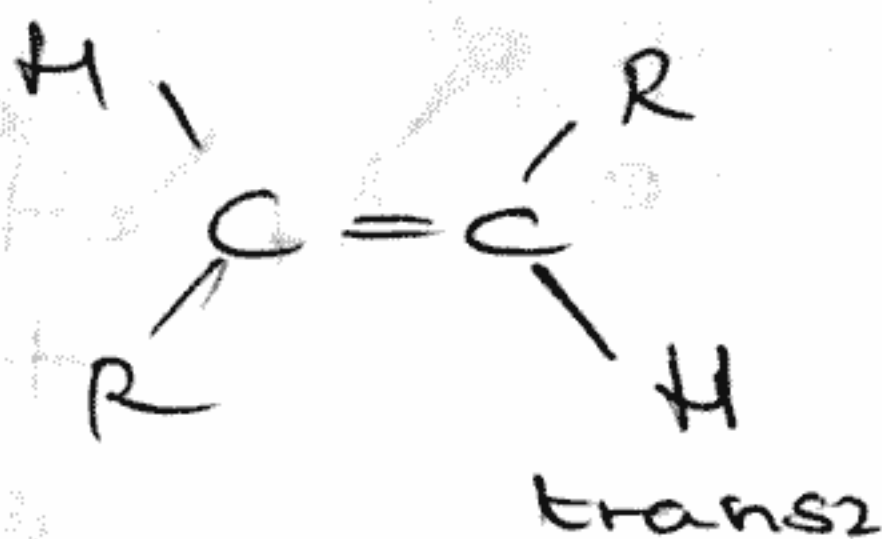
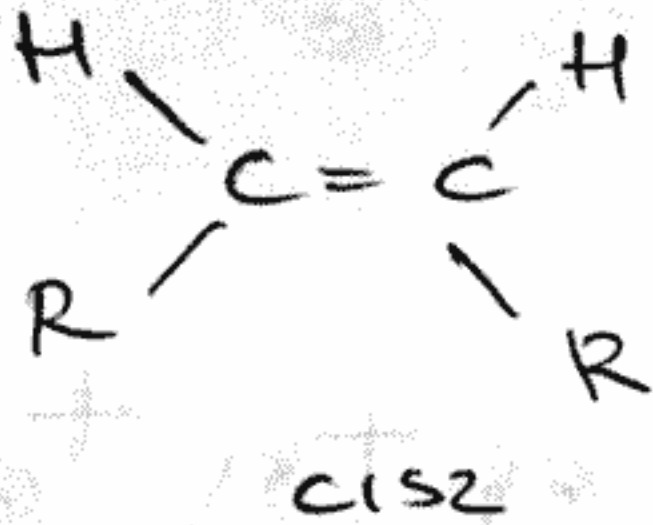
Legtöbb molekulát ezekkel értelműen jelölés.

- síkból kihalás szög: γ . 4 atom térbeli viszonyát jellemzi
- terciás szög, rotációs szög, diéderes szög: 1, 2, 3-as atomok síkjának 4, 5, 6-ossal bezárt szöge

Ezek a belső koordináták elegek.

Sztereoizomeria

→ 2ős kötésű vegyületeknél cisz - transz izom.



π kötések közötti gátelt netáción

→ 4-es koordinációs C-ek izomerizációja:

Vinil-polimerek: minden 2. C-en van egy oldalcsoport (polisztirol)

Ha főként 1 sebba kinyújtjuk, 2 lehetőség:

- Δ 1 irányba állnak: izotaktikus
- Δ az oldalcsoportok a lánc két oldalán szabályosan váltakoznak.

És van a rendezetlen:

- Δ ataktikus. Itt is sorokban lehet fej-fej kapcsolat is!
Ez már amorfok.

Takticitás ill. ... a 2ős kötés (?) során lépett fel.

Ezzel szemben polipeptideknél aminosavakban már leve

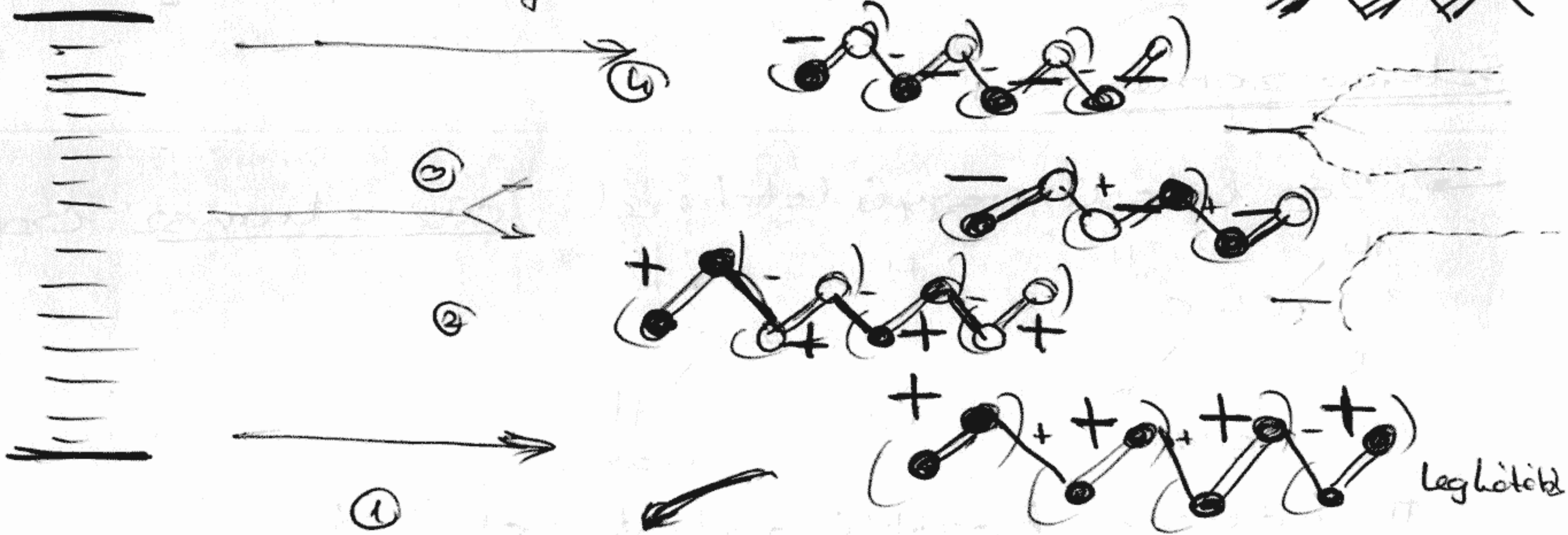
Nyújtott állapotban is az oldalcsoportok helixszerűen mennek.

1h hiány Kúrti - Packer.



10.20. I.

Ahd a 2ős kötés van, ott erősebb kötés van \rightarrow 2 atomból álló 1 sejt tekintet. Tfh a szerk.



Strukturájában ez van, mint az előző. Alagóvan marad az E is.

2 seleten a struktúra pontosan ugyanaz, és az E sem változik +!
Ezek tehát gyakorlatilag változatlanok!

Középső struktúrájukban egyformák, de az első szinten degeneráltak voltak a középső szintek!

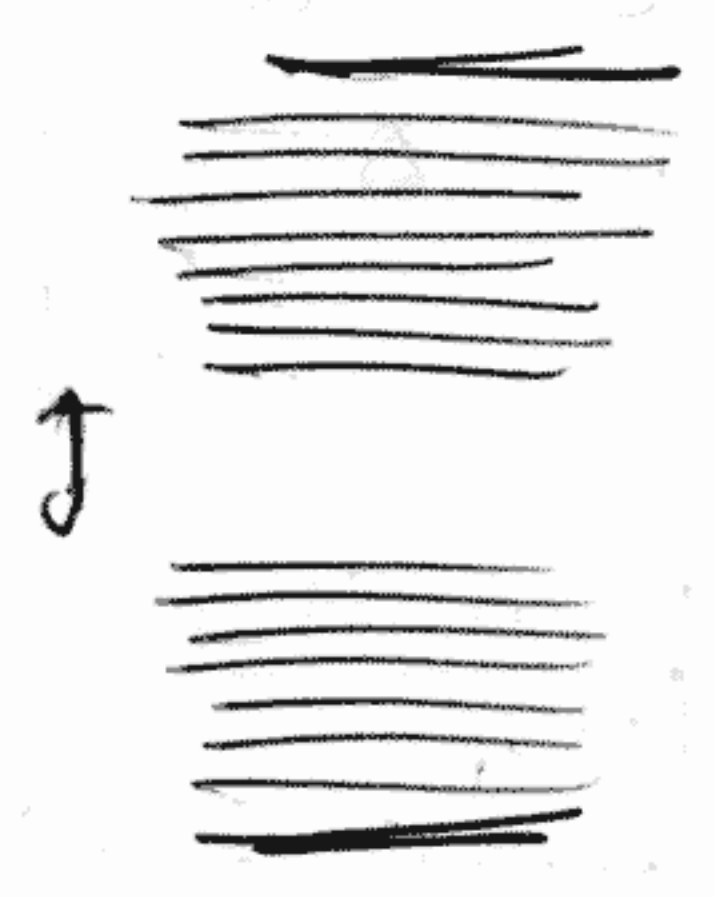
- ② lejjebb esik az energiaszintjeiben, vele együtt egész sáv
- ③ feljebb esik

\Rightarrow jelenik tiltott sáv!

$r_{II} \approx 1,36 \text{ \AA}$

$r_I \approx 1,44 \text{ \AA}$

$\Delta = 1,5 \text{ eV}$



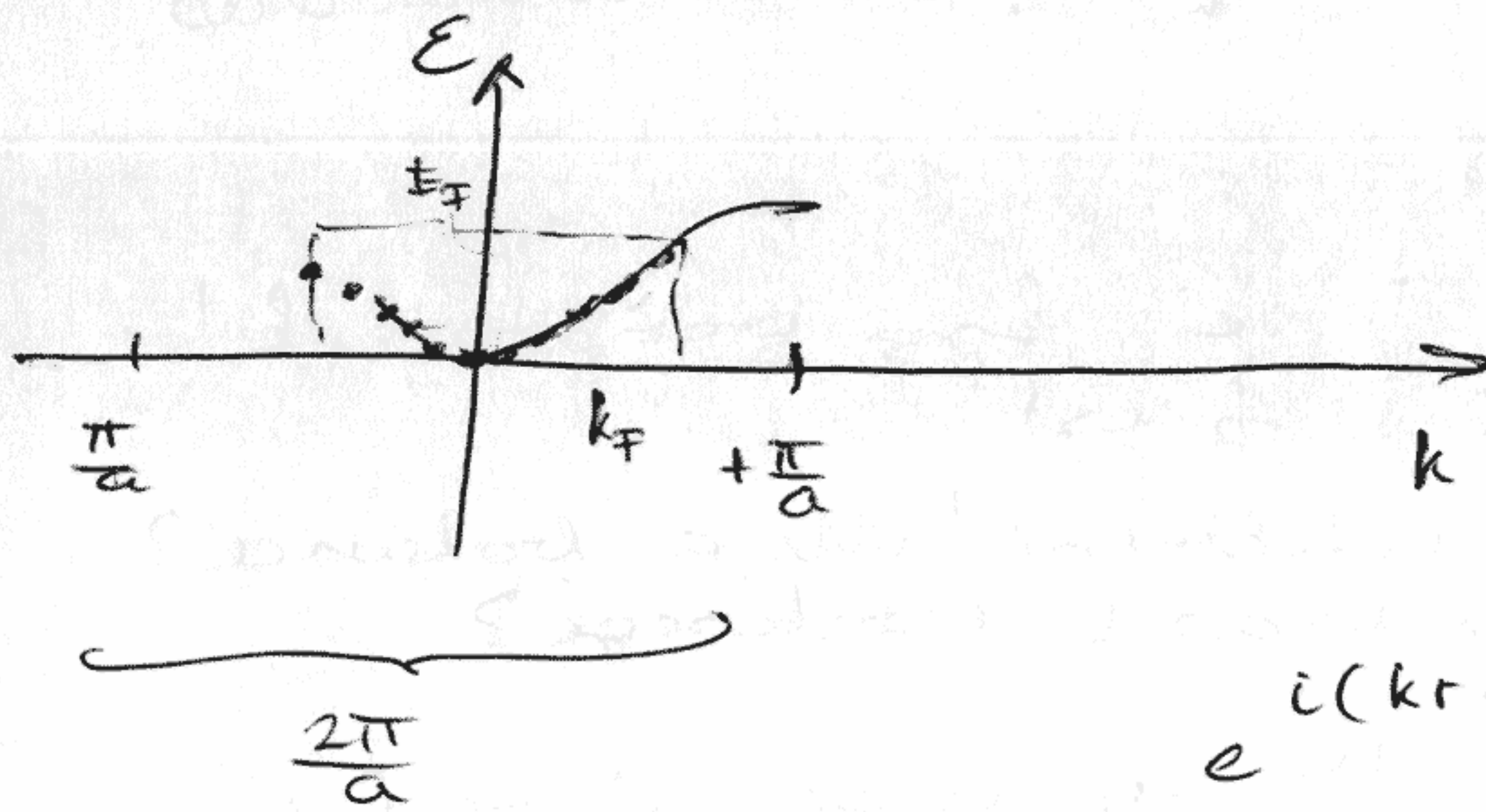
eredetileg ekvivalens $\text{A} \in \text{H}$ -jú áll. ment szituáció az

Miért δ ?

Felieg van betöltve \rightarrow összes betöltött áll
lejtőbe csúszik \rightarrow összeségében nyírnak!

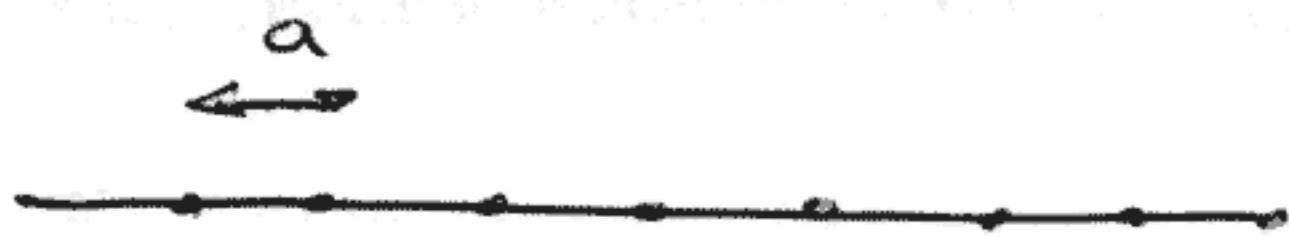
Ez a prim. magyarázat volt, jobban belegondolva:

Periodikus térben hullámtérben illik
létni az állapotokat, széthúzni őket.



$e^{i(kr - \omega t)} \cdot u(r)$ ← rácsperiodikus fun.

Sematikusan az annak felet $+$, h :



Egés a Brillouin-zónát nézni.

Ha valédi térben a , rec. térben $\frac{2\pi}{a}$ a tartomány hossza.

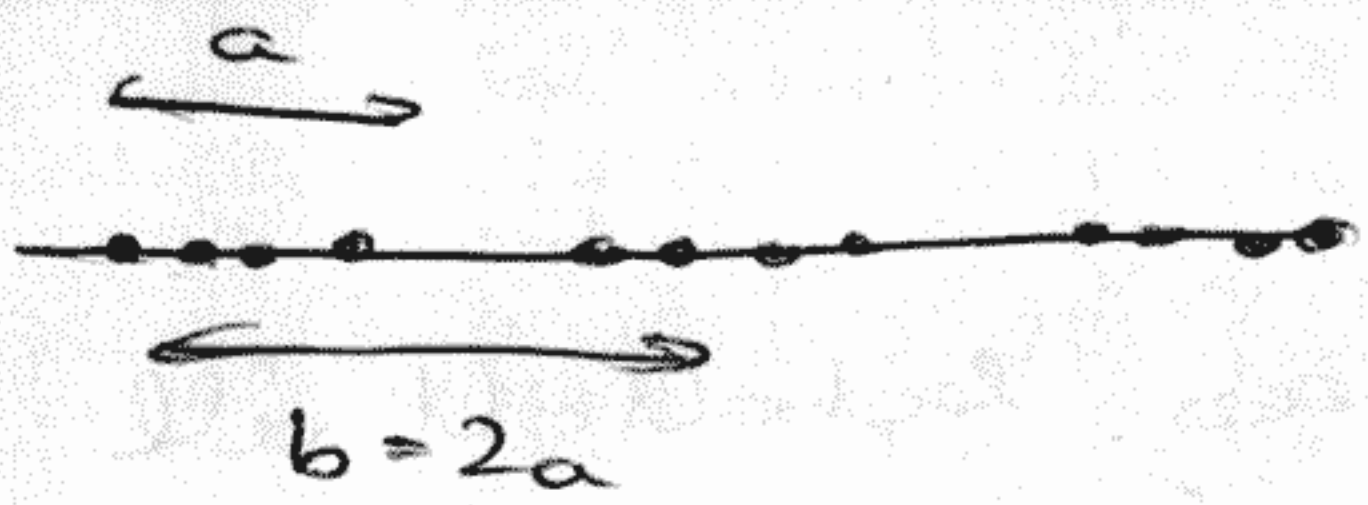
B-zóna szélén merőlegesen megy. (mert ha térre, a deriváltja ϕ lenne feleltörés)

Ezeket kell betölteni Pauli-elvnek + felelően. Vhol elfogy. h térben egyenletesen mennek az állapotok. Felieg lesz betöltve.

$$k_F = \frac{\pi}{2a}$$

Ez az, ami a bal oldalra van

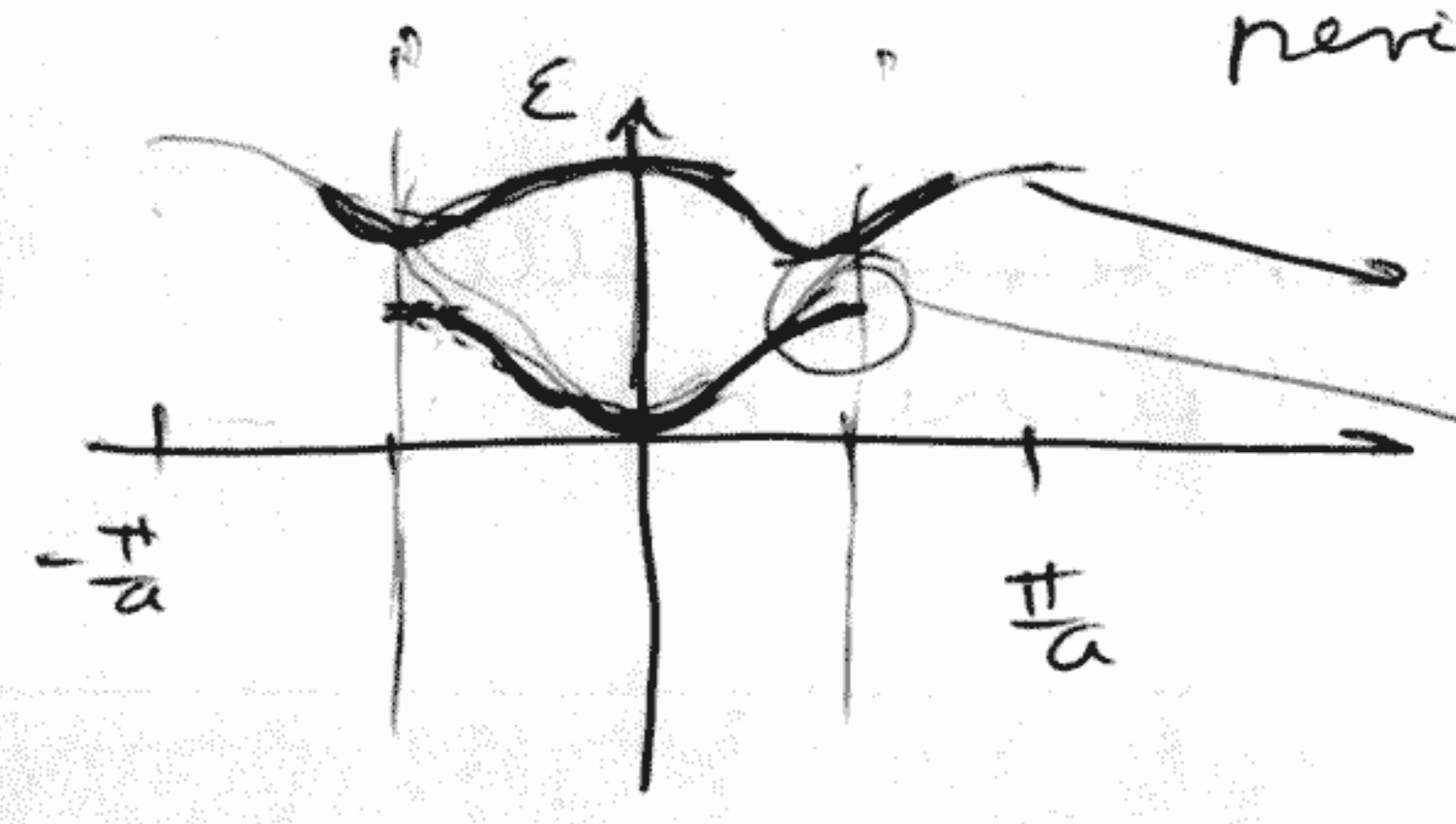
Ha alternálást vezet be (jobb ϕ)



$\frac{2\pi}{a}$



valódi térben $2 \times$ -edik, szektérben $0,5 \times$ -dik a periodicitás.



ezek a ugrás felmérés, de az úras!
itt a leközödés!

De... ez csak a π e^- bra vonatkozik!
Ott vannak ám a σ e^- b is!

σ e^- -knál E-t kell betöltetni! Mi a balance?
Nagyobb ennél a rugalmas E értéke?

π e^- -k torzulás miatti nyeresége übeveli a σ e^- -k veszteségét.

Ez 1D-ban ilyen biztos! Van egy optimum, bármilyen dimenzionalás / alternálás bekövetkezik, az ϕ nulla!

A háttérben: 1D és nagy rdse!
2 együtt garantálja a torzulás bekövetkeztét!
széleskörben lehet dolgozni

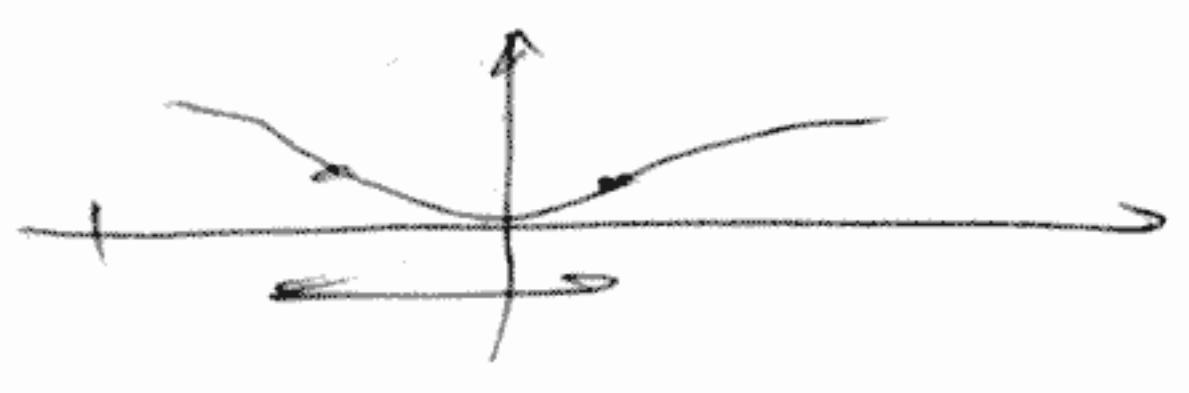
Mi ennek a szerepe?

Ila van 1D-s rdseink, akkor a fémes állapot instabil perturbációval szemben! (es az állítás)

Ila ráteszünk periodikus perturbációt, miher lesz az legnagyobb a hatás az E-szintek módosulásában?

k=?

Milyen 2 eszmos E -jú áll-t tud össze-bőtni?



Ila teljesen betöltött állapotot zavar +, az az E-t ϕ módosítja! csak akkor számít, ha betöltöt-

ket betöltéssel köt össze!
Fermi-szint bonyolítását vizsgálhatjuk.

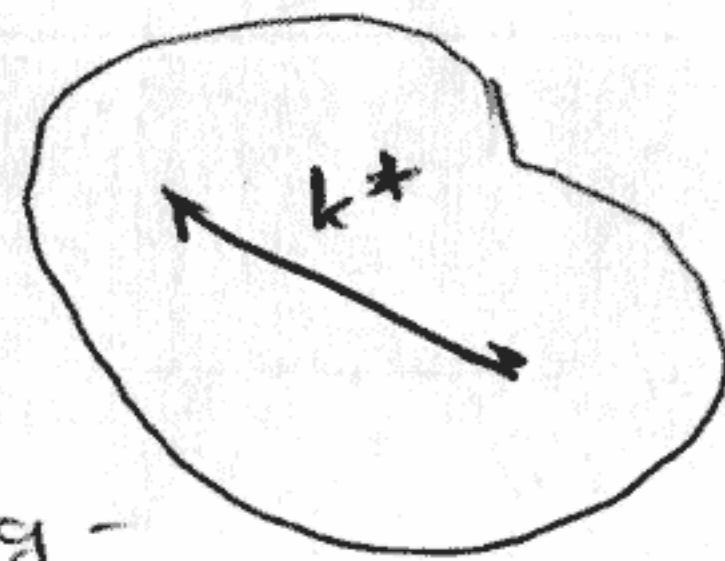
k_F és $-k_F$ -et kell összekötni, akkor nagy λ ha perturbáció $2k_F$.

$$k_F = \frac{\pi}{2a}; \quad 2k_F = \frac{2\pi}{2a}; \quad \lambda = 2a$$

Ez pontosan az a zavar, amiről beszéltem!

Hol van az 1D-ság?

3D-ben ha Fermi-felületet vesszünk, és összekötyük 2 pontját, akkor a perturbáció teljes Fermi-felület kicsi részét perturbálja csak!
(1D-ben az egészet!)



(Az csak látszólagos k -től függnek a dolgok --)

(Ha kötha lenne a Fermi-felület, és 2 lapját kötnénk össze, az a teljes FF 33%-t perturbálná)

1D-ben $2k_F$ -es instabilitás van:

PEIERIS-torzulás.

Ez, a bemutatott az e^- -fonon csatolás miatti torzulás. g e^- - g -ben is jelentkezik és a változás.

Charge Density Wave jelenik +.

(De lehet CDW akkor is, ha helyben maradnak: az atomok és e^- - e^- köh (Coulomb) dominál)

Az is lehet, ha e^- - g -ben ϕ hullám, de a e^- spinben igen! SDW

Kötés hossz alternálás van. $\Delta r = r_1 - r_2$,

+ jelenik feltett sáv. $\Delta E_g \sim \Delta r$.

Ez jellemző ezekre a polimerekre.

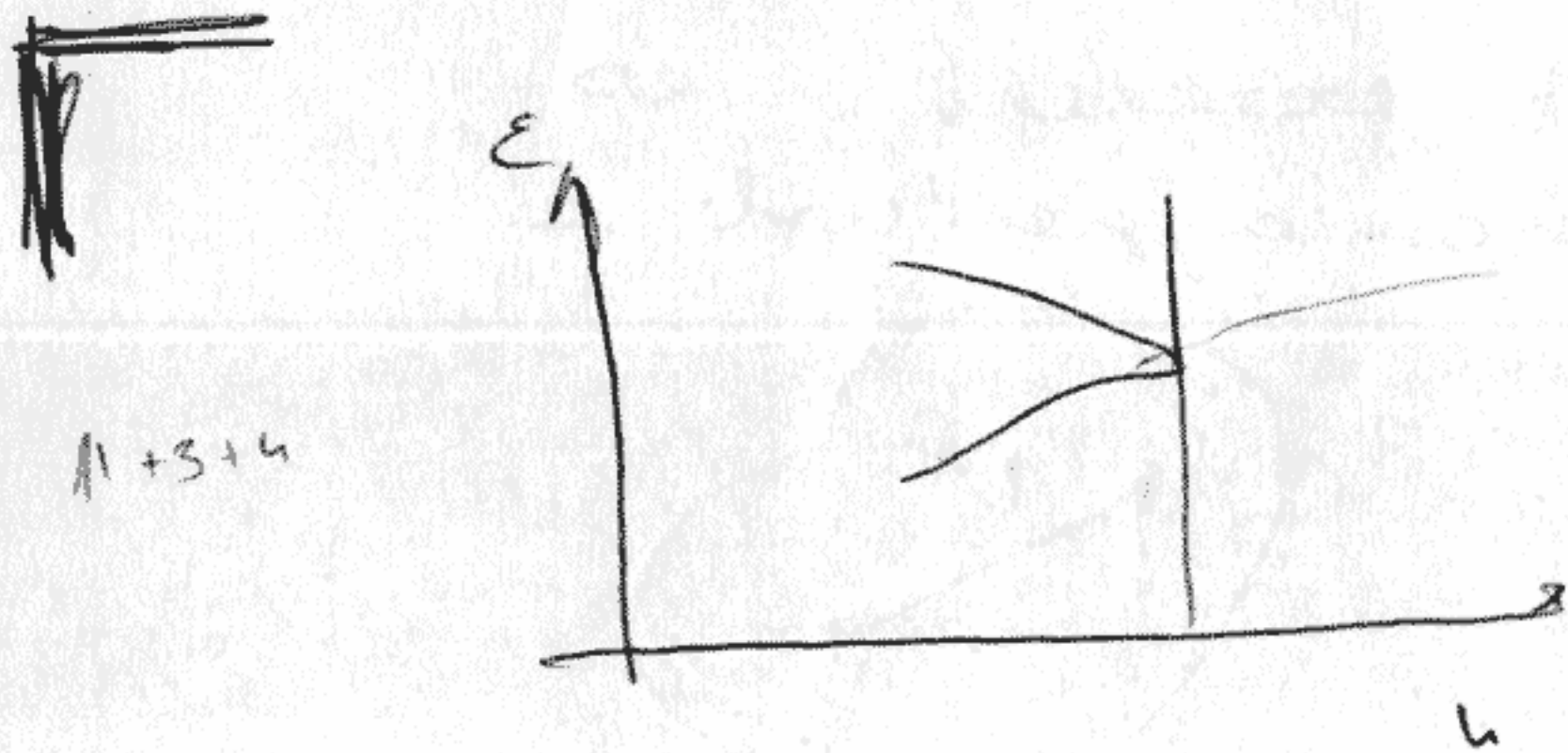
gap. 1. gerjesztési E

Végtelen rászorít \emptyset bűnib el a gap.

Alternatívát röntgennel \emptyset mindig lehet: (\emptyset hr.)
 C_{13} NMR -rel inkább!

Néha C_{13} - ak 1 más mellett. \rightarrow dipól \rightarrow dipól kölcsönhatás...

Félhasadási mértéke intet ad a távolságból.
 Kettős felhasadást láttak \rightarrow 2 féle távolság van a szomszédos C_{13} - b között!

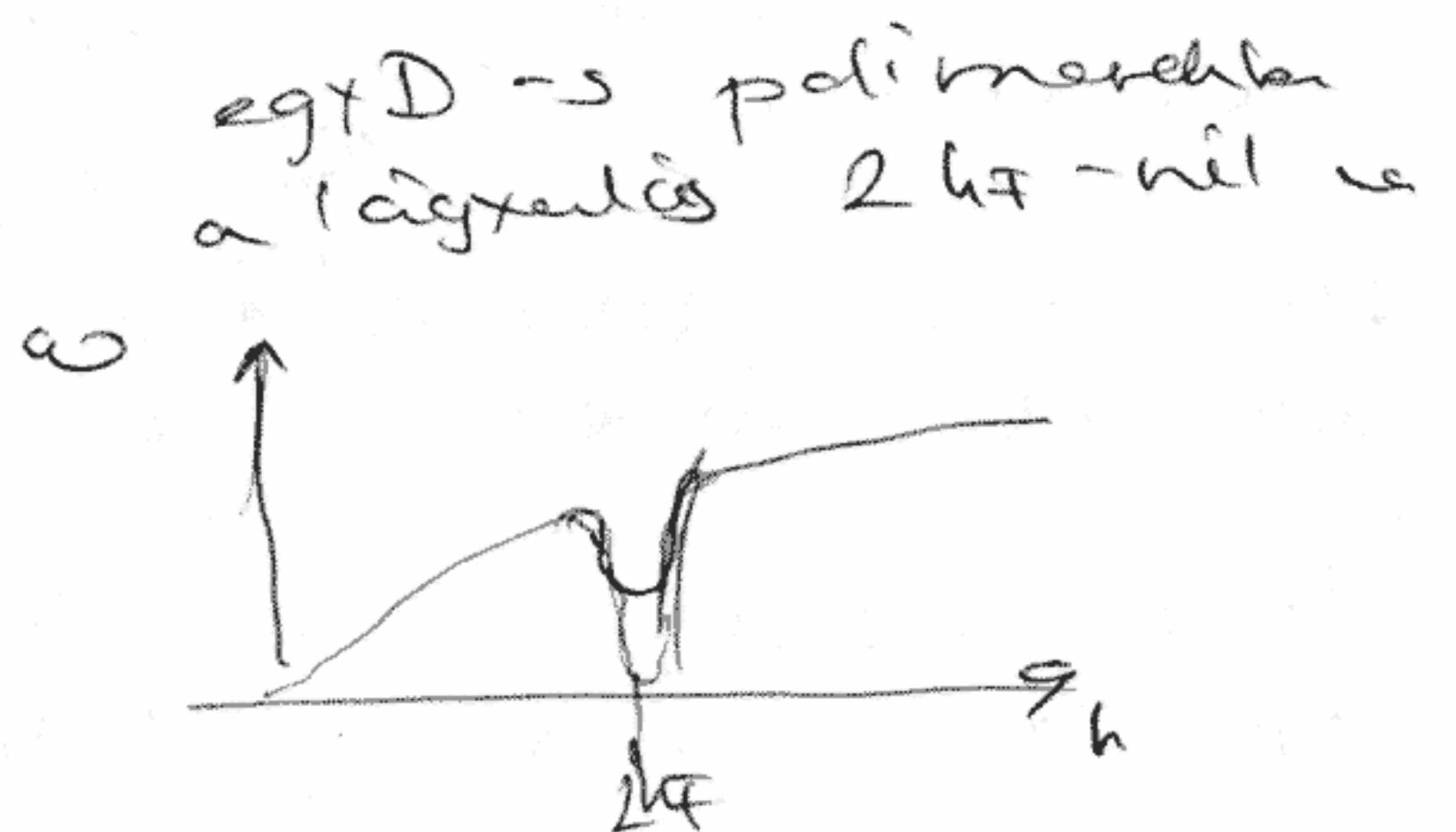
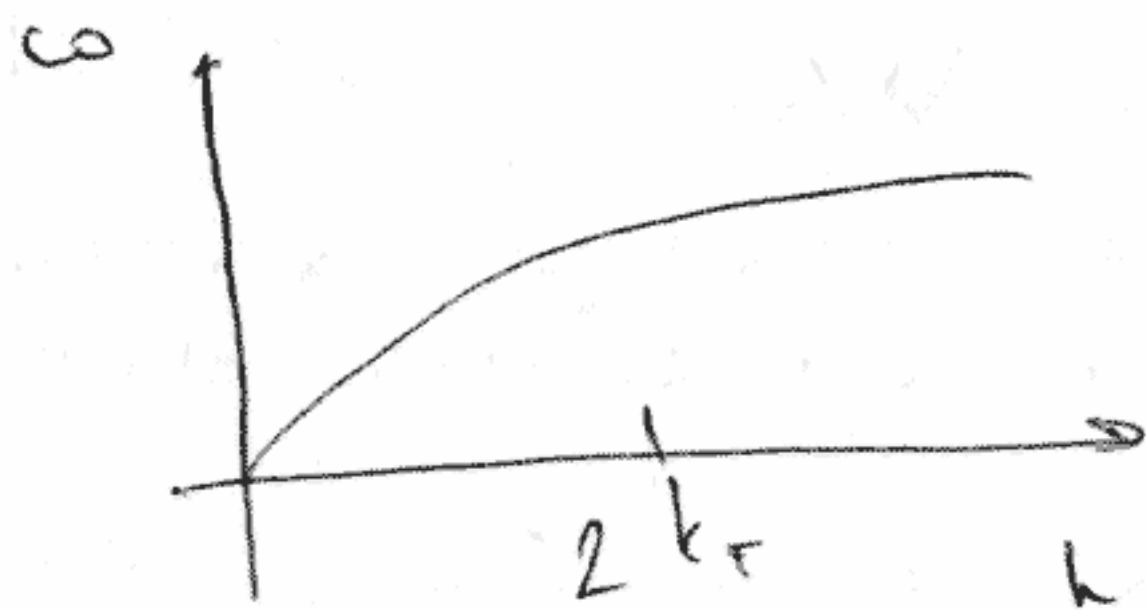


Nem fontos h - zen menni. De legyen egy ~~van~~ olyan perturbáció, ami össze tudja keverni ami mással.

PEIERS - torzulás végső soron e^- fonon csatolás köve. (Térségi viszonyok változnak +.) e^- szerkezetben történik egy változás, felhas, aminek köv. képp \emptyset fémre lesz.

De ezt fordítva is el lehet mondani. e^- fonon csatolás fononoknál is jelentkezik. KOHN - anomália:

lic :



egy D - s polimerekben a lágyulás $2k_F$ -nél is

Konjugált széntáncú polimerekkel fémres/vezető polimereknek is hívják. De most meg láttuk, h naiv elképzelés, hogy fémres!
A látható tartományba eső fémresk szempontjából fémres, ezért fémresnek látjuk

$$kT = 25 \text{ meV} \quad (T = 25^\circ \text{C})$$

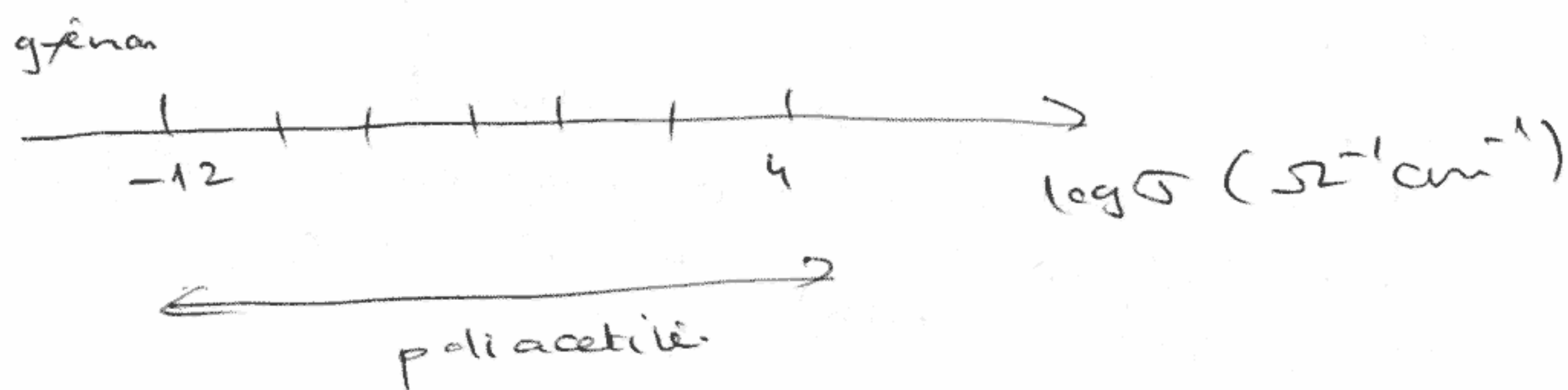
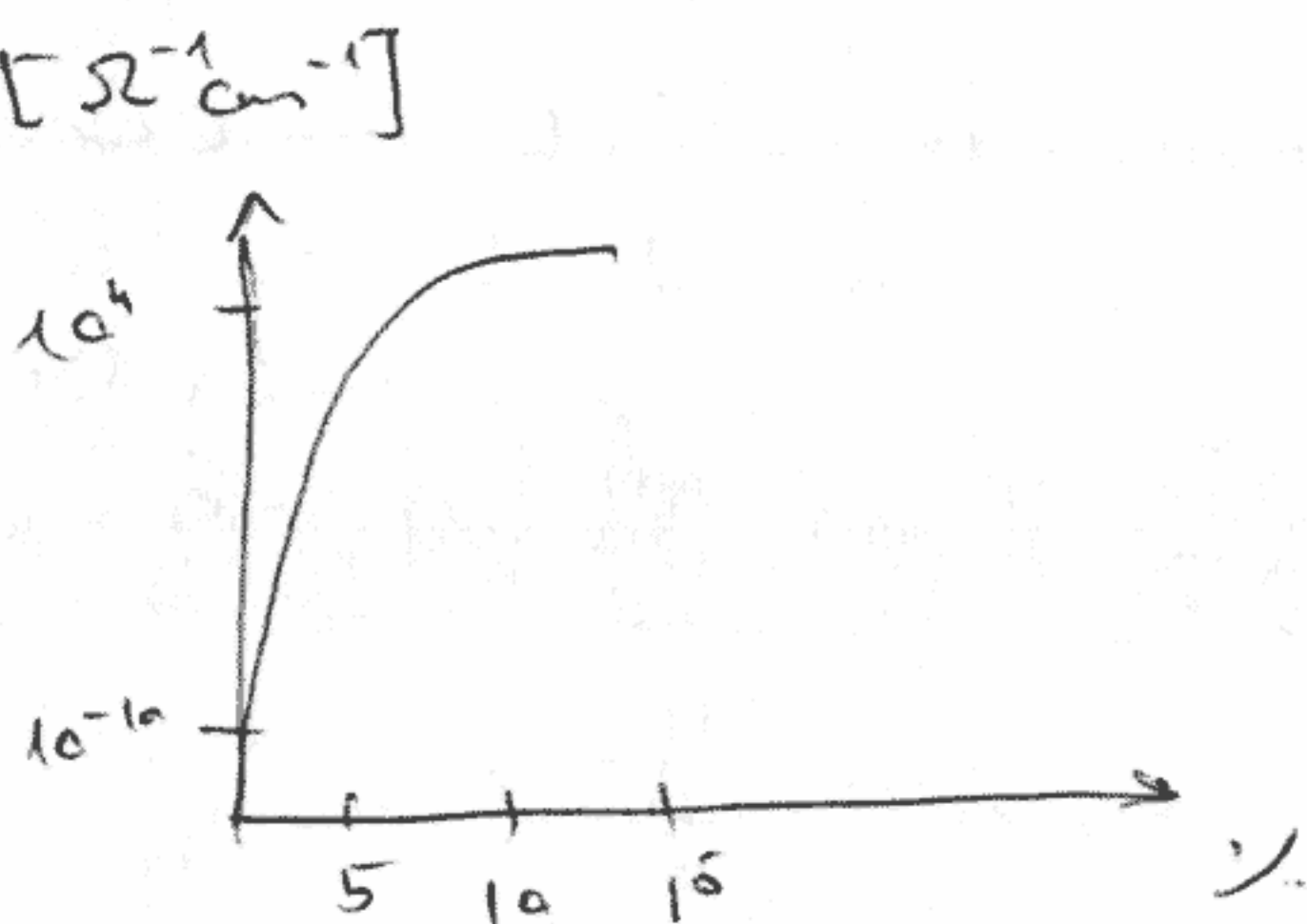
$$\Delta = 1,5 \text{ eV}$$

Tiszta állapotban szigetelő, de fémessé tud válni doper - oldás hatására.

↳ itt % - ban visznek be szennyezés atomokat, nem ppm - ben, mint átlós félvezetőkben.

A transz - poliacetilén volt a legelső: jóddal / brómmal / egyébvel doperáltak és nézték a vezetékép változását.

Ez szigetelő -
ból jól vezető
fémre változhat.



Doperálás többféle lehet:

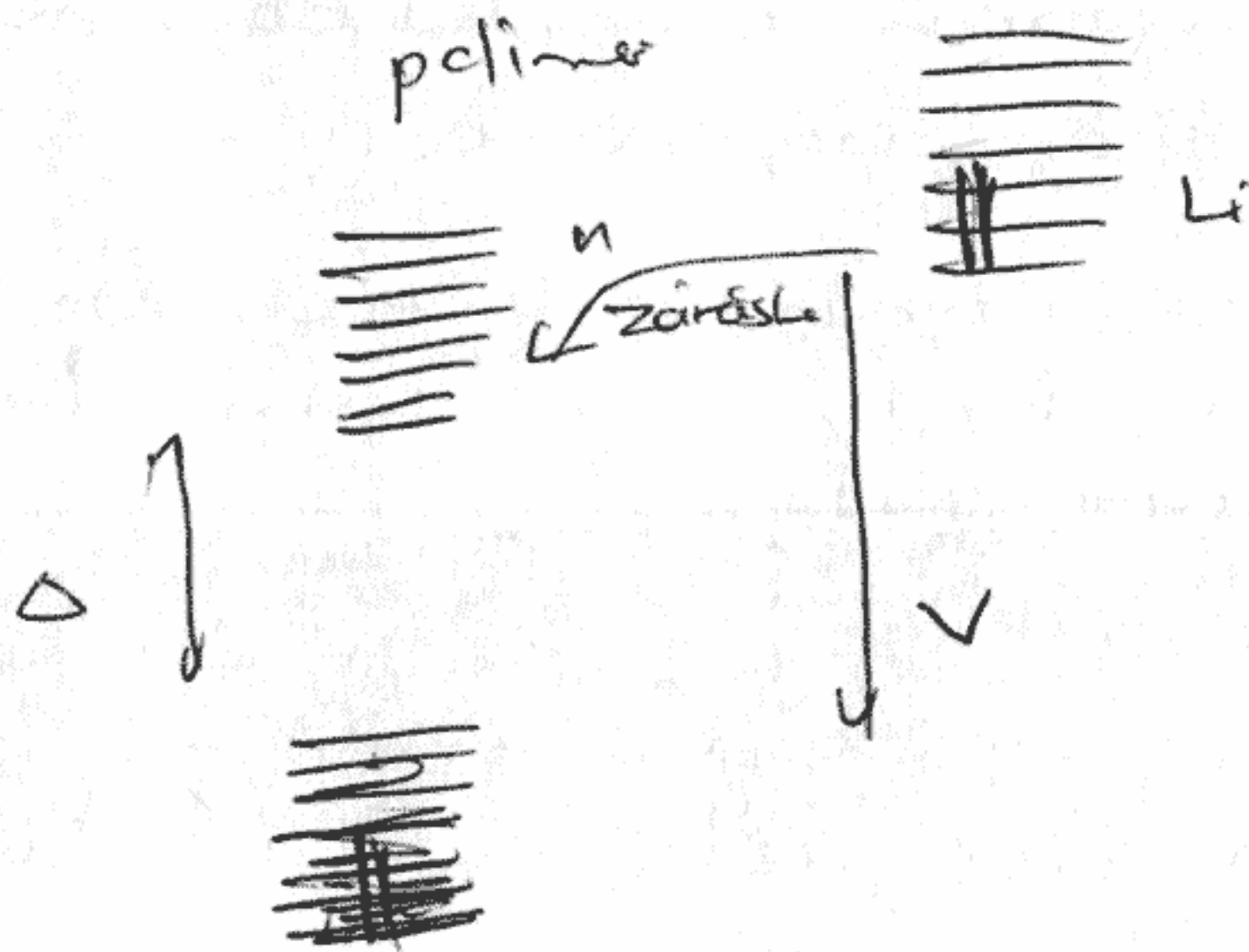
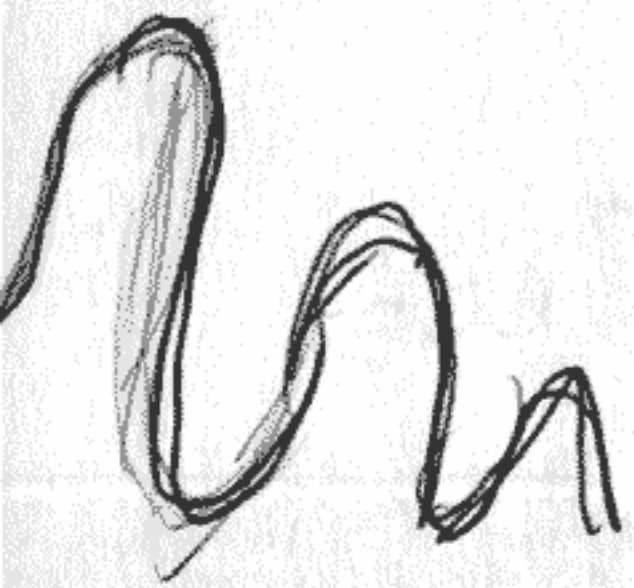
→ gázfázisból történő:

- kell nem reagál vízzel.
- ami elpárolog, bediffundál a polimerbe.

→ folyadébfázisból: olyan folyadék kell, amiben csak vannak. Belégatják a polimert, bediff.

→ elektrokémiai d.:

- van omi elektrolit
- belemártjuk a polimeret
- ellen-elektroda,
- áramkör polimeren keresztül záródik.
- kontrollálható. Szinteket fesz. állítással lehet húzogatni



n -dopálásnál a Li-ionok mennek be. De ha Li Fermi szintjét csökkentem le, a Li-ből lyukak mennek be a polimerbe, az oldatból pedig \ominus -k mennek be, hogy semleges maradjon.

Itt az áram mérhető, \int -66, és követő, hogy ion ment be.

Hogyan változnak a tulajd. ok?

- sz hőmi vezetőképesség + ugrik.
- hűtésükkor csökken a vezetőképességük (fémekkel ellentétben. Itt a legnagyobb inkább, mint a félvezetők)

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu$$

fémeknél konst. konst és a mozgékonyság a domináns.

Ha hűtöm, e^- -k mozgékonyabbak.

Ha az is fogyóan a fémek, az ott maradó egyéb hibák limitálják σ -t.

Polimerekben: hőm emelkedését több e^- kerül a vezetési sávban lévő töltéshordozókra és a

Ez tk. olyan, mint egy piszkos fém.

- Vezetéshez kell:
- p-timerláncok belül haladnak az e^- -k
 - p-merláncok között haladnak (barrier)
 - kötégek között is haladni kell.

Ez az egyenáramú vezetőképesség.

Ha az e^- fessz. törek a mintára: ϕ kell egész mintát tjárnia a töltéshordozóknak.

Ha nagy α f, és töltéshordozóknak előbe vissza kell fordulnia, mint hogy a p-merláncok között át kéne haladnia, akkor fém a vis.

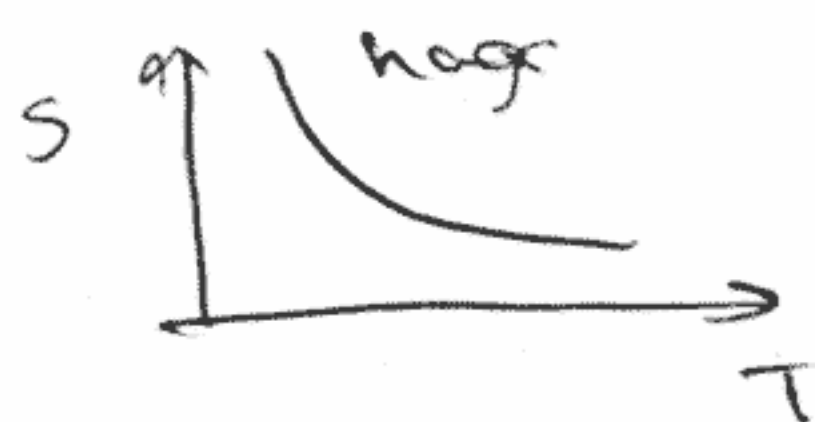
Piszkos fém vis csak annak a kör. e^- , hogy bejött a morfológia.

Fém, nemfémek áll +különböztetése:

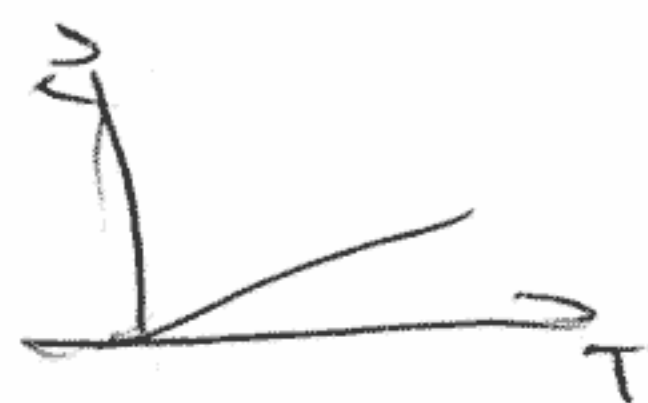
- veséj.

- termoelektromos erő felv.

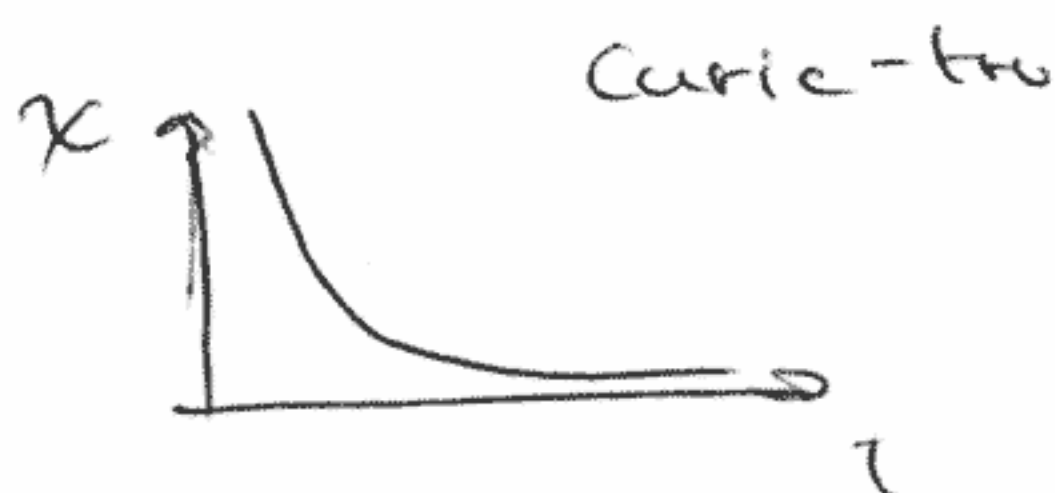
fémek jel



diplo



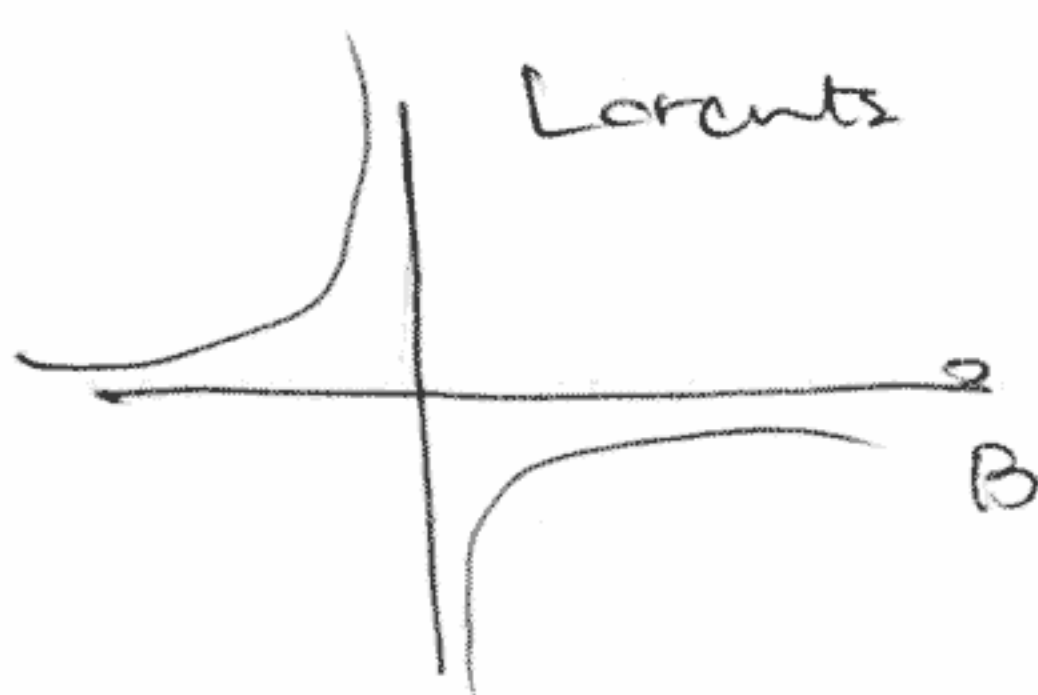
- mágneses suscept.



d.



- ESR-jel



d.



- optikai abszorpció.

A töltött sávban kisebb E-szintek jelennek +.

Magyarázat: a polimerláncokba kell koncentrálni, a denerek (akarterek szerepe csak a töltésátadásban van!

Bipoláris (= gyök-csúcs) jönnek létre. Perklorát levez egy e-t a polimerláncról. A trendesődnek a kötések, + van a gyök és az ion, de van egy tartomány, ahol + van a változó az eredeti állapotok. Ez 1 db töltés levételkor!

bipoláris: van töltés és van defekcia az eredeti kötésrendszerben

Ezek a polimer- bipolárisok mindig azok, amikor a töltött sávban belül + jelennek. Ha ez több monomertípusra kiterjed, 5-10% környékben ezek a pd./bip. áll. b teljesen egybeesnek.

Transz-poliacetilénben van egy különlegesség is; ami csak benne van:

SZOLITON



ha ez egy (elemzések) végigvezetend:

A páros & páratlanak maradhatnak el jobbra, az 2 & áll, de degeneráltak.

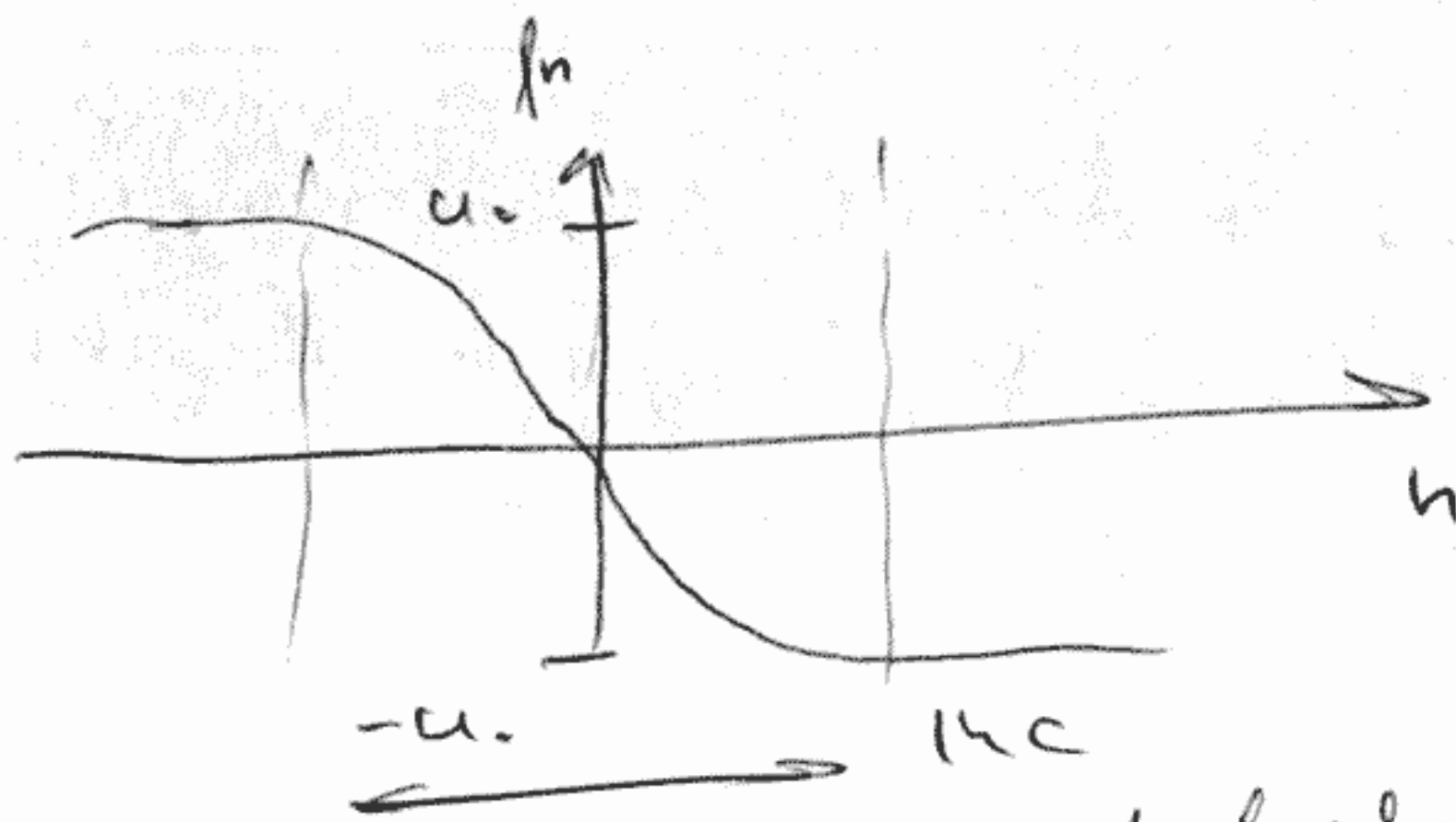
(Míg a α -acetilén sem jó!) mert kettős kötés
 hiánya ϕ ekvivalens, alapáll ϕ degenerált)

Transz-poliacetilénél lehet, hogy az
 elmozdulások láncán belül máshogy állnak,
 what találkozik, ez a szoliton.

Ez egy topológiai hiba, lesz egy felesleges
 e^- , ekkor semleges a szoliton, de lehetünk
 $(\rightarrow \oplus)$, vagy lehetek mellé másikat ($\rightarrow \ominus$)

Amikor ϕ töltése, van töltése)

Be lehet vezetni rendszám-t.



Ez valójában nem 1 helyre lokalizált,
 hanem több C-atomra kiterjedő topológiai
 hiba.

Mérez: ESR... e^- -atommaggal (hipertén)
 is kölcsön 66. Ez mutatja meg, h 14 C-a-
 tomra terjed ki.

szoliton: áll. alakú vmi szelved végig.
 Megoldása nem gyakran th (x)



Szoliton nem mozgékony, kötésátrendeződéssel
 (1 db) halad.

Van atiszoliton is (+ - vel - - ba váltak,
 ill fordítva)

Egyrészt mellé kerülnek mások egy + és semleges

Szoliden, az ütközés eredménye \odot polaron.

Szoliden: ESR - ből

Széles ESR jellel 2 lényező ből áll:

- homogén szélesség (Gámszatlansági
rel miatt)

- inhom. szélesség: (egyik helyen más,
mint másod)

Kiátlagolás után inhom. szélesség kiátlag-
olódik

Kis vékonycsőhöz nagy mozgékonyság kell.

Transz-pdiacetilén ESR - jele nagyon keskeny!

Az az, ami a csőben még nem volt meg.
Szoliden!

Kettős mágneses rezonanciával:

- egy fejtája a dinamikus magndarvációt:
az kell, h e^- és magspinek csatolva legyenek
(ez egy van, mert van hiperfinom hh.)

Beszűkítés ESR - jellel is --
ez megfelel NMR - ben is! \leftarrow

Nem mindegy, h parallel v. antiparallel az
 e^- és magspin.

Összesen 4 féleképpen állhatnak.

ESR hangolásakor mikor rátalálunk egy
ESR - átmenetre, az alsó nívó betöltöttsé-
gét csökkentem

NMR - jelrel intenzitás változást ha
mértem, az ESR jel - ill. leviszi az
NMR - jelet.

- szilárdtest - eft: rögzített e^- spinnek
esetén

- Overhauser - eft: mozgékony e^- - kora.

Visszatérünk Peiers - torzulás értelmezésére:
Írjuk le számolással ezeket a konjugált polimereket!

1. közelítés: Born-oppenheimer (adiabatikus)
köz: a sokkal kisebb tömegű e^- -k sokkal
gyorsabban mozognak. Teljes Ψ -t
szorzatalakúnak feltételezzük.

Paraméterként tartalmazza a mag pozíciókat.

2. közelítés: specifikusan ezekben a polim. bre van.
 σ -vázat szeparáltan kezeljük, π - e^- -ket
koncentráljuk.
További közelítésok.

Hückel-modell: - semmi e^- - e^- -bh. -t σ részre
figyelt.
- egy e^- -kér

Hubbard-m: - e^- -k közti bh. figyelt, de
csak az azonos atomon lévőek
közöttiek.

PPP-m: - bármely 2 atomon lévő e^- -k
közti Coulombot expliciten
figyelt.

3. összegérték- e^- módszerek \rightarrow semiempirikus köz. k.
 \downarrow ab initio (variációs elvek-
ből mindent kiszámol)

Részletesen:

Hückel-m

- π - e^- -k, füglenek: 1 Slater-dal írjuk le

egy e^- - \sim fgv: $\Psi_i = \Phi_i(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{S})$

- Térbeli részt a LCAO-MO - közelítéssel: atomi pályák lineáris kombinációjából ép. fel.

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum c_j^{(i)} \cdot \chi_j(\mathbf{r})$$

Ezekből ker. ki a molpályákat.

Az $1 e^-$ - \rightarrow fgvket oszlopvektorral adjuk. S_e -térletet beford. mátrix-sé problémává.

- A mátrixelemait a Hamiltonnak. \therefore másodkvantált formalizmussal:

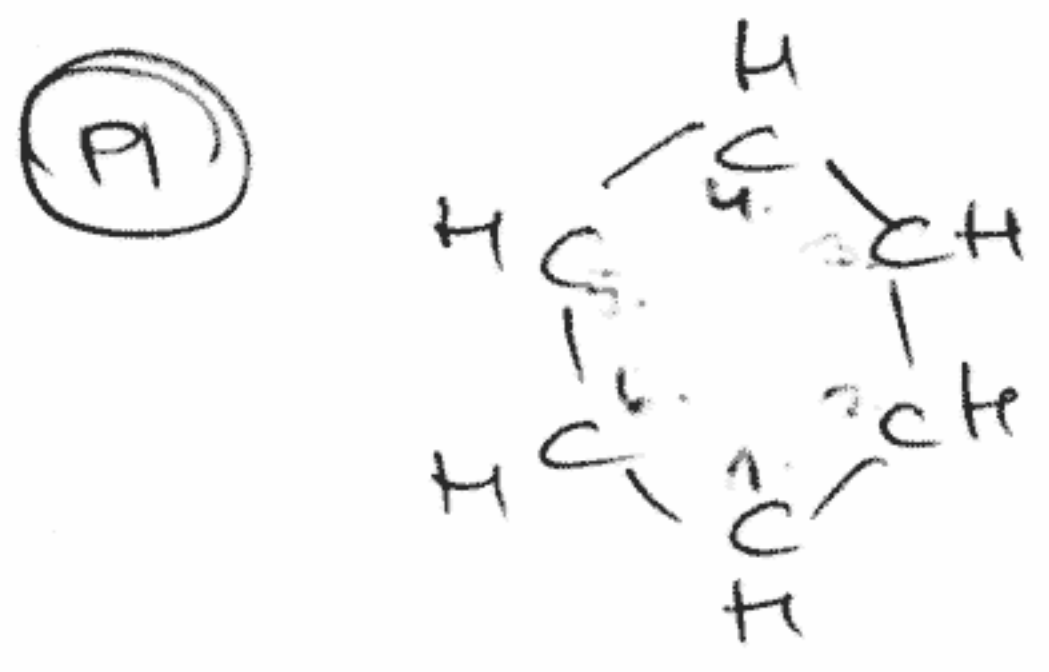
az n . atompályánál s spinű e^- -t levezzük, m -be rátezzük: kelté/elt. operátorokkal.

- Ham. mátrix diag. elemel: α_{nn} , nemdiag: β_{nm}

- Hückel: csak azok atompályá-párokra szemrá-
zunk, amik között kémiai kötés van.
(első szemzedek) \rightarrow Hückel = tight binding.

$$\Rightarrow \hat{H} = \text{---} + \text{---}$$

β : rezonancia / σ . hopping - \int



6x6 - os mátrix ilyenben:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & . & . & . & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & . & . & . \\ . & \beta & \alpha & \beta & . & . \\ . & . & \beta & \alpha & \beta & . \\ . & . & . & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & . & . & . & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

\rightarrow az első \rightarrow az első

udyanak a kötések \rightarrow

Ha csupa egyforma atom is köt van, α és β kismellett, α választható $\alpha = 0$ -nak (nullszintre), és ami marad, a topológiáját mutatja

De Hückel a topológiánál többet vesz figyelembe: ha nem azonosak az α -k, ill. a β -k.

Hubbard-modell

2 paraméter: mennyi a β , mennyi az azonos helyen lévő... tehát az 'u'.

PPP - m

Hückel-kind, és az az π közötti $h_k \dots +$ még tag.

Ez is semi-empirikus

⊕ Lineáris lánc Hückellel: Peiers-tervezés?

- N db atom, $N \rightarrow \infty$
- 1forma atomok közötti kötések (β)
- a : távolság

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



$$\hat{H}\phi = E\phi \quad \text{szé-probléma}$$

↓
moldálya

period. bázisfelt.

diszkrét eltérés invariancia.

Bloch-tétel: $\phi(x + l \cdot a) = e^{i k(l \cdot a)} \phi(x)$

csak olyan m -i lehetnek, ha x tartományt menten a -

val utoljára, lényegében dimenzió marad.

h: lényegében N szám.

$$\phi^{(k)}(x) = \text{chiralis alak} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{ikja} \chi(x-ja)$$

✓
L N számú jellű
áll.

ez tudja Blocht.

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

Σ nem változik, a maradék
másképp. fgv., a Σ φ változik.

Id: φ kell diagonalizálni a mátrixot, Bloch
kibővíti a mo. t., azonnal megadja a fgv.-ket,
a c együtthatókat.

Tehát csak 6tatri kell a mátrixot Blocha.

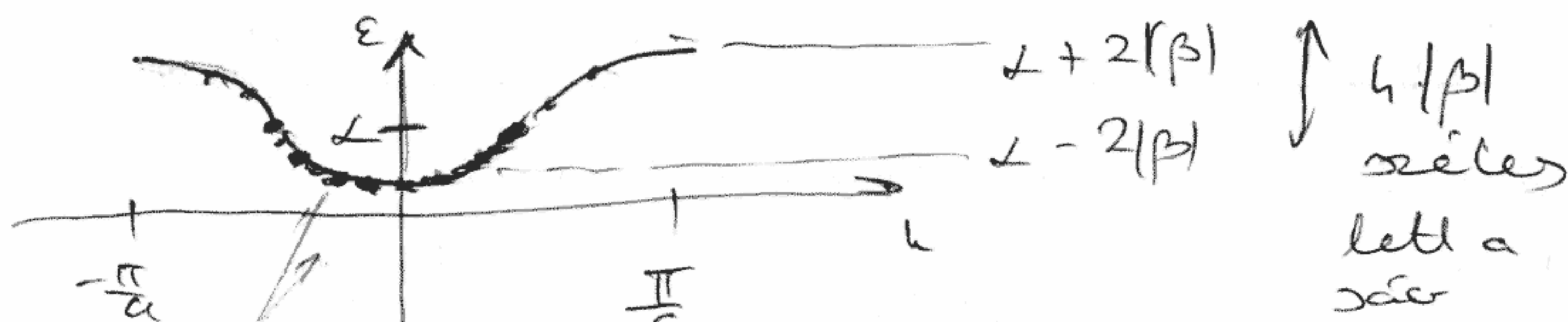
$$\underline{H} \underline{c}^{(k)} = \underline{E}^{(k)} \underline{c}^{(k)}$$

$$L + 2\beta \cos ka = E(k)$$

N db fgvnek kell lennie
miatt: $c_{j+N} = c_j \Rightarrow e^{ikNa} = 1$ + period. Gártelt
 $kNa = 2\pi \cdot \text{egész}$

$$k = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{\text{egész}}{N}$$

Összesen N db fgv, ezt
szimmet. helyezze el:



Előtte: módosítás a flükelnek.

LHS - modell: — flükel közelítésben kezelt π - e^- -rész
 — σ - e^- -k hatását σ -potenciál hozzávételével vesszük figyelembe.

π :

$$\Phi_i(r) = \sum_{j=1}^N c_j^{(i)} \chi_j(r) \quad (\text{véges rendszer})$$

↑
i. d. i. m. pályák

i. m. pályára E_j -je:

$$E_i = \langle \Phi_i | \hat{H}_\pi | \Phi_i \rangle = \text{lez diag és } \emptyset \text{ diag része}$$

a teljes E :

$$E_{\pi, \text{tot}} = \sum_i E_i n_i = \sum_j \epsilon_j q_j + 2 \sum_m \beta_m p_m$$

↑
i. m. pályára E_{E_j}

↑
n. m. pályára betöltöttsége.

2 feladat:

$q_j =$ (g. m. pályából...) mennyi e^- -nk van az adott atomon, azt adja meg.

$p_m =$ k_1 indexpárokból $\rightarrow m$ (ténylegs kötés) \hookrightarrow kötésindex

- Kötésekre szummázunk.
- Nemdiag bomb.
- p : kötésrend.
- $1/2$ -del azért van osztva, ha csak 2 atom van, egyenként kijöjjön az 1.

p_m : az e^- δ a kötésen (= δ mátrix \emptyset diag. elemei. !!)

π e^- -k teljes E -ra függ:

- mik α -k
- mik β -k
- β kötéshossz - függő!

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

LHS - van ez az 1-ik +

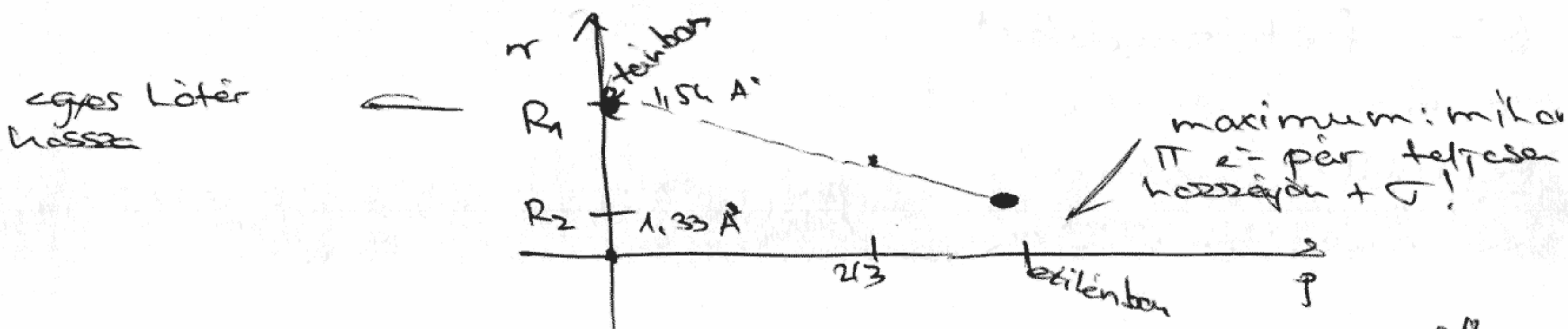
σ e^- -kat is figyebe vesszük: σ - potenciállal.
Milyen alakja kell, h legyen?

Kulcslelés: optimális geom: ahol egyensúlyban van. Ez:

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial r_m} = 0 \quad \dots \quad \text{mind 2 taga}$$

kötéshossz omilyen σ -ra és a kötésrend van benne
→ össze függést ad köztük.

Empirikusan volt már ilyen megfigyelés:



egyes kötés hossza

A kötésrend: σ vagy π e^- , csak σ -k tartják össze.

Coulson: az át. lineáris (mert 1-nek ill. 2-nd):
benne egyenként megadható: 2/3., π
a kötéshossz tudjuk: 1,4 Å

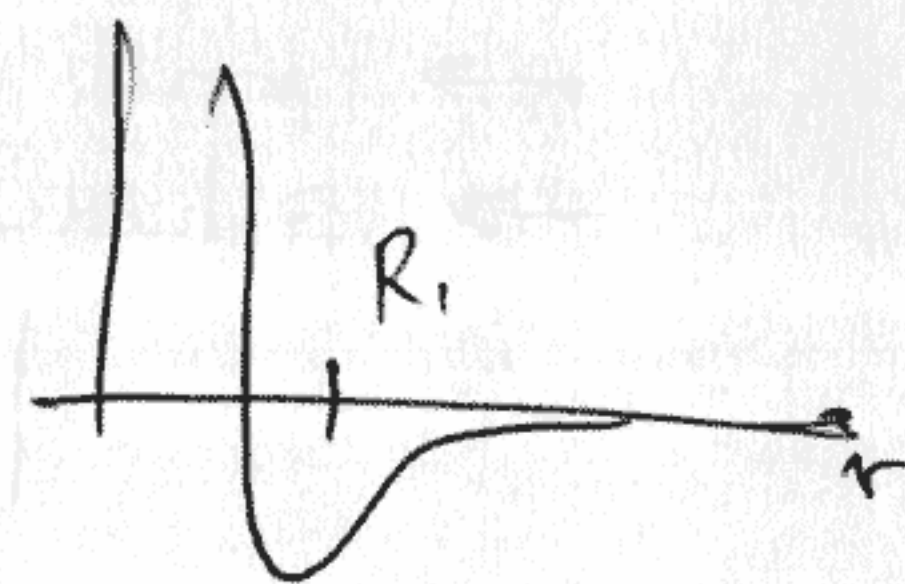
$$r = R_1 - (R_1 - R_2) \cdot p \quad (\text{lásd át})$$

Ha + követjük, h Coulsonnak tej kell, akkor ez maga a székkel, ami a σ alakjának + bármilyenre

az E - minimalizálás ekvivalen a Coulsonnal

Realisztikus potfgu rajzolódik ki.

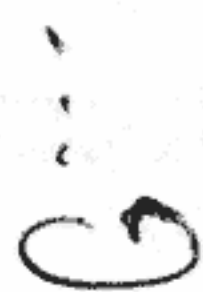
Ezt hozzáadjuk a $\psi - e^-$ -khoz, de.



LHS a köbgyűrés:

- van + felelő Stückel
- ez kicsi σ járulékkal
- de ezt ϕ expliciten kezeljük
- hanem a Coulomb-sel szemben.

- köndület kezdeti geometriát (kötéshosszak)
- kicsi Stückel- β -kat
- kicsi \mathcal{H} -mátrix
- diag, + van a sugátall (c), sugátgub
- kicsi kötérendeket
- azaz kötéshosszal
- tehát Coulomb?
- ha nem: + húzza a kötések...



Bekövetés!

Elbe a fizikája le
van dugva
(1-2 empirikus paraméter ugyan
lele van pakolva)

(P1) C200

LHS semi empirikusága:

C-polimeresekre: - ugg $\propto \phi$ értékes
- β 2 paraméter tartalmaz: $\frac{a_b}{\beta}$
Ezeket be lehet állítani.

ha végigfuttatjuk a ciklust, jön a
2 kötés hossz és kötésrend
kiszármaztatásból NMR-rel is +6 állandó.

szomszédos p pályák átfedése tényleg

expressz esetben.

Ezt könnyű átszámítani β -ra.

(A' paraméterrel az energia sorrendjét lehet állítani) } így
(β - t geometriából lehet) } be
lehet löni.

LHS elnye: véges deohat függés lehet benne.
lánc vég effektusait, mindent

SSH - modell

* Ez is tight-binding modell.

* os láncra.

* π e-k. + σ

→ kine E.

$$H_{SSH} = H_{\pi} + H_{\sigma} + H_{kin}$$

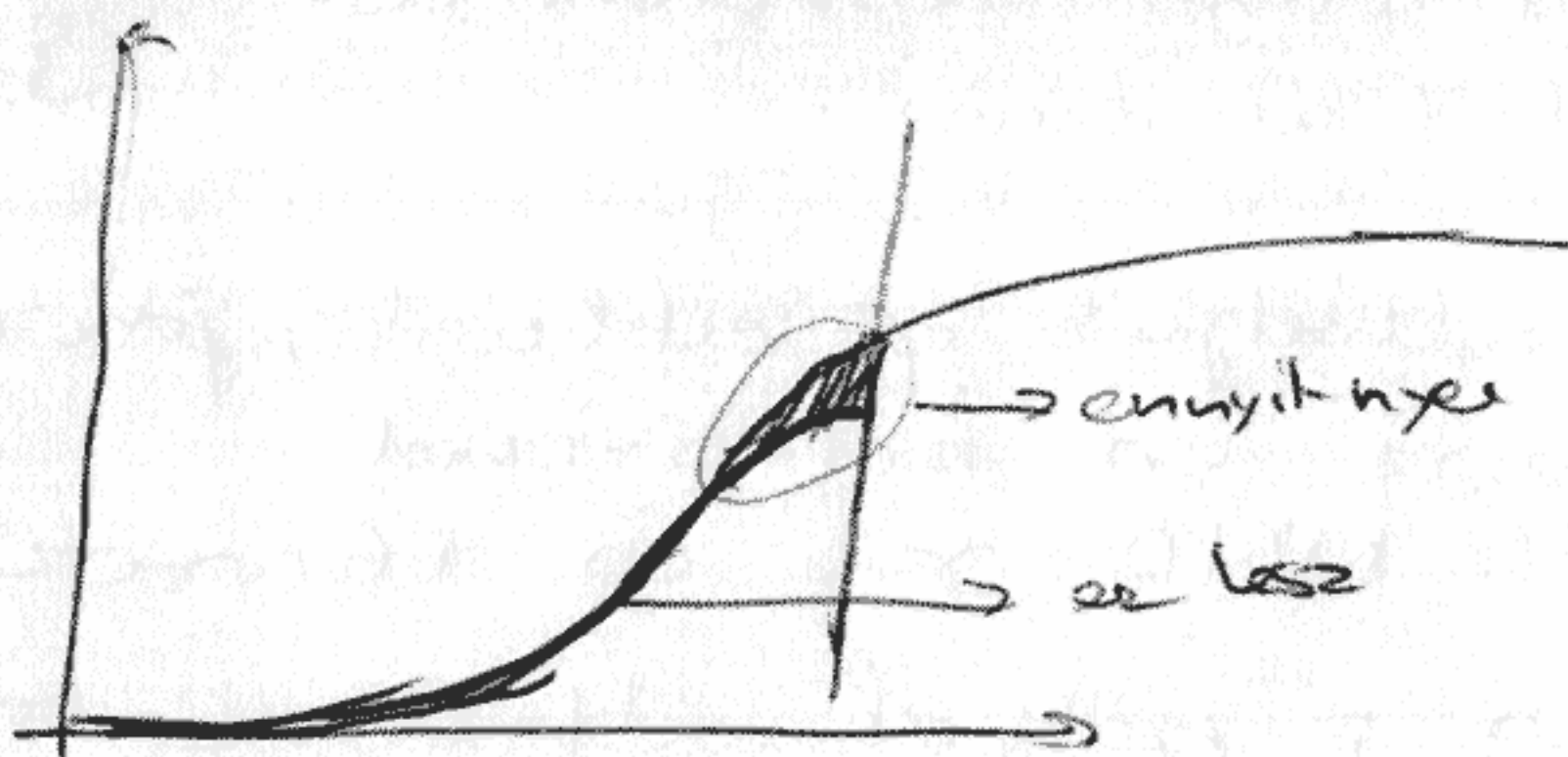
π e-k megment másodikcentált formalizmusban
szorzófaktor: Hückel- β : ebben a péren, hogy ez
nem konstans!
Ez a távolság kine fevélként

* u_n : az elmozdulás az eredeti helyzethez képest
(egyenlő állású)

* x : π -e. Ekba beleszólhat a magmozgás:
e-fonon-vezetés

Megkeresik az E-mint (mikor, arra az esetre,
mikor $H_{kin} = 0$ van választva

Ki kell számítani és σ a-b E-gát.

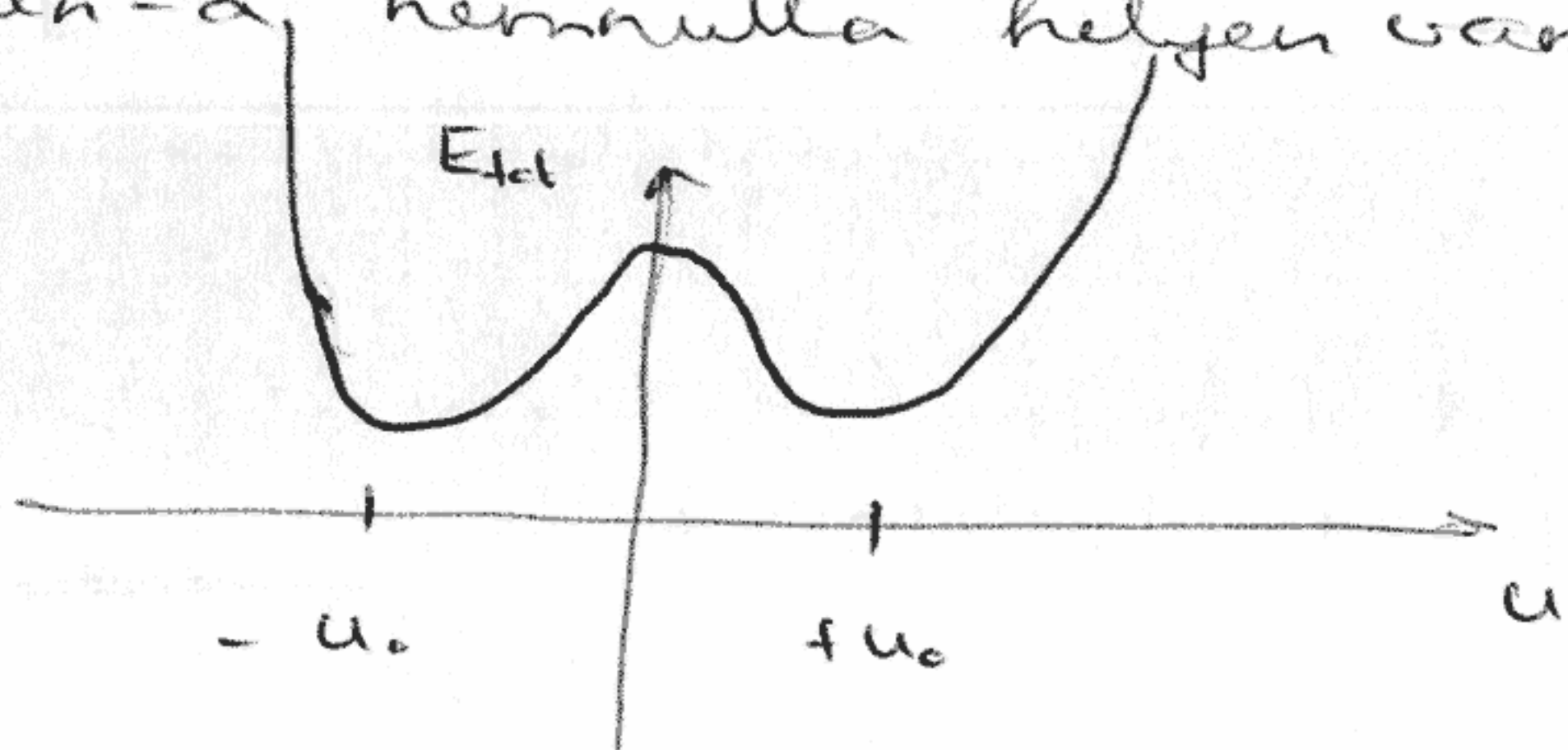


helyet

Ki kell j-ni

Logaritmusok singularitása miatt eljén mekkor lehet indok.

Min-a nem nulla helyen van \rightarrow dimerizálódás



2 fontos szám, ami kijön. u_0, E_g (dial)

e-ad...

Ezen minden fontos látszik.

\rightarrow dimerizálódás: min. nem a ϕ E-gát a

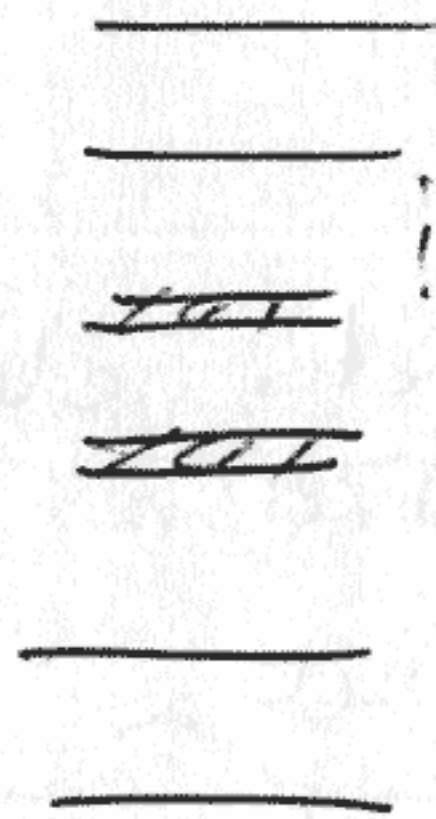
\rightarrow hisz társnál deg-t. $+u_0$ és $-u_0$ ualt van

(perturbatívum nem lenne kezelhető az a dolgot)

Alkalmazások (konjugált polimerkék)

- Elektronikus: = hajlékony vezető levet.
 - antistatikus (is átlátszó) fóliákhoz
 -

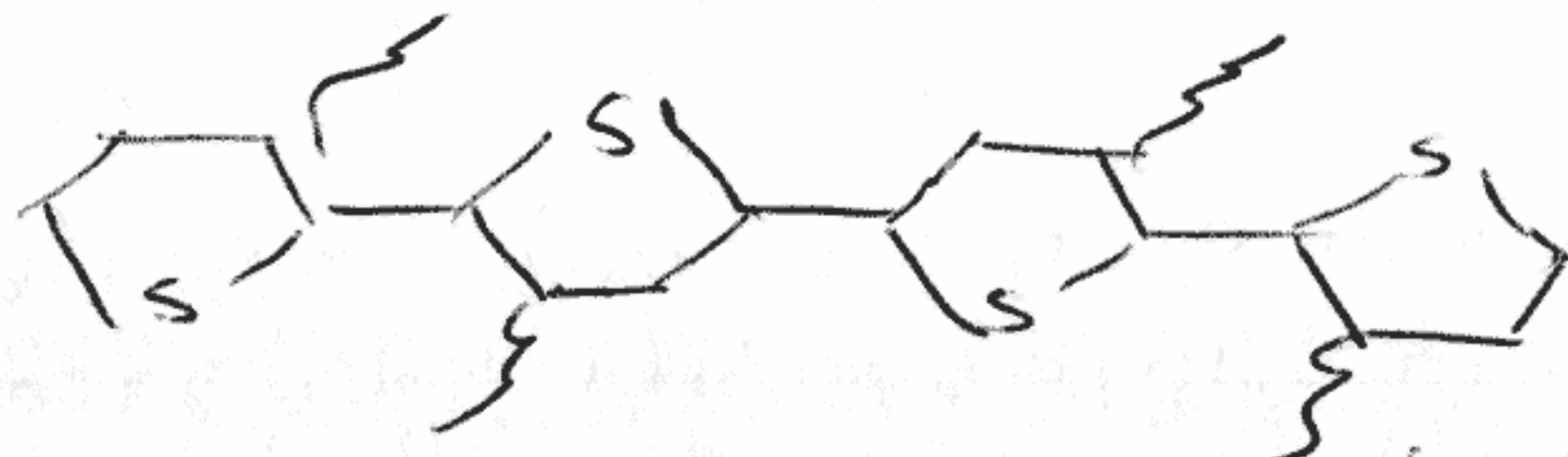
szervezetekkel :)



→ kis töltött sáv miatt vezető, de átlátszó anyagoknál lehet

látó fémek ϕ nyelődnek el.

- Elektrokémiai: - lehet olyan akkumulátort csinálni
- Optikai: - termokroms kul. Pl.: poli-bio-fen, róla eszék lágyanok is



ha $T \uparrow$, ezek a belső dolgok + alvadnak, rendezetlenevé válnak \rightarrow mka hibahelyek lennének \rightarrow eff.

konjugációs hossz lerövidül.
fém-re szént vált...

- OLED: leggyakrabban alk.
 organic light emitting device

El. lum. pd: ami világítani tud fess. Gázdara. Erősítők 2 db elektróddal, ezeknek a + feloldó fess le lehet húzni / fel lehet nyomni a Fermi-szintjét
Rekombinációkor becsatja ki a + feloldó λ -jü fényt

- Nemlineus optikai: igéretes, de vannak gabon müböld / nemorg. kristályok

+ lehető sűrű beug tud lenni az e^- szent a geometriára

Chernino optiba alapja.

$$\underline{P} = \chi_1 \underline{E} + \chi_2 \underline{E}^2 + \chi_3 \underline{E}^3 + \dots$$

↓ polarizáció → kvadr és terc

Es arra vezetne vissza, h elegget tud változtatni e^- -szel a geometriánál...

- Egzetikus alk-h: - más elektronikai ¹ fénnyel gerjesztés a kijelölt csopont: lesz egy átrend. + változik a dipólusmomentum...
② másik lehetőség: ha a csop. egyes kötéseket kapcs., nem gerjesztés.

Ezekkel szditen viselkedésüket + hz számdru.

LITTLE: (1960-as évek): szabahőmű szupra-vezetőt javasolt. Ez nagyszerű lenne.

T_c : krit hőm, ami alatt ellenállás nélkül vezet. Most rekord: (kihány) 100 K.

Reger: 20-30 K fölé ϕ lehet menni.

Mest:

Szupravez: máskorban melegebb e^- kerül magasabb állapotba.

T_c annak jön, mikor a termikus E szétveri a Cooper-párokat.

Nagy T_c -hez az beke, h Cooper-párok között nagyobb legyen a kötési E.

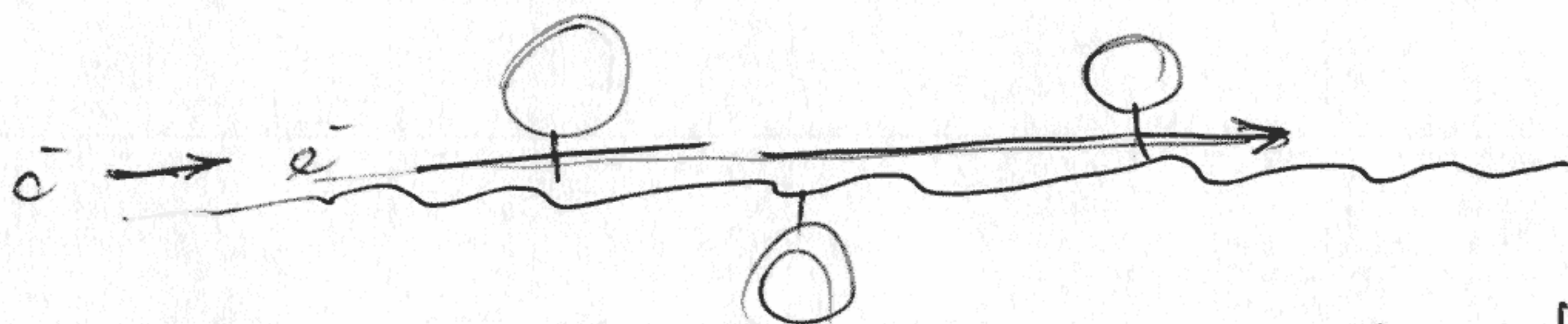
Fonank közelebbiek a kölcsönhatás.

T_c felelősebb többé, ha rács jobban + rezgetik, és a távozó e^- jobban b.

De egy ponton túl annyira + rezgetik a lánc, h szétesne → 30 K körül.

LITTLE ezzel szemben: kell hosszú, lins, vezet
pdimer, rá nagy
pdarizálódd eddatorp-
okkat.

a haladó e^- a pdarizáltságra
6. , a $2 \cdot e^-$ ezt érzi.



70-es években megtalálták pdiacetilént!
Nem látszik, miért Φ , de ez így nem megy.

(V) : 2 terabör

Fehérjék

Simon István MTA Enzimológiai Intézet

simon@enzim.hu

DE:

Fehérje építő a.s.: 20féle L-a.s., Prolin valójában iminosav.

• glicin: L és D között a különbség.

• cisztein: áramagában kar-kötést

tud csin → cisztein leve egy egység. kémiai értelemben fél cisztein egy újabb a.s.

• hidroxiprolin

• alacsonyabb fejlettségűekben

míg 2-3 másik a.s.

Elágazásmentes fehérjéket építenek fel. De diszulfid hid révén szint hurokba keletkezhetnek. Elméletileg lehet csomó is a leopon.

A.s. k peptidkötésel kapcsolatos, ez átmenet az 1-es és 2-s kötés között.

Prolin esetén 10% esélyel lesz cisz helyzetben. Többi a.s.-nál átl. transz áll.

Kar. kötésnél golyók (e-felhők) összeérnek, beves a lehetőség az elfordulásra:

Ramachandran-plot: • sárga: elférnek (már mellett, de ez is jobb E-jü állapot)

of T-tartó térkép.

• piros: legjobb helyzetek

a.s. szám: L-a.s.

Ha ki akarom számítani az E-bat: kötések konstansok

- ha a végpontok között is van kötés (ezek a váltószakok)

- elegendő legkisebb potenciálakkal számítani kell figyelembe venni.

• Coulomb (atomok paraválas töltése is)

• Lenard - Jones (UdW)

• H-híd: a H donor is akceptor távolbságot kell figyelembe venni.

Ezek az 1x elcsúszott pontok kicsit hibásak, de makromolekulákban ezek nagyjából hiátlagosan egy másként.

1-4, 2-5, 3-6 számai a.s. között nagy végig a kötés

A. R. plot felső részén is van 1-2 pont, ahol repetitív H-hidok.

B-tervez: 2 peptidlánc kell

3. elem még α -hajlat
(liszín: 1. enzím, aminek térszerk. + rtg-diffrakcióval + görv. tábl.

→ tejászférjében találó, ved a bakteriális festésektől. Van rajta egy árék, ebbe illeszkedik a ϕ poliszacharidból 5, a másik kizárul \rightarrow eltérnek a tánc.

globális!

Amphinsen - kísérlet.
Feltételezett, működőképes változat az E-minimumnak + felelő állapot. (Cellulózánál ϕ egy van, mert szálok ϕ antiparallelek, ami a legkedvezőbb lenne. ϕ is a természetben a magas aktivitású E ϕ + hozzá, metasztabil állapot sokáig fenn tud maradni.

Fehérje ϕ ezért tekeredik létező térszerkebe, hogy minden az belül a legstabilabb helyre az RWS-ról való letékeredéskor, mert akkor szokat ϕ lenne.

(Polipeptid láncot felvágjuk rövid átfedő szegmensekre, hiszám mindnek az alacsony E-fü áll-tart és + próbálem összekombinálni (az átfedő résznek 1 formának kell lenni) Mióta sok térszerk van már meg, tudjuk a többször elforduló szerkezetet is. Rozetta-nédse egy görv. tábl + az ismételt.)

→ az a szekvenciálisán közeli as. bat vizsgálja.

stabilizációs centrumok: elvileg létezés 8-60l 7 el.
Marsában véve ezek felelősek fel. stabilitásért.

Számrelációnál 1x íve elvileg a kísérlet: rtg-diffrakció térszerk. + görv. tábl.

Protil digopeptidáz: kompakt, a közepén van az aktív centrum. Hmenny ve a szerkezet?
Ezzelmitis erre is ϕ . \rightarrow deriváltak az ezek, ebből pedig a dinamika 60-70 meg. fs-as lépésekkel kell számolni.

Ha ϕ atomi, hanem az szinten vizsgálja a kölcsönhatásokat:

Lehet azin. statisztikus vizsgál. t: • ha azt találom, az is len. sokkal gyorsabban van az inas mellett, mint azt az előfordulási gyakoriságai (39)

guk indokolható \rightarrow akkora ezek szereztek egyaránt, van
ami rosszabb.

Előfordulhat átírási hiba E-va \rightarrow gyorsan ki
lehet számlálni egy egy feh. ~~terület~~)

(atom - a pár kb $10^3 \times$ annyi van, mint as -
os. pár)

Külső részén található as.

20 000 feh. ion - t, ezek < 1000 feldolgo
állnak össze.

Számításokkal ki lehet választani,
a legegyszerűsített körrel mit fog az ismételten
szekü. feh. felvenni.

Feh. oldatban mozogni képes.

Van statisztikus + bejelítés is az E alapú
figyelés mellett) leírások mellett.
Boltzmann - egyenlet kapcsolata össze.

Fehérjék II.

As sorrendből hogy lehet szerb- i infót kinyerni?

Fordítva a kód degt: sok szekvencia kódja vast a szerkezetet. Összesen 1-2000 feldba szerveződnek

20 as + 1 STOP.

Bázis triplétől kódolt aminosavra és szekvenciáról szerkezetre menve is nagy a túlbiz-
tosítás.

Feh-t as-sorrendjét fehérjeszinten ^{ahátai} Garázsták ~~...~~
Kis feh-bel kezdtek, ezekben áll sokkal több (aránya-
iban) a diszulfid hid.

↳ mert a keresztötések egy
tartományban. Nagyban ehhez
elég a hidrofób mag.
• túl sok diszulfid hid ehhez tartana
a feltételezés folyamatát.



Feh-t & másaj fehérjeszinten szekvenciái meg-
lehet csinálni a DNS-t / DNS-t. Ez egyszerűbb,
gyorsabb.

Így bizonyon fehérjéket is + lehet csinálni,
amibet & lehetett izolálni, pl membránfeh- ket.

↳ Biztab lenne, ha a másodlagos szerb + Gar-za-
sa elvezet a terszerb Gar-za-ához. Ez & egy.

II- dlagos szerb deon becsleés: Chau-Fasman Pmétereb.
P(a): α -hélix van való előford ~~...~~ relatív
szge egy adott as-ra.

Ha α -hélix as-ból sok van egy szekvenciá-
ban, akkor nagy szge α -hélix van.

Próbálgatással: 5-ös ablakkal a legelsőszűbb
végigmenni. Ha ezek mindegyike 1 fölött van,
de mind 1 helixképzés, ez lesz a mag. Metéink

utána jobbra - bra kisebb kritériumokkal.
Ez becsles, 70% - ban szedt jö lenni.

#

Vannak javítási lehetőségek, de így is 75% - os a legjobb becsles. Miért?

Itt mindig csak a rövid szerb-t nézzük...
Vis ϕ nézzük, a társzerbi részről mekkora
a visszahívás a II-dleges szerb-i elemekre.
Így az az nem kevés,
minimális.

A₃-k 1 más mellé kerülése ϕ véletlenszerű. Ezt
+ lehet nézni 2, 3. ... szomszédra. Hogy 10. helyen
mi van, az teljesen véletlenszerű.
Így vektorral jellemezhető 1 os.

Ha ki akarok csinálni 1 os-t, de a szerkezetet
+ akarcam tartani, akkor olyannal csináljuk,
ami most a szekenciális környezetet bedveli.
Egyrészt helyettesítő a₃-k. Korrelációs koeffi-
cienstől a₃. helyettesítési mátrix.

Vannak + lépő dolgok is: ^{glu?} aszporaginsav és
"bizserélhető" az erősen bázikus lizinnel - pedig
kémiaiilag különböznek. Casert, mert ezek
főzimen vannak, belső + már ϕ érték a töltést)

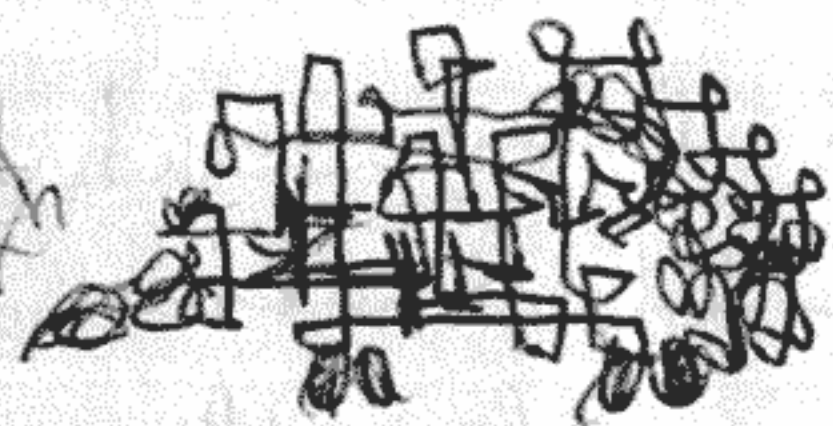
Cisztin 2 bar kötődő formában tud jelen lenni:
szabad ticiú cisztin, vagy nem?
Itt is vörög a 2 fajta a -40, 40 szomszéd-
ját. \rightarrow diszulfid becsle potenciál.
Erre onnantól volt sübség, hogy DNS-szintű
feh.-szekenciálásra tértek rá. a 80'-s évek
közepétől.

Működik, de nem validálja az eredeti elképzelést

Trudalcom: a disz. hiddal rendelkező feh.-k
 ϕ feltitlen (szbba) stabilabbak, mint amiben
nincs.

Nem a hosszitávi khatások hiányát beampen-
zálja a több diszulfid híd.

A középhosszú kh--ok számában nagy különbség a diszulfidos és anélküli fehérjékben - de a diszulfidosban van több!



↳ mert összeköt a hid ezeket...
De ez ϕ igaz.

Ott több a kh, ahol diszulfid hid van, de ez ϕ függ a hidak számától.

Feh. k egy része citoszolban van, ezekben ϕ k diszulfid hidak, az extracellulárisokban viszont van

Extrac. - s fehérekben sokkal több a β -szerkezet.

ezek as.-kompozíciója eltér.

Értes működik a disz. becső potenciális módszer: a becső alapja ϕ a szekvenciális preferencia, hanem hogy ehhez szekvenciából már + lett mandani, extra- + intra-celluláris - e a fehérje.



Rokon fehérek as.-sorrendjét össze szokták vetni.


Szekvenciailestést több dolagra használják, de minél több tényszerűt ismünk, annál könnyebb + garozni egy ismünk fehé. tényszerű-t.

Asavak benzervatívítása: minél inkább eltemetett, annál benzervatívabb.
Leginkább: cisztein (diszulfid hidban lévő benzervatívabb)

As.-k közti kölcsönhatás Eja:
Ezt fehérjékre + nézve!

Ez fordított is lett: a kh-i E-ből vissza lehet származni, h adott os térbeli környezetben milyen gyakran fog előfordulni egy másik os.

Puostán az os. összetételből + lett lesülni egy globuláris fehérje oszE-ját.

 Anyas.

Vannak olyan feh.-k, melyeknek \emptyset időben álló szerkezet - e


- $\rightarrow \emptyset$ kristályosítók
- \rightarrow alig van bennük anomás os.
- $\rightarrow \emptyset$ csapódnak ki, \emptyset denaturálódnak
- $\rightarrow \emptyset$ 280 nm-en elnyelése

Simon István: Fehérjék III.

XX. sz. végéig tartotta magát az elképzelés, h adott szekvenciájú polipeptidláncot a szerk. tesz működőképes enzimnek.

80-as évekre: feh.-eknek van lételemű szerkezet - e és minden atom helye + 6 érez 60 rtg-diffrakcióval.

Utána: normális nagyságú (1 os \approx 110 Da lételemű) fehérje NMR -rel is vizsgálható (2D-os NMR-rel már néhány 100 os -ból állót is lett) oldatban leggyakrabban látott szerk. egyszerű a rtg - o képpel.

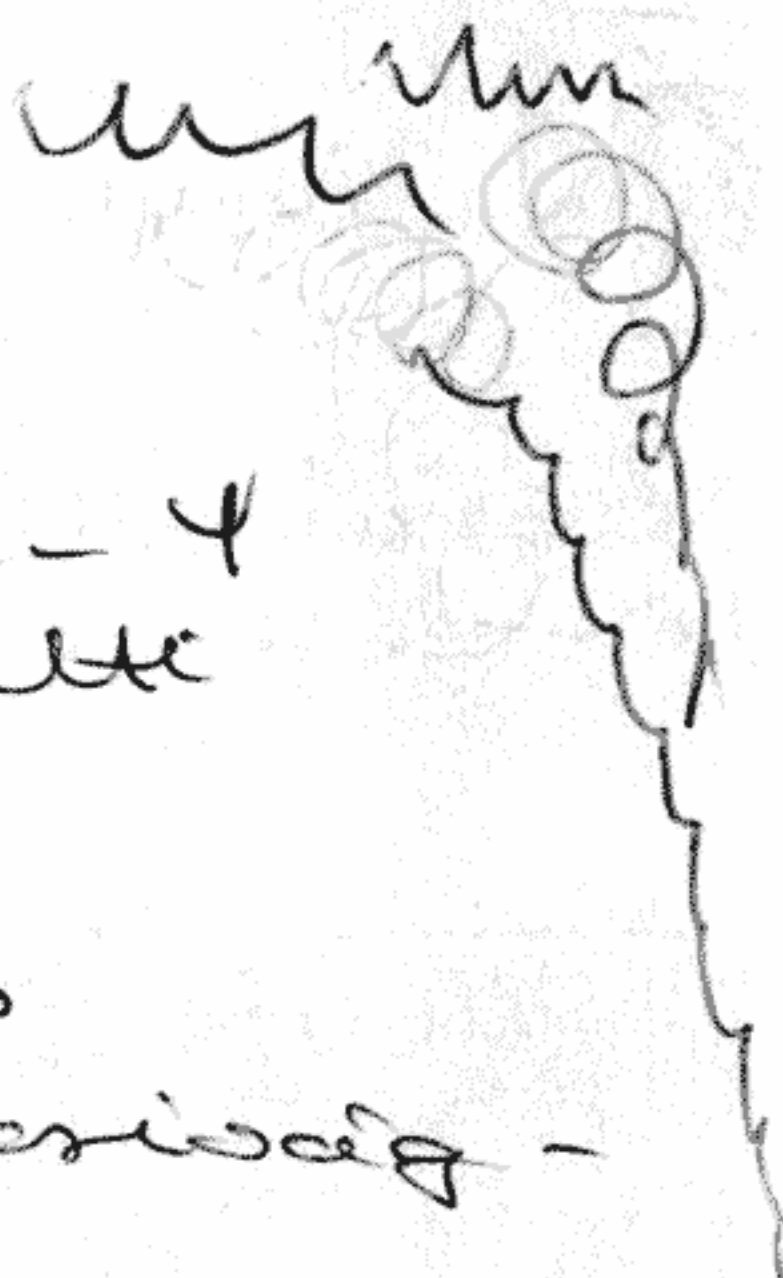
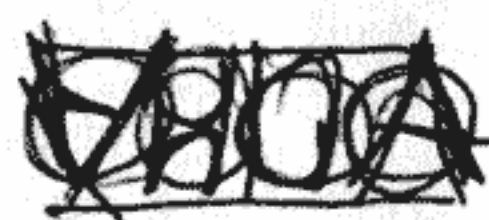
 Vannak feh.-k, amelyek kisebb - nagyobb részében \emptyset egyértelmű a szerkezet, kült. konformációkban fordulónak elő.

Ez, amik oldatban, natívan \emptyset rendelkeznek lételemű szerkezettel, másik fehérjével

össze kapcsolva rendezett le.

Ubiquitin Φ abant kicsapódni $T \uparrow$ bárára,
nem volt 280-nál elnyelise. Nincsenek apoláros
oldalláncok, ezért Φ csapódik ki. Nincs rendezett
tér szerkezete, csak ha kapcsolódik valamivel.

A komplex kristályosítás már.



Ramachandran: az erős kötések
kompenzálni tudják az elnyelten $\Phi - \Psi$
szögben kapcsolódó aminosavak miatti
energiát.

Vannak előre formálódott 2-2-dleges
tér szerk.-i elemek, amik véges gyökösírással
fordulnak elő adatban.

Attól függően, mihez kapcsolódik, más
tér szerk.-et vehet fel.

→ szekenciában kéddes van a szerk.
megdől!



Rendezetlen feh.-kre jellemző

- főleg poláros és töltött as-król áll
- beálló módszereket az alapján csináltak.
- legtöbb ilyen fehérjének nagy az erdő
töltése.
- machine learning módszerek:
mádyak: melyek az α -hélix-képző szekenciák?
... Igen, de mik az alapelvek?

Felt.: feh. ezért rendezetlen, mert Φ elég
 Φ szabad E-ja. (az akkor lesz -, ha a
kötési E-b kompenzálni tudják az
entropiavesztés miatt kicseszt)

Ha ism. egy feh. szekenciáját, de a térszerk-t
Ø, akkor is hi tudom számolni az E-gát azsi
becslések alapján.

Kiderül: rendezetlen feh.-k E-ja magga-
sabb!

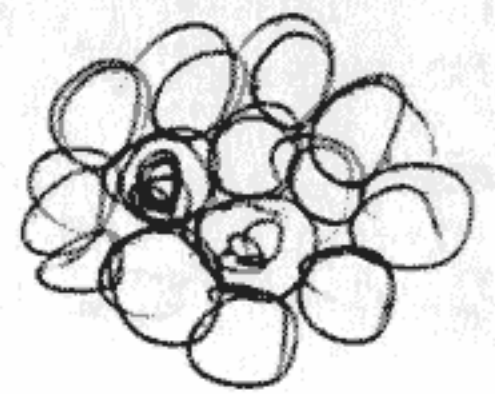
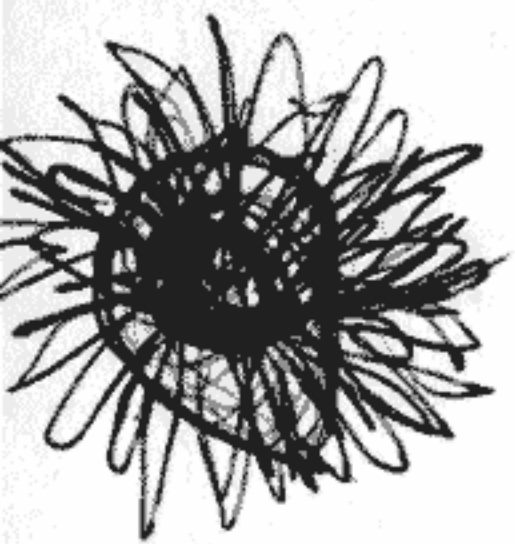
Humán genom által kódolt feh.-k 20%. a
rendezetlen!

Essenciális aa. k között még nagyobb a
rendezetlenség aránya!

Interakción: vannak benne centrumok. Gamóparti
fehérjék nagy gyakorisággal rendezetlen
fehérjék!

Rendezetlen feh.-k:

- nagyon specifikus de
- gyenge kölcsönhatást hoznak létre.



glab. feh. knél ált 2 nagyobb felszín
lén 1mással kbba: a peptidlánc különböző
szakaszai, szekenciáiban távoli aa k
odgák a felszín.

Rendezetleneknél: szekenciáiban
összefüggő kódyák, alkotják a kötést.

Lineáris motívumok:

A rendezetlen feh.-kben a kötést létrehozó rész
kevésbé rendezettebb, mint az egyéb részei

Rendezetlen
fehérjék kölcsönhatásai

Itt lehet + találni azt a részt, ami egy rendezettel
kötve?

Megkeresni azt a részt, ami ha \emptyset önmagával, ha
globulárisan van kölcsön, akkor márt stabil
tiszserk. - e alakulóna ki (olyan E-t ad)

Vesszünk egy átlagos as - kompozíciójú globuláris feh-t.
Ezrel kölcsönben előnyesebb - e, mint önmagával?

Alacsony a kh. szabad E - járment bemenyire is
spec a kh, az addig rendezetlenből rendezett szerk-
be való átmenet enyési ~~5~~ erősséggel jár.
Könnyen disszociál hát.
Ez a szabályozási mechanizmusokhoz jó. nagyon!

Desztovizben is oldható feh-k az albuminok.

150 mM -os elektrolit oldatban oldható a legtöbb feh.
Világtengerék sóbanca 200 - 250 mM -os.

Membránok \emptyset engedik át az anyagokat át, az
anyag - is intaráramlást a membránfeh-k biztosítja.
Éppen ezért rendkívül fontosak ezek a feh-k.

Itt manapság használt gyógyszerek 50% - a
a transzmembrán fehérjékre hat.

Jó volna tudni ezek tiszserk - t.

10000 feh ^{kóddó gémél} ~~10000~~ 3000 transzmembránra

Ezek nagyméretű feh-k, NMR - vel \emptyset , csak rtg - diffrak-
cióval vizsgálók

A hidrofób részüket vízben oldatban viszont kicsapódják,
észt \emptyset tudták kristályosítani őket.

Ma. lehet őket kristályosítani, de nagyon bonyolult.

Legérdekesebb részüket: melyik rész érintkezik a
membránnal.

Mi a feh. topológiája?

Legtöbbször teljes transzmembrán szakasza van.
Ezt könnyű felismerni, mert itt sokkal több a hidrofób as.

Nézzük a hidrofóbicitást.

az ábrán szakszok ált. α -hélixek. Ezek 51.-ben
hardé alakú β -szerkezetű szerek ezek. (az emberben a
mitochondriumban van ilyen)

2 hélixnek optimálisabb, ha \sim merőlegesen állnak
egymáshoz, másként párhuzamosan állnak \rightarrow
membránban a hélixek párhuzamosan állnak.

\rightarrow Ha 6-8 tr. szakasz van, az a modell nagyon rossz
eredményt ad!

Amikor bizonyos a membránból, elvise az info,
h hol kapcsolódott.

Ezt + lehet nézni a szerkeztől:

- a széleken nagyon hidrofóbnak kell lenni.
- ϕ en hűvös a membránban belül.

Mi tekint 78 felszínnek? Elhely 4 pontot a térben,
minden atomnak nézzük a távolságát. Felszín:
ami legközelebb van!

Melyik rész van a membránban belül / kívül?
Membrán citoszol felőli része mindig ϕ -abb, ennek
alappán el lehet dönteni.
Még aztán más a kompozíciója a citoszolnak is a
extracelluláris térnek.

Tér szerk - t számolni ϕ lehet, topológiát viszont
tudunk becsülni. Sok módszer van.

Volt az as-helyettesítési mátrix. Van ami
hitelesen transzmembrán régióra jó.

Bakterio redopszinak már hamar tudták a
tér szerk - t. Mi a humán redopsziné?

Homológiát (as. szinten) nem találtak.

Bevetették speckó as-has-i mátrixot.

Ez transzmembrán szakaszt hat hasonlítanak ismert fel. → DAS szer. (Dense Alignment Surface)

Erre a baj: csak akkor működik, ha ténylegesen transzmembrán fel-ekre alkalmazzuk (vizoldó fel-eken is találna km. szakaszt)

Ezektől ki kell tehát szelni. Vettek 16 non-jöt listát km felhívót. Egy ismertlen segítségével + próbáljuk azonosítani a 16-ban lévő km. régiókat. Ha ezek egybeesnek az ismert helyekkel, akkor az 1 fel km volt. (fudisalapú módszer)



HMMTOP módszer (Hidden Markov Method Topológia)

Tudom, h legalább 5 körbeli fázist + let különböz. tetni:

- belső és külső beth
- membrán (15-20 aa-val + felelő fel el)
- membránhoz közel lévő belső és külső interface

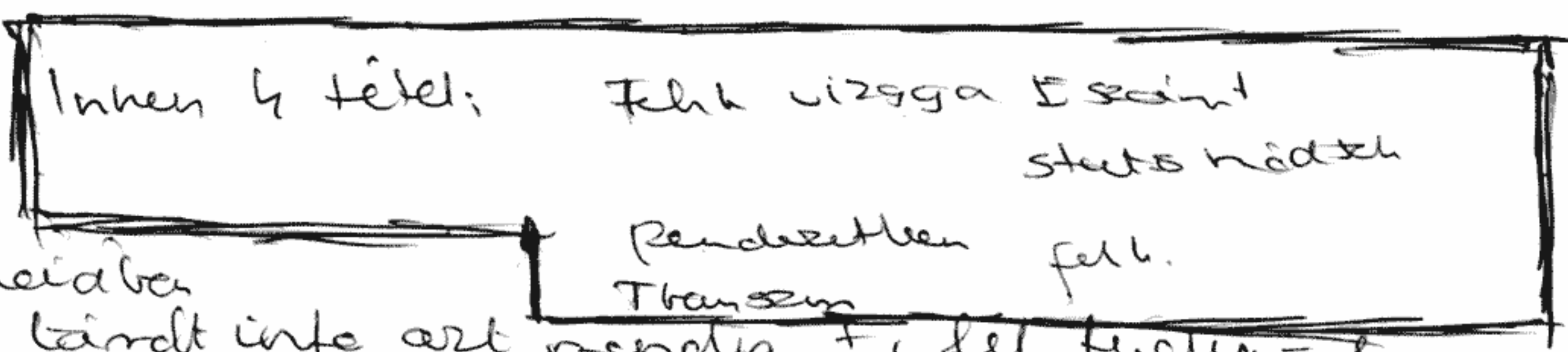
Különböző aa-h & azonos gyakorisággal fordulnak el a fázisokban.

Ha mindkét ohennan, az architektúra alapján + mondó, milyen uszget lesz a következő aa. a másik fázisokban.

Ha van kísérleti eredmény, + let adni, h omi birtosan kívül/belül... van.

Entropiában - n alapuló számítások ezek, de érdemes az ismert fel-eket felhasználni.

Adatbázis: összerakni a szakaszokat, ami csak bent vagy csak kívül esik el.



Szekvenciában

pd

látható info azt mondaná +, fel türe - e van homogén izotrop közegben, van kell-e terjedés (49)