

9.3 Thermisches, dynamisches & mechan. Schalten

• Thema: Ww zwischen Sequenzen (Kooperativität) \rightarrow scharfe Übergänge = Schalten

Bsp: (i) Phasenübergänge: z.B. thermisches Schalten

(ii) Knäuel-gestreckte WS:

$$\langle z \rangle = \frac{1}{k} f, \quad \frac{1}{k} \sim e^{2\gamma l} \uparrow \text{ für } \gamma \uparrow \left. \vphantom{\frac{1}{k}} \right\} \text{ mechan. Schalten}$$

9.3.1 Helix-Knäuel-Übergang

• Polymere = Polypeptide: Zufalls-Knäuel $\xrightarrow[\text{Änderung Chemie}]{\text{scharf}}$ α -Helix
H-Brücken zwischen Monomere (AS) k und k+4

• Beobachtung: optische Aktivität $\beta \equiv$ Drehung der Polarisation linear pol. Lichtes

$$\beta = \frac{[\alpha]}{c \cdot d} \quad (9.22)$$

\swarrow Drehwinkel
 \nearrow Konz.
 \searrow Probendicke

Ursprung: chirale Moleküle + Struktur (α -Helix) $\left. \vphantom{\text{Ursprung}} \right\} c_0(2) \neq c_0(6)$

$$\text{hier: } \beta = \underbrace{\beta_0}_{\text{Knäuel}} + \beta_1 \underbrace{c(\alpha)}_{\text{Konz. } \alpha\text{-Helix}} \quad (9.23)$$

Bsp: P. Doty & K. Iso (1959) \rightarrow Fig. 9.6

• Theorie: Schellman (1955), Zimm & Bragg (1959)

Abbildung auf Ising Modell: $\frac{H}{k_B T} = -\alpha \sum_i G_i - \gamma \sum_i G_i G_{i+1}$

$G_i = -1 \dots$ Monomer im Knäuel-Zustand

$= +1 \dots$ " " α -Helix " : H-Brücken zu $i+4$

$$\alpha? \quad G_i = -1: \text{ 2x H-Brücker mit Log. mittl. } E_k \left. \begin{array}{l} \Delta E_{\text{bind}} = E_H - E_k > 0 \\ \Delta S_{\text{bind}} > 0 \end{array} \right\}$$

$$= +1: \quad \text{ " mit } i+4 \quad : E_H$$

$$G_i = -1: S_{\text{konf.}} = k \ln(3 \times 3) \left. \begin{array}{l} \Delta S_{\text{konf.}} = -k_B \ln 9 < 0 \\ = +1: \quad \quad \quad = 0 \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{bind}} + \Delta S_{\text{konf.}} > 0$$

→ Übergang zu Helix mit $T \uparrow$

$$\Delta F = \Delta E_{\text{bind}} - T \Delta S_{\text{tot}} = \Delta H = -2k_B T \alpha \quad (9.24)$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{2} \frac{\Delta E_{\text{bind}}}{k_B} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right), \quad T_m = \frac{\Delta E_{\text{bind}}}{\Delta S_{\text{tot}}} \quad (9.25)}$$

↑ ... Mittelpts. temp (Übergang!!)

γ , Ww? $G_i = \dots -1 \dots -1 \dots -5 \gamma$ } $\frac{\Delta H}{k_B T} : 4 \gamma$

$- \gamma \sum_i G_i G_{i+1}$ $G_i = \dots - \underbrace{++++}_{\alpha\text{-Wickel}} - \dots -1 \gamma$ } $\gamma = 1.6$

TD: $\frac{\Delta H}{k_B T} = - \frac{T \Delta S}{k_B T} = -3 \frac{\Delta S_{\text{bind}}}{k_B} = 3 \ln 9$

• Lösung: $\langle G \rangle \stackrel{(9.15)}{=} \frac{1}{N} \frac{d}{d\alpha} \ln Z \stackrel{(9.23)}{\longrightarrow} \beta = \beta_0' + \beta_1' \langle G \rangle$

$$= \beta_0' + \frac{\beta_1' \sinh \alpha}{\sqrt{\sinh^2 \alpha + e^{-4\gamma}}} \quad (9.26)$$

$$\left. \frac{d\beta}{dT} \right|_{\alpha=0} = \beta_1' \frac{e^{2\gamma} \Delta E_{\text{bind}}}{2k_B T_m^2} \quad (9.27)$$

$\hat{=} T = T_m$ Fit (γ -große N) mit $\beta_0', \beta_1' = 15$

$$\Delta E_{\text{bind}} = 0.78 k_B T_r, \quad T_m = 285 \text{ K}, \quad \gamma = 2.2$$

• Achtg: Modifikation γ = endliches N (Endeffekte) → $e^{2\gamma}, \Delta E_{\text{bind}}$

⇒ Schwache Ww (ΔE_{bind}) & Kooperativität (γ) → scharfer Übergang

9.3.2 Schnelzübergang von DNS

→ Folie

9.3.3 Mechanodanische Kopplung & strukturelle Übergänge

→ Folie

9.4 Allotropie

→ Folie

Einschub:
$$Y = \frac{[HbO_2]}{[Hb] + [HbO_2]} = \frac{1}{1 + \frac{[Hb]}{[HbO_2]}} = \frac{[O_2]}{[O_2] + \frac{[Hb][O_2]}{[HbO_2]}} \} K_{eq}^{-1}$$