9.3 Thermisches, chemisches & mechan. Schalten

- Thema: Ww zwischen Segmenten (Kooperativität) $\longrightarrow$ scharfe Übergänge = Schalten

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

(ii) Knäuel – gestreckte DNS:

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

9.3.1 Helix-Knäuel-Übergang

- Polymere = Polypeptide: Zufalls-Knäuel $\xrightarrow[\text{Änderung } T,\ \text{Chemie}]{\text{scharf}}$ $\underbrace{\alpha\text{-Helix}}_{\text{H-Brücken zwischen Monomer (AS) } k \text{ und } k+4}$

- Beobachtg: optische Aktivität β ≙ Drehung der Polarisation linear pol. Lichtes

Drehwinkel

$$\beta = \frac{\Theta}{c\, d} \qquad (9.22)$$

Konz. Probendicke

Ursprung: chirale Moleküle + Struktur (α-Helix) $\Big\}$ $c_0(\circlearrowleft) \neq c_0(\circlearrowright)$

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

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

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

Abbildg auf Ising Modell: $$\frac{H}{k_B T} = -\alpha \sum_i \sigma_i - \gamma \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}$$

$\sigma_i = -1$ … Monomer im Knäuel-Zustand

$= +1$ … " " α-Helix- " : H-Brücke zu $i+4$

α? $\sigma_i = -1$: 2× H-Brücken mit Lsg.mittel: E_K

$ = +1$: 〃 mit $i+4$: E_H

$\Delta E_{Bind} = E_H - E_K > 0$

$\Delta S_{Bind} > 0$

$\sigma_i = -1$: $S_{konf.} = k \ln(3\times 3)$

$ = +1$: 〃 $= 0$

$\Delta S_{konf} = -k_B \ln 9 < 0$

$\Longrightarrow \Delta S_{tot} = \Delta S_{Bind} + \Delta S_{konf} > 0$

$\longrightarrow$ Übergang zu Helix mit $T \uparrow$

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

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

… Mittelpkts.temp (Übergang!!)

γ, Ww? $\quad -\gamma \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}$

$\sigma_i = \ldots - | - - - - | - \ldots \quad -5\gamma$

$\sigma_i = \ldots \underbrace{- + + + + -}_{\alpha\text{-Wicklung}} \quad -1\gamma$

$\frac{\Delta H}{k_B T}: 4\gamma$

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

$\gamma = 1.6$

· Lösung: $\langle \sigma \rangle \underset{(9.13)}{=} \frac{1}{N}\frac{d}{d\alpha}\ln Z \xrightarrow[(9.23)]{} \beta = \beta_0' + \beta_1' \langle \sigma \rangle$

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

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

$\hat{=}\, T = T_m$

Fit (f= große N) mit β_0', $\beta_1' = 15$

$\Delta E_{Bind} = 0.78\, k_B T_r$, $T_m = 285\,K$, $\gamma \approx 2.2$

· Achtg: Modifikation f= endliches N (Endeffekte) $\longrightarrow e^{2\gamma}, \Delta E_{Bind}$

$\Longrightarrow$ Schwache Ww (ΔE_{Bind}) & Kooperativität (γ) $\longrightarrow$ scharfer Übergang

9.3.2 Schmelzübergang von DNS

$\longrightarrow$ Folie

9.3.3 Mechanochemische Kopplung & strukturelle Übergänge

$\longrightarrow$ Folie

9.4 Allosterie

$\longrightarrow$ Folie

Einschub:

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