SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport

Lágy Anyagok Laboratóriuma

Víz, makromolekulák és biopolimerek

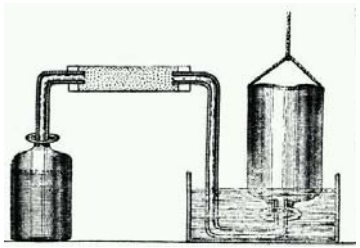
Zrínyi Miklós
egyetemi tanár, az MTA levelező tagja
miklloszrinyi@gmail.com

Egy különleges folyadék: a **víz**

Thales már Krisztus előtt 580-ban felismerte, hogy a víz **„minden dolgok forrása”.**

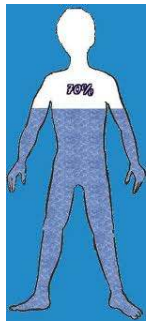
Kémiai összetételét először az angol Henry Cavendish határozta meg 1783-ban.

$$H_2O$$



A Föld felszínének 71%-át víz borítja, ez főleg sós víz. Az édesvíz 70%-a hó és jég formájában tárolódik.

Minden szervezet alapvető anyaga a víz. A medúzának még 98%-a, a három hónapos magzatnak 94%-a, az újszülöttnek még 72%-a, a felnőtt embernek 50-60%-a víz. Az életkor előrehaladtával a víz aránya csökken.



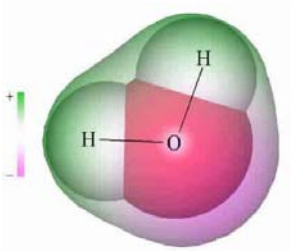
A napi vízleadás és vízfelvétel mérlegének mindkét oldalán átlagosan 2,4 liter szerepel: ennyi víz távozik a szervezetünkből a verejtékezés, a légzés, a kiválasztás és az emésztés folyamán, amit pótolnunk kell. Napi folyadékszükségletünk mintegy felét a táplálékokkal, másik felét víz formájában vesszük magunkhoz.

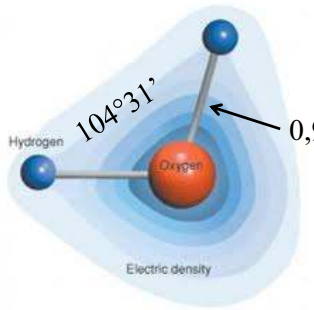
Egyetlen olyan anyag, amelynek mindhárom halmazállapota megtalálható földi körülmények között (hőmérséklet és nyomás).

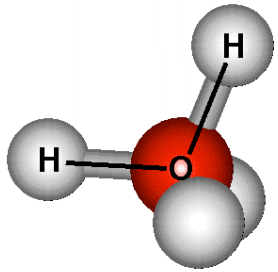
Az emberi szervezet igen takarékosan bánik vízkészletével, hiszen naponta mindössze kb. 2,4 litert választ ki, amit táplálék- és folyadékfelvétel útján pótolnunk kell.

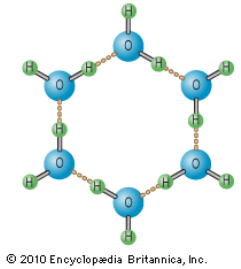
Az elfogyasztott víz bejárja az egész szervezetet. Az emésztő-rendszerből felszívódik a vérbe, majd az egész szervezetben szétáramlik és a különböző szervekben és szövetekben átmenetileg tárolódik, ahol leadja a benne oldott anyagokat.

H_2O

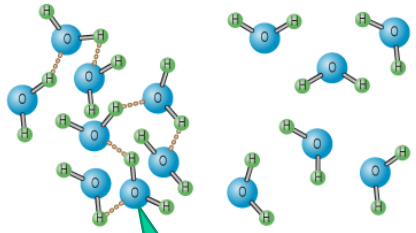




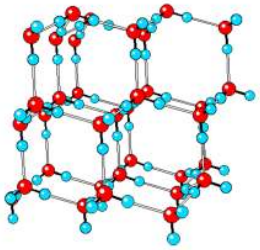




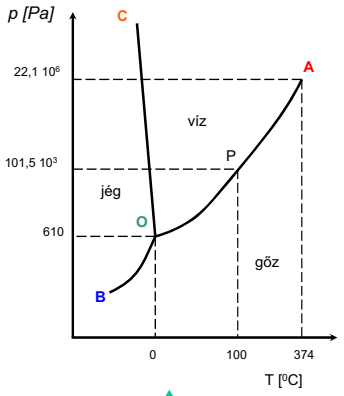
jég

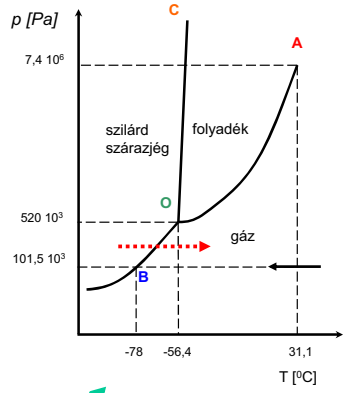


víz vízgőz



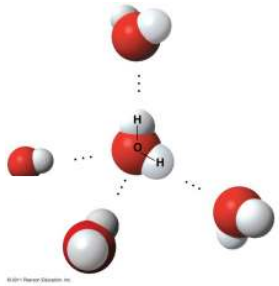
A víz moláris térfogata 4 C°-on minimális, sűrűsége pedig maximális

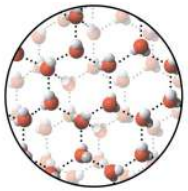




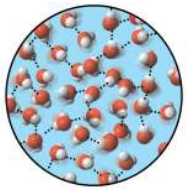
A víz és a szén-dioxid fázisdiagramja.

A legtöbb anyag moláris térfogata a kristályos fázisban kisebb, mint az olvadékban. Kivétel: a **víz**



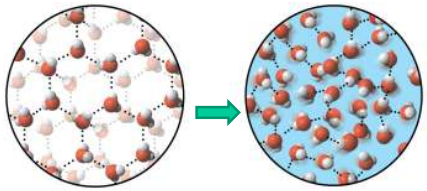


jég



víz

A víz egyik különlegessége, hogy moláris térfogata 8%-al csökken olvadáskor. Ez azt jelenti, hogy a nyomás növelése az olvadást segíti elő.



jég víz

Ha víz a többi folyadékhoz hasonló "normális" folyadékként viselkedne, **nem lennének hegyi patakjaink!**

Mi történne, ha a víz a többi anyaghoz hasonlóan viselkedne?

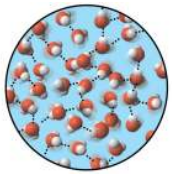
- nem lennének hegyi patakjaink,
- a jég lesüllyedne a vízben,
- folyók teljes egészében befagynának,

Víz hőkapacitása

$$Q = C(T)\,m\Delta T$$

A folyékony víz hőkapacitása jóval nagyobb, mint a többi folyadéké, de nagyobb a szilárdtestek és a gázok hőkapacitásánál is. Ez a víz molekulái között kialakuló számtalan H-híd kölcsönhatás következménye.

A jég hőkapacitása enyhén növekszik a az olvadáspontig, majd ezen túl a folyékony víz megjelenésével a hőkapacitás nagymértékben megnő. A további hőmérsékletnövelés csak viszonylag kismérvű hőkapacitás növekedést idéz elő.
A vízgőz hőkapacitása kisebb, mint a folyékony vízé.



víz

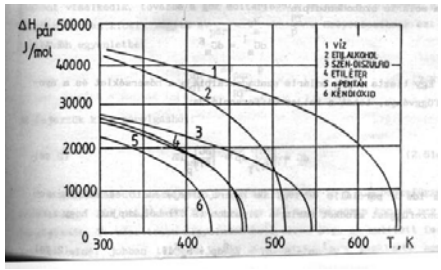
$E_H = 4 - 40kJ / mol$

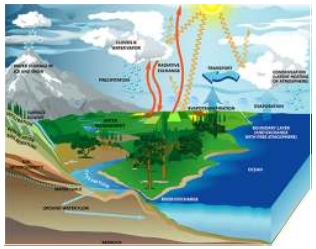
Szerepe az életfolyamatokban:

A metabolitikus hő hőmérséklet növelésének csökkentése.

Egy 60 kg-os személy megközelítőleg 10 MJ nagyságú hőt ad le naponta, ha rendesen táplálkozik. Ez adiabatikus körülmények között 42 C°-os hőmérséklet emelkedést jelent

A víz nagy párolgáshője miatt egységnyi térfogatban több energiát tárol, mint a többi „normális” folyadék.





Szerepe az életfolyamatokban:

Hatékony hűtőfolyadék a hőmérséklet szabályzásban (izzadás).

Kedveli a poláros felületeket (pl. cellulóz)
(kapilláris emelkedés)

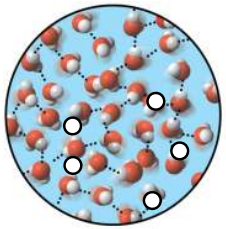
Nem kedveli az apoláros felületeket
(pl. teflon)

Nagy felületi feszültség

$\gamma = 72,7 \ \ mN/m$ 25 C°-on.

Jó oldószer

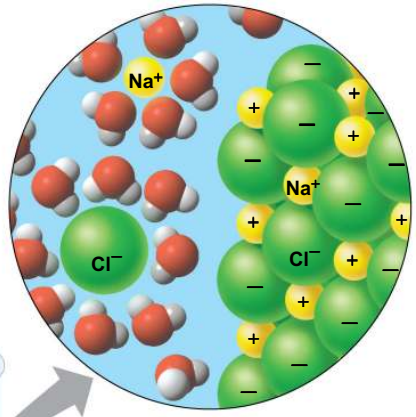
A hézagos vízszerkezet miatt jó oldószere a gázoknak $(O_2, CO_2, ...)$.



A jól elegyedik poláros molekulákkal (CH_3CH_2OH)

Mengyelejev szabadalma alapján

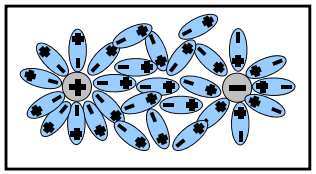
Jó oldószer

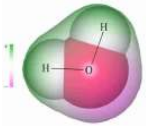


Miért különülnek el a kationok és az anionok? A Coulomb törvény talán nem érvényes?

Jó oldószer

A vízmolekulák az ionok körül rendezett szerkezetű **hidrát réteget** hoznak létre. Ezt a folyamatot **hidratációnak** nevezzük.



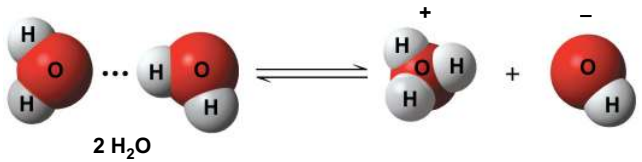


Dielektromos állandó 25 C°-on: 78,54
Dipólus momentum: 1,82 D

A különböző előjelű töltések közt ható erők a közeg dielektromos állandójának (relatív permittivitásának) növelésével csökkennek.

A nagy dielektromos állandójú víz az ionok kölcsönhatásának energiáját több mint 80-ad részére csökkenti. Ez a nagymérvű energia csökkentés felelős a víz kiváló oldó hatásáért.

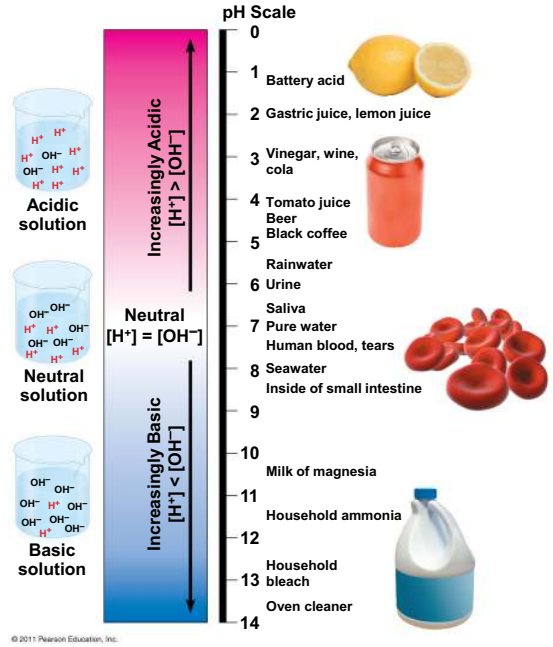
Autoprotolízis



hidroxonium ion **hidroxid ion**

$10^{-7}\ mol/dm^3$ $10^{-7}\ mol/dm^3$

$K_v = 10^{-14}$ ➡ ***pH***



Makromolekulák

Kolloid asszociátumok, vagy kovalens kötésű molekulák?

Hermann Staudinger (1881- 1962)

The Nobel Prize in Chemistry 1953

Makromolekulák szerkezetét kialakító kémiai kötések minden tekintetben egyenértékűek a kismolekulájú anyagok hasonló kémiai környezetben lévő kötéseivel.

Valamennyi elem közül a szén az egyetlen, amelynek atomjai korlátlan számban kapcsolódhatnak közvetlenül egymással, a létrejövő molekulák stabilitásának csökkenése nélkül.

Kötési energiák és a molekulák stabilitása

Single Bonds

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
436	415	390	464	569	395	320	340	432	370	295	H
	345	290	350	439	360	265	260	330	275	240	C
		160	200	270	—	210	—	200	245	—	N
			140	185	370	350	—	205	—	200	O
				160	540	489	285	255	235	—	F
					230	215	225	359	290	215	Si
						215	230	330	270	215	P
							215	250	215	—	S
								243	220	210	Cl
									190	180	Br
										150	I

Multiple Bonds

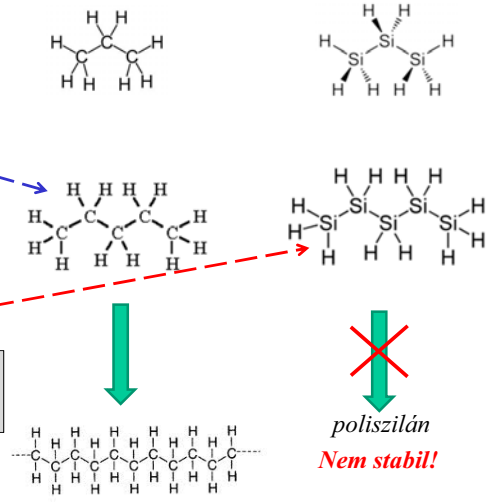
C=C, 611	C=N, 615	C=O, 741	N=N, 418	O=O, 498
C≡C, 837	C≡N, 891	C≡O, 1080	N≡N, 946	

Szerves és szervetlen polimerek

Kötési energiák; kJ/mol

bond	Energy kJ/mol
C-C	345
C-O	350
C-N	290
C-P	265
Si-Si	226

Nagyobb kötési energia erősebb kötés!



poliszilán

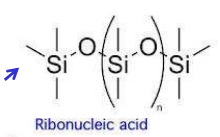
Nem stabil!

kötés	Energia kJ/mol
C-C	345
Si-H	395
Si-Si	226

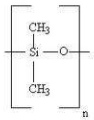
SiH_4 stabil molekula

Si_5H_{12} ***igen bomlékony***

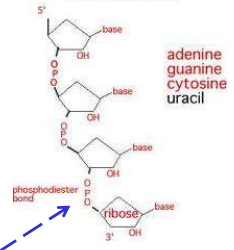
kötés	Energia kJ/mol
C-C	345
Si-O	370

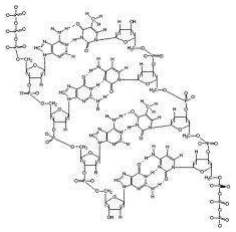


Ribonucleic acid



PDMS

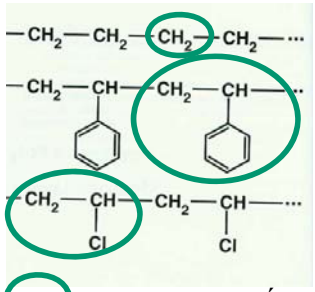


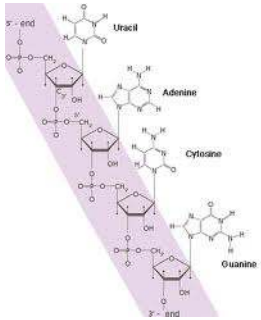


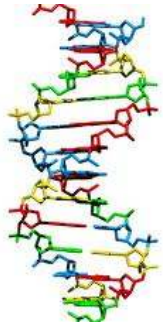
kötés	Energia kJ/mol
C-O	350
C-N	290
P-O	350

Polimerek és makromolekulák **óriás molekulák**!

szintetikus *biopolimer*







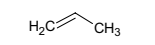
RNA **DNA**

Monomer egységek száma: N

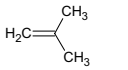
A leghosszabb makromolekula a **DNS** : $10^9 < N < 10^{10}$

Néhány méter is lehet!

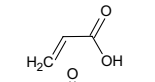
Monomerek **Monomer egységek**



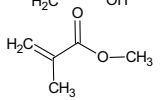
Propylene



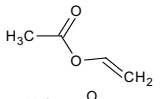
Isobutylene



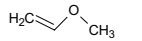
Acrylic acid



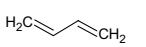
Methacrylate



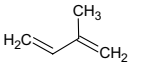
Vinylacetate



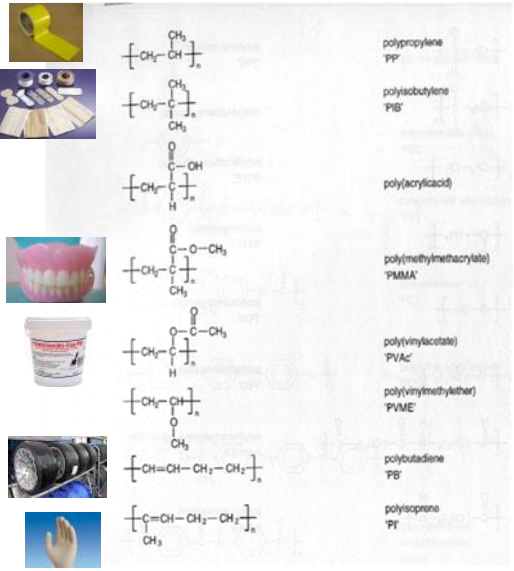
Vinylmethylether



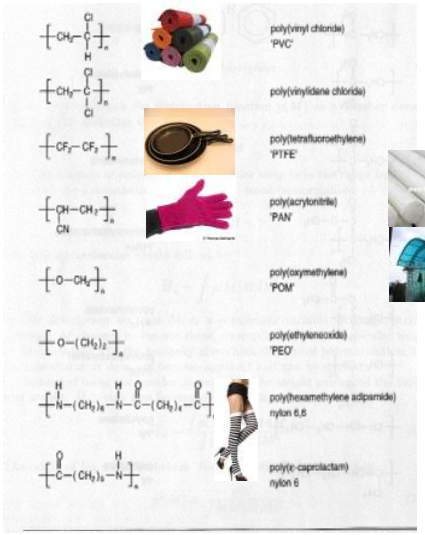
Butadiene

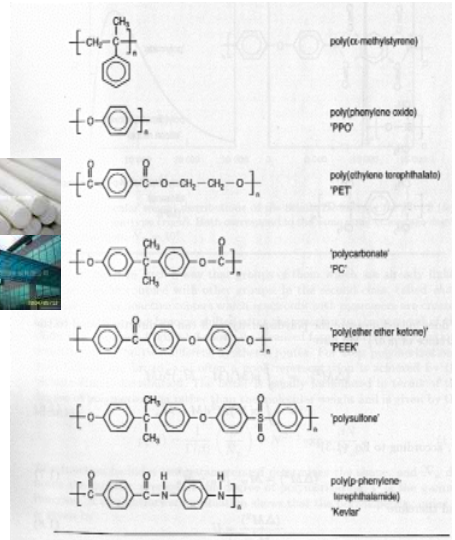


Isoprene

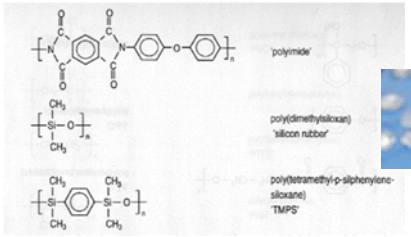


Monomerek **Monomer egységek**





Monomer egységek



Homopolimer

A A A A A A A A A A A A

Kopolimer nomenklatura

A A A B B B A A A B B B **blokkos**

A B A B A B A B A B A B **alternáló**

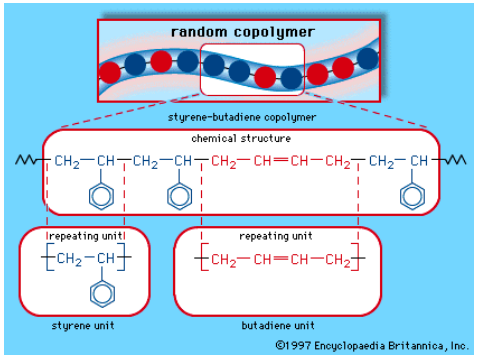
A A B B A B B A A B A B **statisztikus**

A A A C A A A A C A A A **graftolt**

B B B B B B

Kopolimer példák

Szintetikus polimerek



Biopolimerek

DNS:
négy különböző monomer egység

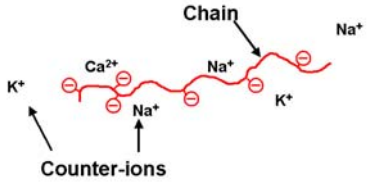
fehérjék:
húsz különböző aminosav

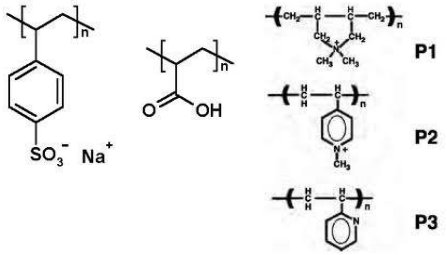
⇩

aminosavak

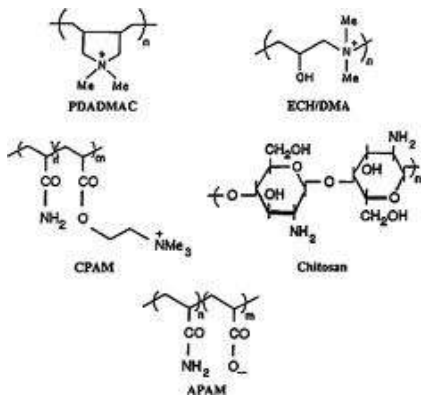
Polielektrolitok

Anionos



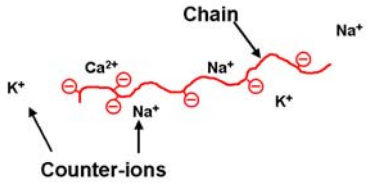


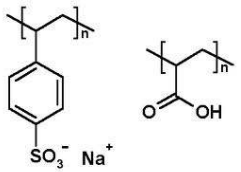
Kationos

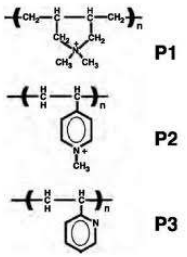


Polielektrolitok

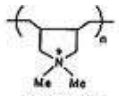
Anionos

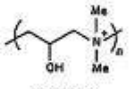


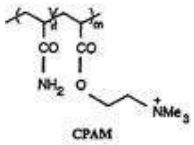


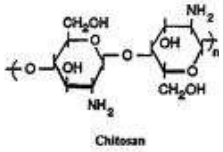


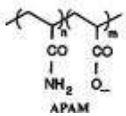
Kationos



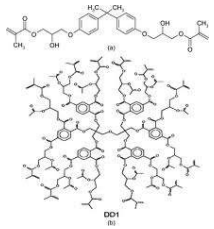


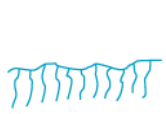


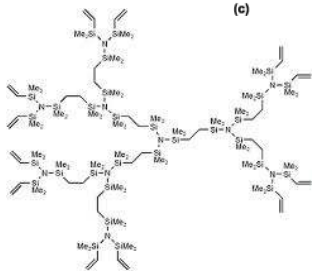


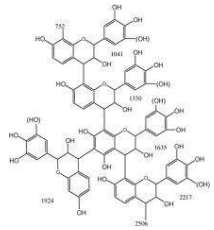


Elágazó polimerek

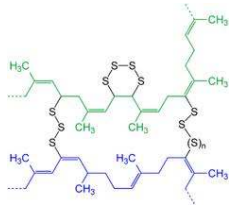




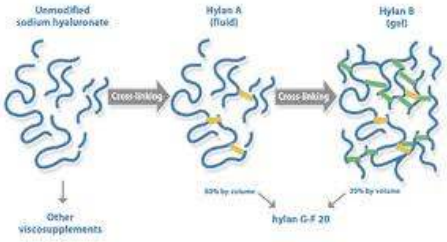


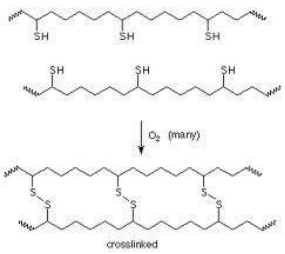


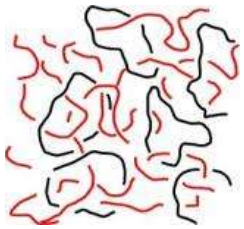
Térhálós polimerek



Vulcanised rubber

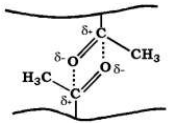


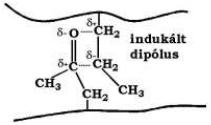


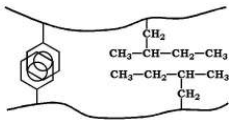


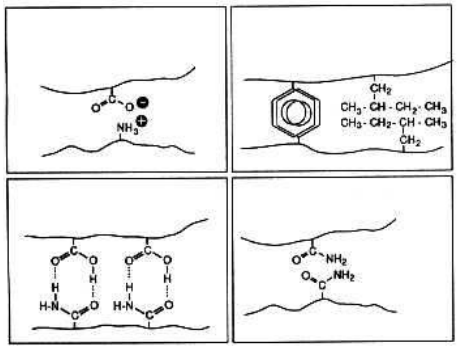
IPN
Interpenetrated network

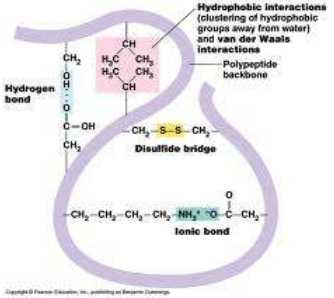
Molekuláris kölcsönhatások











Polimerek szerkezete

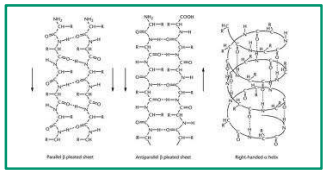
Konstitució konfiguráció konformáció

Elsődleges szerkezet:

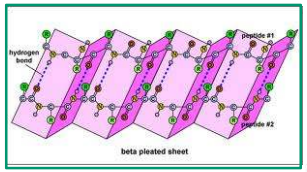
Human's genom project: complete primary structure of a human's DNA molecule
if $N \sim 10^2$ and 20 different monomer units, then 20^{100} different molecules!

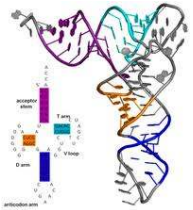
Másodlagos szerkezet:

Azonos konformációjú egységek rendezett strukturája!
Pl. keratin, fibroin



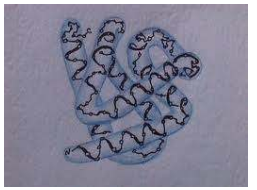
α *helix*

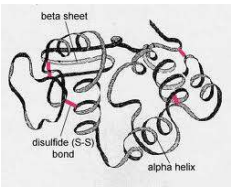




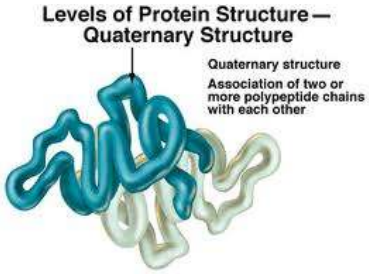
β structure

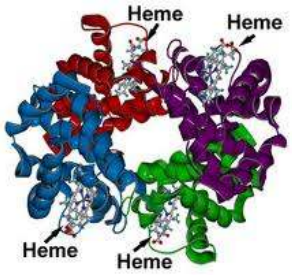
Harmadlagos szerkezet (globuláris fehérjék):



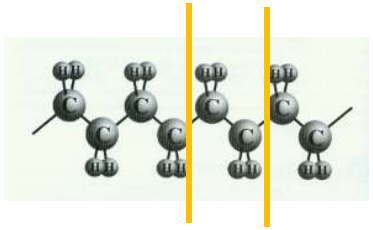


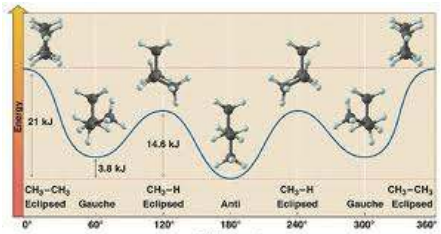
Negyedleges szerkezet (több fehérjéből álló komplex egység):

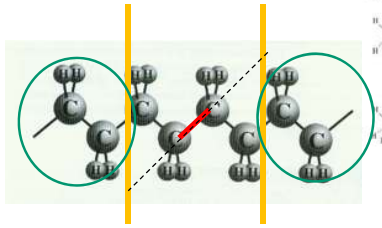


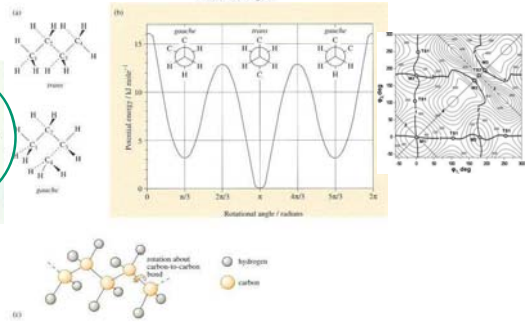


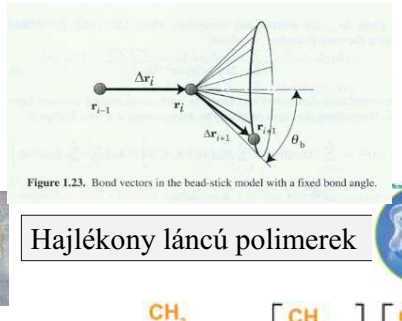
Polimer láncok hajlékonysága



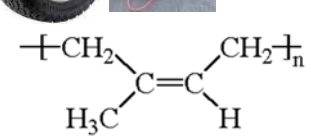




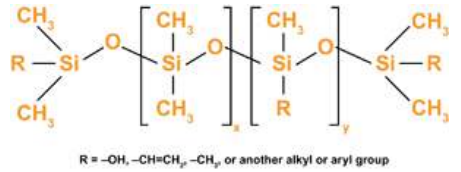




Hajlékony láncú polimerek



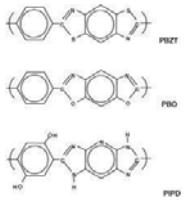
kaucsuk,
polyisoprene

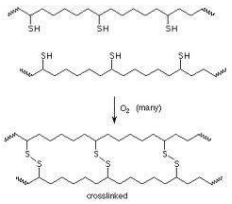


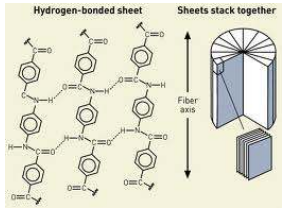
szilikon gumi,
polidimetilsziloxán

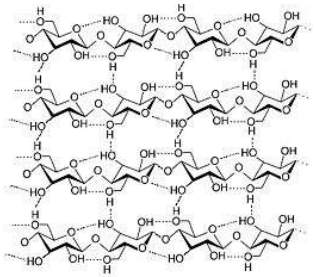
A rotáló egységek közötti távolság növelése kedvez a hajlékonyságnak!

Merev polimer láncok









A láncokon belüli és a láncok közötti H-hídak merevítik a szerkezetet.

Hajlékonyláncú polimerek

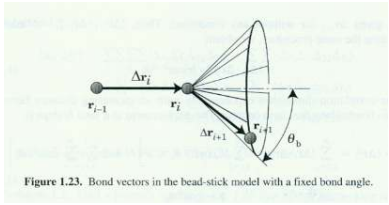
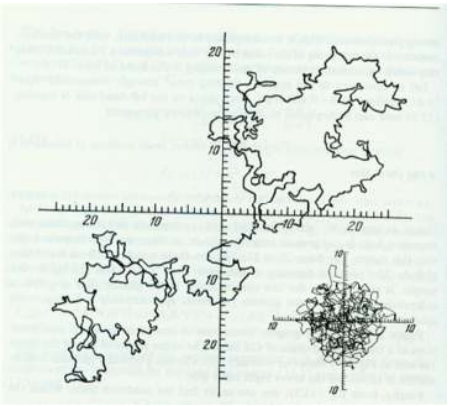
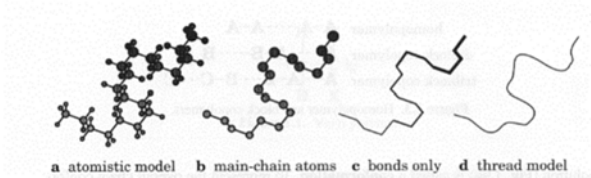


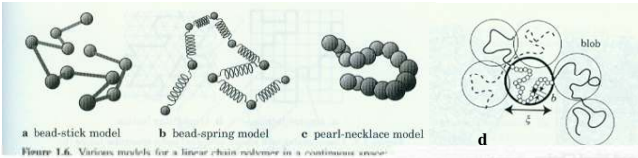
Figure 1.23. Bond vectors in the bead-stick model with a fixed bond angle.



Tipikus konformációja a statisztikus gombolyagnak.

Hajlékony polimerek modeljei


a atomistic model b main-chain atoms c bonds only d thread model



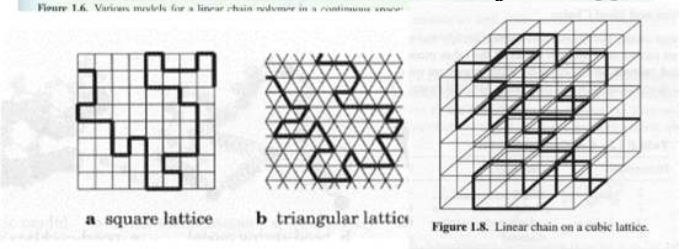
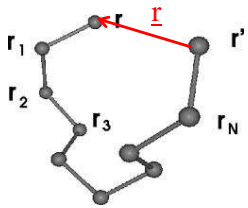
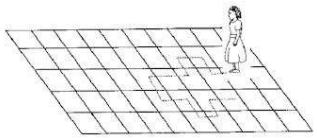


Figure 1.8. Linear chain on a cubic lattice.

Ideális makromolekula

Analógia a bolyongás és a konformáció között.





$$\underline{r} = \sum_{i=1}^{N_s} \underline{r}_i \qquad < \underline{r} >= 0$$

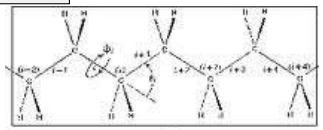
$$< \underline{r}^2 >\neq 0$$

$$r^2 = \sum_{i=1}^{N_s}\sum_{j=1}^{N_s} \underline{r}_i \underline{r}_j = \sum_{i=1}^{N_s} r_i^2 + 2\sum_{i<j}^{N_s} r_i r_j = N a_s^2 + 2\sum_{i<j}^{N_s} a_s^2 \cos\alpha_{ij}$$

$$R_o \equiv < r^2 >^{1/2}$$

$$R_0 = a_s N_s^{1/2}$$

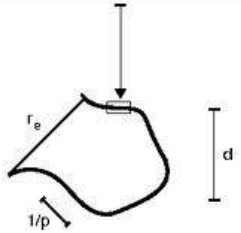
Rövidtávú kölcsönhatások
(kémiai szerkezet)



Vegyérték szög $\rightarrow R_\vartheta = l\left(\frac{1+\cos\vartheta}{1-\cos\vartheta}\right)^{1/2} . N^{1/2}$

Vegyérték szög + *Rotációs energia* $\rightarrow R_{\vartheta,\varphi} = l\left(\frac{1+\cos\vartheta}{1-\cos\vartheta}\frac{1+<\cos\varphi>}{1-<\cos\varphi>}\right)^{1/2} N^{1/2}$

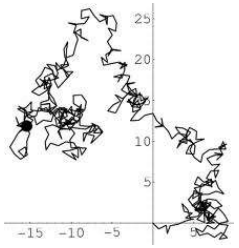
$$<\cos\varphi> = \int_{-\pi}^{\pi} \cos\varphi . e^{-\frac{U(\varphi)}{RT}} d\varphi$$

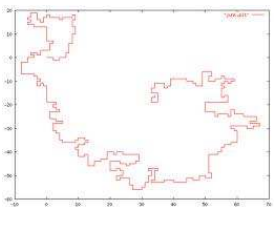


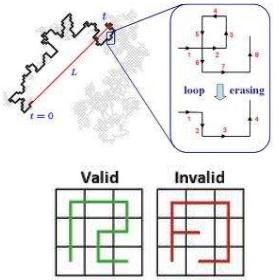
Idaális makromolekula

$$R_\Theta = \ell \cdot C_\infty \cdot N^{1/2} = C_\infty R_0 \rightarrow R_\Theta = \ell \cdot C_\infty \cdot N^{1/2} = a_s N_s^{1/2}$$

Karakterisztikus arány



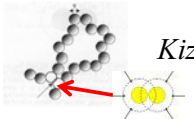




bolyongás
random walk (RW) $\rightarrow$ **önelkerülő bolyongás**
self avoiding walk (SAW)

$$R_0 = a_s N_s^{1/2}$$

$$R_0 = a_s N_s^{\nu} \quad \nu = 0.588 \approx 3/5$$



Kizárt térfogat hatás!