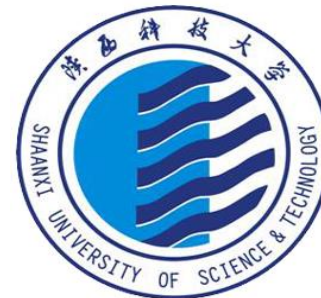




**SEMMELWEIS EGYETEM**  
**SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE AND  
TECHNOLOGY**



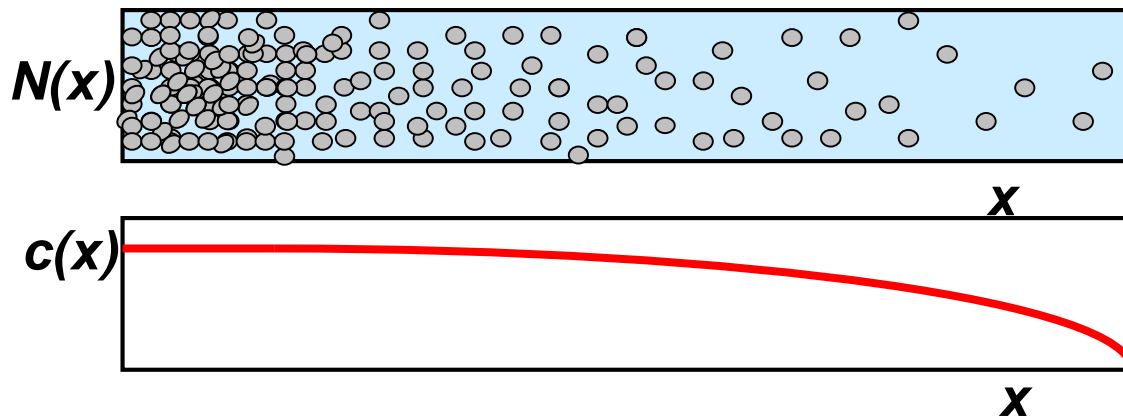
Diffúzió, makromolekulák

**Zrínyi Miklós**

*egyetemi tanár, az MTA rendes tagja*

*[mikloszrinyi@gmail.com](mailto:mikloszrinyi@gmail.com)*

A diffúziós folyamatok mikroszkopikus leírása az  $N$  részecskeszámmal és a makroszkopikus leíráshoz használt  $c(x)$  lokális koncentráció-eloszlással.



*megoldás:*

$$c(x,t)$$

$$c(\underline{r},t)$$

**Fick I. törvénye:**

$$j = -D \cdot \text{grad } c$$

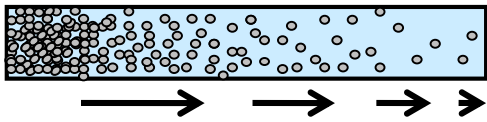
$$j = -D \cdot \nabla c$$



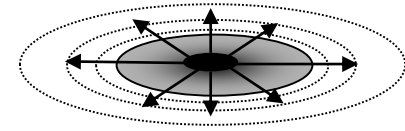
$$j = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$

- a diffúziós anyagáram a koncentráció térbeli változásának a meredekségével arányos,
- a diffúziós anyagáram a csökkenő koncentráció irányába folyik,
- $D > 0$

***Csak óvatosan, mert nem  $\nabla c$  az igazi hajtóerő!***



## Fick II. törvénye



*Egyirányú diffúzió nál*

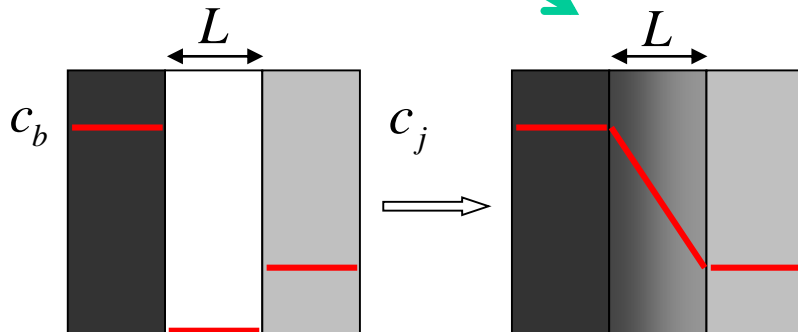
$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t$$

*Radiális diffúzió nál*

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r}\right)_t$$

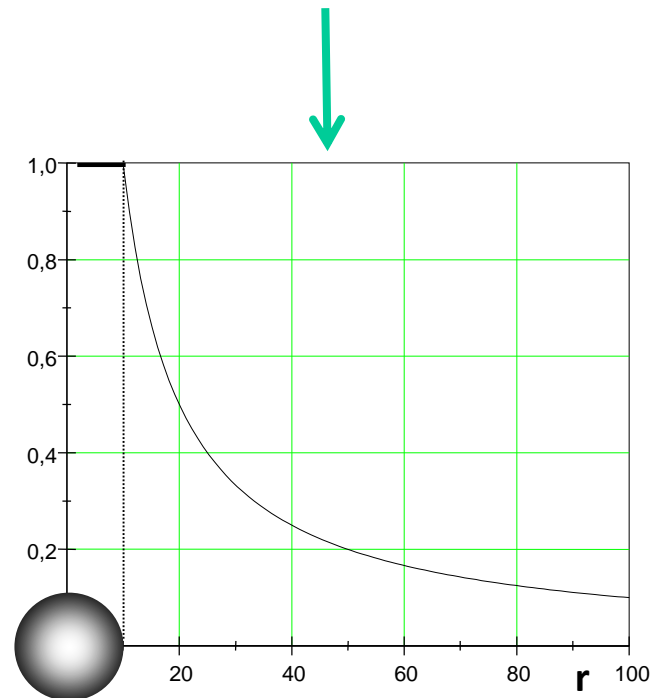
**Stacionárius diffúzió:**

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = 0$$



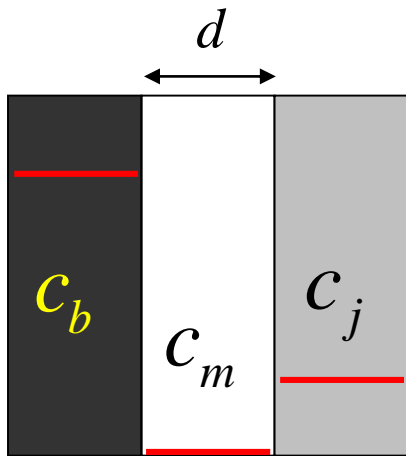
$$c(x) = -\frac{c_b - c_j}{L} x + c_b$$

**lineáris**

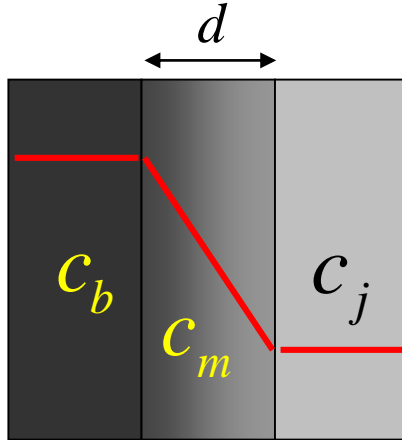


**nem lineáris**

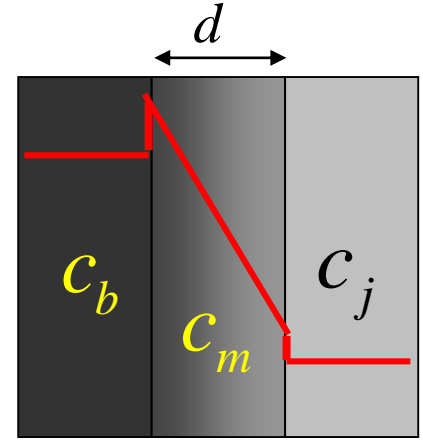
# Koncentráció eloszlás stacionárius diffúziónál



$$c_h = 0 \text{ vagy } K_m = 0$$



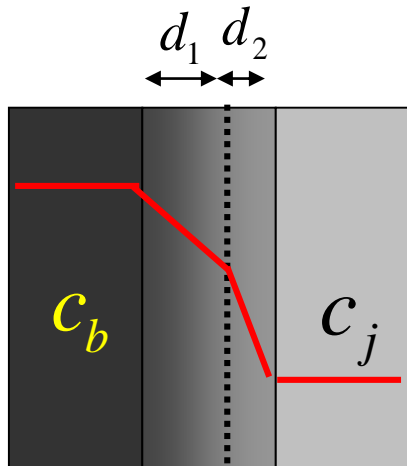
$$K_m = 1$$



$$K_m > 1$$

$$K_m = \frac{c_m}{c_b} \quad \text{Megoszlási hányados}$$

$$c_m(x=0) = K_m \cdot c_b(x=0)$$



$$D_1 > D_2$$

$$K_m = 1$$

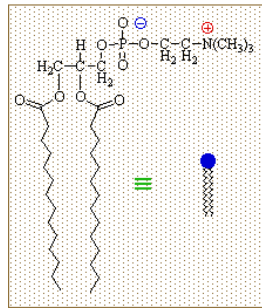
$$j_{n,1} = j_{n,2}$$

$$-D_1 \cdot (\text{grad } c)_1 = -D_2 \cdot (\text{grad } c)_2$$

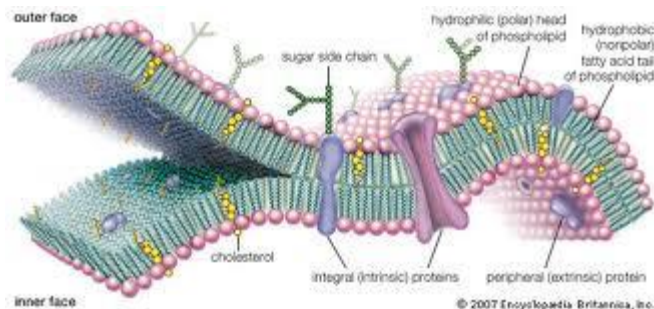
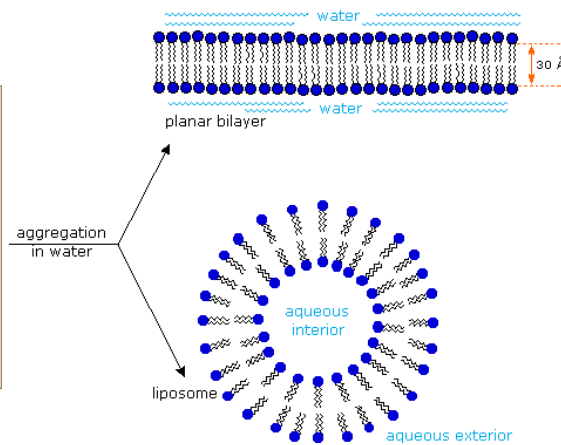
Többrétegű membrán esetén

# Membránok

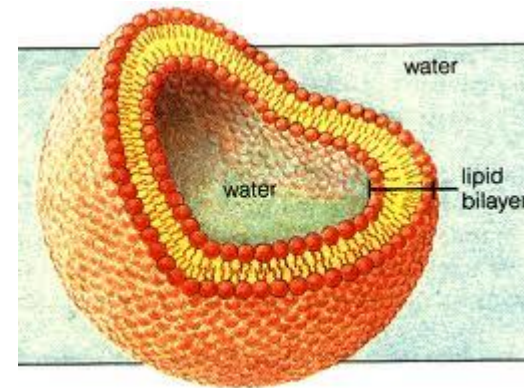
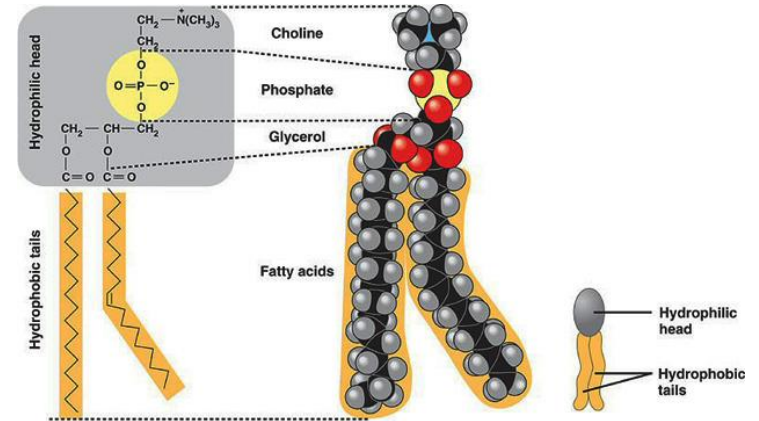
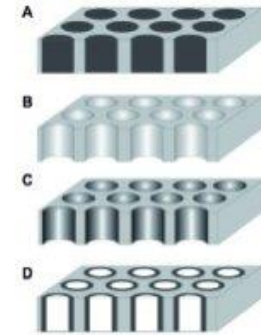
membrán ↔ szintetikus  
↔ biológiai



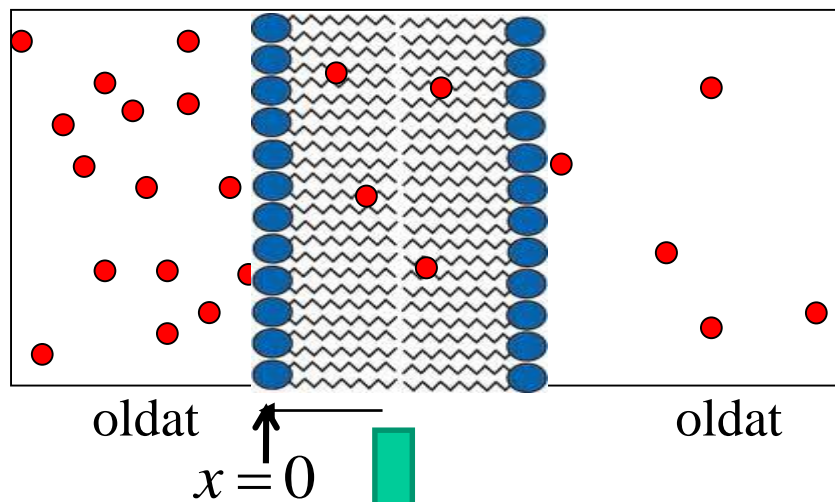
phospholipid



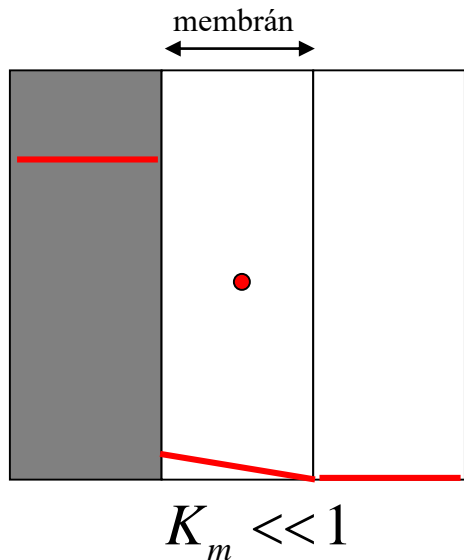
© 2007 Encyclopædia Britannica, Inc.



# Megoszlás a membrán és az oldat között



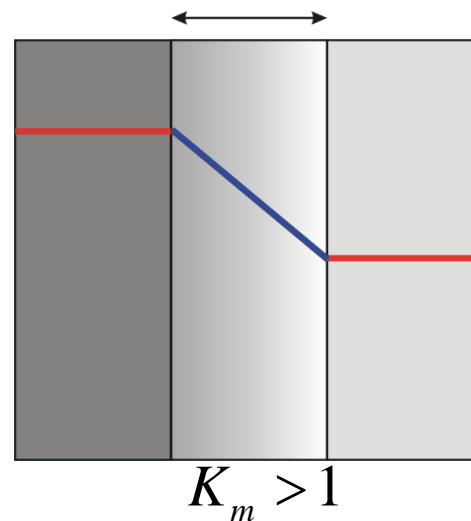
**Eltérő oldhatóság  $K_m$**



$$K_m = \frac{c_m}{c_b} \text{ Megoszlási hányados}$$

$$c_m(x=0) = K_m \cdot c_b(x=0)$$

$$c(x) = -K_m \frac{c_b - c_j}{d} x + K_m \cdot c_b$$



# Membrán permeabilitás:

$P_{erm}$

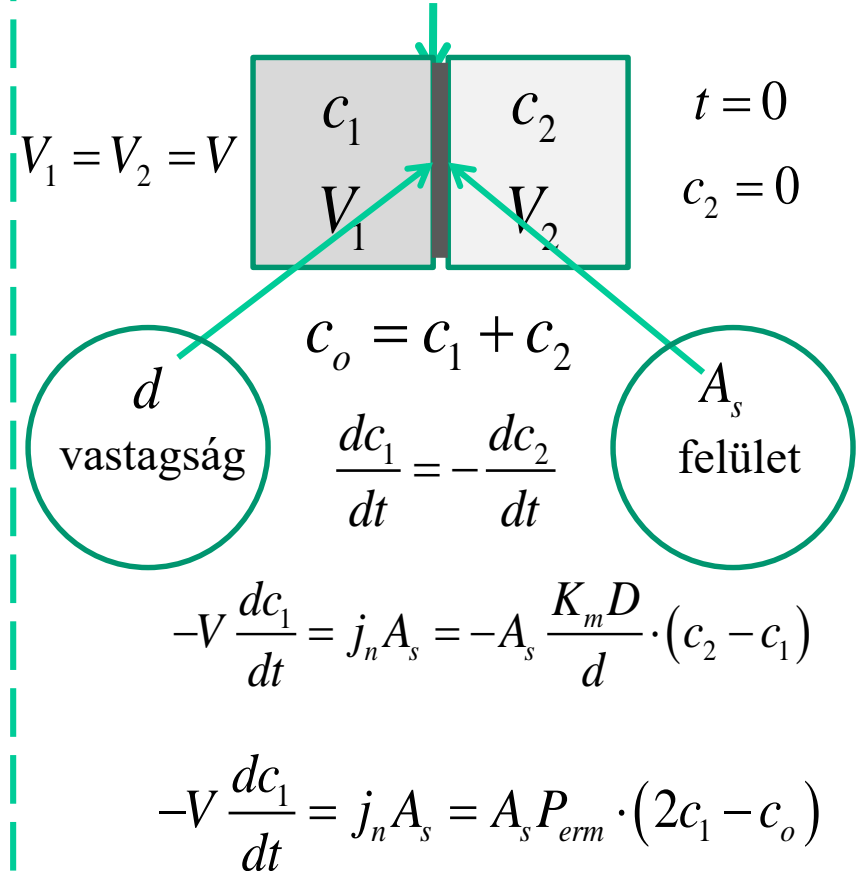


$$j_n = -D \nabla c \quad \nabla c = \frac{K_m (c_j - c_b)}{d} = -\frac{K_m \Delta c}{d}$$

$$P_{erm} = \frac{j_n}{\Delta c} = \frac{K_m D}{d}$$

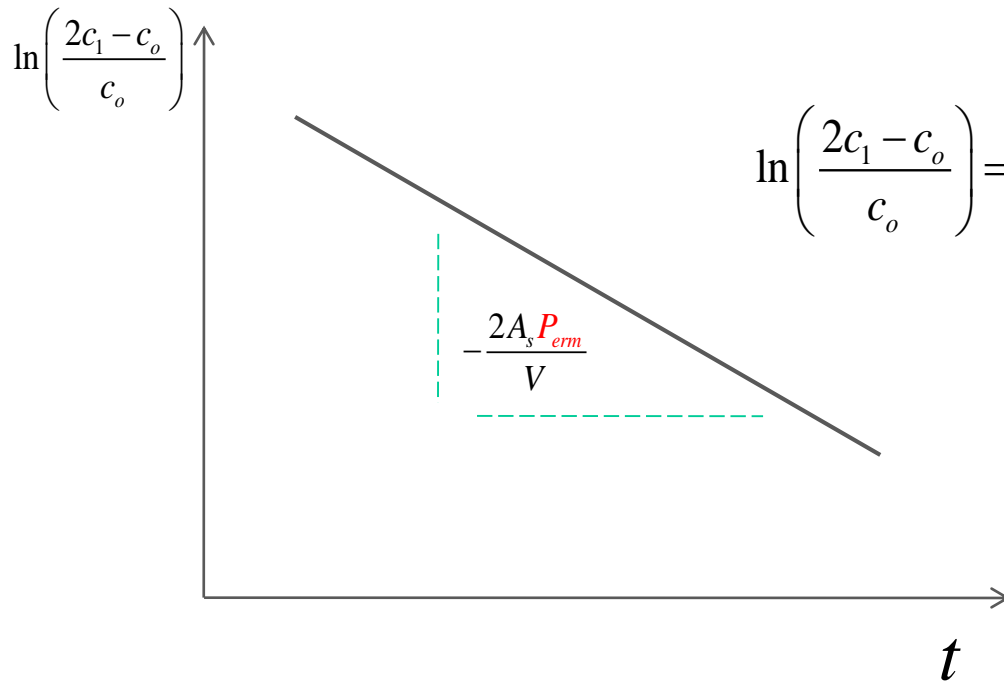
$K_m$ : megoszlási hányados

membrán

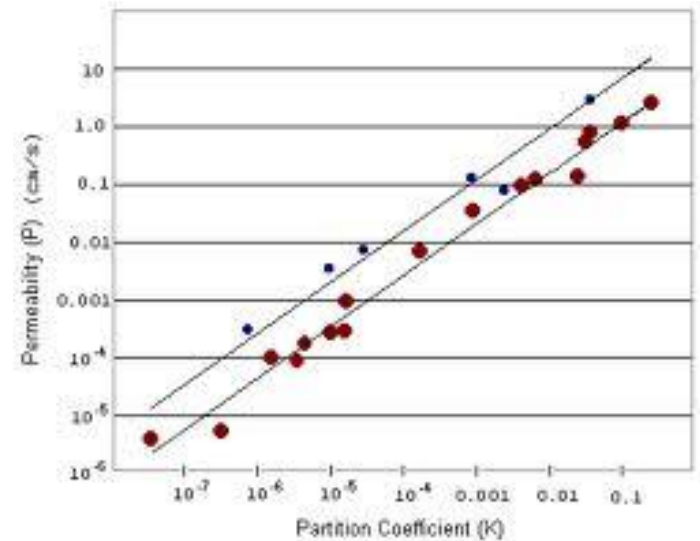


$$\ln \left( \frac{2c_1 - c_o}{c_o} \right) = -\frac{2A_s P_{erm}}{V} \cdot t$$

# A permeabilitás kísérleti meghatározása



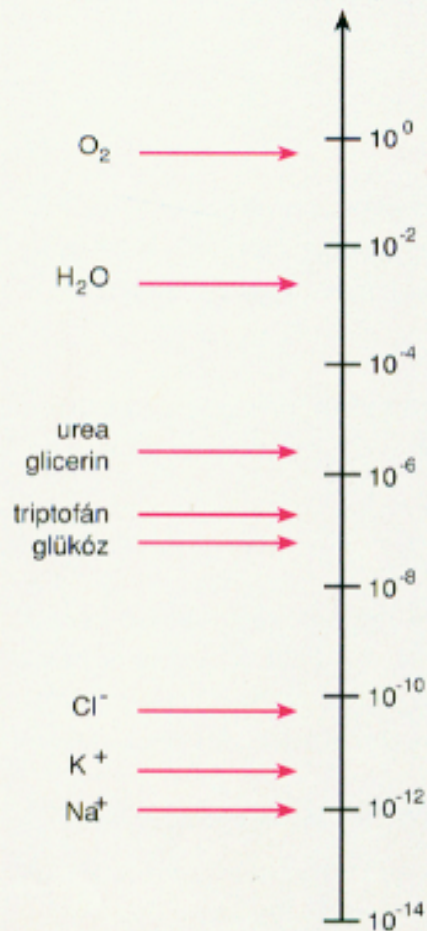
$$P_{erm} \propto K_m \cdot D$$



$P_{erm} = 10^{-3} \mu ms^{-1}$  glükóz permeabilitása mesterséges membránon



Permeabilitás /  $cm \cdot s^{-1}$



$$P_{erm} \propto D$$

Méret és diffúziós együttható vízben 25C° -on.

anyag	M	R/nm	$10^9 D / m^2 s^{-1}$
víz	18	0,15	2,0
oxigén	32	0,2	2,1
karbamid	60	0,4	1,38
glükóz	180	0,5	0,7
hemoglobin	68000	3,1	0,069
kollagén	345000	31	0,007
vírus		50	$5,0 \text{ } cm^2 s^{-1}$
baktérium		1000	$0,5 \text{ } cm^2 s^{-1}$
sejt		10000	$0,05 \text{ } cm^2 s^{-1}$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

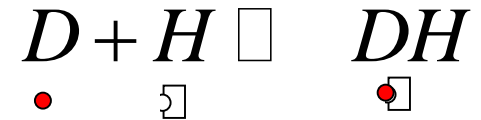
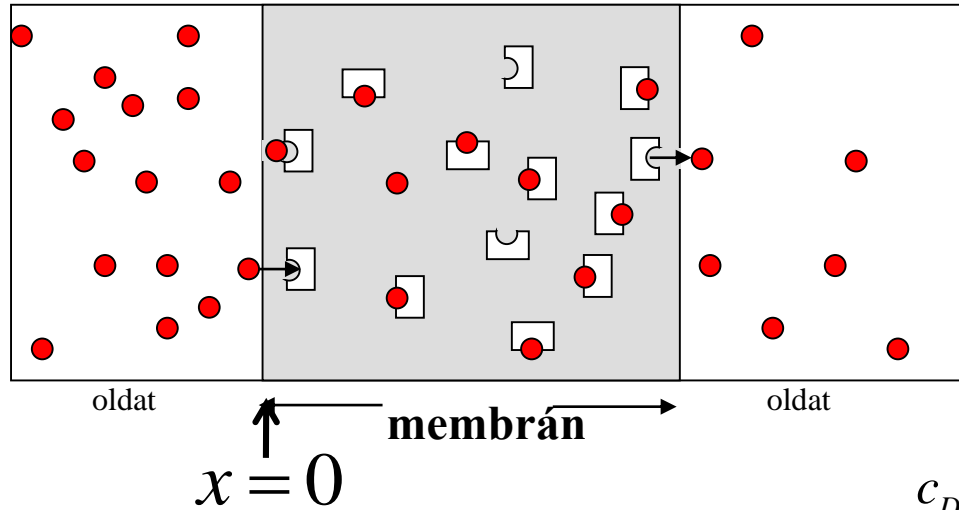
$$D\eta = \frac{k_B T}{6\pi} \cdot \frac{1}{R}$$

Stokes –Einstein összefüggés

# Közvetített diffúzió

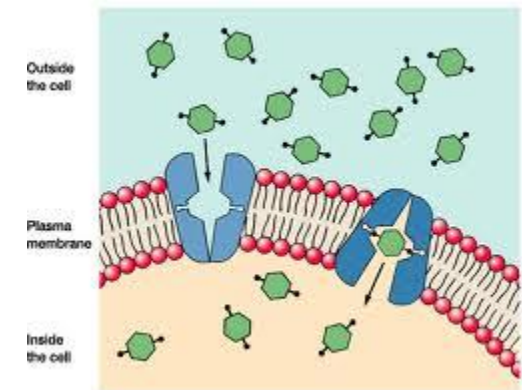
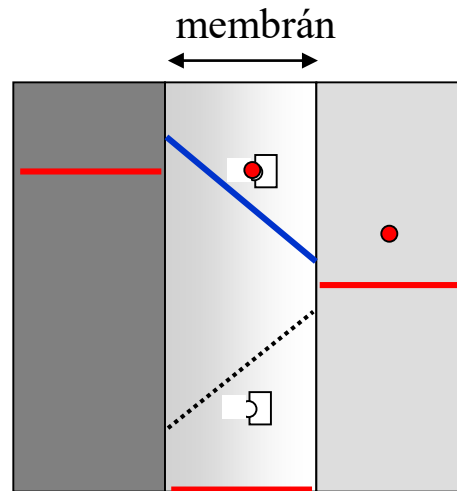
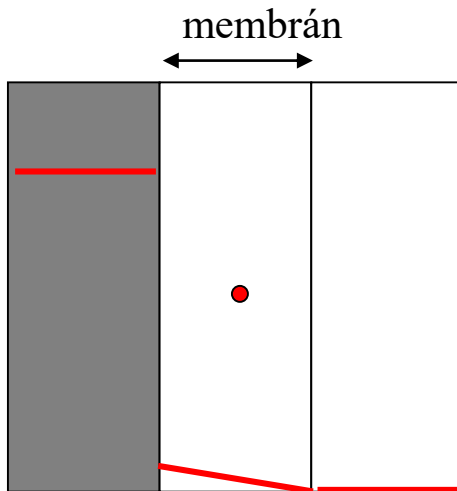
(Facilitated diffusion)

● diffundáló molekula  $c_d$     
   komplexképző  $c_h$     
 ● molekulakomplex  $c_{dh}$



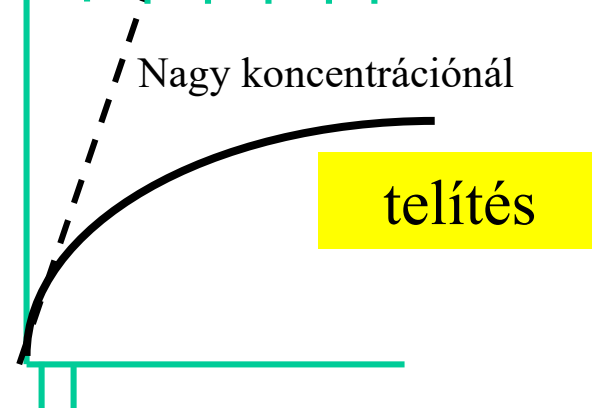
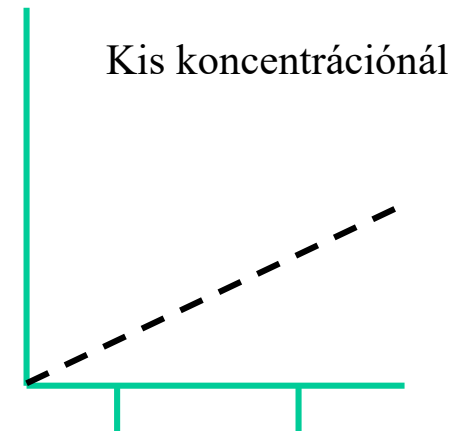
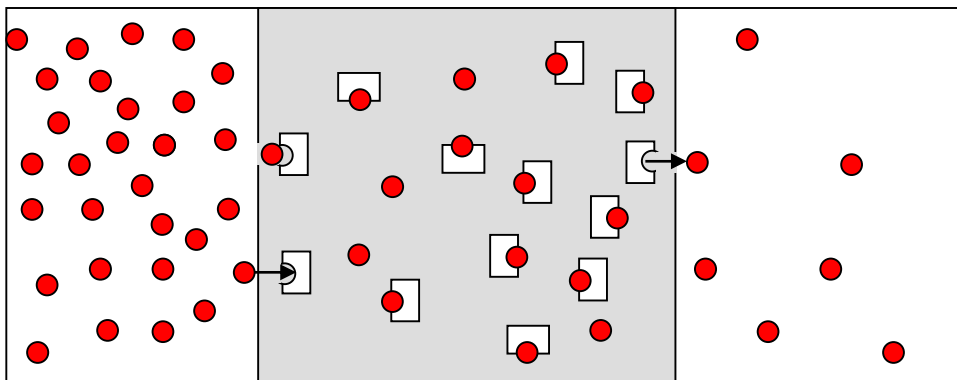
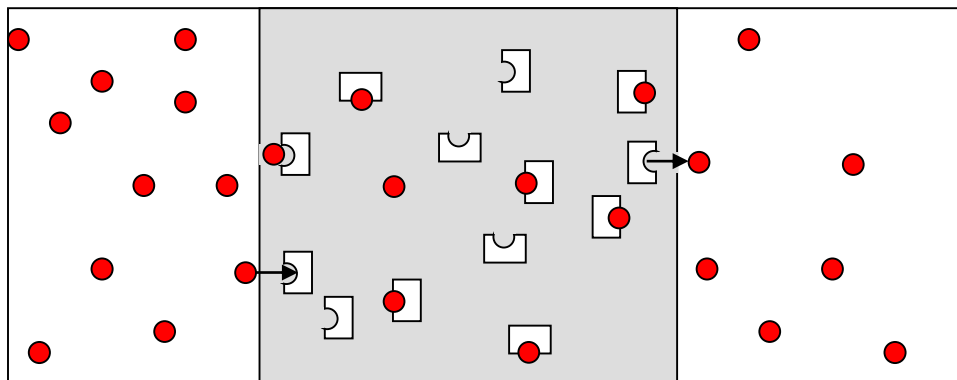
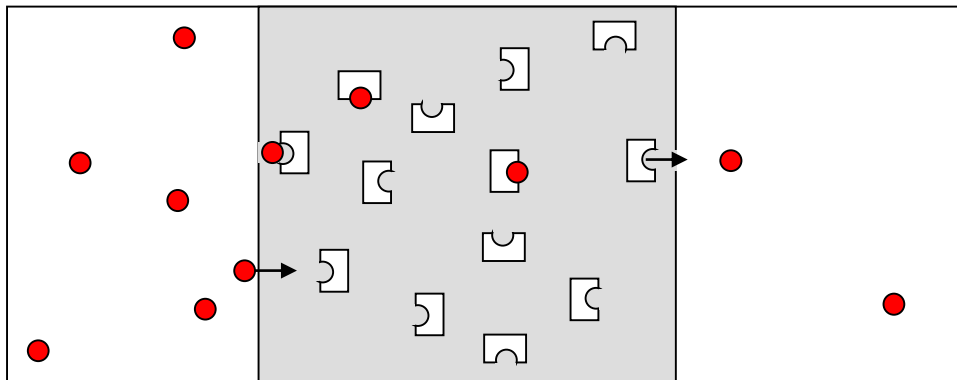
$$K_k = \frac{[DH]}{[D][H]}$$

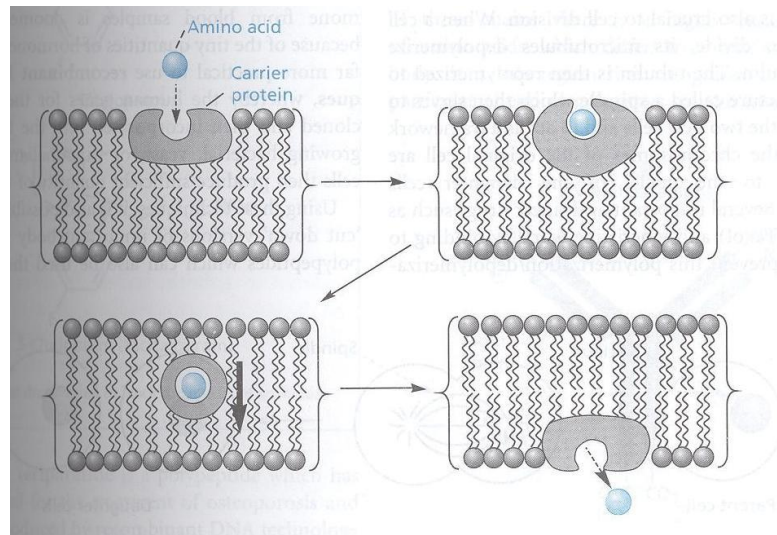
$$c_{DH}(x=0) = K_k \cdot c_D(x=0) \cdot c_H(x=0)$$



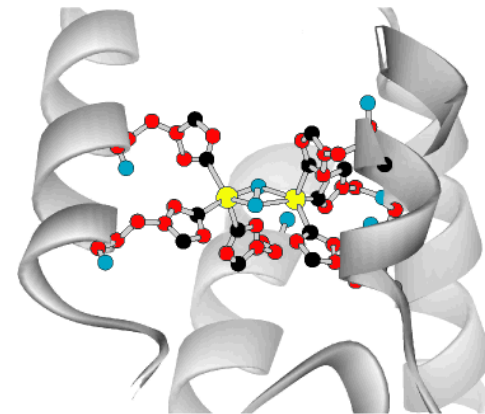
# Közvetített diffúzió

(Facilitated diffusion)





**3-ketoacyl-(acyl-carrier-protein)**

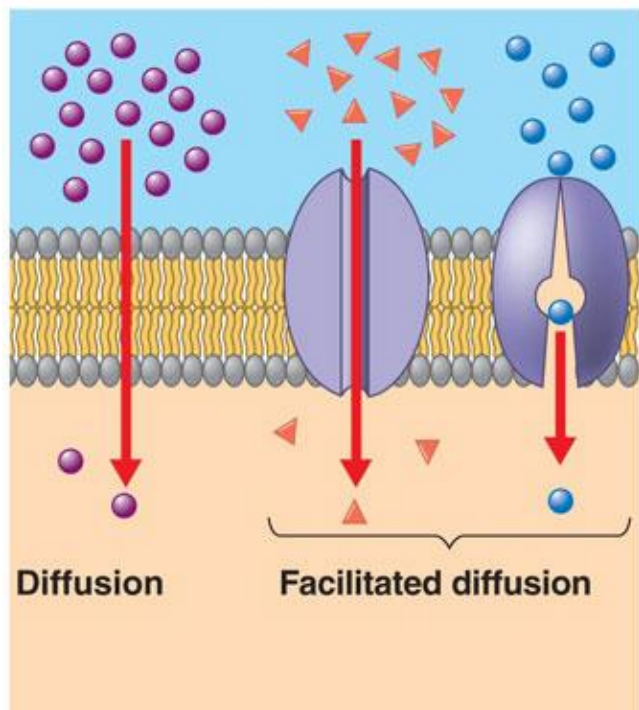


Key:  
 ● carbon ● oxygen ● copper ● nitrogen

**az oxyhemocyanin oxigént szállító  
protein aktív helye**

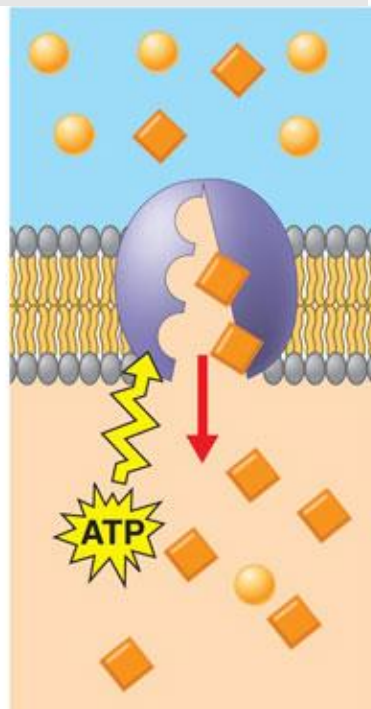
# Aktív és passzív transzport

## Passzív transzport



A diffúziós áram a **csökkenő** koncentráció irányába folyik.

## Aktív transzport



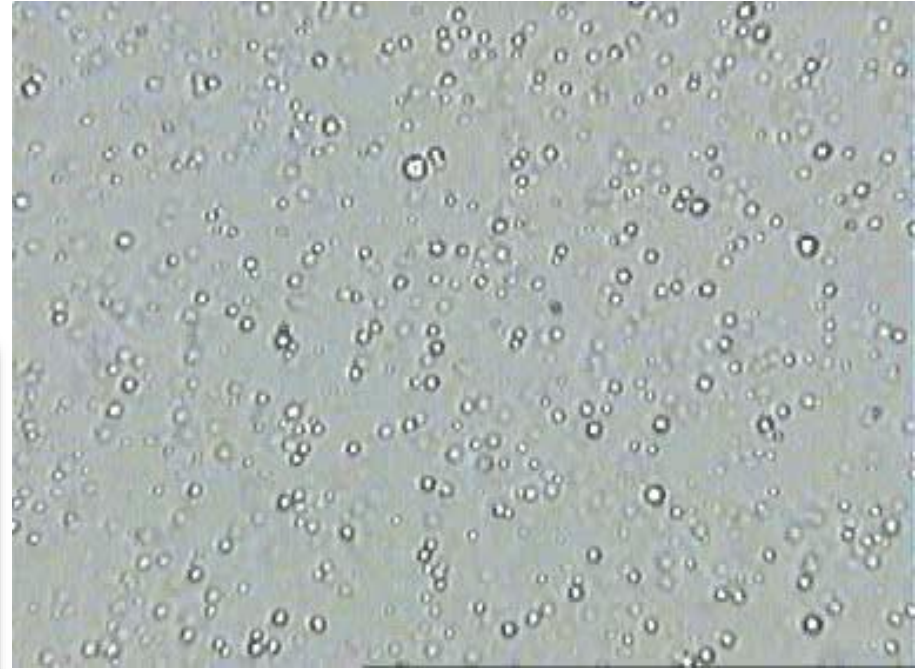
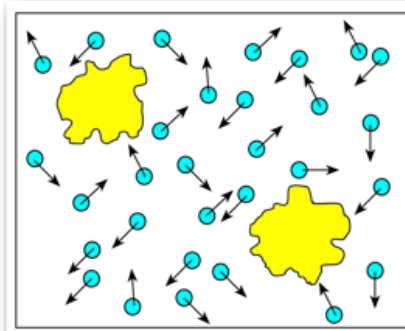
Anyagtranszport a koncentráció gradiens irányában!

A diffúziós áram a **növekvő** koncentráció irányába folyik.  
(nátrium – kálium pumpa)

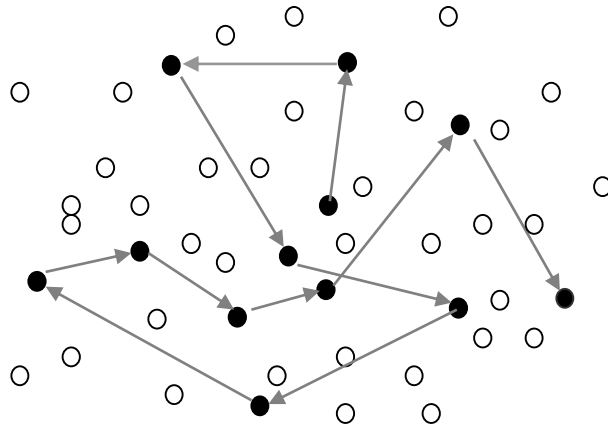
# A diffúzió molekuláris elmélete: **Brown mozgás**



Robert Brown  
(1773-1858)

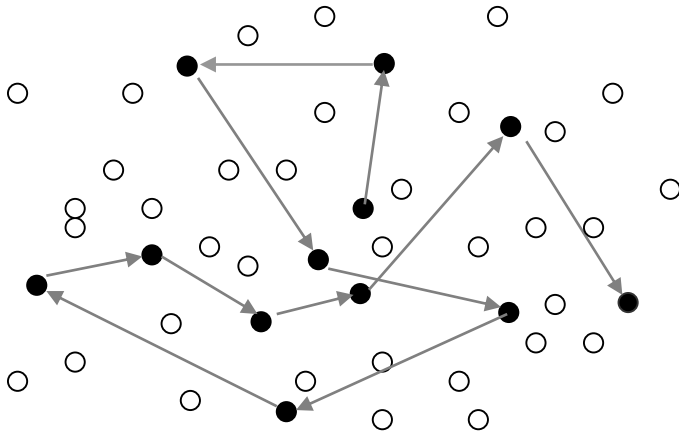


Zsír cseppek tejben (méret: 0.5 - 3  $\mu\text{m}$ )





# A diffúzió molekuláris elmélete

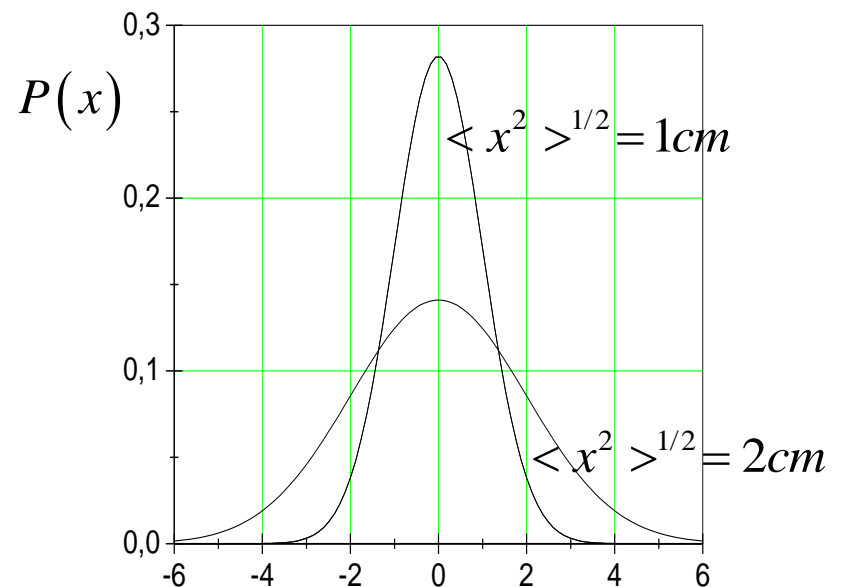


<i>egyirányú</i>	$\langle x^2 \rangle = 2Dt$
<i>laterális</i>	$\langle \sigma^2 \rangle = 4Dt$
<i>radiális</i>	$\langle r^2 \rangle = 6Dt$

Brown mozgás, bolyongás

$$D = \frac{k_B T}{\underset{\text{red}}{\xi}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

**Stokes-Einstein összefüggés**



Einstein szerint



$$\langle r^2 \rangle = 6Dt$$



$$\langle r^2 \rangle : t$$



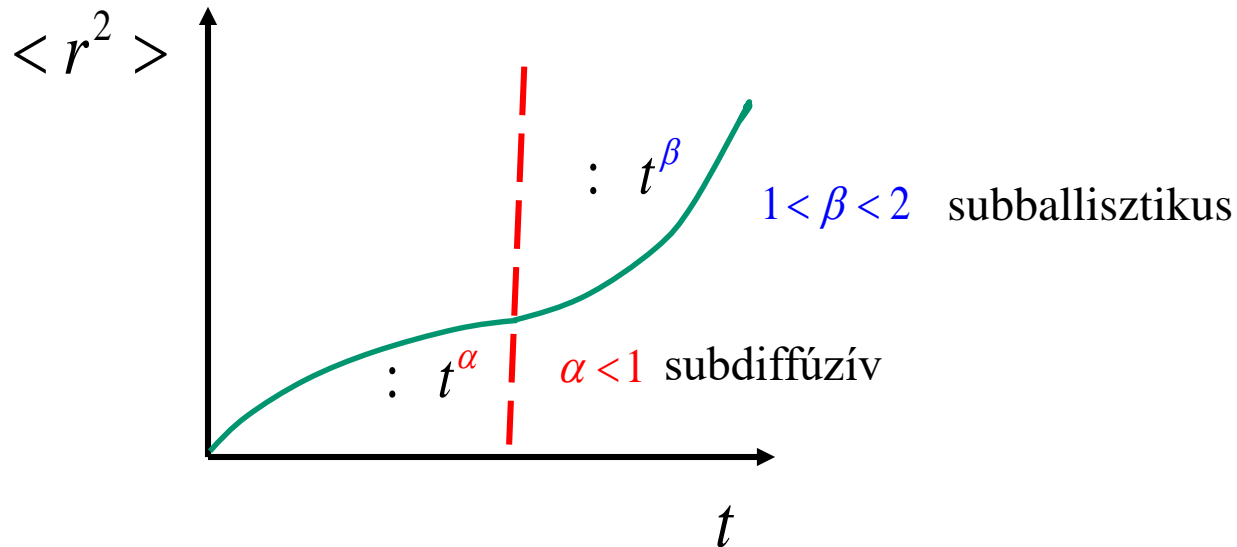
sejtekben



$$\langle r^2 \rangle : t^\alpha$$



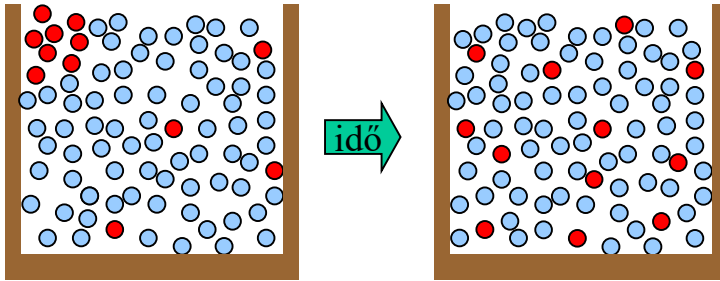
motor fehérjéknél



Például: aktinnál és mikrotubulinnál:  $: t^{3/4}$

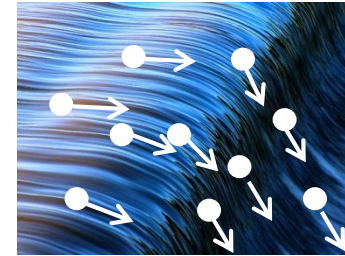


# Konvektív és konduktív anyagtranszport függése a mérettől



diffúzió

$$L^2 \propto D \cdot t_D$$



áramlás

$$L \propto v \cdot t_K$$

*Melyik a gyorsabb anyagtranszport?*

$$\text{Pe} = \frac{\text{Konduktív transzport intenzitása egységnyi idő alatt}}{\text{Konvektív transzport intenzitása egységnyi idő alatt}}$$



Jean Claude Eugène Péclet  
1793 – 1857

diffúzió - konvekció    **Péclet** szám:  $\frac{\text{diffúziós idő}}{\text{áramlási idő}}$

$$t_D = \frac{L^2}{D} \longleftrightarrow t_K = \frac{L}{v}$$

$$Pe = \frac{t_d}{t_k} = \left( \frac{L^2}{D} \right) / \left( \frac{L}{v} \right) = \frac{vL}{D}$$

$$Pe = \frac{vL}{D}$$

$Pe \ll 1$     Diffúzió a gyorsabb transzport

$Pe \gg 1$     Konvekció a gyorsabb transzport

Glükóz diffúziója és áramlása sejtben.

$$L = 10^{-6} \text{ m} \quad D = 7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad v = 10^{-2} \text{ m s}^{-1} \quad Pe = \frac{10^{-8}}{7 \cdot 10^{-8}} = 0,13$$

Ennél a példánál a diffúzió a gyorsabb anyagtranszport!



# Makromolekulák



Kolloid asszociátumok, vagy kovalens  
kötésű molekulák?



**Hermann Staudinger** (1881- 1962)

The Nobel Prize in Chemistry 1953

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

## Kötési energiák kJ/mol egységben

### 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

**Nagyobb kötési energia  
stabilabb molekula!**

### Multiple Bonds

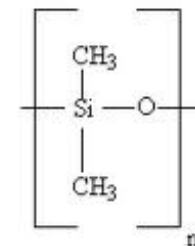
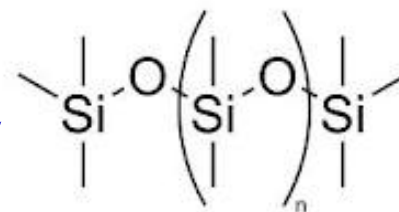
C=C, 611	C=N, 615	C=O, 741	N=N, 418	O=O, 498
C≡C, 837	C≡N, 891	C≡O, 1080	N≡N, 946	

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

$SiH_4$  stabil molekula

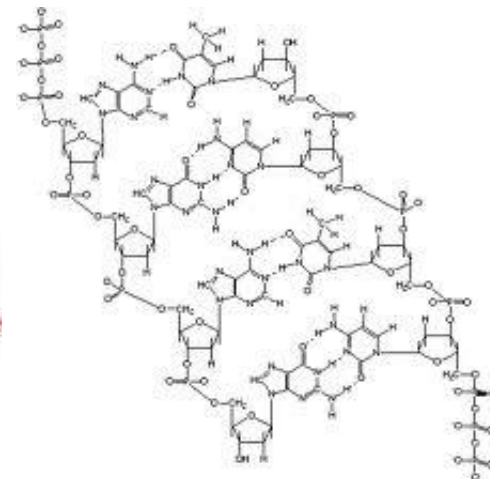
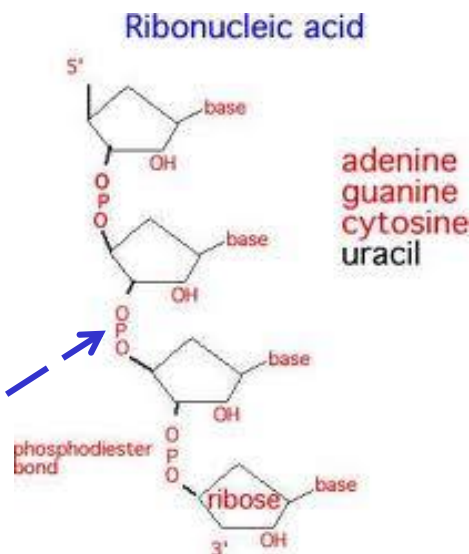
$\rightarrow Si_5H_{12}$  *igen bomlékony*

kötés	Energia kJ/mol
C-C	345
Si-O	370



PDMS

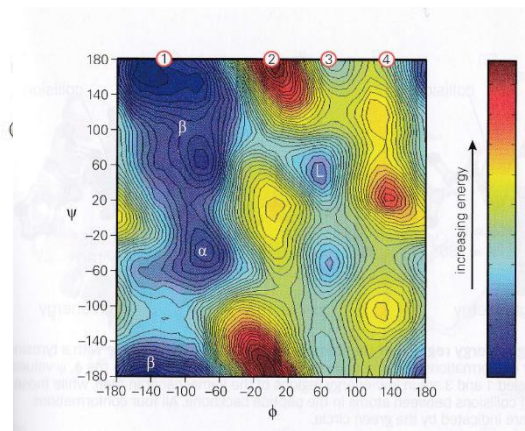
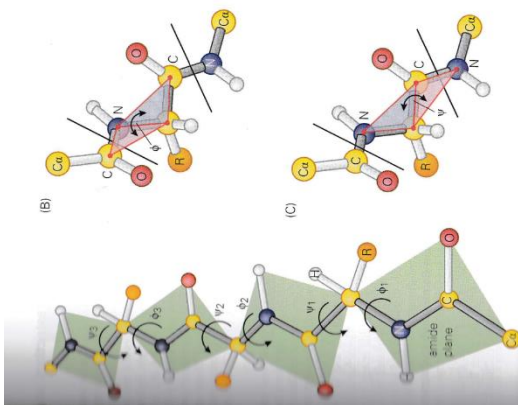
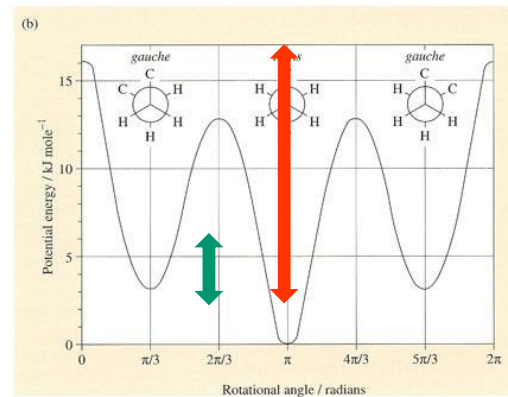
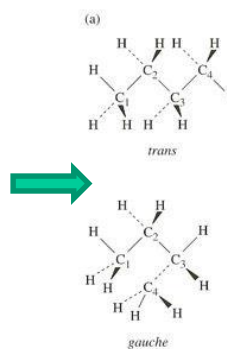
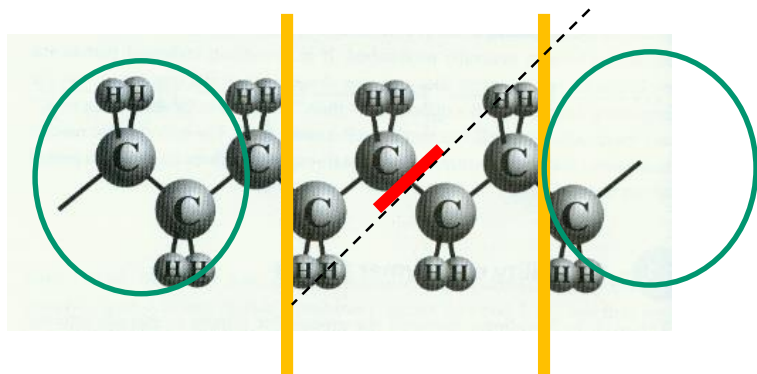
kötés	Energia kJ/mol
C-O	350
C-N	290
P-O	350





# A térszerkezetet meghatározó alapvető kölcsönhatások

**Makromolekulák szerkezetét kialakító kémiai kötések és molekuláris kölcsönhatások minden tekintetben egyenértékűek a kismolekulájú anyagok hasonló kémiai környezetben lévő kötéseivel és csoportjainak kölcsönhatásaival.**



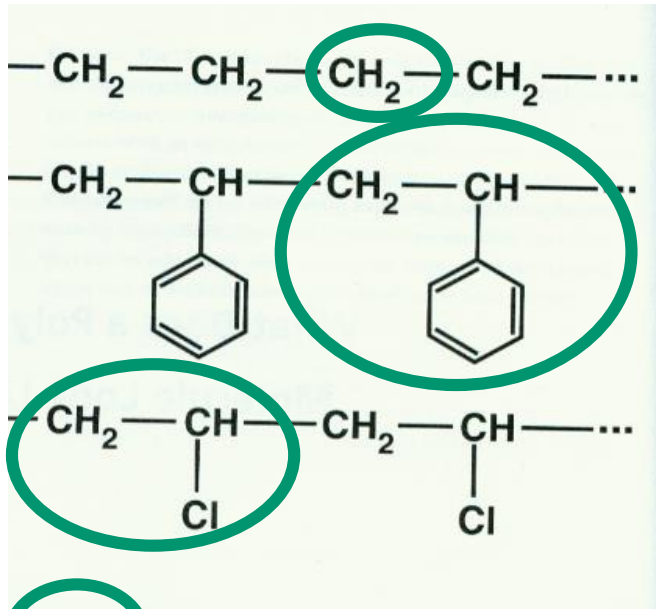
# Polimerek és makromolekulák óriás molekulák!



*szintetikus*

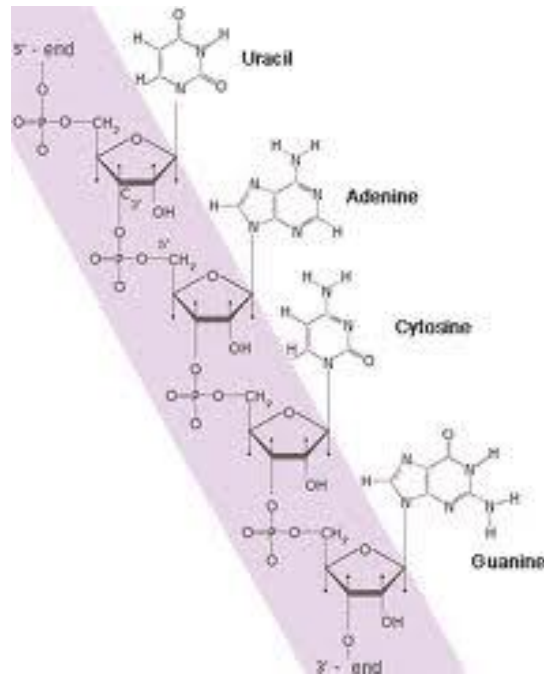


*biopolimer*

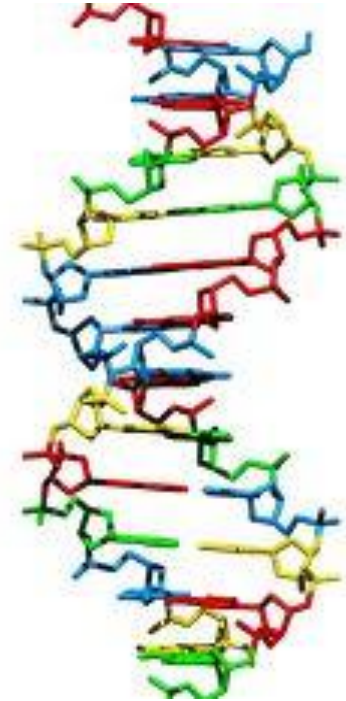


*monomer egység*

Monomer egységek száma:  $N$



**RNA**

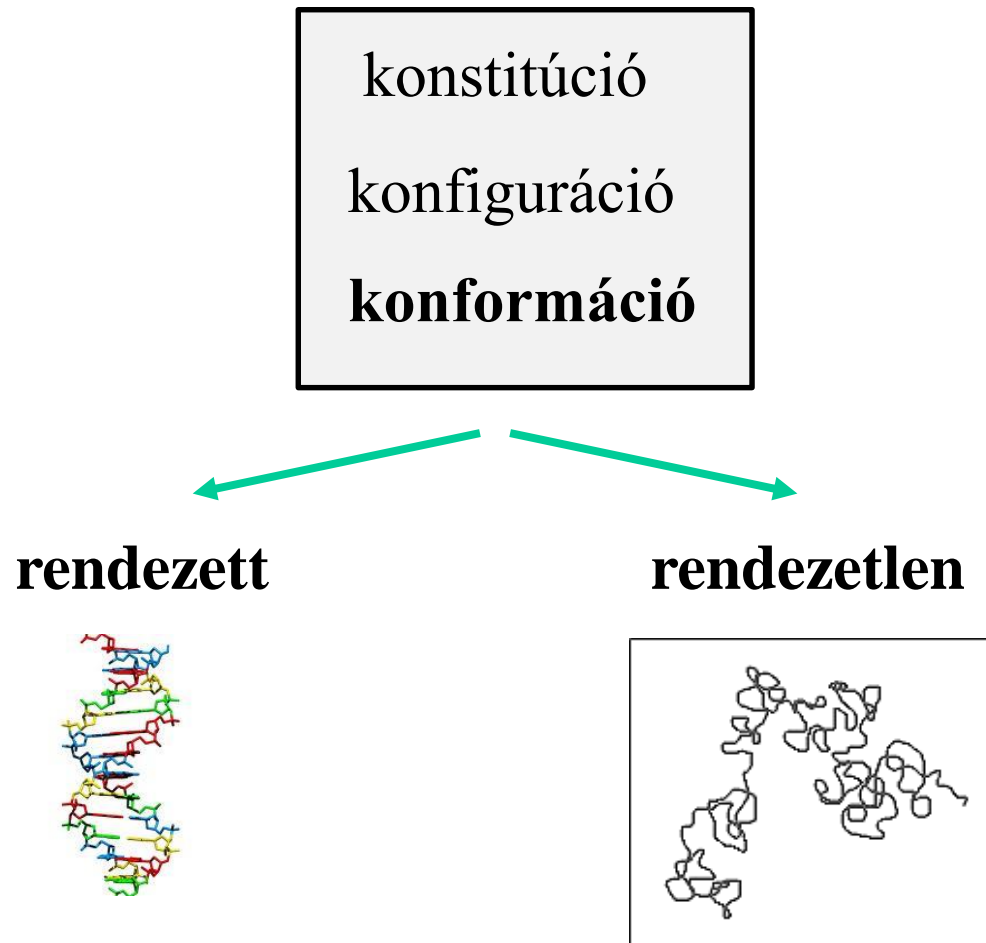


**DNA**

A leghosszabb makromolekula a **DNS** :  $10^9 < N < 10^{10}$   
*Néhány méter is lehet!*



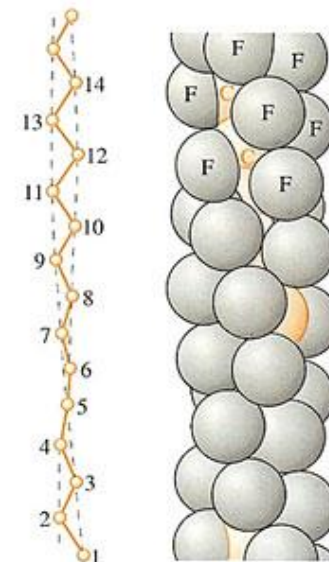
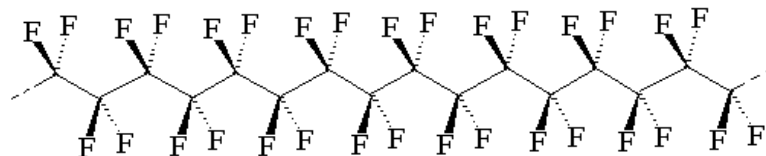
# Makromolekulák kémiai- és térszerkezete



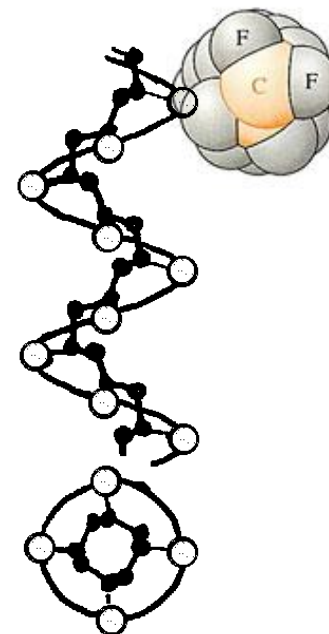
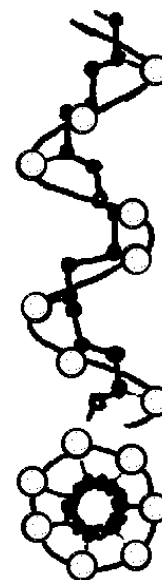
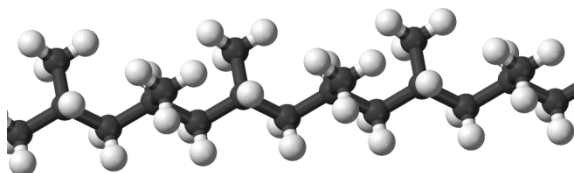
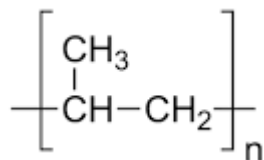
# Rendezett térszerkezetek I

szintetikus polimereknél

Teflon hélix

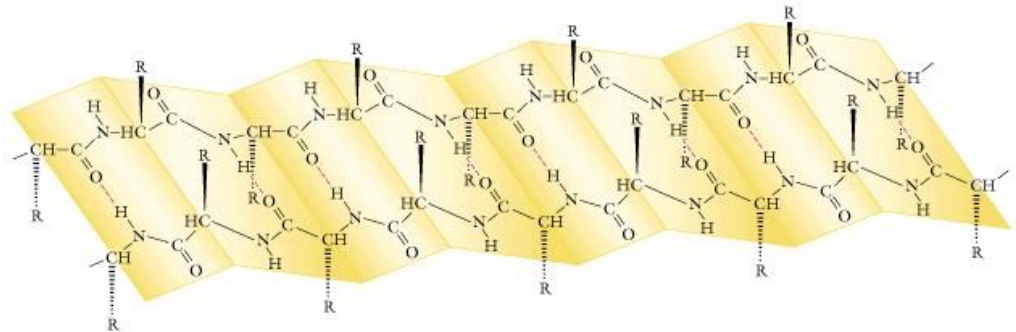
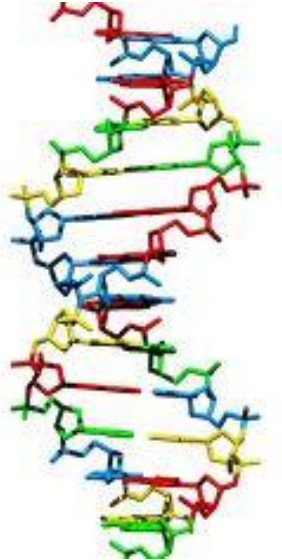


Izotaktikus  
szerkezetek  
hélicei



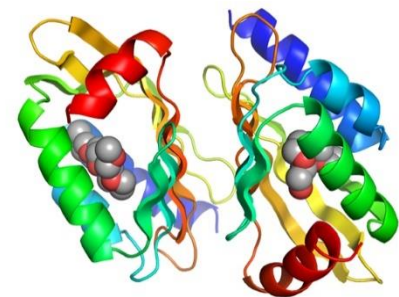
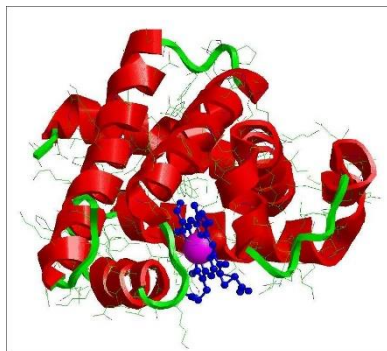
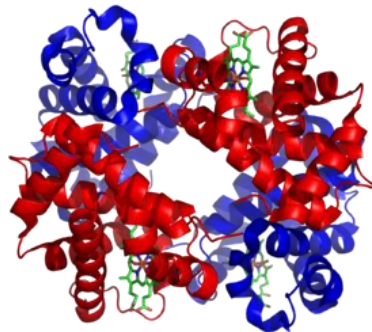
## Rendezett térszerkezetek

biopolimereknél



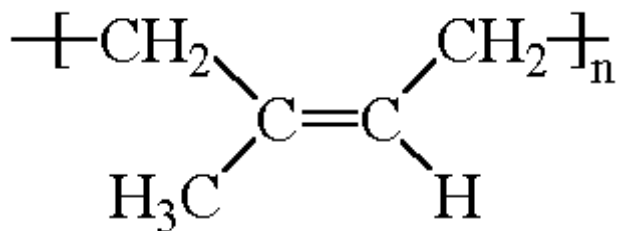
## Vegyes térszerkezetek

biopolimereknél

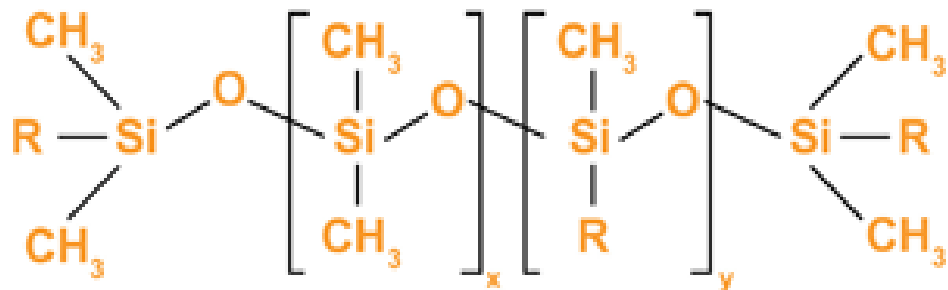
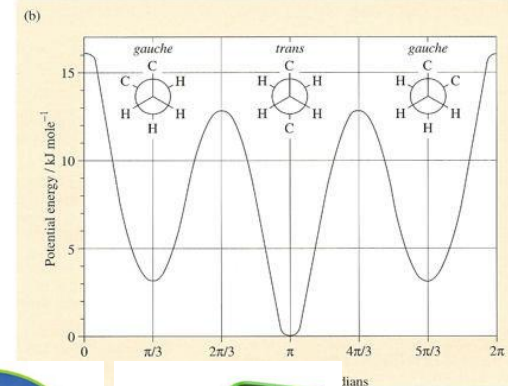
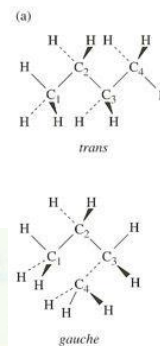
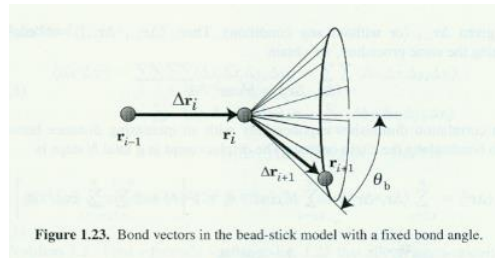


# Hajlékony láncú polimerek

## Mitől függ a rugalmasság?



kaucsuk,  
polyisoprene



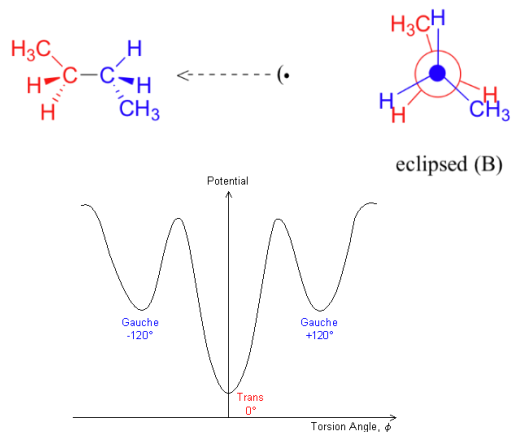
R = -OH, -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, or another alkyl or aryl group

szilikon gumi,  
polidimetilsziloxán

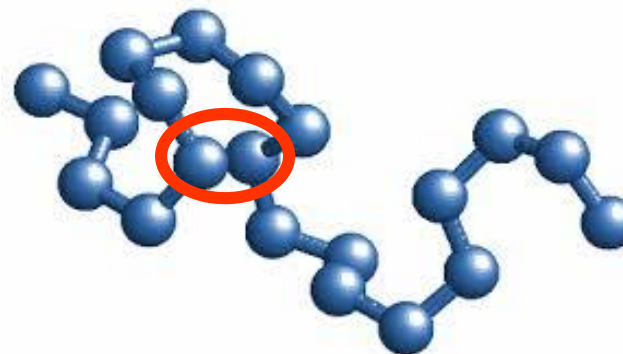
**A rotáló egységek közötti távolság növelése kedvez a hajlékonyságnak!**

# A térszerkezetet meghatározó alapvető kölcsönhatások

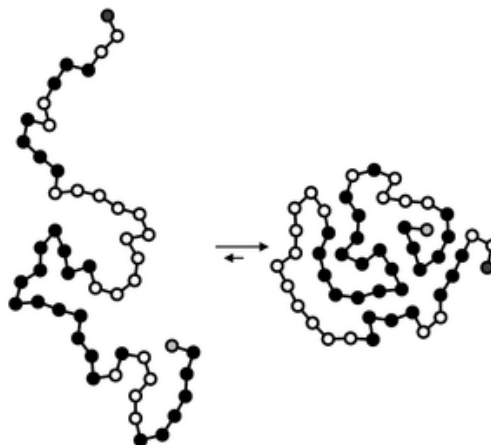
## Rövidtávú kölcsönhatások



## Hosszútávú kölcsönhatások



## Hidrofób kölcsönhatások



# Hajlékony polimerek modelljei

*analógia a bolyongással*

RW2demo

Bolyongás \_2D\_2

Bolyongás \_2D\_5

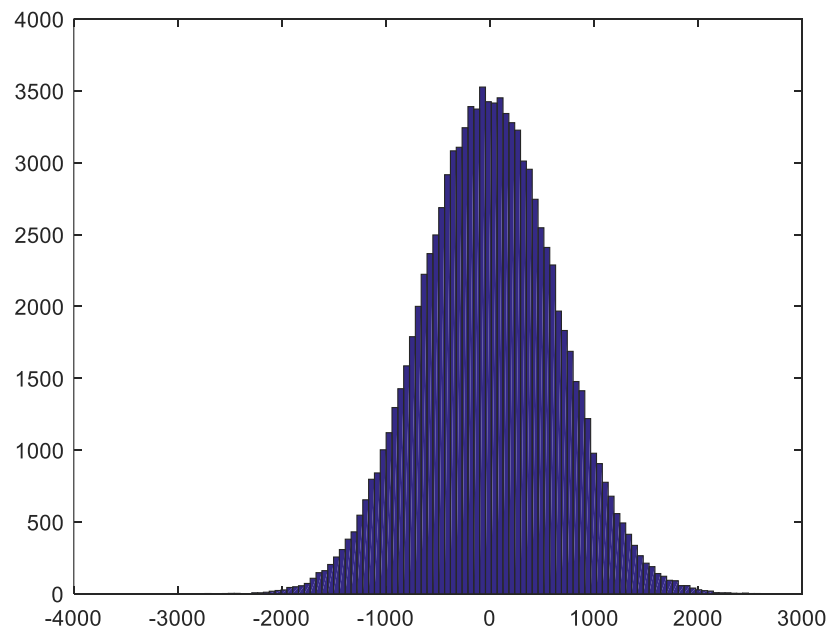
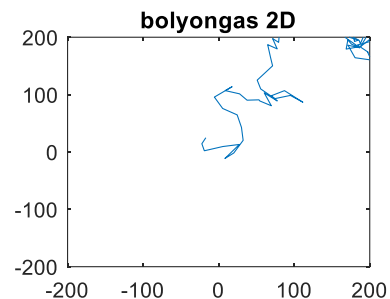
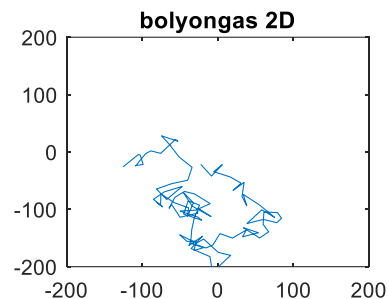
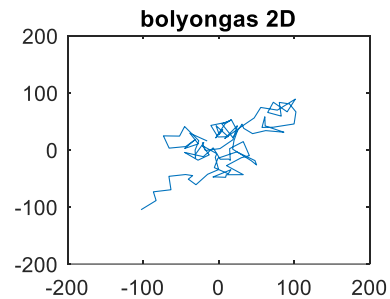
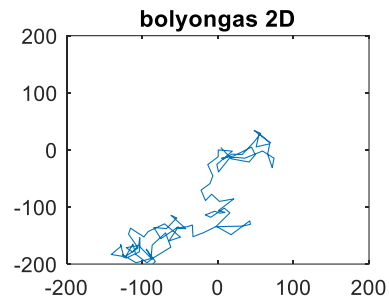
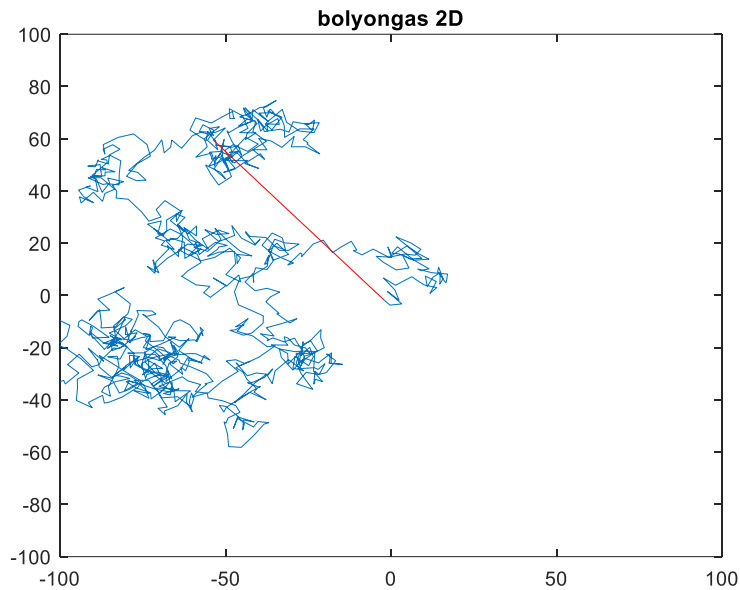
$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = 6D \cdot t^{1/2}$$

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = a \cdot N^{1/2}$$

$$R_o = aN^{1/2}$$

$$p(\underline{r}) = \left( \frac{3}{2\pi R_{\Theta}^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3}{2R_{\Theta}^2} r^2 \right).$$

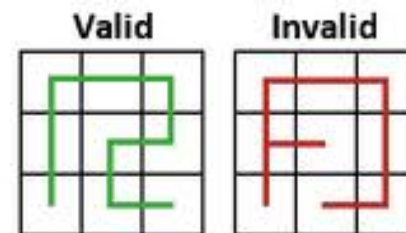
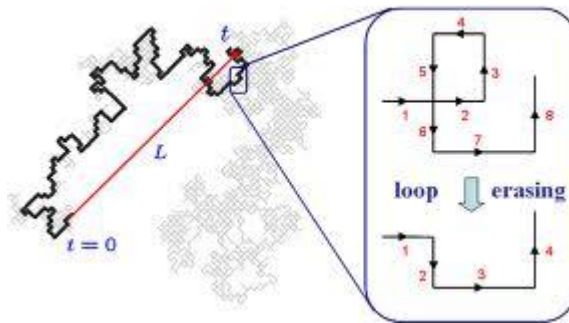
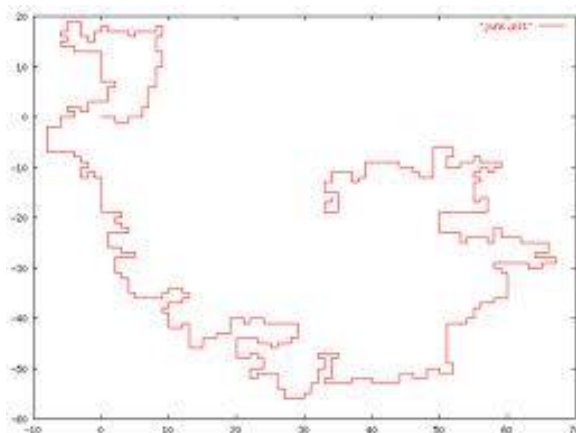
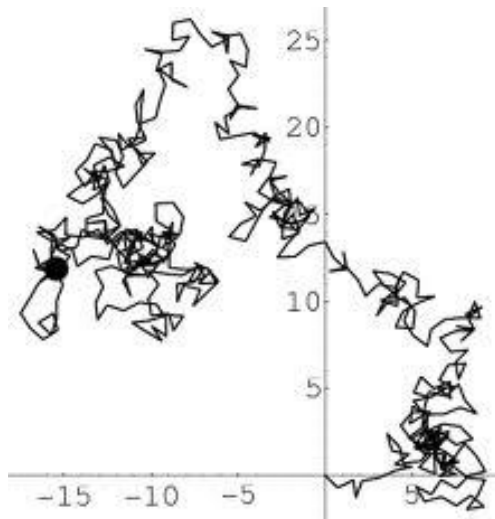
# Szimulációk



$$R_o \equiv \langle r^2 \rangle^{1/2}$$

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

$$p(\underline{r}) = \left( \frac{3}{2\pi R_\Theta^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{3}{2R_\Theta^2} r^2 \right).$$



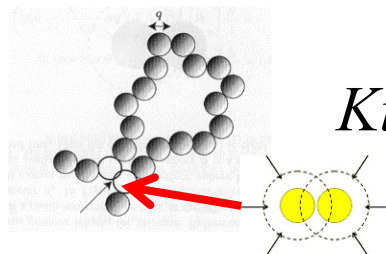
**bolyongás**  
random walk (RW)



**önelkerülő bolyongás**  
self avoiding walk (SAW)

$$R_{\ominus} = a_s N_s^{1/2}$$

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

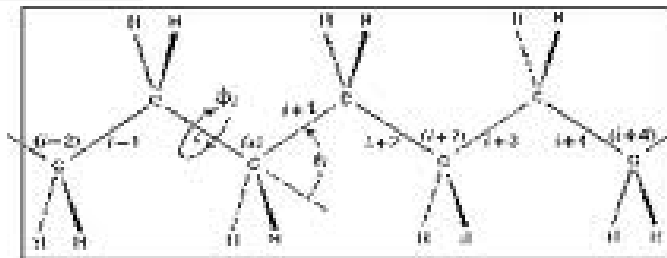


*Kizárt térfogat hatás!*



# Rövidtávú kölcsönhatások (kémiai szerkezet)

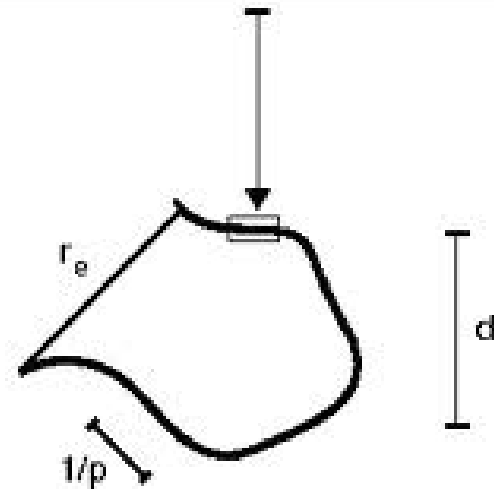
Vegyérték szög  $\longrightarrow R_g = l \left( \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \right)^{1/2} \cdot N^{1/2}$



Vegyérték szög  
+  
Rotációs energia  $\longrightarrow R_{g,\varphi} = l \left( \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right)^{1/2} N^{1/2}$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \cos \varphi \cdot e^{-\frac{U(\varphi)}{RT}} d\varphi$$

*Ideális makromolekula*



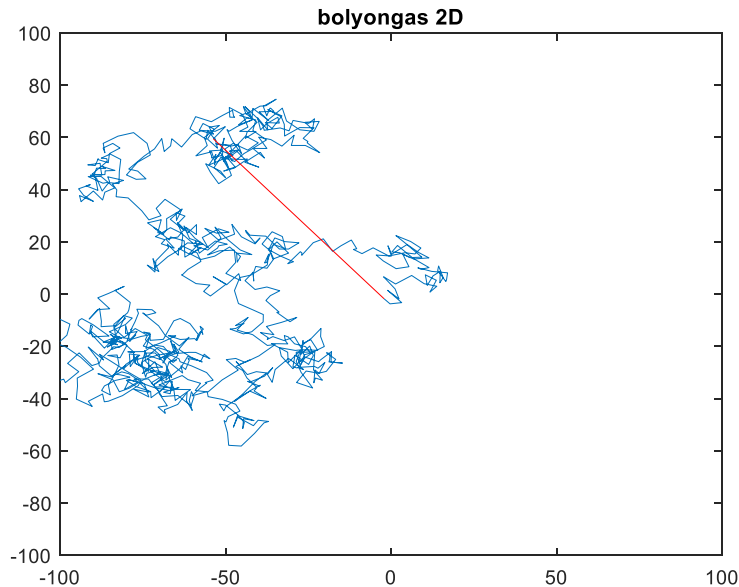
$$R_{\Theta} = l \cdot C_{\infty} \cdot N^{1/2} = C_{\infty} R_0 \longrightarrow R_{\Theta} = l \cdot C_{\infty} \cdot N^{1/2} = a_s N_s^{1/2}$$



*Karakterisztikus arány*  $\longrightarrow$  Perzisztencia hossz (következő előadás)

# Hajlékonyláncú polimerek modelljei

## Szegmens modell

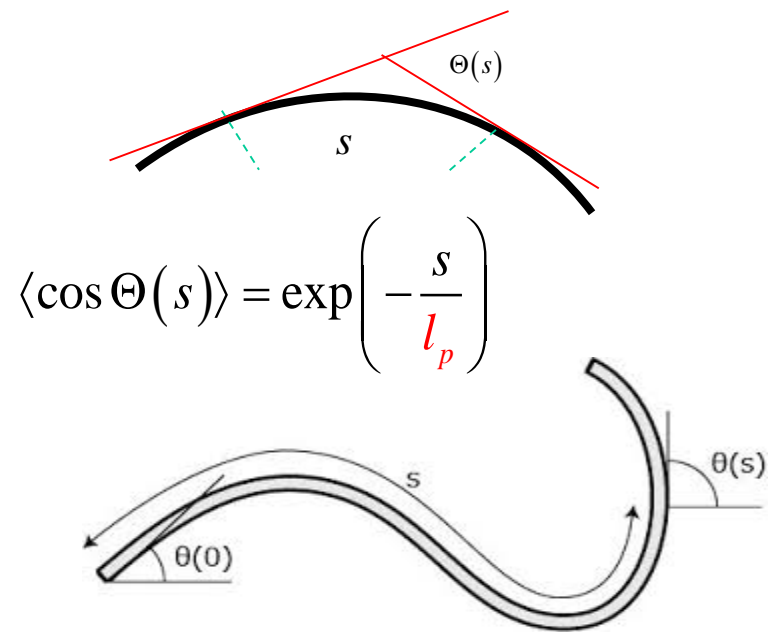


$$p(\underline{r}) = \left( \frac{3}{2\pi R_\Theta^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{3}{2R_\Theta^2} r^2 \right).$$

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

$a$ : szegmens hossz

## WLC modell *Wormlike chain model*



$$\langle \cos \Theta(s) \rangle = \exp\left( -\frac{s}{l_p} \right)$$

$$s \ll l_p \Rightarrow \langle \cos \Theta(s) \rangle \approx 1 \Rightarrow \Theta(s) \approx 0$$

$$s \gg l_p \Rightarrow \langle \cos \Theta(s) \rangle \approx 0 \Rightarrow \Theta(s) = [0^\circ - 360^\circ]$$

$l_p$ : perzisztencia hossz

## Szegmens modell

$$f(x) = \frac{3k_B T}{R_{\Theta}^2} x$$

## WLC modell

$$f(x) = \frac{k_B T}{4l_p} \left( \left( 1 - \frac{x}{L_c} \right)^{-2} - 1 + 4 \frac{x}{L_c} \right)$$

$L_c$  : contour length/*nm*

$l_p$  : persistence length/*nm*

$k_B T$  : 4100 nN/*nm*

$x$  : pulling length/*nm*

$f$  : applied force/*nN*

$G$  : free energy/*nJ*