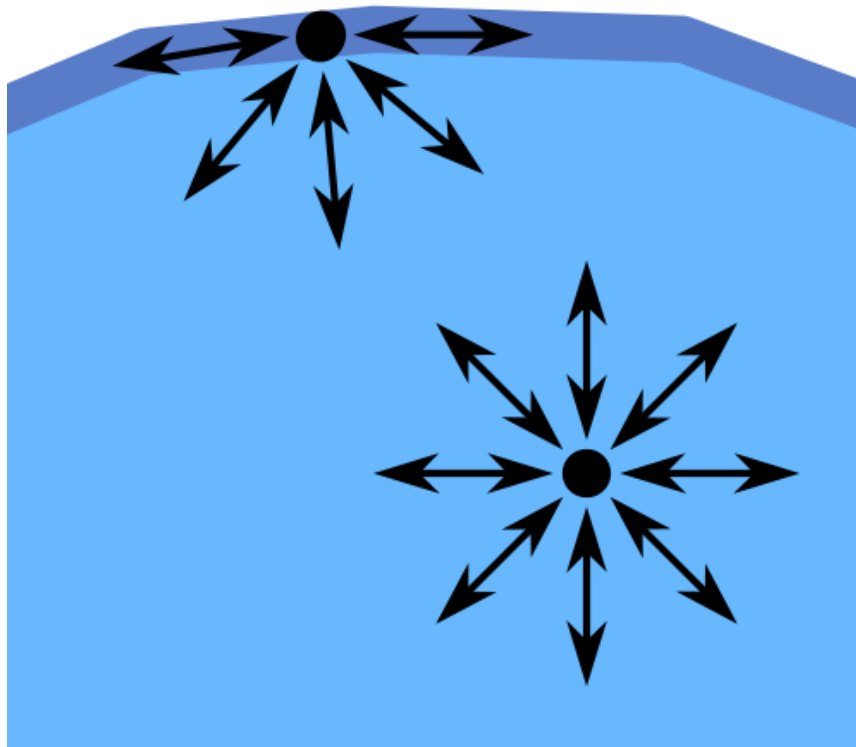




Površinski pojavi

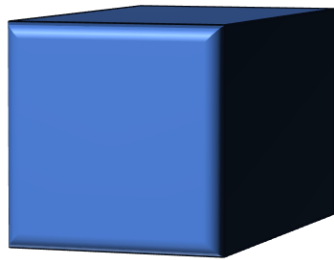
Površinska napetost na molekularnem nivoju



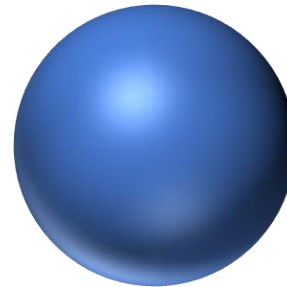
- Molekule različnih snovi z različnimi kemijskimi lastnostmi se odbijajo ali privlačijo
- Molekule iste snovi pa se vedno privlačijo, zato želijo molekule zmanjšati zunanjo površino

Minimizacija površine

vodi v okroglo obliko – npr. pri vodnih ali milnih mehurčkih



$$\begin{aligned}V &= 1 \text{ cm}^3 \\a &= 1 \text{ cm} \\S &= 6 \text{ cm}^2\end{aligned}$$



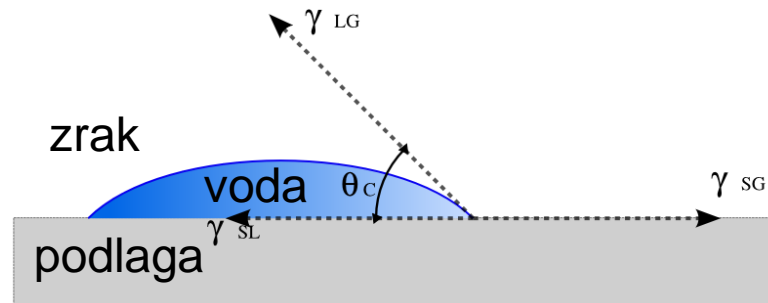
$$\begin{aligned}V &= 1 \text{ cm}^3 \\R &= 0,6 \text{ cm} \\S &= 4,5 \text{ cm}^2\end{aligned}$$



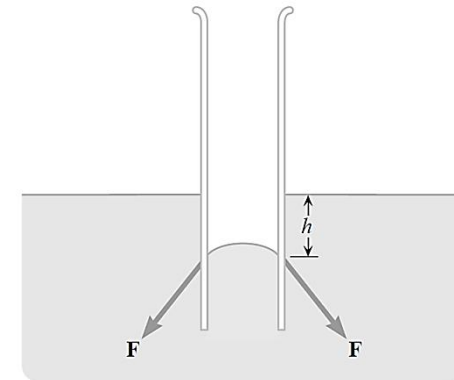
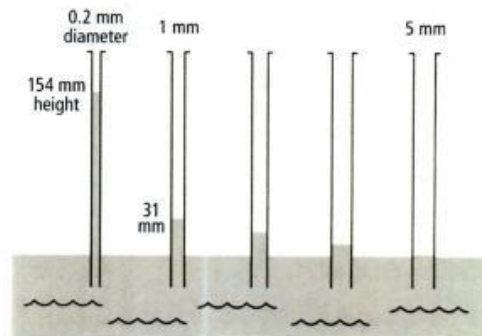
Krogla ima manjšo površino kot kocka enakega volumna

Stik kapljevine in površine

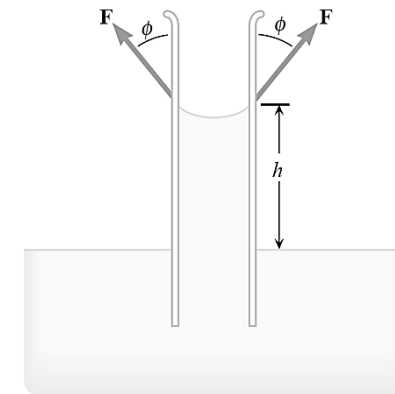
- **Kapilarni vlek** se večja s površinsko napetostjo in manjša z gostoto.



- Robčki, krpe in gobe vlečejo vodo v svojo notranjost s kapilarnim vlekem.



Omočenje ni energijsko ugodno, teža prevlada nad interakcijo voda-podlaga



Omočenje je energijsko ugodno, interakcija voda-podlaga prevlada nad težo

Razrez vodne kapljice s hidrofobnim nožem



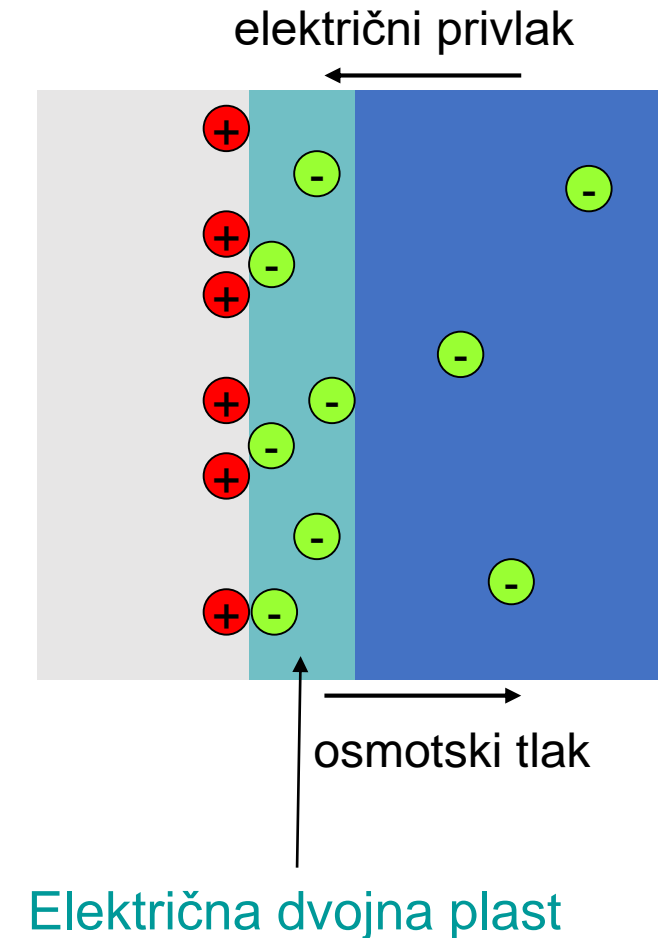
Vodni drsalci: so prelahki ali res ne marajo vode?

Večja kot je površinska napetost, večjo silo na enoto površine lahko prenese



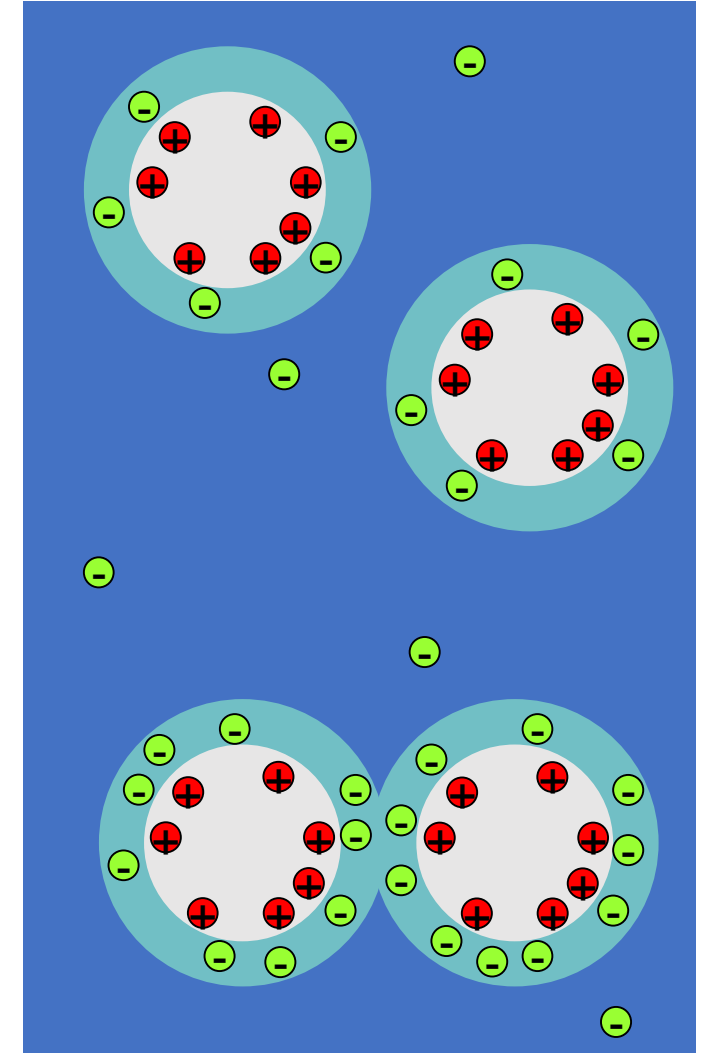
Površine z nabojem

- Nabita površina pritegne delce iz raztopine z nasprotnim nabojem.
- Nekaj proti-ionov je (začasno/dinamično) vezanih na površino ("Stern layer"), ostali se zadržujejo v "difuzni plasti" blizu površine.
- Popolno nakopičenje proti-ionov prepreči osmotski tlak, ki jih vleče nazaj v raztopino.

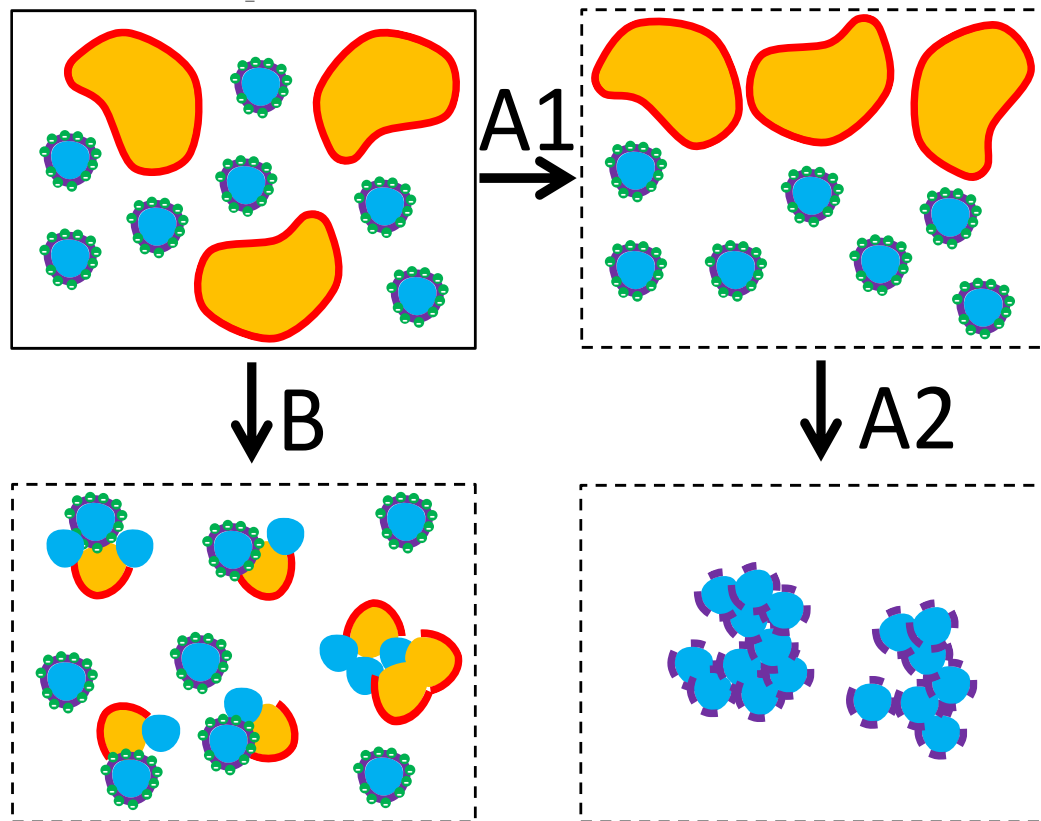


Stabilnost disperzije nabitih delcev

- Električna dvojna plast senči elektrostatsko polje naboja na površini, zato se lahko enako nabiti delci bolj približajo.
- Če je senčenje dovolj močno (velika ionska moč raztopine), lahko pridejo tako blizu, da prevladajo privlačne interakcije s kratkim dosegom → delci se združujejo v skupke, disperzija je nestabilna.
- Odločilen je električni potencial na meji dvojne plasti – ζ -potencial.



Mleko kot disperzija



A1 - ločevanje smetane od posnetega mleka

A2 - mlečno-kislinska fermentacija

B - homogenizacija



Maščobna kapljica:

- Fosfolipidi (rdeče)
- Trigliceridi, holesterol estri (oranžno)



Majhna maščobna kapljica s defektnim fosfolipidnim plaščem



Kazeinska micela:

- Nabit in polaren κ -kazeinski plašč (zeleno in vijolično)
- Nepolarna sredica iz α in β kazeina ter Ca in PO_4 (modro)

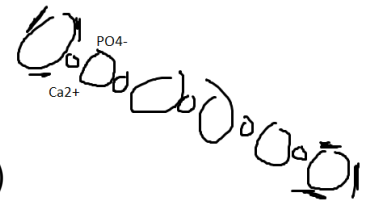


Kazeinska micela z denaturiranim in delno razgrajenim κ -kazeinskim plaščem



Natrijevi ioni

Kazeinske micelle se povežejo prek ionskih mostov



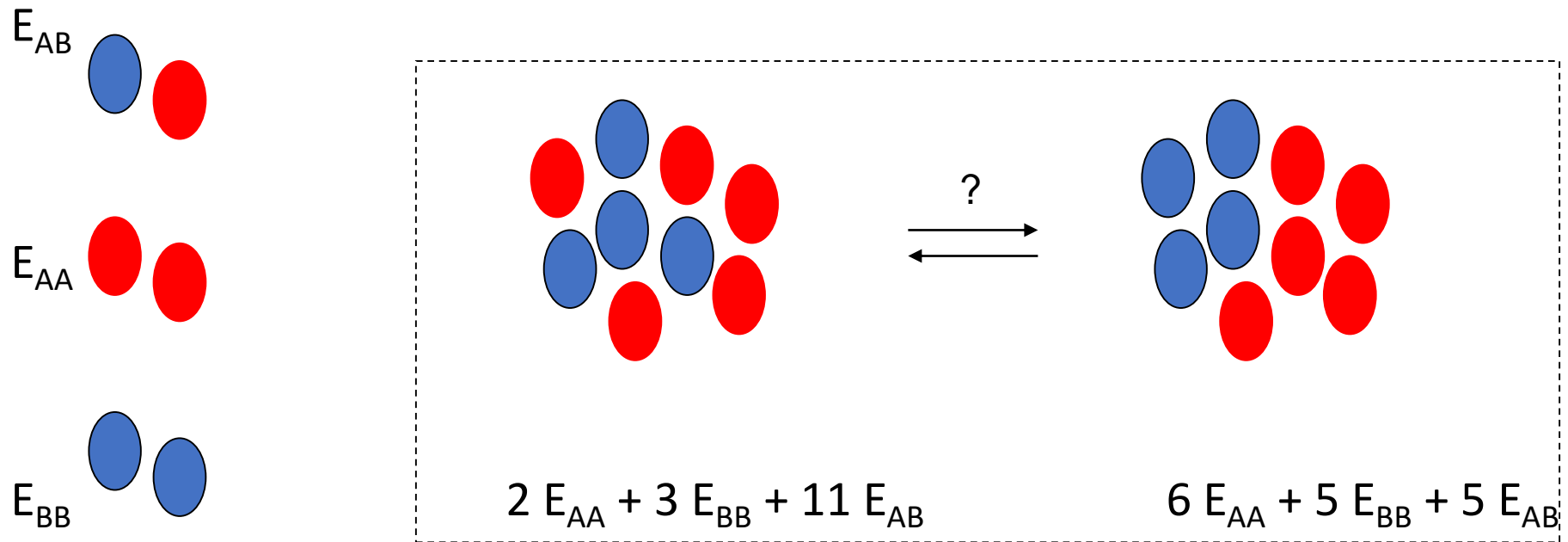


Samoorganizacija

samoorganizacija polisaharidnih gelov ob cvetenju morja

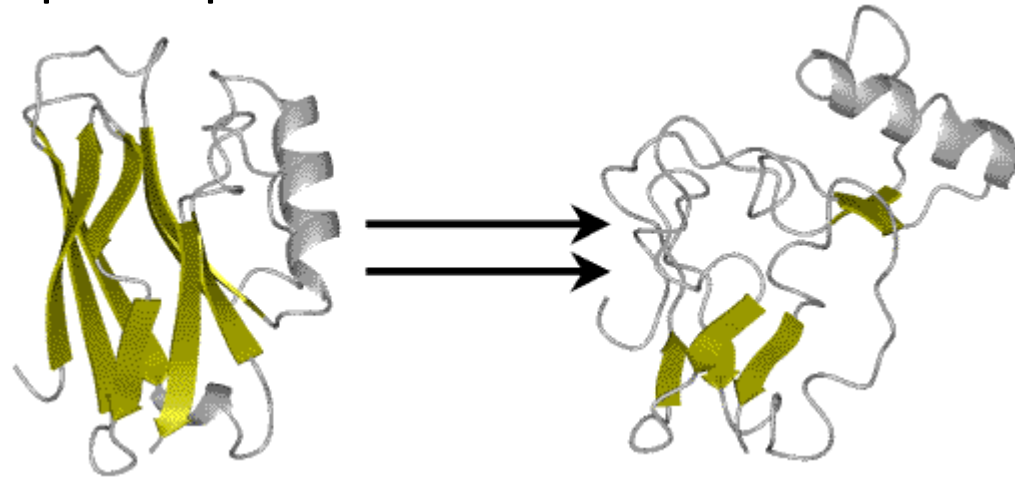
Urediti ali ne urediti?

- Če je **privlak** (energija interakcije) med molekulama A in B manjši kot med molekulami A (ali med molekulami B), potem lahko ob dovolj nizki temperaturi molekule A (ter molekule B) agregirajo



Vpliv temperature

- Pri minimizaciji proste energije šteje tudi sprememba entropije zaradi prerazporejanja!
- Vpliv te se povečuje s temperaturo!
- Zato hočejo biti sistemi pri višji temperaturi bolj enakomerno porazdeljeni in imeti več enakovrednih možnosti za prerazporeditev!
- Zaradi istega vzroka pri višji temperaturi samoorganizirane strukture razpadajo !



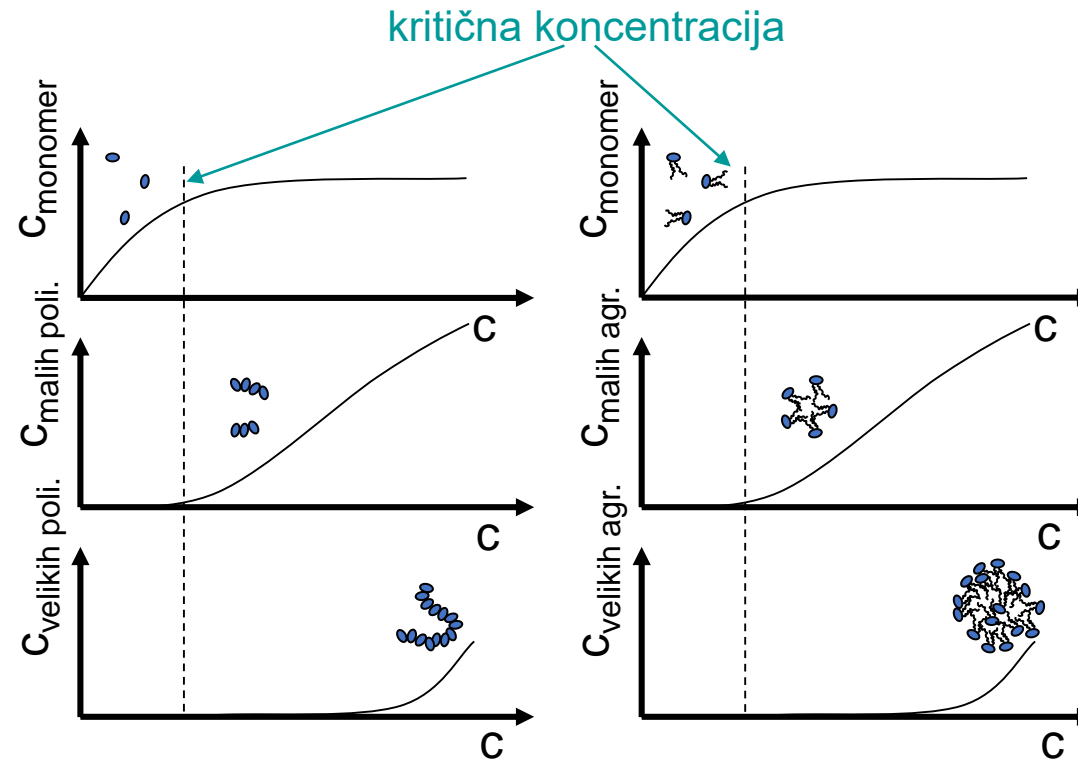
Kritična koncentracija agregatov

- Agregacija molekul se lahko začne šele pri neki kritični koncentraciji, ki jo npr. pri agregaciji lipofilnih molekul imenujemo **kritična micelarna koncentracija** (CMC).

Pod CMC obstajajo
večinoma proste
molekule v raztopini!

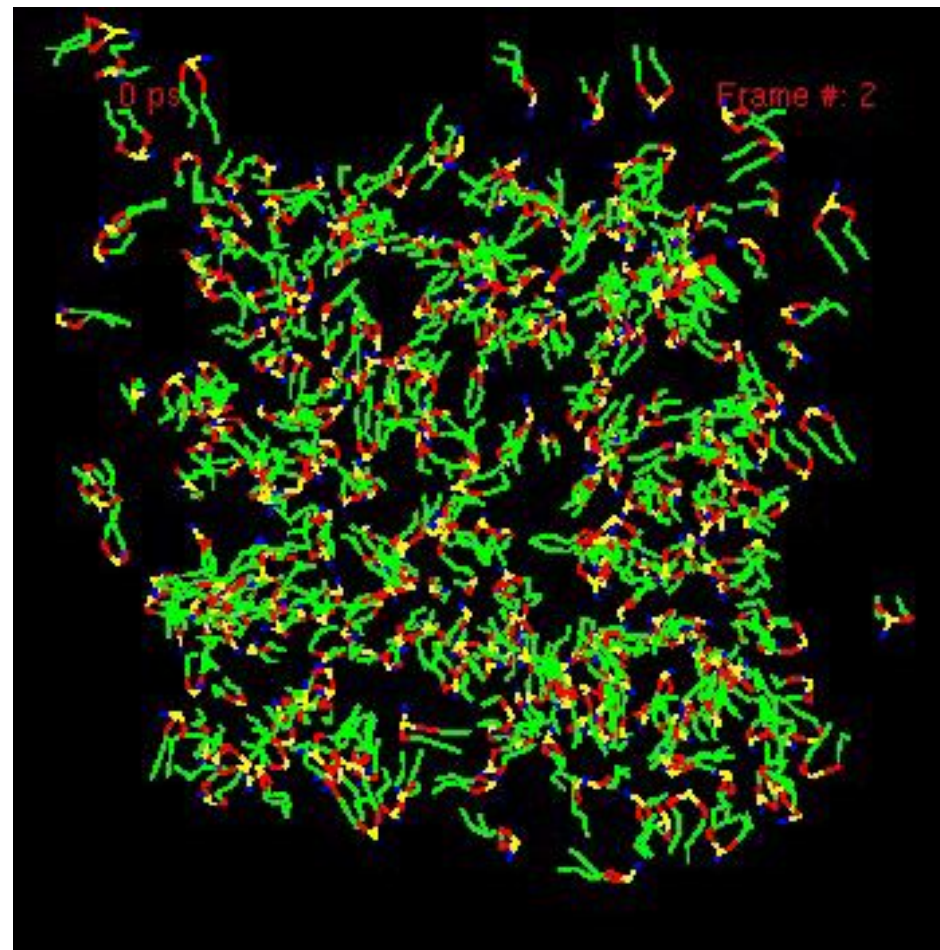
Nad CMC se začneje
množit agregati!

Visoko nad CMC se
agregati močno
povečujejo!



Izgradnja biomembran

- Ko amfifilne molekule zaradi termične difuzije trčijo skupaj, se ujamejo in tvorijo skupke, da bi minimizirale energijo pretrganih vodikovih vezi v vodi
- Skupki prav tako zaradi termične difuzije trkajo in se zlivajo v večje skupke
- Znotraj skupkov se amfifilne molekule prerazporejajo tako, da lipofilne repe skrijejo pred vodo

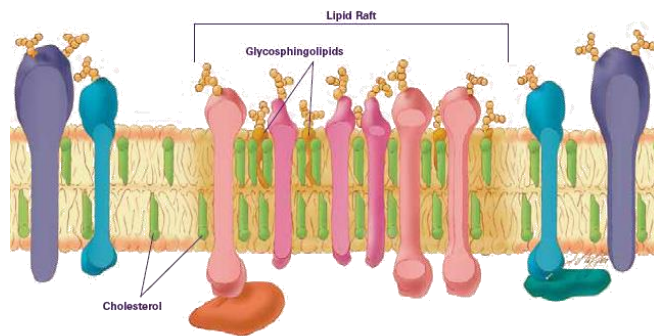


Membranske domene

- Različne vrste molekul znotraj membrane zahtevajo različne interakcije in različne konformacijske prostore (zbirka možnih konformacij posameznih molekul)
- Molekule tudi znotraj membrane torej agregirajo zaradi
 - Minimizacije energije (zaradi ugodnejšega privlaka med molekulami) ali
 - Maksimizacije entropije (zaradi zmanjšanja medsebojnega omejevanja konformacijskih prostorov)

Rafti

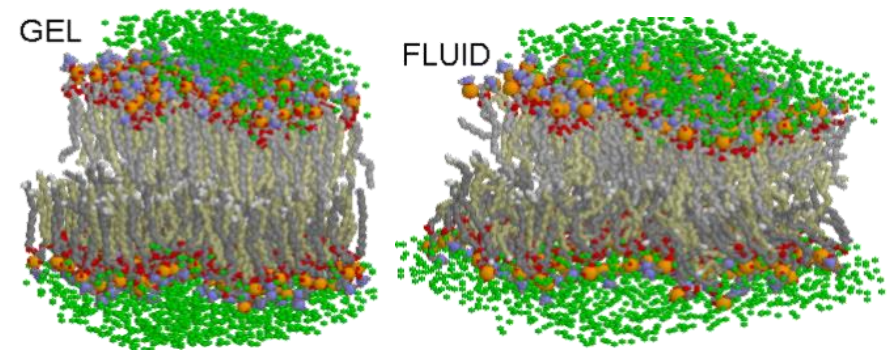
(ugodna vezava sfingolipidov in holesterola)



18:0 SM CHOLESTEROL

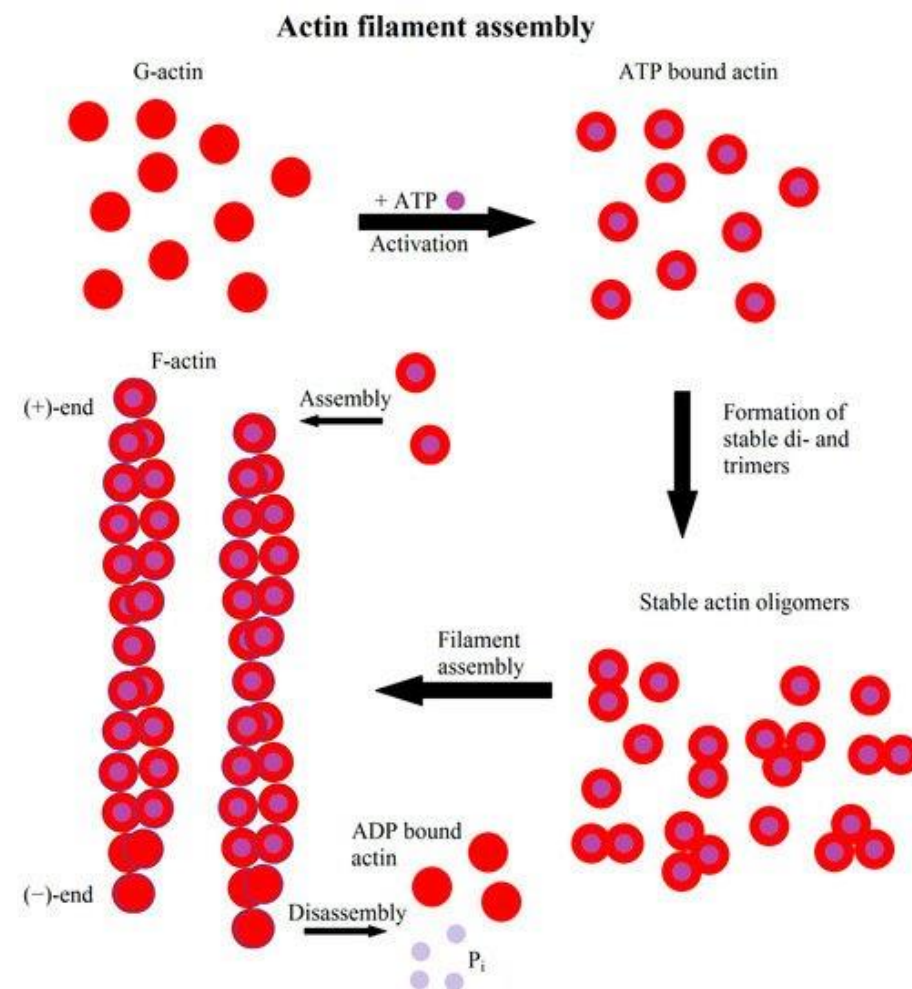
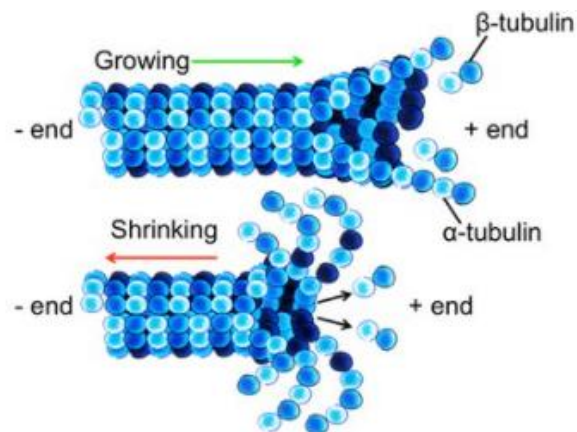
Fluidne domene

(grupiranje molekul z velikimi konformacijskimi prostori)



Polimerizacija proteinov – citoskelet

- Aktinska vlakna in mikrotubuli se sestavijo iz monomerov
- Prepletanje verig poveča število vezi med monomeri, kar prepreči spontano lomljenje vlaken

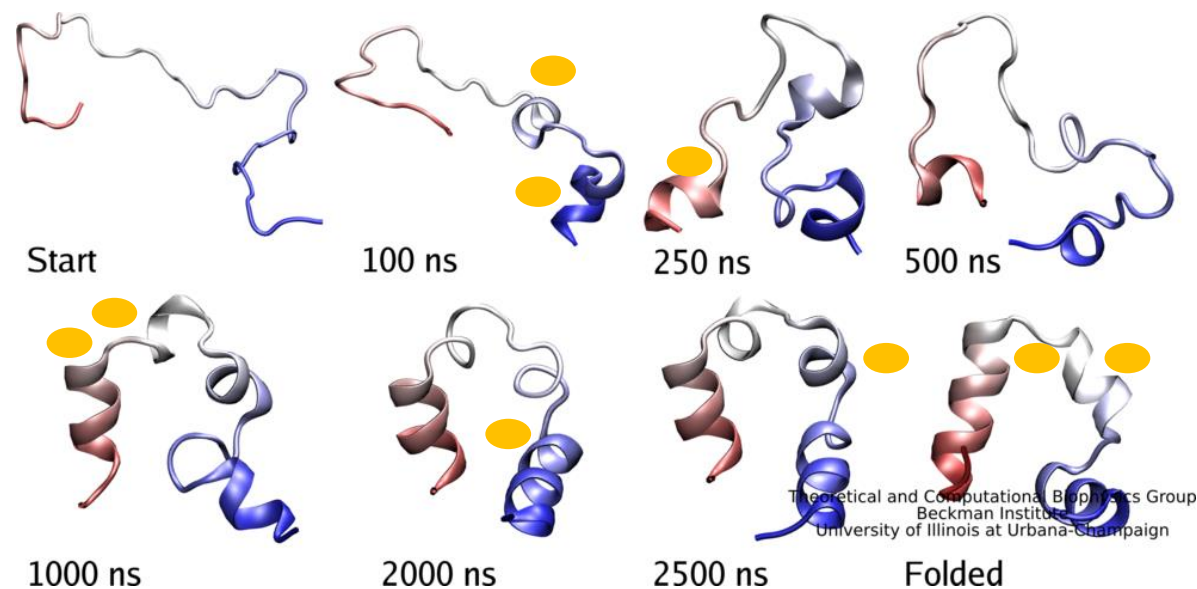


Zvijanje proteinov

- Strukturiranje proteina poteka zaradi tvorjenja energijsko ugodnih vodikovih vezi ali drugih interakcij
 - znotraj sekundarnih struktur kot so vijačnice in listi
 - ter med sekundarnimi strukturami
- Minimizacija energije v tem primeru zadošča tudi za minimizacijo proste energije kljub minimizaciji entropije (konformacijskih prostorov)

primer zvitja proteina

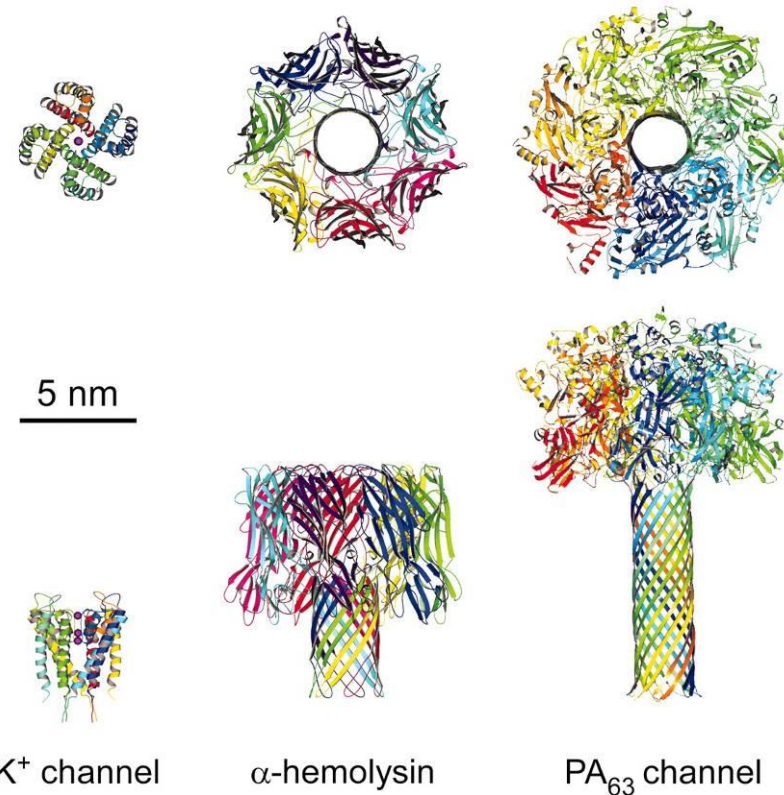
mesta minimizacije energije



Theoretical and Computational Biophysics Group
Beckman Institute
University of Illinois at Urbana-Champaign

Sestavljanje proteinskih agregatov

- Proteinske super-strukture se sestavljajo zaradi
 - minimizacije energije med proteini
 - Van der Waalsovega privlaka med lipofilnimi beta sodčki in notranjostjo membrane (*membranski agregati, večinoma pore*)
 - skrivanja beta listov pred vodo (zaradi hidrofobne interakcije)



Sestavljanje virusnih ovojnic

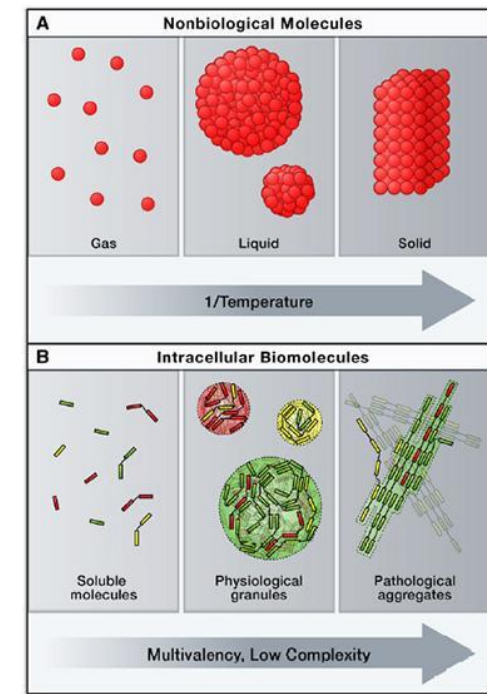
- Virusne ovojnice se sestavljajo zaradi
 - minimizacije interakcije med proteini, ki gradijo ovojnice, in
 - Coulombove interakcije med negativno nabito RNA ter pozitivno nabitimi proteini, ki omogoča kondenzacijo RNA (ta bi bila sicer v raztopini raztegnjena)

Elektrostatski privlak med ovojnico in RNA, ki omogoča tako gosto pakiranje slednje, bi lahko “opisali” s tlakom 1000 bar

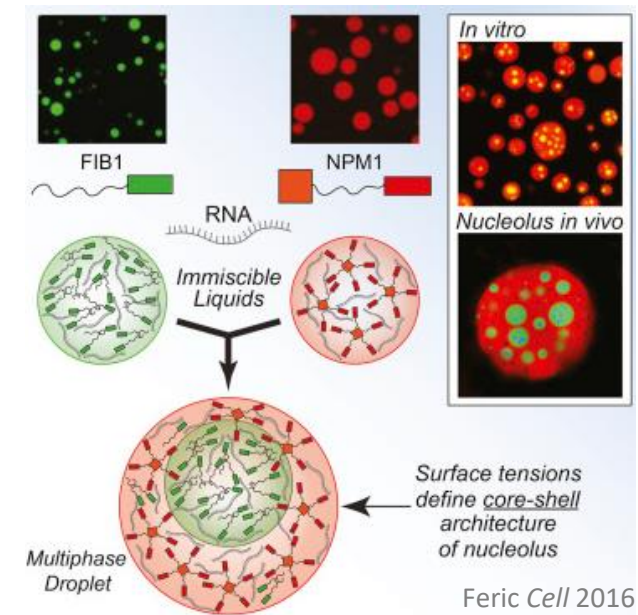


Fazna separacija tekočin

- Tekočine lahko tvorijo več kot dve fazi hkrati
- Tudi proteini so lahko v različnih „fazah“
- Polimeri (intrinzično neurejeni proteini, RNA) lahko agregirajo v “organele brez membrane”
 - granule
 - jedrca
 - ...



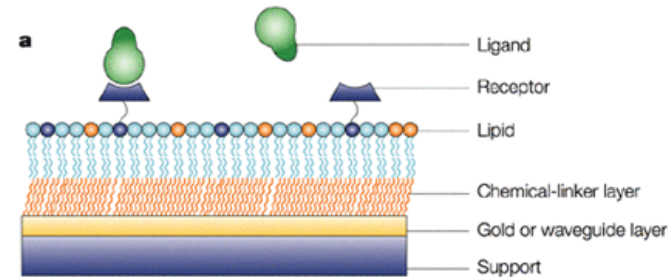
Weber Cell 2012



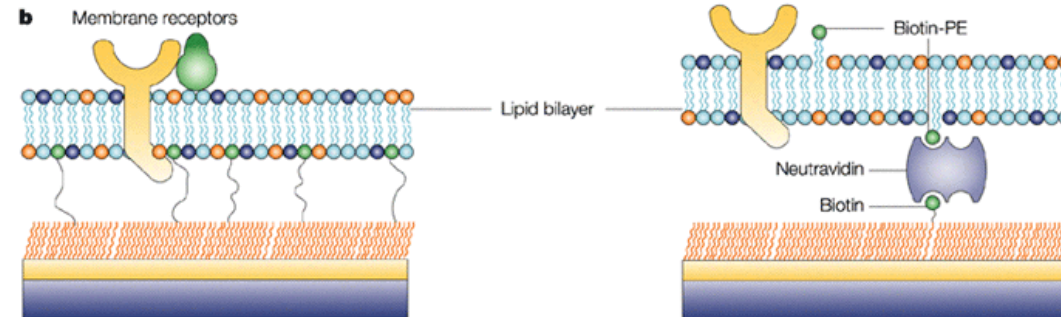
Feric Cell 2016

Samoorganizirane plasti v bionanotehnologiji

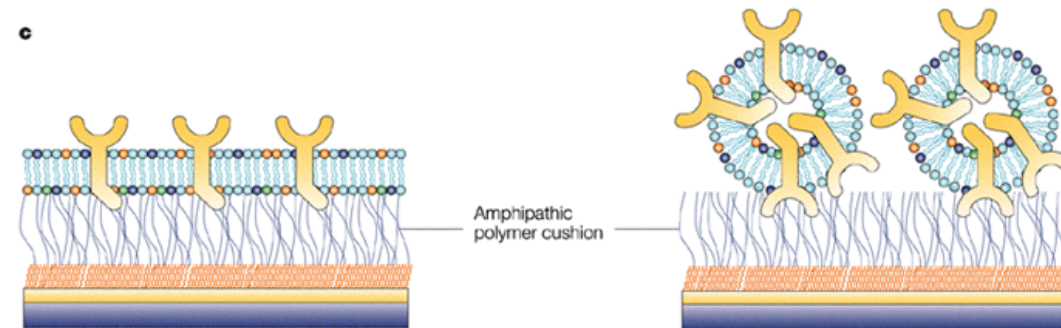
biosenzorji za izredno občutljivo detekcijo



molekularni lovilci

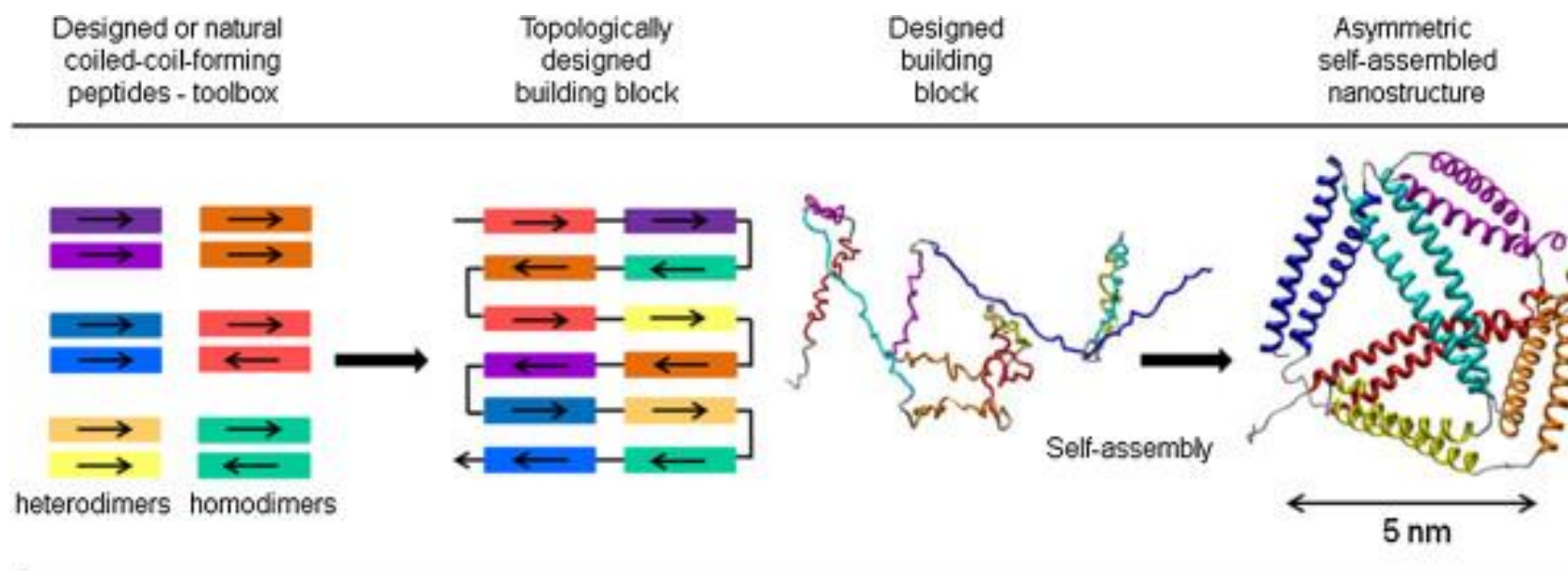


molekularni ojačevalci



Samoorganizacija proteinskega origamija

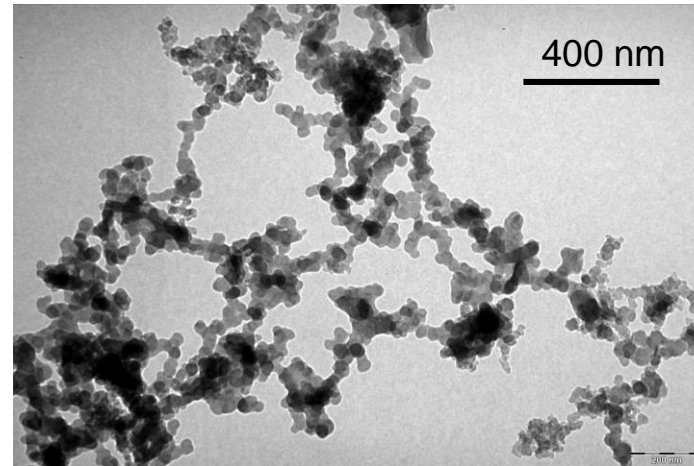
- Primer bionanotehnološkega projektiranja 12-segmentnega polipeptida, kjer struktura segmentov spodbuja tvorbo helix-helix antiparalelnih dimerov, ki se zato lahko zvijejo le v tetraeder



Gradišar et al.
J Nanobiotechnology. 2014; 12: 4.

Agregiranje nanodelcev

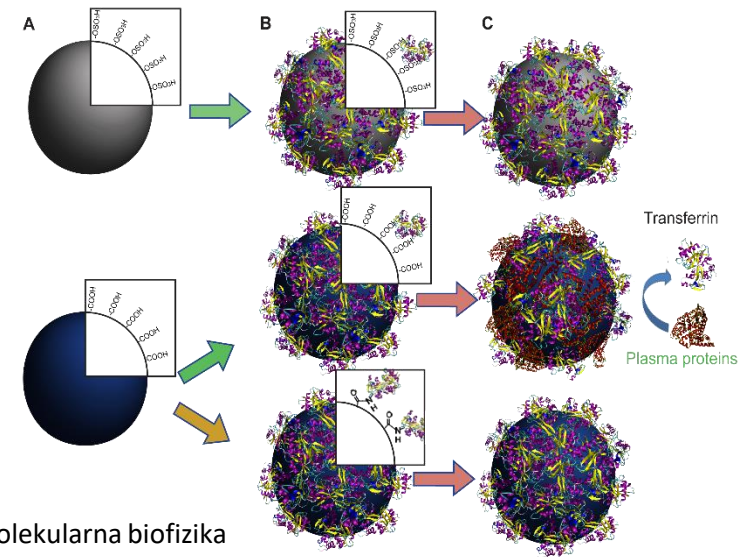
- Nanodelci agregirajo zaradi Van der Waalsovega privlaka, ki ne more biti nevtraliziran z
 - undulacijskimi odbojnimi silami kot pri membranskih vesiklih ali z
 - Coulombovimi odbojnimi interakcije zaradi nabojev med enako nabitimi delci
- S spreminjanjem pH lahko protoniramo ali disociiramo elektronske defekte ali organske funkcionalne skupine na površini nanodelcev in preko elektrostatskega odboja stabiliziramo disperzijo nanodelcev



Agregat nanodelcev iz urbanega okolja.
Falini, Department of Chemistry "G. Ciamician", University of Bologna

Oplaščenje nanodelcev s proteini

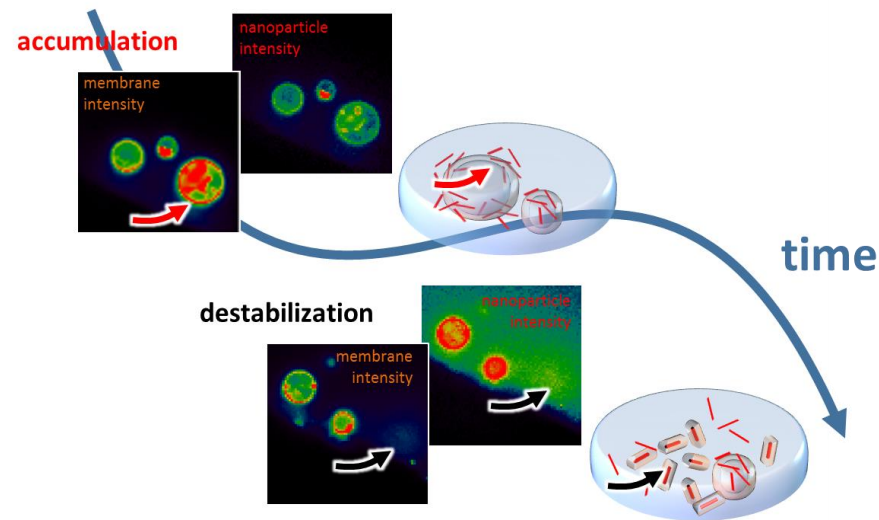
- Nanodelci v vodi radi agregirajo, torej ima njihova površina proti vodi previsoko prosto energijo
- V bioloških sistemih obstaja mnogo različnih molekul, ki lahko z (reverzibilno, torej šibko) vezavo zmanjšajo prosto energijo take površine
- Vezava (ponavadi) plazemskih proteinov poteka preko elektrostatskih, Van der Waalsovih, koordinacijskih interakcij ali H-vezi



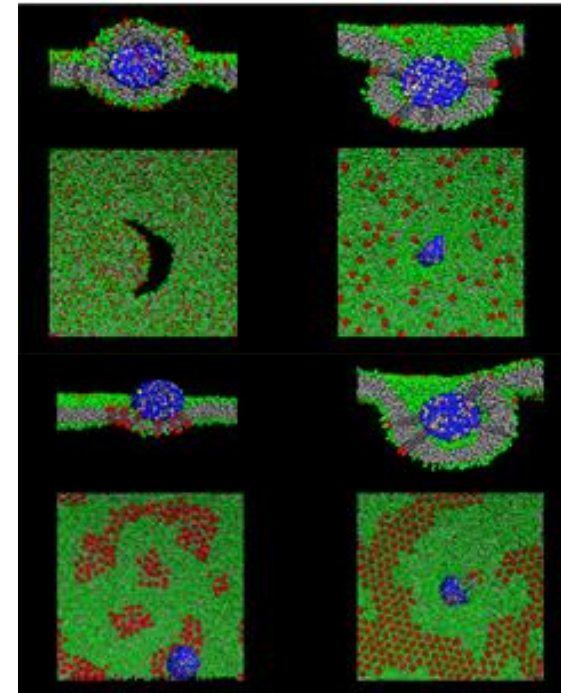
Pitek et al. (2012) Transferrin Coated Nanoparticles: Study of the Bionano Interface in Human Plasma. PLoS ONE 7(7): e40685.

Oplaščenje nanodelcev z lipidno membrano

- Nanodelci lahko spreminjajo hidrofoбно interakcijo, ki je odgovorna za nastanek lipidnih dvoslojev, zaradi česar se lahko membrana v stiku z nekaterimi nanodelci prestrukturira ali celo razgradi



Garvas, dokt.disertacija 2014



Zhang et al. Materials 2014, 7(5), 3855-3866