

## Poglavje 5

# OSNOVE MOLEKULSKE BIOFIZIKE

### 5.1 Uvod

Molekulska biofizika obravnava lastnosti osnovnih sestavnih delov bioloških sistemov, to je atomov, molekul, ionov in makromolekul. Obravnava tudi zvezo med temi lastnostmi in lastnostmi supramolekulskih struktur, kot so makromolekulski agregati in celične membrane. V tem poglavju najprej spoznamo osnovne lastnosti atomov, ki so pomembne za razumevanje medatomske vezi in interakcije atomov z elektromagnetnim valovanjem. V drugem podpoglavju obravnavamo molekule in kristale ter na primeru kristalov tudi nakažemo, kako nam poznavanje lastnosti atomov omogoča razumevanje makroskopskih lastnosti snovi, kot je na primer električna prevodnost. V posebnem podpoglavju obravnavamo šibke medatomske ter medmolekulske sile. Ker se večina bioloških procesov odvija v vodnem okolju, je eno od poglavij namenjeno molekulskim osnovam lastnosti vode in interakciji med vodo ter raztopljenimi molekulami in ioni. Strukturo proteinov in nukleinskih kislin obravnavamo potem predvsem z gledišča sil, ki delujejo med posameznimi deli teh molekul. Na koncu s podobnega zornega kota opišemo strukturne značilnosti in nekatere lastnosti bioloških membran.

Večino snovnih lastnosti bioloških sistemov lahko opišemo z uporabo makroskopskih fizikalnih količin. Del molekulske biofizike se zato ne razlikuje od splošne fizikalne problematike opisa makroskopskega obnašanja snovi na osnovi poznavanja njihovih mikroskopskih sestavin. Specifičnost molekulske biofizike izvira iz tega, da imajo nekatere molekule v bioloških sistemih, predvsem proteini, pa tudi supramolekulske strukture, kot so membrane, zelo specifične fizikalno-kemijske lastnosti, pridobljene v teku razvoja.

Do poznavanja strukture bioloških makromolekul in membran, kot je opisano na kratko v drugem delu tega poglavja, je pripeljala vrsta raziskav šele v zadnjih petdesetih letih. Pri tem so bile uporabljene in tudi posebej razvite številne fizikalne eksperimentalne in teorijske metode. Opis in poznavanje teh metod presega okvir tega predmeta.

Na koncu uvoda naj še omenimo, da je razumevanje molekulskih osnov bioloških procesov eden od faktorjev, ki so pripomogli k sedanjemu hitremu razvoju biomedicinskih znanosti.

## 5.2 Atomi

Atome sestavljajo osnovni delci protoni, nevtroni in elektroni. Masi protona in nevtrona sta približno enaki ( $1,6725 \cdot 10^{-27}$  kg in  $1,6748 \cdot 10^{-27}$  kg), masa elektrona pa je od njune približno dvatisočkrat manjša ( $0,9109 \cdot 10^{-30}$  kg). Proton in elektron imata prvi pozitivni, drugi pa negativni osnovni električni naboj ( $e_0 = 1,6 \cdot 10^{-19}$  As). Nevtron je električno nevtralen. Pri študiju lastnosti atoma kot celote upoštevamo, da so vsi protoni in nevtroni združeni v jedru atoma in da se gibljejo v atomu kot en delec. Primeri jeder atomov so približno 10 000-krat manjši, kot so premeri atomov. Prostor, ki ga zavzema nek atom, praktično zapolnjujejo njegovi elektroni.

V atomih je število protonov in elektronov enako in so zato navzven električno nevtralni. Število protonov oziroma elektronov v atomu je vrstno število atoma (označevali ga bomo z  $Z$ ). Poznani so atomi z vrstnim številom do nekaj čez sto. Ione nekega elementa, katione in anione, dobimo, če atomu bodisi odvzamemo ali dodamo enega ali več elektronov.

Lastnosti atoma so posledica medsebojnega delovanja njegovih sestavnih delov, to je jedra in elektronov. Zvezo med lastnostmi atoma in medsebojnim delovanjem njegovih sestavnih delov obravnava posebna veja fizike, tako imenovana kvantna mehanika. Kvantna mehanika presega okvir predmeta biofizika, zato se bomo morali tukaj omejiti le na opis lastnosti atomov. Obravnavali bomo predvsem tiste njihove lastnosti, ki so pomembne za razumevanje interakcij atomov z okolico, to je interakcij z drugimi atomi in delci ter interakcij z elektromagnetnim valovanjem kot n. pr. s svetlobo ali z rentgenskimi žarki.

Atomi različnih elementov se med seboj razlikujejo, vendar pa med nekaterimi med njimi obstajajo določene podobnosti. Primerjava atomov glede na njihove lastnosti je privedla do razporeditve atomov v periodni sistem. Eden od rezultatov kvantne mehanike je, da je pokazala, da lahko razumemo periodni sistem elementov na osnovi poznavanja lastnosti najbolj preprostega atoma, atoma vodika. Zato bomo poglavje o atomih razdelili na dva dela. V prvem bomo opisali lastnosti atoma vodika, v drugem pa uporabili poznavanje teh lastnosti za opis atomov z več kot enim elektronom.

### 5.2.1 Atom vodika in ioni z enim elektronom

Atom vodika je najbolj enostaven atom, ker ima najmanj sestavnih delov. Sestavljata ga proton in elektron. Enako enostavna sta tudi oba izotopa vodika, devterij, pri katerem je v jedru poleg protona še nevtron, in tritij, pri katerem sta v jedru poleg protona še dva nevtrona. Dva sestavna dela imajo tudi nekateri ioni, n. pr. enkrat ioniziran helij ( $\text{He}^+$ ), dvakrat ioniziran litij ( $\text{Li}^{++}$ ) itd.

Ko opisujemo lastnosti atoma vodika, spoznavamo hkrati tudi nekatere lastnosti omenjenih ionov. Sistem, ki ga bomo obravnavali, naj bo torej jedro z maso  $m_j$  in nabojem  $Ze_0$  ( $Z = 1$  za vodik, 2 za helij, 3 za litij itd.) in elektron z maso  $m_e$  in z nabojem  $e_0$ . Zaradi enostavnosti pa bomo v tekstu omenjali ta sistem kot atom vodika.

Energijo atoma lahko napišemo kot vsoto kinetičnih energij jedra in elektrona ter potencialne energije zaradi Coulombove sile med pozitivnim jedrom in negativnim elektronom

$$W = \frac{m_j v_j^2}{2} + \frac{m_e v_e^2}{2} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (5.1)$$

$v_j$  je hitrost jedra in  $v_e$  hitrost elektrona,  $r$  pa je razdalja med jedrom in elektronom. Energijo  $W$  lahko zapišemo kot vsoto kinetične energije masnega središča atoma in notranje energije atoma. Ker je masa jedra veliko večja od mase elektrona, se masno središče atoma nahaja praktično v središču jedra. Zato ne naredimo prevelike napake, če vzamemo, da predstavlja kinetična energija jedra v enačbi 1 kar energijo masnega središča, ostala dva člena v tej enačbi pa notranjo energijo atoma, pri čemer je potem  $v_e$  relativna hitrost elektrona glede na jedro. V takem približku je torej notranja energija atoma vodika vsota kinetične energije elektrona, gibajočega se okrog jedra z relativno hitrostjo napram hitrosti jedra, in električne energije. Vrednost nič notranje energije atoma ustreza stanju sistema, ko sta jedro in elektron neskončno oddaljena in mirujeta eden glede na drugega. Privzamemo, da sta jedro in elektron združena v atom, kadar ima notranja energija vrednost, manjšo od nič.

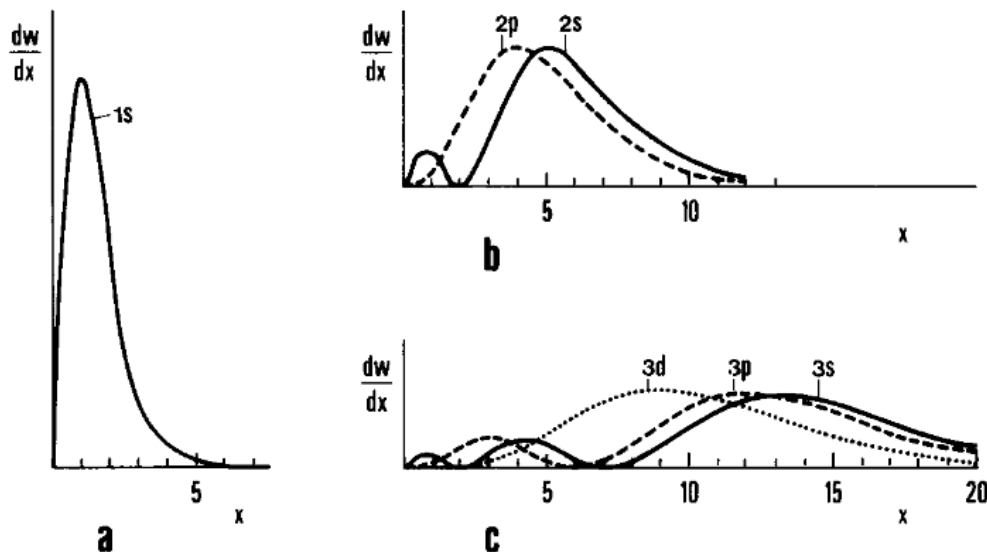
Lastnosti atoma vodika bi lahko poskusili študirati tako, da bi za opis gibanja elektrona okoli jedra uporabili klasične enačbe gibanja, ki jih poznamo iz mehanike. Izkaže pa se, da te enačbe pojavov v mikroskopskem atomskem svetu ne popišejo pravilno. Ena od napovedi klasične mehanike je, da bi po njej lahko imel atom vodika kakršnokoli energijo. V resnici pa ima lahko atom vodika samo določene vrednosti energije. Lastnosti atoma ustrezno popiše kvantna mehanika. V nadaljevanju tega poglavja bomo podali nekaj izrazov, ki popisujejo lastnosti atoma vodika in njemu podobnih ionskih sistemov, in ki so rezultat kvantnomehanskega opisa.

Možne vrednosti energije atoma vodika so podane z izrazom

$$W_n = -\frac{Z^2 m_e e_0^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} 13,6 \text{ eV}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.2)$$

$n$  je katerokoli celo število in se imenuje glavno kvantno število.  $h$  v enačbi 5.2 je tako imenovana *Planckova konstanta*, katere vrednost,  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Js, se lahko določi n. pr. tako, da se vrednosti energij, podane z enačbo 5.2, ujemajo z izmerjenimi vrednostmi za atom vodika. Vedno, kadar se v nekem izrazu, tako kot v enačbi 5.2, pojavi Planckova konstanta, to pomeni, da je izraz dobljen s kvantno mehaniko.

Najmanjša možna energija atoma vodika ( $Z = 1$ ) ustreza številu  $n = 1$  in je enaka  $-13,6$  eV. Kadar ima atom vodika to, najmanjšo možno energijo, pravimo, da se nahaja v *osnovnem stanju*.



Slika 5.1: Verjetnostne porazdelitve za lego elektrona glede na oddaljenost od jedra za nekaj stanj atoma vodika. Razdalja od jedra je izražena z relativno oddaljenostjo  $x = Zr/r_B$ , kjer je  $r_B$  Bohrov radij, podan z enačbo 5.5.

Osnovno stanje atoma je tudi stabilno stanje atoma, kar pomeni, da vsak atom, če je prepuščen sam sebi, prej kot slej preide v osnovno stanje. Kadar želimo jedro in elektron atoma vodika v osnovnem stanju razdružiti, potrebujemo toliko energije, kolikor je nasprotna vrednost energije osnovnega stanja atoma. Ta energija se imenuje *ionizacijska energija* ( $W_i$ ).

Osnovnemu stanju atoma vodika lahko pripišemo določen način gibanja elektrona okrog jedra. Vendar pa kvantno mehanski opis ne omogoča, da bi lahko v vsakem trenutku sledili gibanju elektrona. Pove lahko le, kolikšna je verjetnost za nahajanje elektrona na določenem mestu v okolici jedra. Dobljena verjetnostna porazdelitev za lego elektrona glede na oddaljenost od jedra je za osnovno stanje prikazana na sliki 5.1a. V osnovnem stanju atoma vodika je verjetnost, da se elektron nahaja na oddaljenosti  $r$  od jedra, enaka za vse smeri, definirane od jedra navzven. Verjetnostna porazdelitev je torej krogelno simetrična funkcija.

Osnovnemu stanju atoma vodika ustreza samo eden, zgoraj opisani način gibanja elektrona okrog jedra, torej samo eno tirno stanje. Upoštevati pa je treba, da imajo elektroni tudi notranje stopnje prostosti gibanja. Tudi notranje gibanje elektrona je podvrženo zakonitostim kvantne in sicer se izkaže, da se da notranje stopnje prostosti gibanja elektrona opisati z dvema možnima stanjema elektrona. V terminologiji kvantne mehanike se reče, da ima elektron spin  $1/2$ , ustrezno spinsko magnetno kvantno število ( $m_s$ ) pa dve vrednosti,  $1/2$  in  $-1/2$ . Različnost obeh stanj elektrona si lahko površno ponazorimo z različno smerjo vrtenja elektrona okrog lastne osi, energiji obeh stanj pa sta enaki, razen če se elektron nahaja v magnetnem polju. Če torej upoštevamo tudi spin elektrona, ima atom vodika pri glavnem kvantnem številu  $n = 1$  dve možni stanji.

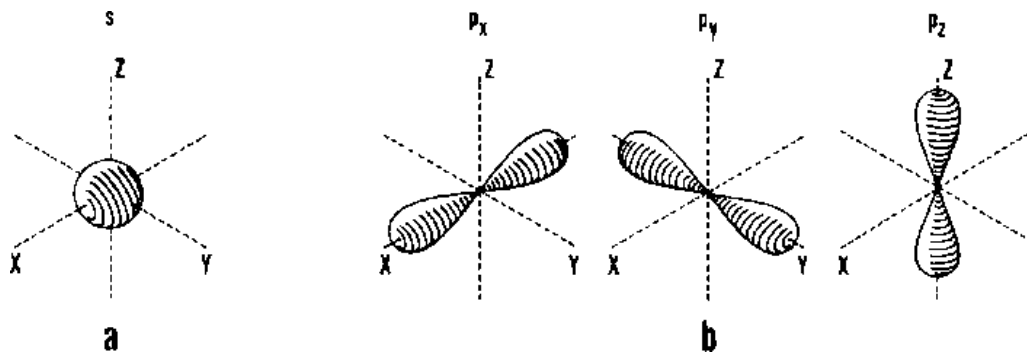
Če ima atom vodika energijo, ki je višja od energije osnovnega stanja, se nahaja v enem od svojih vzbujenih stanj. Pri energijah atoma vodika, ki ustrezajo vrednostim  $n = 2$  ali več, se lahko elektron giblje okoli jedra na več možnih načinov, kar pomeni, da obstaja po več tirnih stanj s temi energijami. Tirna stanja se med seboj razlikujejo v verjetnostnih porazdelitvah za lego elektrona. Poleg glavnega kvantnega števila  $n$  opredeljujeta različnost teh verjetnostnih porazdelitev še kvantni števili  $l$  in  $m_l$ . Tirno kvantno število  $l$  ima pri določenem  $n$  vrednosti  $0, 1, \dots, n-1$ , tirno magnetno kvantno število  $m_l$  pa pri vsakem  $l$  vse vrednosti v intervalu  $-l \leq m_l \leq l$ . Vsakemu  $l$  torej ustreza  $2l + 1$  stanj z različnimi vrednostmi  $m_l$ , tako da je potem skupna vsota vseh tirnih stanj pri danem  $n$  enaka:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \quad (5.3)$$

Če pa upoštevamo še spin elektrona, vidimo, da imamo pri vsaki vrednosti glavnega kvantnega števila  $n$ , oziroma pri vsaki energiji atoma vodika,  $2n^2$  različnih stanj.

Verjetnostna porazdelitev za lego elektrona je za vsa stanja vodikovega atoma, pri katerih je  $l = 0$ , krogelno simetrična. Pri vseh drugih vrednostih  $l$  je verjetnost za nahajanje elektrona za različne smeri od jedra navzven različna. Da bi dobili grobo predstavo o tem, kako elektronske verjetnostne porazdelitve izgledajo, posebej prikazujemo verjetnostne porazdelitve glede na oddaljenost elektrona od jedra in posebej oblike verjetnostnih porazdelitev v prostoru. Verjetnostne porazdelitve glede na oddaljenost od jedra so za stanja z vsemi možnimi vrednostmi tirnega števila pri  $n = 2$  in  $n = 3$  prikazane na slikah 5.1b in 5.1c. Pri tem uporabljamo dogovor, da stanja označujemo s številko, ustrezaajočo vrednosti  $n$ , in s črko  $s, p, d, f$  ali  $g$  (tudi še dalje po abecedi), ustrezaajočo vrednostim  $l = 0, 1, 2, 3$  ali  $4$ . Predstavljene porazdelitvene funkcije so za stanja z  $l = 0$  prave elektronske verjetnostne porazdelitve v atomu, pri stanjih z  $l \neq 0$  pa so to elektronske porazdelitvene funkcije, dobljene s povprečenjem preko velikega števila poljubno orientiranih atomov. Prostorsko obliko elektronskih verjetnostnih porazdelitev ponazarjamo z elektronskim oblakom. Krogelno simetrično porazdelitev ponazarja kroglast oblak (sl. 5.2a). Relativno enostavne so še verjetnostne porazdelitve zanja vodikovega atoma z  $l = 1$ . Ena od možnih predstavitev ustreznih treh stanj je (sl. 5.2b), da se v enem od stanj elektron nahaja v območju vzdolž osi  $x$ , v drugem stanju podobno vzdolž osi  $y$  in v tretjem stanju vzdolž osi  $z$  pravokotnega koordinatnega sistema. Kasneje bomo videli, da je poznavanje možnih elektronskih verjetnostnih porazdelitev za stanja vodikovega atoma z  $l = 0$  ( $s$ ) in  $l = 1$  ( $p$ ) posebno pomembno za razumevanje narave kemijskih vezi, ki jih tvorijo atomi ogljika, dušika in kisika.

Primerjava med elektronskimi verjetnostnimi porazdelitvami glede na oddaljenost od jedra, prikazanimi na sliki 5.1, pokaže, da je pri večjih  $n$  elektron v povprečju bolj oddaljen od jedra kot pri manjših. Povprečna razdalja med elektronom in jedrom se da za vsako stanje izračunati in sicer



Slika 5.2: Ponazoritev prostorske verjetnostne porazdelitve za elektron za stanja s tirnim kvantnim številom  $l = 0$  (a) in za elektron v stanjih s tirnim kvantnim številom  $l = 1$  (b). V prikazani možni predstavitvi stanj  $z$   $l = 1$  so stanja označena s  $p_x$ ,  $p_y$  in  $p_z$ .

je odvisna od vrednosti kvantnih števil  $n$  in  $l$

$$\bar{r} = \frac{r_B}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] , \quad (5.4)$$

kjer je  $r_B$ , Bohrov radij, podan z

$$r_B = \frac{\varepsilon_0 h^2}{m_e e^2} = 0,053 \text{ nm} . \quad (5.5)$$

### 5.2.2 Atomi in ioni z dvema ali več elektroni

Število členov v izrazu za notranjo energijo atoma se s številom njegovih neodvisno gibajočih se delcev hitro večja. Atom z vrstnim številom  $Z$  opišemo z  $Z$  členi za kinetično energijo elektronov in z  $Z(Z+1)/2$  Coulombovimi potencialnimi energijami, ki opisujejo interakcijo med jedrom in elektroni ter med elektroni. Sistem postane takoj preveč kompliciran, da bi se dalo opredeliti njegove lastnosti kvantitativno, kot se to da pri vodikovem atomu. Poznavanje energijskih stanj atoma vodika pa nam vendarle bistveno pomaga pri kvalitativnem razumevanju lastnosti atomov in ionov z več kot enim elektronom. O tem se lahko prepričamo tako, da najprej obravnavamo atom, kot da med njegovimi elektroni ne delujejo nobene sile. V tem primeru namreč lahko obravnavamo gibanje elektronov okoli jedra neodvisno za vsak elektron posebej. Obravnava gibanja posameznega elektrona okoli jedra se tako nič ne razlikuje od obravnave pri vodikovem atomu, razen da je naboj jedra sedaj enak  $Z$ . Stanja, v katerih se lahko nahaja posamezni elektron, so zato identična stanjem vodikovega atoma. Da pri obravnavi večelektronskih atomov ne bomo mešali pojmov stanje atoma vodika in pa stanje obravnavanega atoma, bomo uporabljali namesto »stanje atoma vodika« izraz »nivo«. Rečemo, da elektroni v atomu zasedajo določene nivoje, označene s kvantnimi števili  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  in  $m_s$ .

Na katerih nivojih se nahajajo elektroni v atomih? Izkazalo se je, da lahko razumemo lastnosti atomov le, če predpostavimo, da se na nekem nivoju lahko nahaja le en elektron: zasedenost nivoja z

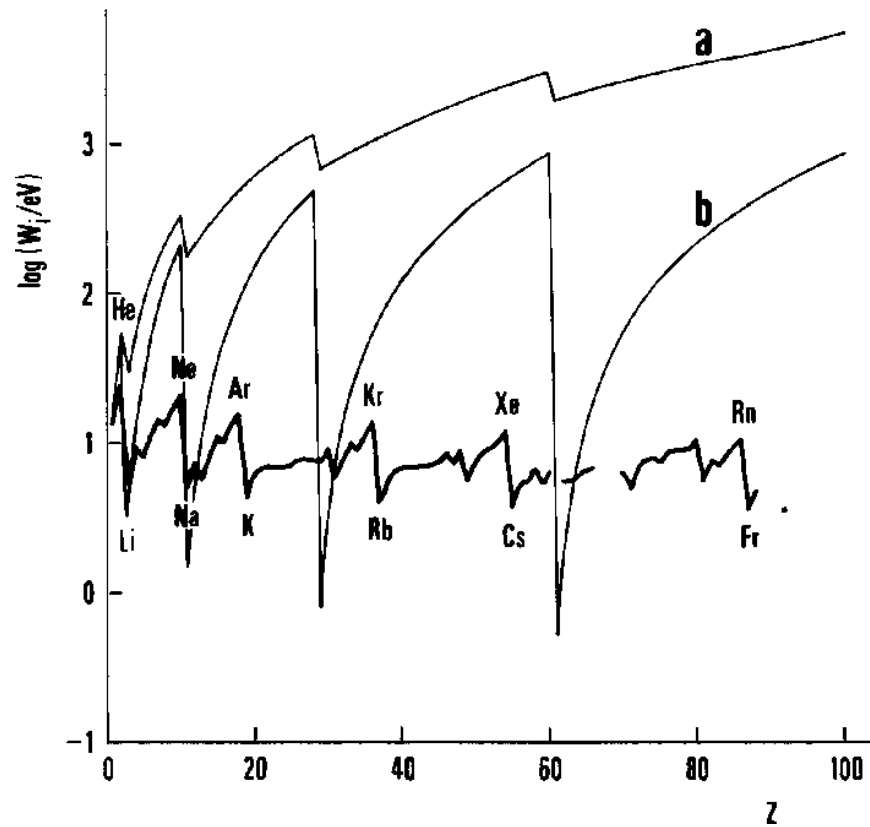
elektronom izključuje možnost, da bi se na taistem nivoju hkrati nahajal še drugi elektron (Paulijevo izključitveno načelo).

Z upoštevanjem Paulijevega izključitvenega načela si, še vedno za hipotetični atom brez medelektronskih interakcij, oglejmo, kako izgleda njegovo osnovno stanje. V osnovnem stanju atoma z vrstnim številom 2, helija, sta elektrona na obeh nivojih, ki ustrezata vrednosti glavnega kvantnega števila  $n = 1$ . Oba ta nivoja sta tudi zasedena v naslednjem atomu, litiju. Tretji litijev elektron pa mora zasesti enega od nivojev z glavnim kvantnim številom  $n = 2$ . Ker je število nivojev pri  $n = 2$  enako 8, zasedajo nivoje s tem kvantnim številom elektroni tudi še pri naslednjih sedmih atomih, do žlahtnega plina neona. Pri naslednjem atomu, natriju, samuje njegov enajsti elektron na nivoju z glavnim kvantnim številom  $n = 3$ , katerega tirno kvantno število je  $l = 0$ .

Nivoji z enakim glavnim kvantnim številom sestavljajo lupino. V vsakem atomu imamo nekaj lupin, ki so že zasedene (notranje lupine), in lupino, ki je zasedena z elektroni le delno (zunanja lupina). Vpliv zasedenosti lupin na lastnosti atomov se posebno nazorno vidi v odvisnostih lastnosti atomov od vrstnega števila. Prikazali bomo, kako je od vrstnega števila atomov odvisna njihova najmanjša ionizacijska energija in njihova velikost.

*Ionizacijska energija atoma* je energija, ki je potrebna, da atom ioniziramo, kar pomeni, da iz njega izbijemo enega od njegovih elektronov. Ker zasedajo elektroni različne nivoje, so njihove ionizacijske energije različne. Najmanjšo ionizacijsko energijo ima v splošnem elektron, ki je najbolj oddaljen od jedra atoma. Na sliki 5.3 so prikazane (debela črta) izmerjene najmanjše ionizacijske energije atomov. Če primerjamo ionizacijske energije atomov posameznih lupin, vidimo, da se njihova ionizacijska energija z večanjem  $Z$  povečuje. To je razumljivo, saj so elektroni iste lupine približno enako oddaljeni od jedra atoma, njihova povprečna oddaljenost se pa z večanjem vrstnega števila manjša zaradi močnejše elektrostatične privlačne sile med jedrom in elektroni. Največje vrednosti najmanjših ionizacijskih energij imajo atomi žlahtnih plinov neona, argona itd., to je atomi z zapolnjenimi lupinami. Najmanjše ionizacijske energije pa imajo atomi alkalnih kovin kot so litij, natrij, kalij itd., pri katerih je v od jedra najbolj oddaljeni lupini samo en elektron.

Slika 5.3 kaže na to, da se najmanjša ionizacijska energija spremeni nezvezno vedno potem, ko se napolnijo lupine. Do izrazitega skoka v odvisnosti najmanjših ionizacijskih energij realnih atomov od  $Z$  pride (sl. 5.3) pri heliju ( $Z = 2$ ) in pri neonu ( $Z = 10$ ) in pri drugih žlahtnih plinih. Vendar odvisnost najmanjše ionizacijske energije od vrstnega števila ne poteka tako, kot bi pričakovali ob predpostavki, da se pri večelektronskih atomih polnijo nivoji pa vrstnem redu, od vrednosti glavnega kvantnega števila  $n = 1$  navzgor. Na lastnosti atomov namreč vplivajo tudi sile med elektroni. Da bomo lažje uvideli, kako na lastnosti atomov vplivajo te sile, si najprej izračunajmo, kako se spreminja z  $Z$  najmanjša ionizacijska energija hipotetičnih atomov, pri katerih ne upoštevamo medelektronskih interakcij. Izračun je lahek, saj poznamo energije nivojev.



Slika 5.3: Najmanjša ionizacijska energija atomov v odvisnosti od vrstnega števila  $Z$  (debela črta). Tanki črti sta odvisnosti izračunanih najmanjših ionizacijskih energij od  $Z$  (a) za hipotetični atom brez medelektronskih interakcij in (b) za hipotetični atom, pri katerem upoštevamo zasenčenje naboja jedra z elektroni notranjih lupin.



Najmanjša ionizacijska energija je v atomu brez medelektronskih interakcij nasprotno enaka vezavni energiji elektrona, ki se nahaja v zunanji lupini. Iz enačbe 5.2 dobimo torej za ionizacijsko energijo

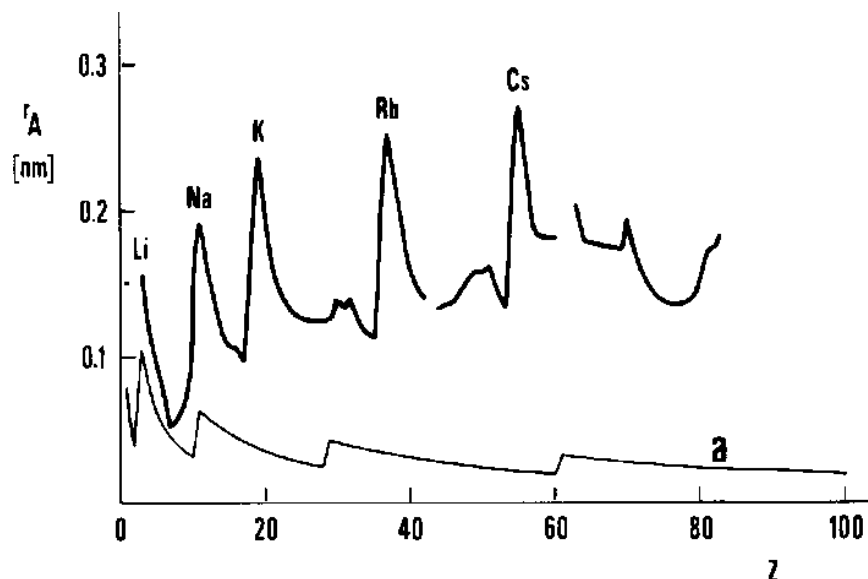
$$W_i^{(0)} = \frac{Z^2}{n_z^2} 13,6 \text{ eV}, \quad (5.6)$$

kjer je  $n_z$  glavno kvantno število zunanje lupine. Tudi tako izračunane najmanjše ionizacijske energije so prikazane na sliki 5.3 v odvisnosti od  $Z$  (krivulja a). Dobljene vrednosti so kar precej večje od izmerjenih, kar pomeni, da tudi medelektronske sile pomembno vplivajo na lastnosti atomov. Vsaj medelektronske sile med elektroni različnih lupin lahko vsaj približno upoštevamo, če predpostavimo, da na elektrone zunanje lupine deluje jedro, ki ima navidezni naboj, enak razliki med nabojem jedra in nabojem vseh elektronov notranjih, zapolnjenih lupin,

$$Z_{\text{ef}} = Z - \sum_{n=1}^{n_z-1} 2n^2 \quad (5.7)$$

in izračunamo najmanjše ionizacijske energije tako, da v enačbi 5.6 namesto  $Z$  vstavimo  $Z_{\text{ef}}$ . Dobimo krivuljo b na sliki 5.3. Če primerjamo tako dobljene najmanjše ionizacijske energije z izmerjenimi za prvih okrog dvanajst atomov, vidimo, da se lastnosti teh atomov vsaj kvalitativno ujemajo z lastnostmi poenostavljenega modela. Pri večjih vrednostih  $Z$  pa ne moremo govoriti niti o kvalitativnem ujemanju. Do nezvezne spremembe ionizacijske energije pride vedno, ko se napolni lupina, to pa je pri predpostavljenem modelu pri vrednostih vrstnega števila 2, 10, 28, 60, 110. Izmerjene nezveznosti pa so pri drugačnih vrednostih  $Z$ . Po neonu se prva nezveznost pojavi že pri  $Z = 18$  in ne šele pri  $Z = 28$  kot pri krivuljah a in b. To opažanje razložimo s tem, da imajo zaradi medelektronskih interakcij v atomu nivoji z različnimi vrednostmi tirnega kvantnega števila ( $l$ ) različne energije. Lupino, ki pripada glavnemu kvantnemu številu ( $n$ ), moramo zato razdeliti na  $n$  podlupin. Podlupine označujemo tako kot ustrezna stanja vodikovega atoma. Podlupino z vrednostima  $n = 4$  in  $l = 3$  na primer označimo s 4f. Energije nivojev podlupin so za manjše vrednosti tirnega kvantnega števila  $l$  manjše. Izkaže se tudi, da je lahko razlika med energijami nivojev različnih podlupin, ki pripadajo nekemu  $n$ , večja, kot je razlika med energijami nivojev dveh podlupin z različnima vrednostima  $n$ . Zato pride n. pr. do tega, da imajo nivoji podlupine 4s v atomu z  $Z = 19$  manjšo energijo kot jo imajo nivoji podlupine 3d. Tako si lahko razložimo, zakaj pride do nezveznosti v odvisnosti ionizacijskih energij od  $Z$  pri argonu ( $Z = 18$ ). Z argonom se je ravno napolnila podlupina 3p. Preden pride na vrsto podlupina 3d, se najprej napolni podlupina 4s (K in Ca). Med  $Z = 21$  in  $Z = 30$  se polnijo nivoji podlupine 3d in šele potem pride na vrsto podlupina 4p. Na podoben način bi lahko sledili odvisnosti ionizacijskih energij od  $Z$  med rubidijem ( $Z = 37$ ) in ksenonom ( $Z = 54$ ). Med cezijem ( $Z = 55$ ) in radonom ( $Z = 86$ ) pa se polni tudi podlupina 4f.

Naslednja zanimiva lastnost atomov so njihovi radiji. Izmerjeni radiji so podani na sliki 5.4 (debela črta). Vidimo, da so vsi atomi več ali manj istega reda velikosti, kar je izredno pomembno



Slika 5.4: Radiji atomov v odvisnosti od vrstnega števila. Krivulja a je povprečna oddaljenost od jedra najbolj oddaljenega elektrona, izračunana za atom brez medelektronskih interakcij ( $\langle r \rangle^{(0)}$ ).

pri njihovem združevanju v molekule in kristale. V odvisnosti atomskih radijev od  $Z$  tudi vidimo značilne nezveznosti, ki se pojavljajo pri istih  $Z$  kot pri odvisnosti najmanjših ionizacijskih energij od  $Z$ . Slika pa je obratna: alkalne kovine, ki imajo najmanjšo ionizacijsko energijo, imajo največje atome. Tudi v primeru radijev atomov je poučno, če si najprej ogledamo hipotetično odvisnost velikosti atomov od vrstnega števila za primer, ko pozabimo na medelektronske interakcije in za oceno velikosti atomov lahko uporabimo enačbo 5.4 za povprečno oddaljenost elektronov od jedra. Pri tem privzamemo, da je radij atoma podan v grobem z vrednostjo povprečne oddaljenosti elektrona od jedra za elektrone  $s$  ( $l = 0$ ) zunanje lupine:

$$\bar{r}^{(0)} = \frac{3n_z^2}{2Z} 0,053 \text{ nm} . \quad (5.8)$$

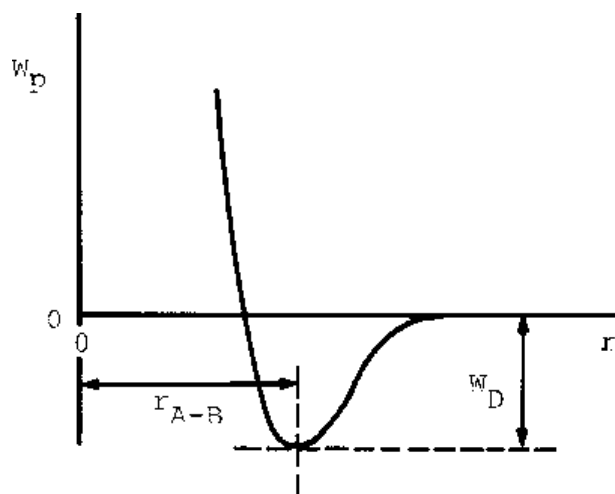
Tako izračunana odvisnost radija atomov od  $Z$  je prikazana na sliki 5.4 (krivulja a). Vedno, ko se prične polniti nova lupina, se radij atoma skokovito poveča. Med polnjenjem lupine se radiji manjšajo zaradi vse večje vrednosti naboja jedra. Na dejanske radije atomov, ki so tudi podani na sliki 5.4, pa seveda zopet vplivajo medelektronske interakcije. Istoimenski elektroni se med seboj odrivajo, zato so radii atomov večji, kot jih napove model atoma, pri katerem smo medelektronske interakcije zanemarili.

Študij podobnosti med kemijskimi lastnostmi elementov je privedel do njihove ureditve v periodni sistem, še preden je bila poznana struktura atomov. Tudi možnost ureditve elementov v periodni sistem je očitna posledica elektronske strukture atomov. Atomi, ki imajo podobno elektronsko strukturo elektronov na svoji zunanji lupini, oziroma točneje podlupini, imajo tudi podobne kemijske lastnosti. Alkalne kovine, n. pr. Li, Na, K, Rb, Cs in Fr imajo vse po en elektron na naj-

bolj oddaljeni podlupini, ki je podlupina s. Halogenim elementom F, Cl, Br in J pa po en elektron manjka, da bi bila napolnjena podlupina p.

### 5.3 Molekule in kristali

Molekule in kristali nastanejo, ker med določenimi atomi delujejo privlačne sile. Če med dvema atomoma deluje privlačna sila, se potencialna energija z zmanjševanjem razdalje med njima (razdaljo med atomoma definiramo kot razdaljo med jedroma obeh atomov) manjša. Potencialna energija pa se manjša le do razdalje, ko se pričneta prekrivati zunanji lupini obeh atomov. Za obojne elektrone namreč na istem mestu ni »prostora« in to se odraža z nastankom močne odbojne sile. Potencialna energija tako pri majhnih vrednostih medatomske razdalje strmo narašča. Tipična odvisnost potencialne energije od razdalje med atomoma je shematično prikazana na sliki 5.5. Vzamemo, da je vrednost potencialne energije nič pri neskončni oddaljenosti med atomoma. Pri določeni razdalji med atomoma  $A$  in  $B$  ( $r_{A-B}$ ) ima potencialna energija najmanjšo vrednost. Atoma, ko sta na tej oddaljenosti, sestavljata stabilno molekulo. Energijo, ki je potrebna, da atoma razdružimo, imenujemo disociacijska energija ( $W_D$ ). Kot primer smo tukaj obravnavali dvoatomno molekulo. Posamezni atomi pa se lahko privlačijo hkrati z več atomi, zato obstajajo tudi tri in večatomne molekule in pa kristali, to je strukture, ki v principu združujejo neskončno veliko atomov. Iz koliko atomov je sestavljena neka molekula, je odvisno od narave sil med njenimi atomi. V poglavju o molekulah in kristalih bomo posebej obravnavali tipe tako imenovanih močnih medatomskih sil. V drugem podpoglavju bomo opisali vzbujena stanja molekul in kristalov ter potem kot primer povezali vzbujena stanja kristalov z njihovo električno prevodnostjo.



Slika 5.5: Odvisnost potencialne energije od razdalje med atomoma v dvoatomni molekuli.

Tabela 5.1: Kristalografski ionski radiji nekaterih ionov.

ion	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
radij [nm]	0,068	0,098	0,133	0,148	0,169	0,181	0,196	0,220

### 5.3.1 Močne medatomske vezi

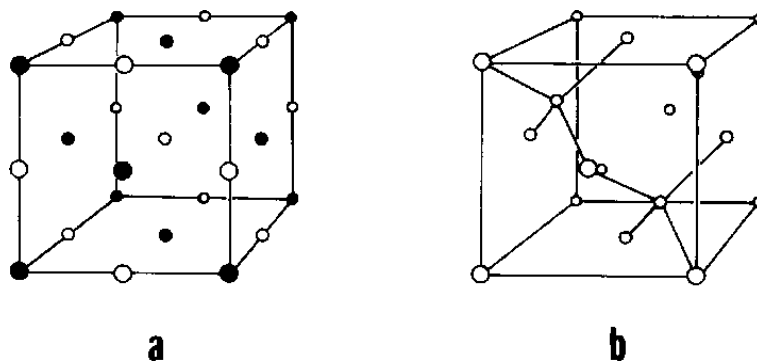
Obravnavali bomo ionsko, kovalentno in kovinsko vez. Disociacijske energije zaradi teh vezi so reda velikosti od 1 do 10 eV na vez, oziroma od 100 do 1000 kJ/mol. (kJ/mol je običajna enota pri obravnavi kemijskih vezi in jo bomo zato večinoma uporabljali tudi tukaj.) Ker je to veliko več kot je vrednost povprečne termične energije pri sobni temperaturi ( $kT = 0,025$  eV oziroma 2,5 kJ/mol), lahko pričakujemo, da so molekule in kristali, ki so rezultat teh vezi, pri sobni temperaturi stabilne strukture.

Ko nastane medatomska vez, se spremeni elektronska struktura obeh sodelujočih atomov. Elektronska struktura atomov se pri vsaki od omenjenih treh medatomskih vezi spremeni drugače.

*Ionska vez* je medatomska vez, ki nastane tako, da se elektron enega od sodelujočih atomov preseli na drugi atom, nastala iona pa se privlačita zaradi Coulombove sile. Ionska vez nastane med atomom, ki ga ni težko ionizirati, in atomom, ki elektron rad sprejme. Na sliki 5.3 vidimo, da imajo najmanjšo ionizacijsko energijo atomi alkalnih kovin. Elektrone najraje sprejmejo atomi halogenih elementov, zato je vez med kationom alkalne kovine in anionom halogena najbolj značilen primer ionske vezi. Kot primer ocenimo vrednost disociacijske energije molekule kalijevega klorida, KCl. Ionizacijska energija kalija je 4,34 eV, pri nastanku iona Cl<sup>-</sup> pa se sprosti energija 3,82 eV. Za prenos elektrona s kalija na klor je torej potrebna energija 0,52 eV. Med nastalima ionoma deluje Coulombova privlačna sila, zaradi katere se iona približata drug drugemu približno za toliko, kolikor znaša vsota njunih ionskih radijev (tabela 5.1). Vrednost potencialne energije pri tako določeni oddaljenosti med ionoma je -4,58 eV, kar da, če upoštevamo gornjih 0,52 eV za prenos elektrona, za disociacijsko energijo vrednost 4,06 eV. Izmerjena disociacijska energija za KCl je 4,40 eV.

Ionska vez med nekim kationom in nekim anionom pa ni ovira, da vsak od njiju ne bi deloval s silo še na druge ione. Posamezen ion lahko seveda močno sodeluje le s toliko ioni nasprotnega znaka, za kolikor le-teh je okrog njega prostora. Snovi, katerih atomi sodelujejo v ionskih vezeh, so običajno pri normalnih zunanjih pogojih v kristalnem stanju. Primer je kristal kuhinjske soli (NaCl). V tem kristalu ima vsak ion ene vrste za najbližje sosede šest ionov druge vrste (sl. 5.6a).

Kot je razvidno iz gornjega opisa, nastane ionska vez med atomi, ki so si bistveno različni v svoji elektronski strukturi. Pri enem od atomov mora obstajati tendenca, da elektron odda, medtem ko je drugi atom tak, da elektron rad sprejme. Situacija je drugačna pri tako imenovani

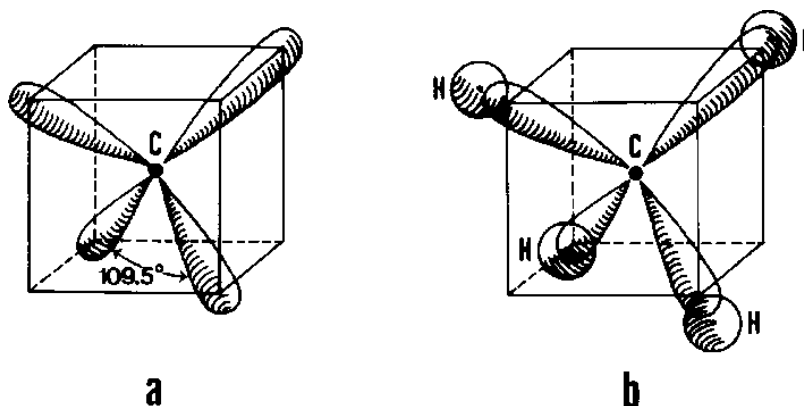


Slika 5.6: Dva primera kristalne mreže. a. Kristalna mreža kuhinjske soli (NaCl). b. Diamantna kristalna mreža.

*kovalentni vezi*, ki celo omogoča združitev atomov iste vrste. Kovalentne vezi nastanejo med atomi, ki imajo nepopolno zasedene zunanje elektronske lupine oziroma podlupine, kadar lahko pride do prekrivanja elektronskih oblakov nivojev dveh takih lupin. V polno zasedenih lupinah je zaseden vsak tirni nivo s parom elektronov, to je z elektronoma z nasprotno obrnjenima spinoma (oziroma z elektronoma z različnima vrednostima spinskega magnetnega števila  $m_s$ ). Ker se zaradi Paulijevega izključitvenega načela elektroni z enako obrnjenimi spini ne morejo nahajati na istem mestu, do prekrivanja elektronskih oblakov polno zasedenih lupin ne more priti. Žlahtne pline zato malokdaj najdemo v molekulah. V atomih z delno zasedeno zunanjo lupino pa je eden, lahko pa tudi več tirihih nivojev zasedenih le s po enim elektronom. Elektronska oblaka tako zasedenih tirihih nivojev dveh dotikajočih se atomov se lahko prekrijeta, če imata elektrona v njih nasprotna spina. V tem primeru elektrona obeh atomov sestavljata elektronski par. Atoma si tak elektronski par delita in si z njim vsaj občasno zapolnjujeta vsak svojo zunanjo lupino. Ta opis dogajanja v kovalentni vezi je le približen - pravilno bi lahko obravnavali to vez le z metodami kvantne mehanike. Vendar nam tudi gornji približni opis kovalentne vezi omogoči razumevanje ene njenih poglobitvinih značilnosti, to je lastnosti nasičenosti. Nek atom lahko tvori le toliko kovalentnih vezi, kolikor njegovih elektronov ni v paru z elektronom z istim tirihih kvantnim številom in nasprotnim spinom.

Kot primer enostavne kovalentne vezi si oglejmo vez med atomoma vodika v molekuli  $H_2$ . V vezi sodelujeta elektrona obeh vodikov. Ko sta atoma daleč narazen, se njuna elektrona nahajata na nivoju  $1s$  in nimata para. Ko pa se atoma približata drug drugemu, lahko njuna elektrona sestavita par elektronov, ki imata nasprotno obrnjena spina, katerega elektronski oblak prekriva celotno območje molekule. Vendar je verjetnost, da se elektrona nahajata v območju med jedroma, večja, kot da se nahajata izven tega območja. Kovalentne vezi, ki jih tvorijo elektroni podlupine s in katerih elektronski oblaki zato potekajo vzdolž veznice med jedroma obeh sodelujočih atomov, se imenujejo vezi tipa  $\sigma$ .

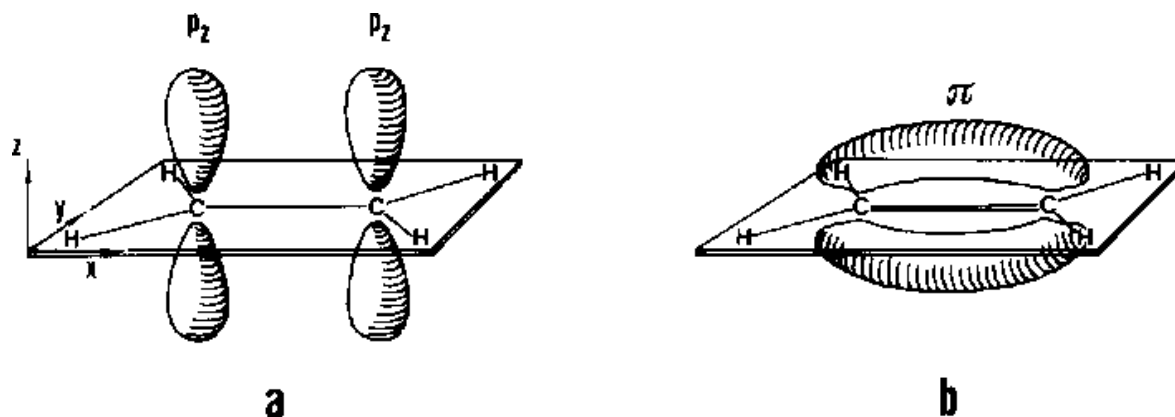
Med atomi v prvi vrsti periodnega sistema ima največ elektronov, ki lahko tvorijo kovalentne



Slika 5.7: a) Prostorska porazdelitev elektronskih oblakov nivojev  $sp^3$ . b) Prostorska predstavitev elektronskih oblakov v molekuli metana.

vezi, atom ogljika. Atom ogljika ima v zunanji lupini štiri elektrone in sicer ti elektroni zasedejo nivoje lupine z glavnim kvantnim številom 2. Da bi se ta lupina napolnila, potrebujemo še štiri elektrone. Zato lahko vsak atom ogljika tvori štiri kovalentne vezi. Te vezi so razporejene prostorsko v različnih molekulah na različne načine, odvisno od drugih atomov, ki tvorijo neko molekulo. V metanu,  $CH_4$ , nastanejo štiri kovalentne vezi med atomom ogljika in štirimi vodiki. Metan ima obliko tetraedra, v katerega ogliščih se nahajajo atomi vodika. Atom ogljika se nahaja v središču tetraedra. Le v tako zgrajeni molekuli so si vsi štirje atomi vodika enakovredni, kar velja tudi za vse štiri kovalentne vezi. Kovalentne vezi med atomi vodika in atomom ogljika imajo očitno smeri, ki povezujejo središče tetraedra z njegovimi štirimi oglišči. Podobno razporeditev kovalentnih vezi najdemo v kristalu ogljika. Atomi v tem kristalu so razporejeni v tako imenovani diamantni mreži, katere značilnost je, da je vsaka njena točka središče tetraedra, katerega oglišča so sosednje točke v mreži (sl. 5.6b).

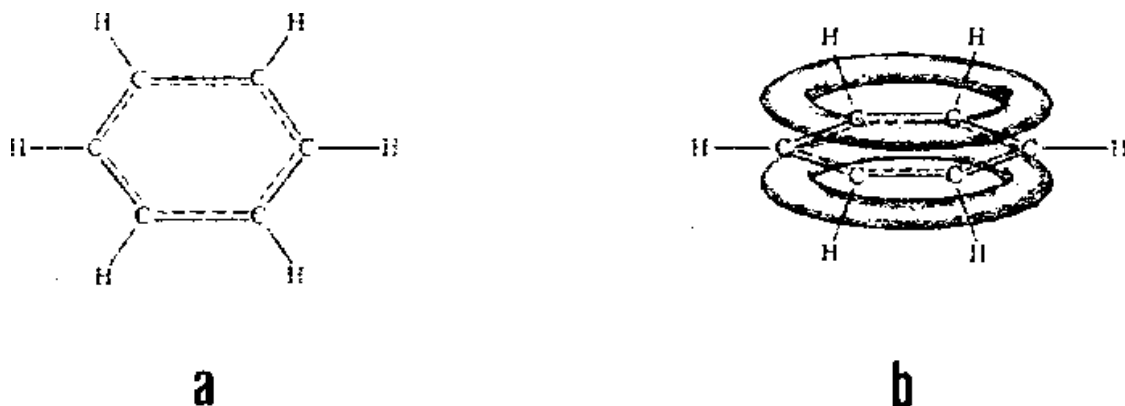
Oglejmo si sedaj, kako je geometrijska razporeditev atomov v molekulah povezana z elektronsko strukturo molekul. Naredimo to najprej za zgoraj opisano tetraedrsko konfiguracijo atomov. Hitro lahko ugotovimo, da s štirimi zunanjimi elektroni atoma ogljika, če bi bili razporejeni v nivojih  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  in  $2p_z$  (sl. 5.2), ne bi mogle nastati štiri enake kovalentne vezi v opisani tetraedrski konfiguraciji. Ker pa imajo ti nivoji enake energije ( $s$  in  $p$  nivoji vsaj približno), lahko, v skladu s pravili kvantne mehanike, elektronsko strukturo atoma ogljika podamo tudi z drugačnimi štirimi enoelektronskimi nivoji, katerih vsak je drugačna mešanica gornjih štirih nivojev. Elektronski oblaki tako dobljenih enoelektronskih nivojev so razporejeni v smereh od središča tetraedra do njegovih oglišč (sl. 5.7a). Na ta način so v molekuli metana elektroni v vezeh razporejeni tako, da so si vezi kar se da narazen. Ker so nivoji v metanu mešanice (hibridi) enega nivoja  $s$  in treh nivojev  $p$ , jih označujemo z  $sp^3$ . Pri nastanku molekule  $CH_4$  nastanejo torej štiri kovalentne vezi tipa  $\sigma$ , v katerih paroma nastopajo po en elektron  $sp^3$  ogljika in elektron  $1s$  vodika (sl. 5.7b).



Slika 5.8: Geometrijska razporeditev jeder atomov v molekuli etilena (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). b) Prostorska predstavitev elektronskega oblaka vezi  $\pi$  med ogljikoma v molekuli etilena.

Kako se nivoji premešajo v neki molekuli, je odvisno od števila atomov v njej in njihove elektronske strukture. Kot smo videli, elektronska struktura atoma ogljika, ki privede do tetraedrske konfiguracije njegovih kovalentnih vezi, nastane z mešanico štirih nivojev  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  in  $2p_z$ . Oglejmo si sedaj še drugo značilno geometrijsko razporeditev kovalentnih vezi, ki jih tvori atom ogljika. Kot primer bomo obravnavali etilen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Vsi atomi te molekule se nahajajo na isti ravnini (sl. 5.8a). To si razložimo takole. Trije od atomskih nivojev ogljika,  $s$ ,  $p_x$  in  $p_y$  se v tej molekuli pomešajo v hibride tipa  $sp^2$ , katerih značilnost je, da so njihovi elektronski oblaki razporejeni vzdolž treh smeri v ravnini  $x-y$ , pri čemer je kot med dvema sosednjima smerema enak  $120^\circ$ . Četrty ogljikov zunanji elektron ostane v nivoju  $p_z$ . Dva od elektronov tipa  $sp^2$  vsakega atoma ogljika v etilenu tvorita kovalentne vezi tipa  $\sigma$  z atomoma vodika, oba tretja elektrona tipa  $sp^2$  pa tvorita kovalentno vez tipa  $\sigma$  med ogljikoma. Opisane kovalentne vezi tipa  $\sigma$  še niso zadosten razlog, da bi bilo vseh šest atomov etilena togo vezanih na isto ravnino. Eno od obeh skupin CH<sub>2</sub> bi lahko še vedno zavrteli napram drugi okrog osi vzdolž vezi C-C. Izkaže pa se, da ta zavrtitev ni možna zaradi nastanka tako imenovane vezi  $\pi$ , ki jo naredita elektrona  $2p_z$  obeh ogljikov.  $\pi$ -vezi so drugačne od vezi  $\sigma$  v tem, da elektronski oblak para elektronov, ki tvorita vez, ni osnosimetričen glede na os, ki povezuje obe jedri.  $\pi$ -vez je najmočnejša, ko se elektronska oblaka  $2p_z$  elektronov najbolj prekrivata, kot je nakazano na sliki 5.8b. Do največjega prekrivanja teh nivojev pride takrat, ko so atomi obeh skupin CH<sub>2</sub> v isti ravnini in zato oba  $p_z$  oblaka enako usmerjena. Ker sta ogljika v etilenu povezana z dvema paroma elektronov, je vez med njima dvojna, kar se simbolično tako, kot je to na sliki 5.8b, označuje z dvojno črto.

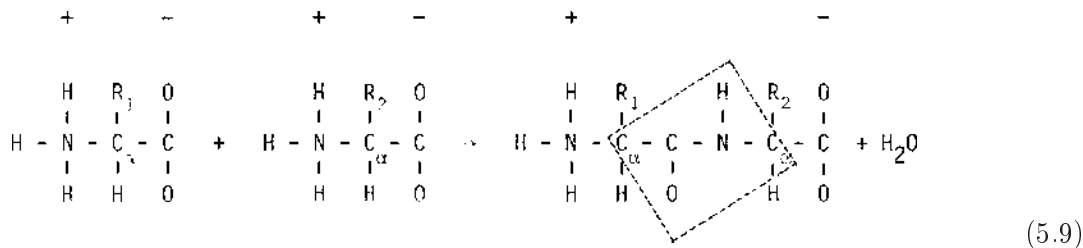
Pomemben primer molekul, ki so zaradi vezi  $\pi$  toge in planarne, so ciklične molekule. Pri teh molekulah pride do delokalizacije vezi  $\pi$ . Kot primer bomo obravnavali molekulo benzena (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Geometrijska razporeditev atomov v tej molekuli je prikazana na sliki 5.9a. Že iz razporeditve atomov lahko po analogiji z etilenom sklepamo, da se trije elektroni zunanje lupine ogljikov pomešajo



Slika 5.9: a) Geometrijska razporeditev jeder atomov v molekuli benzena ( $C_6H_6$ ). b) Prostorska predstavitev elektronskega oblaka delokaliziranih vezi  $\pi$  v molekuli benzena.

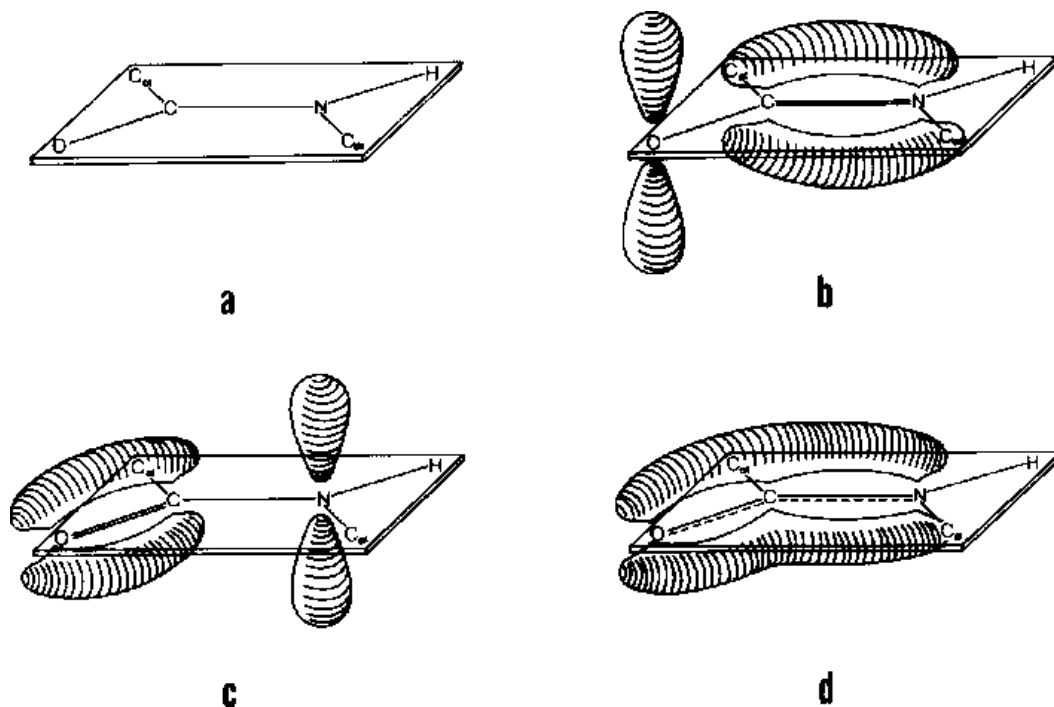
v stanja  $sp^2$ , četrti pa zaseda nivo  $2p_z$ . Atomi ogljika naredijo po eno vez tipa  $\sigma$  z atomom vodika, dve pa s sosednjima atomoma ogljika (sl. 5.9a).  $p_z$  elektroni sodelujejo v vezeh  $\pi$ . Do delokalizacije vezi pride zato, ker je šest  $p_z$  elektronov dovolj le za tvorbo treh lokaliziranih  $\pi$  vezi, vseh vezi med ogljiki pa je v molekuli šest. V benzenu pride do tega, da se namesto treh lokaliziranih elektronskih oblakov napravi zaključen elektronski obroč, katerega en del je nad, drugi pa pod ogljiki (sl. 5.9b). Delokalizirane  $\pi$  vezi označujemo s črticami (sl. 5.9).

Do delne delokalizacije  $\pi$  elektronov pride tudi v peptidni vezi, to je vezi, ki v polipeptidnih verigah povezuje aminokislino. Vzemimo, da dve aminokislini reagirata v dipeptid pri takih pogojih (n. pr. pri  $pH \approx 7$ ), da je amino skupina ionizirana, vodik karboksilne skupine pa disociiran:



$R_1$  in  $R_2$  sta ustrezna ostanka obeh aminokislin. V peptidni vezi sodelujejo vsi atomi, ki so znotraj črtkanega pravokotnika na desni strani enačbe 5.9. Ti atomi so geometrijsko razporejeni (sl. 5.10a) tako kot atomi v etilenu. Tudi elektronski strukturi elektronov kovalentnih vezi etilena in peptidne vezi sta si podobni. Kot lahko sklepamo iz te podobnosti, se tudi tukaj atomski nivoji tako atoma C kot atoma N v peptidni vezi premešajo v nivoje tipa  $sp^2$ . Atoma  $C_\alpha$  imata elektronske nivoje tipa  $sp^3$  in zato tvorita z atomoma C in N enojne vezi tipa  $\sigma$ . Kar se tiče nastanka vezi tipa  $\pi$ , bi bila elektronska struktura peptidne vezi najbolj podobna etilenovi, če bi tudi po nastanku dipeptida ostal negativni naboj na kisiku, dušik bi pa ostal pozitiven. Ion  $N^+$  ima enako elektronsko strukturo kot ogljik in med njima lahko nastane vez  $\pi$  tako kot med ogljikoma etilena. Z ionom  $O^-$  se lahko v tem primeru veže ogljik samo z eno vezjo tipa  $\sigma$ , ker se s tvorbo te vezi lupina 2 v





Slika 5.10: a) Geometrijska razporeditev jeder atomov, ki sodelujejo v peptidni vezi. b) in c) Prostorska predstavitev dveh hipotetičnih skrajnih razporeditev elektronov v peptidni vezi. d) Prostorska predstavitev elektronskega oblaka delokalizirane vezi  $\pi$  v peptidni vezi.

kisiku že napolni. Opisana elektronska struktura je shematično prikazana na sliki 5.10b, kjer sta od kisikovih elektronov prikazana le elektrona  $2p_z$ . Atomi v peptidni vezi so drugi kot v etilenu, zato moramo upoštevati še druge možnosti za razporeditev njihovih elektronov. Drugo skrajno možnost dobimo, če si mislimo, da se po reakciji med aminokislinama elektron iz negativnega kisika preseli na pozitivni dušik. V tem primeru se vzpostavi vez tipa  $\pi$  med kisikom in ogljikom, ni je pa med ogljikom in dušikom, kajti oba dušikova nivoja  $2p_z$  sta zasedena (sl. 5.10c). V peptidni vezi pa dejansko pride do mešanice na slikah 5.10b in 5.10c prikazanih elektronskih struktur, posledica česar je podobno kot pri benzenu delokalizacija vezi  $\pi$  med dve njeni možni lokaciji. Ustrezni elektronski oblak se razteza od kisika preko ogljika do dušika, kot je shematično prikazano na sliki 5.10d. Pomembna posledica vzpostavitve opisane vezi tipa  $\pi$  v peptidni vezi je togost tistih delov polipeptidov, ki pripadajo peptidnim vezem. Iz opisane elektronske strukture peptidne vezi lahko tudi sklepamo, da njeni atomi sestavljajo električni dipol. Središče pozitivnih nabojev je nekje med dušikom in ogljikom, središče negativnih nabojev pa nekje med ogljikom in kisikom.

Kot poseben primer kovalentnih vezi opišemo še elektronsko strukturo molekule vode,  $H_2O$ . Elektronsko strukturo vode lahko v prvi aproksimaciji primerjamo z elektronsko strukturo pri metanu. Obe molekuli imata namreč enako število elektronov. Kot pri ogljiku metana se pri kisiku vode tirni elektronski nivoji druge lupine premešajo v nivoje tipa  $sp^3$ . Dva od teh nivojev sta

zasedena s po enim elektronom, katerih vsak sodeluje z elektronom ustrežajočega vodika pri tvorbi kovalentne vezi, v drugih dveh nivojih pa se nahajata po dva elektrona. Kisik v molekuli vode tvori dve kovalentni vezi in ima dva elektronska para. Ena od posledic opisane elektronske strukture pri vodi je, da je kot med zveznicama med jedrom kisika in obema jedroma vodika ( $104^\circ$ ) približno enak kotu med smerema med središčem in dvema ogliščema tetraedra ( $109^\circ$ ). Za razliko od metana sta središči pozitivnih in negativnih nabojev pri molekuli vode na različnih mestih in ima zato molekula relativno velik električni dipol ( $6,1 \cdot 10^{-30}$  Asm).

Enako število elektronov kot voda in metan ima tudi amoniak,  $\text{NH}_3$ . Tudi strukturo te molekule si lahko razložimo z elektronskimi stanji tipa  $sp^3$ . Če je jedro dušika v središču tetraedra, so trije protoni približno v treh njegovih ogliščih. Elektronski oblak dveh dušikovih elektronov iz druge lupine, ki nista udeležena pri tvorbi kovalentnih vezi z vodikom, se nahaja v smeri višine trikotne piramide, katere oglišča so atomi amoniaka, njeno osnovno ploskev pa dobimo s povezavo protonov. Tudi molekula amoniaka ima električni dipol.

Tretji tip medatomske sil, pomemben pri tvorbi kristalov kovin, je *kovinska vez*. Kovine nastanejo iz atomov, ki imajo za enega ali nekaj elektronov majhno ionizacijsko energijo. Pri tvorbi kristala se nastali ioni razporedijo v kristalno mrežo, disociirani elektroni pa se svobodno gibljejo po celotnem prostoru, ki ga zavzema snov. Kovinsko vez imenujemo privlačno silo, ki deluje med mrežo pozitivnih ionov in enakomerno porazdeljenim oblakom prostih – delokaliziranih – elektronov.

### 5.3.2 Vzbujena energijska stanja v molekulah in kristalih

Pri obravnavi medatomske sil smo spoznali lastnosti molekul in kristalov v njihovem osnovnem stanju. Vrsta lastnosti molekul in kristalov pa je odvisna tudi od tega, kakšna so v teh sistemih vzbujena stanja.

Energijska stanja molekul razdelimo na *elektronska*, *vibracijska* in *rotacijska*. Elektronska stanja v molekulah so analogna vzbujenim stanjem v atomih. V atomih pridemo v vzbujeno stanje s preskokom elektrona na nivo z višjo energijo. V molekulah pride elektron iz osnovnega stanja v enega od molekulskih nivojev z večjo vrednostjo energije. Tipične razlike v energijah elektronskih vzbujenih stanj merimo v elektronskih voltih. Molekule pa lahko vzbudimo tudi tako, da jim povečamo energijo nihanja jeder atomov enega proti drugemu. Tako kot pri gibanju elektronov okrog jeder so tudi pri nihanju atomskih jeder v molekulah možne le določene vrednosti energij. Tem energijam ustrezajo vibracijska stanja molekul. Razlike med energijami vibracijskih stanj so reda velikosti 0,001 do 0,1 eV. Rotacijska stanja molekul so stanja z različnimi energijami vrtenja molekul okrog njihovih osi. Razlike med energijami teh stanj so reda velikosti 0,0001 eV.

Energijska stanja v kristalih lahko razdelimo na elektronska in vibracijska. Vibracijska stanja so tudi tukaj posledica nihanj jeder atomov kristala drugega proti drugemu. Značilnost elektronskih

stanj v kristalih je, da imajo lahko samo vrednosti energij znotraj določenih intervalov, ki jih imenujemo energijski pasovi. Poskušajmo to razumeti.

Predstavljajmo si veliko število ( $N$ ) enakih atomskih jeder, ki so v kristalu urejeno razporejena, in en sam elektron. V kakšnih stanjih je lahko ta elektron in kakšne energije lahko ima? Če bi bila razdalja med jedri zelo velika, bi se elektron nahajal v bližini enega od jeder in bi bil v enem od atomskih energijskih stanj s temu stanju ustrezno porazdelitvijo okoli jedra. Druga jedra zaradi velike oddaljenosti ne bi vplivala nanj. Ker pa lahko elektron izbere kateregakoli od  $N$  jeder, dobimo iz vsakega atomskega energijskega nivoja  $N$  različnih stanj, ki imajo vsa energijo atomskega stanja in predstavljajo elektron lokaliziran pri različnih jedrih.

Sedaj si predstavljajmo, da zmanjšujemo razdaljo med jedri, dokler ne dobimo realnega kristala. Ko postane medjedrska razdalja primerljiva s širino porazdelitve lokaliziranega elektronskega stanja, začne elektron pri enem jedru čutiti tudi sosednje jedro. Zato pride, na podoben način kot pri delokaliziranih kovalentnih vezeh, do mešanja lokaliziranih elektronskih stanj. Tako dobimo nelokalizirana stanja elektronov, kar pomeni, da elektron ne pripada več določenemu jedru, ampak je porazdeljen po vseh jedrih v kristalu. Pri tem mešanju se število stanj ohranja, tako da  $N$  lokaliziranim stanjem ustreza  $N$  različnih nelokaliziranih stanj, ki pa se med seboj razlikujejo po energiji, ker ustrezajo drugačnim porazdelitvam elektrona po kristalu. Največja energija ( $W_{\text{maks}}$ ), ki jo na tak način dobimo iz danega atomskega stanja, je večja od atomske energije, najmanjša ( $W_{\text{min}}$ ) pa manjša. Glede na to, da je  $N$  zelo veliko število, se energije posameznih stanj tako malo razlikujejo med seboj, da lahko govorimo o zvezni porazdelitvi energij med  $W_{\text{maks}}$  in  $W_{\text{min}}$ .

Vidimo, da iz vsakega atomskega energijskega nivoja dobimo v kristalu  $N$  dovoljenih energijskih stanj v energijskem pasu s širino  $W_{\text{maks}} - W_{\text{min}}$ . Širina pasu je merilo za delokalizacijo elektronov in je odvisna od tega, kakšnemu atomskemu stanju pas pripada. Atomska stanja z majhnim glavnim kvantnim številom oziroma veliko vezavno energijo predstavljajo elektronska stanja, ki so blizu jedra in zato na njih sosednja jedra le malo vplivajo. Širina pasu je v tem primeru zelo majhna, tako da še vedno lahko govorimo o lokaliziranih elektronih. Pri višjih glavnih kvantnih številih pa je elektron porazdeljen bolj stran od jedra (sl. 5.1), zato čuti sosednja jedra in ustrezna širina pasu je večja. Elektroni so delokalizirani. Pri višjih energijskih pasovih pride lahko celo do tega, da je širina pasu večja od razdalje do naslednjega pasu. Pravimo, da se pasovi prekrivajo.

V kristalih, sestavljenih iz enakih večelektronskih atomov, se elektroni porazdelijo v osnovnem stanju tako, da je celotna energija čim manjša, in ob upoštevanju Paulijevega pravila, da je v enem nivoju lahko le en elektron. Ker moramo upoštevati še to, da imamo dve možnosti za spin elektrona, lahko spravimo v en pas  $2N$  elektronov. Če se pasovi ne prekrivajo, so za atome, ki imajo sodo število elektronov, spodnji pasovi popolnoma polni, gornji pa prazni. Pri atomih z lihim številom elektronov pa pride do tega, da je zadnji pas, v katerem so še elektroni, do polovice zaseden.

To določa tudi toplotne in električne lastnosti kristalov. Elektronsko stanje sistema se namreč spreminja lahko le tako, da elektroni prehajajo iz enega stanja v drugega. Če so pasovi polni, ti prehodi niso možni. Take snovi so toplotni in električni izolatorji, n. pr. diamant. Če pa pas ni popolnoma zaseden, se elektronsko stanje lahko spreminja pod vplivom električnega polja ali temperature in snovi so električni in toplotni prevodniki (n. pr. litij). Električni prevodniki so lahko tudi kristali, pri katerih se pasovi prekrivajo, ker elektroni lahko prehajajo iz enega pasu v drugega.

Omenimo naj še polprevodnike. Pri njih je najvišji pas poln, vendar je energijska vrzel do naslednjega praznega pasu tako majhna, da že zaradi termične energije pride do prehodov elektronov v prazen pas. K električni prevodnosti prispevajo ti vzbujeni elektroni kot tudi tisti, ki so ostali v spodnjem pasu, ker le-ta ni več poln. Zaradi takega mehanizma prevajanja je prevodnost polprevodnikov močno odvisna od temperature in raznih nečistoč in primesi, ki vplivajo na elektronska stanja.

Pri molekulkah kristalnih, to je kristalnih, sestavljenih iz molekul, moramo upoštevati, da je osnovni gradnik molekula. Pri kristalu iz atomarnega vodika bi imeli na primer le do polovice zaseden pas, ker ima vodik le en elektron, in sistem bi bil prevodnik. V resnici pa se po dva atoma najprej s kovalentno vezno povežeta v molekulo  $H_2$  in te tvorijo kristal. Ker imamo sedaj sodo število elektronov na osnovno enoto, je kristal  $H_2$  izolator.

## 5.4 Šibke medatomske in medmolekulske sile

Poleg sil, ki vodijo do ionske, kovalentne in kovinske vezi, delujejo med atomi tudi sile, ki so manjše od njih za nekaj redov velikosti. Podobne sile delujejo tudi med molekulami. Zaradi teh šibkih medatomskih in medmolekulskih sil se snovi, ki so pri normalnih temperaturah okrog 300 K v plinastem stanju, pri dovolj nizkih temperaturah vendarle utekočinijo in pri še nižjih temperaturah kristalizirajo. Šibke medatomske in medmolekulske sile so pomemben dejavnik tudi pri drugih pojavih. Zaradi njih se lastnosti realnih plinov razlikujejo od lastnosti idealnega plina. Igrajo odločilno vlogo pri nastanku sekundarne, terciarne in kvartarne strukture proteinov. Z njimi se vežejo substrati na encime. Odgovorne so za stabilnost bioloških membran.

Kot bomo videli, so interakcije zaradi šibkih medatomskih in medmolekulskih sil reda velikosti povprečne termične energije pri normalnih temperaturah, zato kompleksi, ki nastanejo zaradi njih, niso stabilne strukture in ne obstanejo za dolgo časa. Naj omenimo na tem mestu, da je za delovanje bioloških sistemov izredno pomembna prisotnost tako močnih medatomskih kot šibkih medmolekulskih sil. Močne kovalentne vezi n. pr. omogočajo nastanek stabilnih biopolimerov. Do sinteze in razgradnje le-teh pride le s pomočjo specifičnih encimskih reakcij. Šibke sile pa omogočajo, da

sistem »živi«: posamezni njegovi deli se spontano združujejo in razdružujejo in tako omogočajo potek za delovanje celic pomembnih procesov.

V prvem podpoglavju bomo obravnavali šibke elektrostatske in van der Waalsove sile, v drugem pa vodikovo vez.

### 5.4.1 Šibke elektrostatske in van der Waalsove sile

Sila med naboji, Coulombova sila, vodi do možnih ionskih vezi. Elektrostatske sile pa delujejo tudi med nabojem in nevtralnimi atomi ali molekulami, ter med molekulami, če so naboji v le-teh razporejeni neenakomerno. Te sile so v splošnem šibkejše kot Coulombova sila in jih zato imenujemo šibke elektrostatske sile. Šibke elektrostatske sile se od Coulombove sile razlikujejo tudi v tem, da hitreje pojemajo z razdaljo med sodelujočima delcema. Kot primer bomo obravnavali silo med nabojem in dipolom ter silo med dvema dipoloma.

Potencialno energijo stalnega dipola  $\vec{p}$  v električnem polju  $\vec{E}$ , ki smo jo zapisali v poglavju 4.1.4 na strani 119, lahko napišemo tudi v obliki, kjer nastopa skalarni produkt

$$W = -\vec{p} \cdot \vec{E}. \quad (5.10)$$

Potencialno energijo zaradi sile med nabojem  $e$  in stalnim dipolom  $\vec{p}$  dobimo tako, da v izraz (5.10) vstavimo električno polje  $\vec{E}$  naboja  $e$  na mestu dipola

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}, \quad (5.11)$$

kjer ima vektor oddaljenosti  $\vec{r}$  smer od naboja proti dipolu. Torej

$$W_{e-p} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r^2} \left( \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right). \quad (5.12)$$

Interakcijska energija, ki za sile med naboji pada kot  $1/r$ , za naboj in dipol pada kot  $1/r^2$ . Sila je lahko odbojna ali privlačna, odvisno od tega, kje in kako je dipol postavljen glede na naboj. Če je bliže naboju istoimenski pol dipola, je sila odbojna, sicer pa privlačna.

Potencialno energijo dveh stalnih dipolov bi dobili tako, da bi v enačbo (5.10) vstavili izraz za električno polje drugega dipola na mestu prvega. Ker električno polje dipola pada s tretjo potenco razdalje, je tudi potencialna energija dveh stalnih dipolov sorazmerna  $1/r^3$ .

$$W_{p-p} \propto \frac{1}{r^3}. \quad (5.13)$$

Ustrezna sila je lahko privlačna ali odbojna, odvisno od lege in smeri dipolov.

Drugače je z induciranimi dipoli. Če atom ali molekula nimata stalnega dipola, še vedno interagirata z nabojem zaradi dipola, ki ga električno polje inducira (pogl. 4.1.4)

$$\vec{p}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E}, \quad (5.14)$$

kjer je  $\alpha$  polarizabilnost atoma ali molekule. V tem primeru ne moremo direktno uporabiti zveze, ki velja za stalne dipole. Izhajamo iz diferencialne zveze, ki sledi iz (5.10) in pove, za koliko se spremeni energija stalnega dipola  $\vec{p}$ , če se električno polje spremeni za  $d\vec{E}$ :

$$dW = -\vec{p} \cdot d\vec{E}, \quad (5.15)$$

tako da je energija dipola podana z integralom

$$W = - \int_0^{\vec{E}} \vec{p} \cdot d\vec{E}. \quad (5.16)$$

Za stalni dipol je  $\vec{p}$  konstanten in integral (5.16) da seveda zopet izraz (5.10). Pri induciranih dipolih pa velja zveza (5.14) in med naraščanjem električnega polja narašča tudi dipol, tako da iz (5.16) dobimo

$$W = - \int_0^{\vec{E}} \alpha \vec{E} \cdot d\vec{E} = -\frac{1}{2} \alpha E^2 = -\frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{E}. \quad (5.17)$$

Interakcijsko energijo med nabojem in induciranim dipolom dobimo, če v enačbo (5.17) vstavimo električno polje naboja (en. 5.11)

$$W_{e-p}^{\text{ind}} = -\frac{1}{2} \alpha \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r^2} \right)^2 \quad (5.18)$$

Energija pada s četrto potenco razdalje. Ustrezna sila je vedno privlačna, ker naboj vedno na atomu oziroma molekuli bliže sebi inducira nasprotnoimenski naboj.

Tukaj lahko omenimo še polarne molekule v plinih in tekočinah, kjer dipoli zaradi termičnega gibanja ves čas spreminjajo svojo smer, tako da je v odsotnosti električnega polja povprečni dipol enak nič. V električnem polju se dipol preferenčno orientira v smeri  $\vec{E}$ , tako da je povprečni dipol različen od nič. Za visoke temperature in majhna električna polja (pri  $kT \gg 2pE$ ) velja enačba

$$\langle \vec{p} \rangle = \frac{p^2}{3kT} \vec{E}. \quad (5.19)$$

Ta zveza je analogna izrazu (5.14) in faktor  $p^2/3kT$  ustreza polarizabilnosti polarne molekule. Zato tudi za interakcijsko energijo naboja s polarno molekulo v plinu ali tekočini velja zveza (5.18).

Interakcijsko energijo dipola z induciranim dipolom bi dobili tako, da bi v izraz (5.17) vstavili električno polje dipola. Ker le-to pada z  $r^3$ , pada interakcijska energija z  $r^6$ :

$$W_{p-p}^{\text{ind}} \propto -\frac{1}{r^6}. \quad (5.20)$$

Tudi v tem primeru je ustrezna sila privlačna, ker dipol vedno inducira na molekuli dipol, ki je obrnjen v smeri njegovega električnega polja.

Privlačne sile pa delujejo tudi med atomi oziroma molekulami, od katerih nobena nima stalnega dipola. To so sile, ki jih je upošteval van der Waals v svoji enačbi stanja za realni plin in se zato po njem imenujejo van der Waalsove sile. Tudi atomi in molekule, ki nimajo stalnega dipola, so dipoli

v vsakem trenutku, saj so sestavljeni iz pozitivnih in negativnih delcev, ki ves čas spreminjajo svojo medsebojno lego. Vrednost dipola pri teh atomih in molekulah niha okoli povprečne vrednosti nič. Trenutni dipol na eni molekuli inducira dipol na drugi molekuli. Dva taka dipola na končni medsebojni oddaljenosti pa vplivata drug na drugega tako, da časovno povprečje njune dipol-dipolne interakcije ni nič. Dobljena sila je privlačna in njena potencialna energija pada z  $r^6$ . Sorazmerna je polarizabilnostima obeh atomov oziroma molekul.

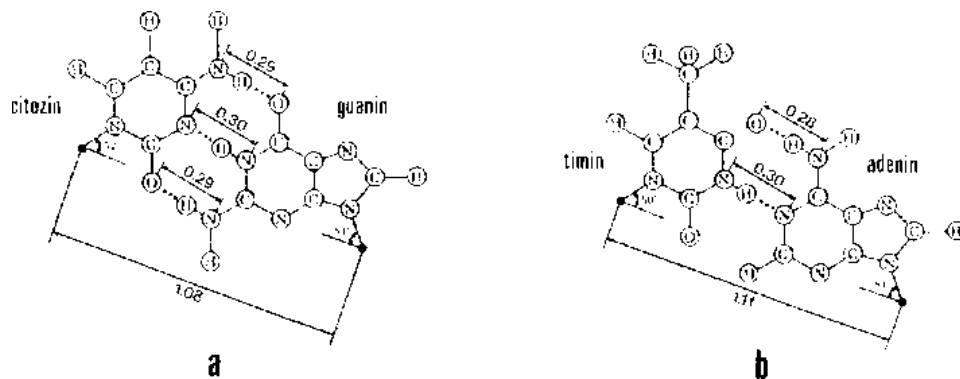
Atomi in molekule se zaradi privlačnih šibkih elektrostatskih sil in van der Waalove sile lahko približajo drug drugemu samo do tiste medsebojne oddaljenosti, ko prično zaradi prekrivanja elektronskih oblakov delovati med njimi odbojne sile. Odvisnost celotne potencialne energije od oddaljenosti med atomoma oziroma molekulama je podobna kot na sliki 5.5, le da so disociacijske energije tukaj reda velikosti 1–10 kJ/mol.

### 5.4.2 Vodikova vez

Tipična vodikova vez je vez med molekulama, katerih prva vsebuje skupino O-H ali skupino N-H, druga pa ima na enem od svojih atomov prost elektronski par. Že pri poglavju o kovalentnih vezeh smo ugotovili, da imata tak par v nekaterih spojinah kisik in dušik, zato imamo, posebno v organskih spojinah, največkrat opravka z vodikovimi vezmi  $O - H \cdots O$ ,  $O - H \cdots N$ ,  $N - H \cdots O$  in  $N - H \cdots N$ .

Kot primer si najprej oglejmo vodikovo vez, ki nastane med dvema molekulama vode. V tej vezi sodeluje skupina O-H ene molekule in prost elektronski par kisika druge molekule. Potencialna energija vezi je najmanjša pri medsebojni oddaljenosti jeder kisikov približno 0,3 nm. Medsebojna oddaljenost jeder kisikov pa ni edini geometrijski parameter vodikove vezi, ker je v le-tej udeležen še tretji atom – vodik. Potencialna energija je odvisna tudi od kota, ki ga oklepata veznica med kisikoma in smer vezi O-H. Izkaže se, da je potencialna energija sistema najmanjša takrat, ko je vrednost tega kota nič. To pomeni, da ležijo v vodikovi vezi atomi na isti premici. Da pride do vodikove vezi med molekulama vode, je pomembna tudi orientacija molekule, ki prispeva prost elektronski par. Molekula mora biti orientirana tako, da je elektronski oblak para usmerjen v smeri O-H vezi prve molekule.

Zahteva po točni medsebojni legi dveh molekul, da lahko med njima nastane vodikova vez, daje vodikovi vezi posebno vlogo pri tvorbi specifičnih medmolekulskih struktur v bioloških sistemih. Morda najznačilnejši primer je vez med bazama dveh nukleinskih kislin v dezoksiribonukleinski kislini. Bazi citozina in guanina sta povezani s tremi vodikovimi vezmi, bazi adenina in timina pa z dvema (sl. 5.11). Omenjene baze so planarne molekule. Vse vodikove vezi, ki lahko nastanejo, se tvorijo le pod pogojem, da ostaneta obe sodelujoči bazi v isti ravnini. Ta lastnost para baz je predpogoj za nastanek dvojne vijačnice.



Slika 5.11: Razporeditev atomov v parih baz nukleinskih kislin. a) Par citozin-guanin. b) Par timin-adenin. Z debelimi pikami so označene točke, kjer sta para pritrjena na skeletni del dezoksiribonukleinske kisline. Na sliki so tudi podane nekatere medatomske razdalje (v nm).

Vodikove vezi so v primeri z drugimi medmolekulskimi silami močne vezi in sicer je njihova disociacijska energija reda velikosti 30–40 kJ/mol. To je dovolj več od povprečne termične energije pri običajnih temperaturah, da so snovi, pri katerih delujejo vodikove vezi, lahko še v trdnem ali tekočem stanju. Primer je voda, ki se tali pri 0°C. V kristalu ledu se molekule vode dejansko držijo skupaj z vodikovimi vezmi. Pri nastanku kristalne mreže ledu pride do izraza tetraedrska elektronska struktura molekule vode. Ker imajo smeri vezi O-H in smeri elektronskih oblakov prostih elektronskih parov približno smeri od središča do oglišč tetraedra, tvorijo atomi kisika v ledu približno diamantno kristalno mrežo.

## 5.5 Voda in njena interakcija s topljenci

Poznavanje strukture vode in interakcije vode z različnimi raztopljenimi snovmi je pogoj za razumevanje bioloških procesov na molekularni ravni, saj le-ti večinoma potekajo v vodnem okolju.

Voda je tekočina, kar pomeni, da njene molekule sicer močno interagirajo druga z drugo, da pa lahko menjujejo svojo medsebojno lego. Molekule vode imajo velik električni dipol in zato interagirajo med seboj s silo dipol-dipol. Poleg tega pa molekule vode interagirajo tudi z vodikovimi vezmi. Nekatere lastnosti vode so posledica prve, nekatere pa druge interakcije. Poskusimo najprej na osnovi poznavanja možnih sil med molekulami vode kvalitativno razumeti anomalno odvisnost gostote vode od temperature. Že gostota ledu je manjša kot gostota vode, kar je drugače kot sicer opazimo s primerjavo gostot trdne in tekoče faze pri večini snovi. To lastnost vode si lahko razložimo s tem, da je za tvorbo vodikovih vezi v ledu potrebna določena orientacija vodnih molekul in zato molekule vode v kristalu ne zapolnjujejo vsega razpoložljivega prostora. Ko se led stali, se nekatere vodikove vezi pretrgajo (pri 0 °C je pretrganih v povprečju približno 10% vezi, pri 100 °C pa že približno 22%). Zaradi elektrostatskih in van der Waalsovih sil se molekule vode v povprečju bolj



približajo druga drugi, kar se seveda pozna v povečanju gostote. Anomalijo vode, to je povečanje gostote vode pri temperaturah od 0 °C do 4 °C, lahko razumemo tako, da v tem temperaturnem območju vpliv na gostoto vode zaradi povečevanja deleža pretrganih vodikovih vezi prevladuje nad povečanjem prostornine vode z višanjem temperature zaradi povečanega termičnega gibanja.

Za nas je zanimiva voda predvsem kot topilo. Tudi pri interakciji vode z drugimi snovmi prideta do izraza obe zgoraj omenjeni najmočnejši interakciji med molekulami vode samimi, dipol-dipolna interakcija in vodikova vez. Zato lahko glede na interakcijo z vodo snovi razdelimo v štiri skupine. V prvi skupini so snovi, ki lahko z vodo tvorijo vodikove vezi in hkrati interagirajo z interakcijo dipol-dipol, v drugi snovi, ki tvorijo samo vodikove vezi, v tretji snovi z električnim dipolom, ki pa ne tvorijo z vodo vodikovih vezi, ter končno v četrti skupini snovi, ki niti nimajo električnega dipola, niti z vodo ne morejo tvoriti vodikovih vezi. Snovi, ki pripadajo prvim trem naštetim skupinam, so hidrofilne, snovi iz zadnje skupine pa hidrofobne.




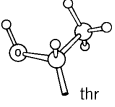
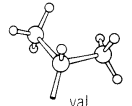
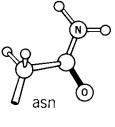
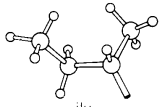
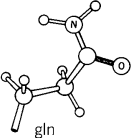
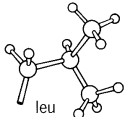
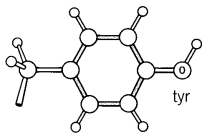
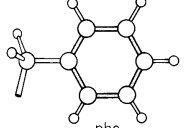
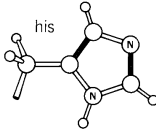
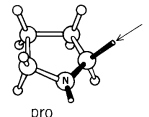

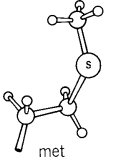
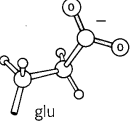
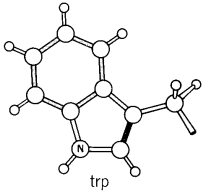
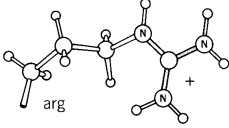
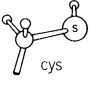
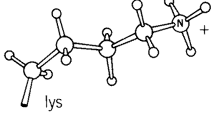
Med hidrofilne snovi prištevamo predvsem ione in to zaradi relativno močne interakcije ion-dipol. Pri tem se molekule vode orientirajo tako, da ima njihov dipol smer električnega polja iona. Nekaj molekul vode je običajno vezanih na ion tako močno, da tvorijo z njim kompleks. Posledica tega je, da nekatere lastnosti ionov, n. pr. njihova gibljivost, niso odvisne, kot bi pričakovali, od radija iona, ampak od radija celotnega kompleksa. Število molekul vode v kompleksu je od iona do iona različno in se giblje pri ioniziranih atomih med štiri in šest. Pojav vezave vode na ione imenujemo *hidratacija*. Hidratacija je tem večja, čim manjši je radij iona (tabela 5.1).

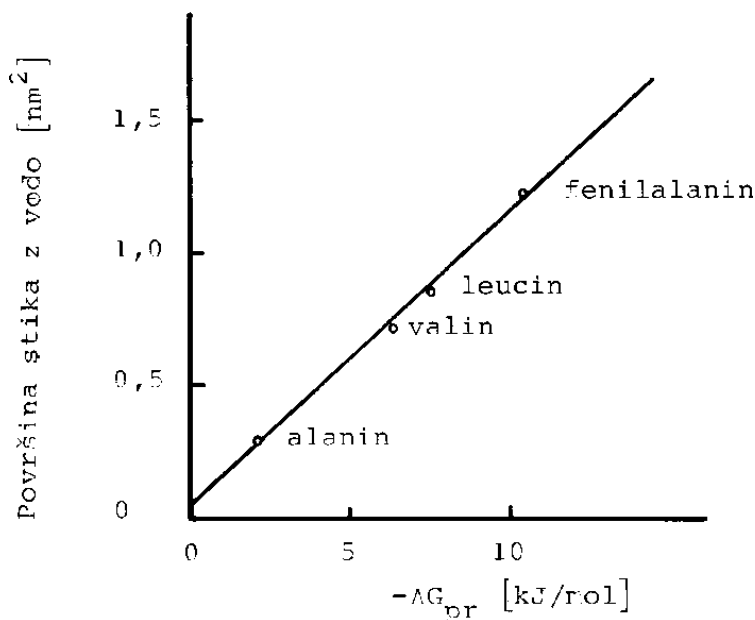
Oglejmo si sedaj, kako lahko glede na interakcijo z vodo razdelimo v našete skupine ostanke tistih 20 aminokislin, iz katerih so zgrajeni proteini. Iz tabele 5.2 je razvidno, da so nekateri ostanki hidrofobni. Nekateri imajo električni dipol, nekateri pa tudi lahko tvorijo vodikove vezi. Nekaj ostankov aminokislin ima pri nevtralnih vrednostih pH naboj.

Bolj kvantitativen vpogled na interakcijo hidrofobnih ostankov aminokislin z vodo se da dobiti s primerjavo topnosti ostanka v vodi in v nekem organskem topilu (n. pr. etanolu ali dioksanu). Izmerili so razmerju obeh topnosti aminokislina ustrezno spremembo proste energije ( $\Delta G_a$ ). Da bi se izognili vplivu osnovnega dela aminokislina, so od izmerjenih razlik proste energije odšteli razliko proste energije, dobljeno za glicin ( $\Delta G_{pr} = \Delta G_a - \Delta G_{glicin}$ ). Rezultati opisanih meritev so pokazali, da so ostanki aminokislin tem bolj hidrofobni, čim večja je njihova površina z vodo. Kot vidimo na sliki 5.12, je med spremembo proste energije in površino stika z vodo zveza praktično linearna.

Kot je razvidno iz zgornjega opisa, je merilo za »hidrofobnost« neke snovi njena tendenca, da se iz vodnega okolja preseli v hidrofobno okolje organskega topila. Ta tendenca se kvantitativno izraža z negativno spremembo proste energije pri prenosu snovi iz vode v to topilo. Hidrofobne molekule, raztopljene v vodi, se nimajo kam seliti, ostane jim pa možnost, da se združujejo in tako same

Tabela 5.2: Razvrstitev ostankov aminokislin glede na njihovo interakcijo z vodo. Označba »e« pomeni, da je ostanek pri nevtralnem pH električno nabit; »p«, da ima električni dipol; »v«, da tvori vodikovo vez; in »h«, da je hidrofoben. Puščica pri prolinu označuje smer glavne verige.

	gly	glicin	h		ser	serin	p, v
	ala	alanin	h		thr	treonin	p, v
	val	valin	h		asn	asparagin	p, v
	ilu	izoleucin	h		gln	glutamin	p, v
	leu	leucin	h		tyr	tirozin	p, v
	phe	fenilalanin	h		his	histidin	e, p
	pro	prolin	h		asp	aspartat	e, p
	met	metionin	p		glu	glutamat	e, p
	trp	triptofan	p		arg	arginin	e, p
	cys	cistein	p		lys	lizin	e



Slika 5.12: Korelacija med površinami stika z vodo ostankov hidrofobnih aminokislin in izmerjenimi spremembami proste energije pri prenosu teh ostankov ( $\Delta G_{pr}$ ) iz vode v organsko topilo.

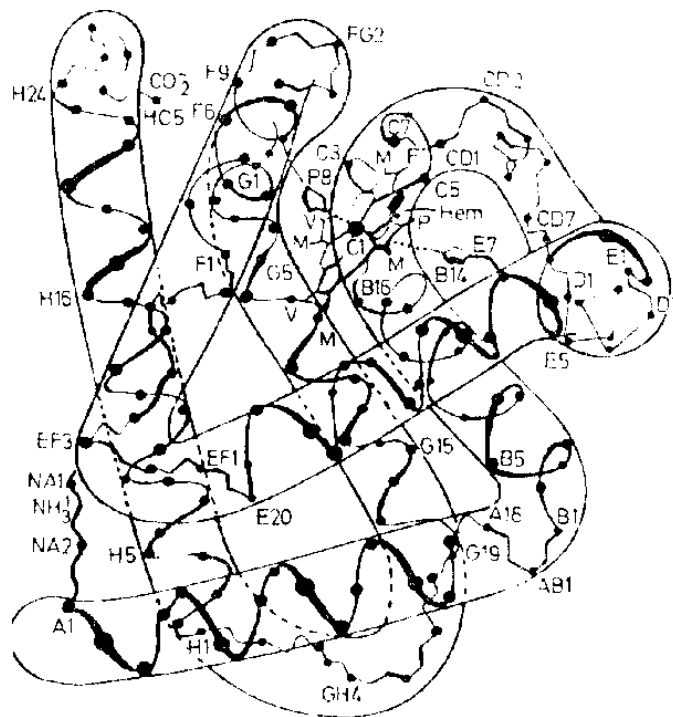
sebi ustvarjajo hidrofobno okolje. Pravimo, da se molekule tako združujejo zaradi hidrofobne sile. Hidrofobna sila je sila med v vodi raztopljenima molekulama, ki je posledica tega, da je hidrofobnost njunega kompleksa manjša kot je vsota hidrofobnosti obeh molekul. Iz rezultata na sliki 5.12 lahko sklepamo, da mora imeti kompleks manjšo površino stika z vodo, kot je vsota površin stikov z vodo obeh molekul.

## 5.6 Struktura proteinov in nukleinskih kislin

Proteini in nukleinske kisline so temeljni sestavni deli bioloških sistemov, zato so spoznanja o njihovi strukturi bistveno pripomogla k razumevanju delovanja in organiziranosti le-teh na molekularni ravni. Da se je lahko določilo strukturo nekega proteina, to je medsebojne lege več tisoč atomov, je bilo potrebno dodatno razviti vrsto fizikalnih tehnik, med katerimi je verjetno najpomembnejša rentgenska strukturna analiza. Vendar se v tem poglavju ne bomo ukvarjali z metodami študija strukture proteinov in nukleinskih kislin. Omejili se bomo na problematiko razumevanja nastalih struktur teh makromolekul na osnovi medatomskih in medmolekulskih sil.

### 5.6.1 Struktura proteinov

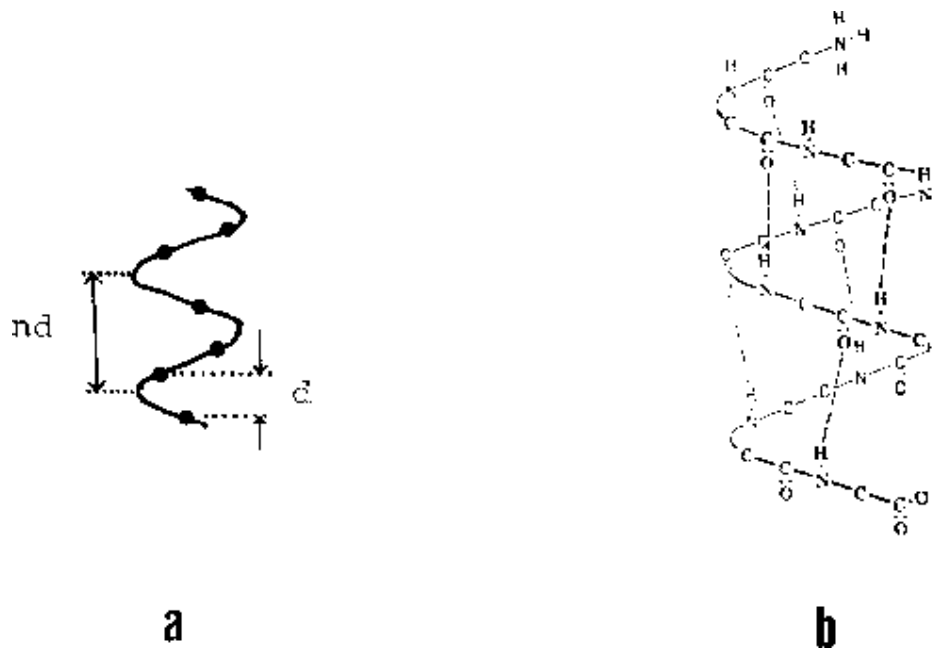
Proteini nastanejo v celicah s kontrolirano sintezo aminokislin v polipeptide s specifičnim zaporedjem aminokislin. Aminokislina so vezane s kovalentno peptidno vezjo. Zaporedje aminokislin v proteinu imenujemo kovalentna ali *primarna struktura* proteina. Oglejmo si najprej možne strukture



Slika 5.13: Shematični prikaz nativne konformacije mioglobina.

proteina glede na njegovo kovalentno strukturo. Polipeptid si lahko v prvem približku predstavljamo kot niz ploščic, kjer vsaka ploščica predstavlja atome, ki sodelujejo v peptidni vezi (pogl. 5.3.1). Ostanke aminokislin so kovalentno vezani z atomi  $C_{\alpha}$ . Ploščice se lahko ena proti drugi vrtijo okrog vezi  $C_{\alpha} - N$  ene peptidne vezi in okrog  $C_{\alpha} - C$  sosednje peptidne vezi. Oba kota zavrtitve lahko zavzameta vse vrednosti med nič in  $2\pi$ , le tisti koti niso možni, pri katerih bi prišlo do prekrivanja atomov dveh sosednjih (ali tudi nesosednjih) aminokislin. Protein lahko tako torej zavzame veliko število različnih konformacij, ki imajo vse približno enako energijo in za katere je značilna različna porazdelitev atomov  $C_{\alpha}$  v prostoru. Strukturne raziskave so pokazale, da se v tako imenovani nativni konformaciji proteina nahajajo atomi  $C_{\alpha}$  več ali manj na stalnih medsebojnih oddaljenostih (sl. 5.13) in da je konformacija vseh proteinov ene vrste enaka. Dejstvo, da se sistem nahaja v tako urejenem stanju, to je v stanju z nizko vrednostjo entropije, lahko razložimo s privlačnimi silami med posameznimi deli proteina in pa s hidrofobno silo.

Med posameznimi deli proteina se lahko vzpostavijo vodikove vezi in to privede do nastanka *sekundarne strukture* proteina. Primera sekundarne strukture sta vijačna struktura in plastna struktura. K stabilnosti teh struktur prispevajo vodikove vezi med tistimi amino in karboksilnimi skupinami, ki pripadajo peptidnim vezem. Sekundarna struktura tako določa urejenost osnovnega skeleta polipeptidne verige ne glede na to, katere aminokisliline nastopajo v strukturi. Vijačno strukturo lahko okarakteriziramo z vijačnico, na kateri se nahajajo atomi  $C_{\alpha}$  peptidne vezi. Vijačnico opredelimo z dvigom  $d$  vzdolž osi vijačnice med dvema sosednjima atomoma  $C_{\alpha}$  in številom atomov

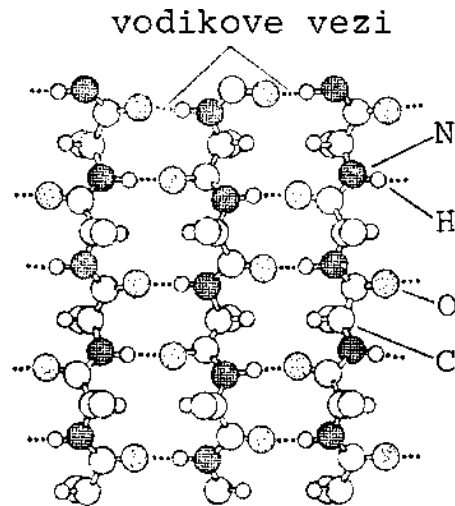


Slika 5.14: Prikaz parametrov vijačnice. b) Shematični prikaz vodikovih vezi v  $\alpha$ -vijačnici v proteinih.

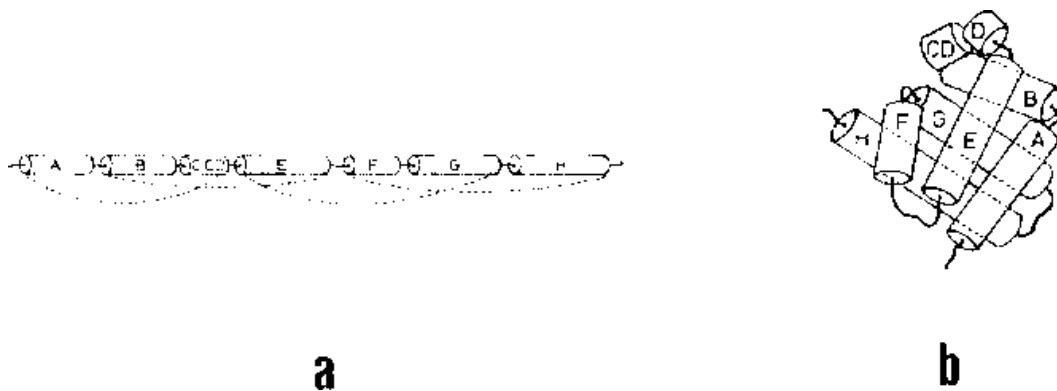
$C_{\alpha}(n)$  na en zavoju (sl. 5.14a). V proteinih je pogosta tako imenovana  $\alpha$ -vijačnica z vrednostima  $d = 0,15$  nm in  $n = 3,6$ . V tej vijačnici nastane vodikova vez med prvo in četrto, drugo in peto, itd. peptidno vezjo (sl. 5.14b). Delež aminokislin, ki so vključene v vijačne strukture, je od proteina do proteina različen. Pri mioglobinu je takih aminokislin kar 80%. Plastne strukture stabilizirajo vodikove vezi med paralelno tekočimi deli polipeptidne verige (sl. 5.15).

Upošteva je obstoj sekundarnih struktur si lahko zamišljamo protein kot skupek linearno povezanih togih elementov (sl. 5.16a). Ti segmenti se, posebno pri citoplazemskih proteinih, zložijo, tako da protein dobi dokončno kroglasto (globularno) obliko (sl. 5.16b). Pri nastanku te tako imenovane *terciarne strukture* sodelujejo običajno tudi kovalentne vezi med atomi žvepla cisteinov. Teh vezi je malo. Nastanejo tudi dodatne vodikove vezi med ustreznimi skupinami ostankov aminokislin. Med deli proteina, ki se dotikajo drug drugega, delujejo elektrostatske in van der Waalsove sile. Izkazalo se je, da pri stabilizaciji terciarne strukture proteinov bistveno prispevajo hidrofobne sile. Razvoj je privedel do takega zaporedja aminokislin v globularnih proteinih, da se potem, ko se protein zloži v globulo, kot je prikazano na sliki 5.16, nahajajo hidrofobni ostanki aminokislin v notranjosti proteina, hidrofilni ostanki pa na njegovi površini. V nativni konformaciji proteina se hidrofobni ostanki aminokislin nahajajo v sebi primernem hidrofobnem okolju. Vsako porušenje te strukture, ki bi privedlo do razvlečene konformacije, ki privedlo tudi do stika med hidrofobnimi ostanki in vodo in do povečane proste energije sistema.

Proteini nastopajo lahko kot monomeri, to je, ena molekula vsebuje le eno polipeptidno verigo. Veliko proteinov pa nastopa v oligomerni obliki, kar pomeni, da jih sestavlja več polipeptidnih



Slika 5.15: Shematični prikaz vodikovih vezi v plastni strukturi v proteinih.



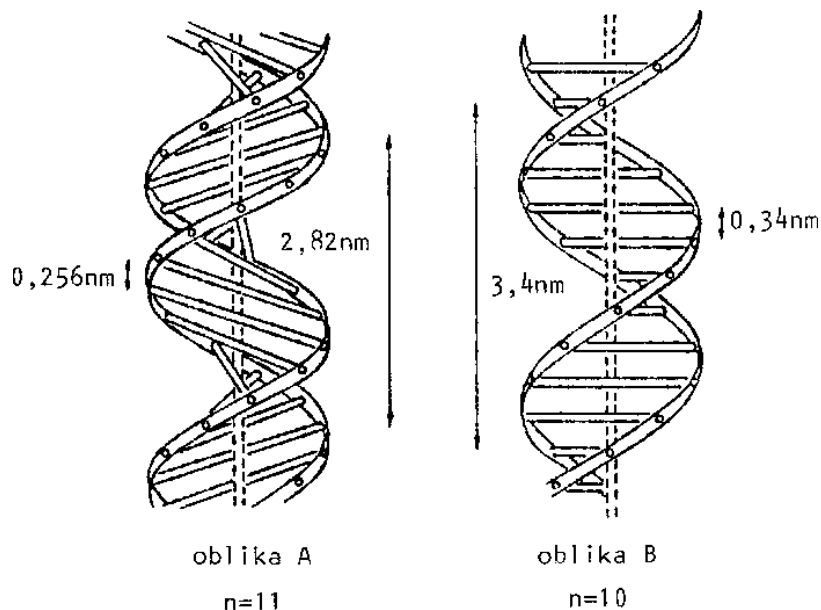
Slika 5.16: Shematični prikaz ureditve posameznih s sekundarno strukturo urejenih segmentov mio-globina v terciarno strukturo. a) Razvlečena struktura. b) Globularna struktura.

verig — podenot. To so *kvartarne proteinske strukture*. Primer je hemoglobin, ki je sestavljen iz štirih polipeptidnih podenot. Sile, ki držijo podenote skupaj, so pretežno van der Waalsove sile in hidrofobne sile. Na površinah podenot, kjer se le-te stikajo, se namreč nahajajo aminokislina s hidrofobnimi ostanki.

Do vrstnega reda aminokislin v nekem proteinu, ki omogoča nastanek stabilne native strukture in hkrati tudi pravilno delovanje tega proteina, je prišlo med dolgotrajnim razvojem z ustrezno selekcijo. Poučen primer, kako pomembna je pravilna primarna struktura, je hemoglobin S. Molekula tega hemoglobina se razlikuje od normalnega hemoglobina v tem, da je ena od aminokislin s hidrofobnim ostankom zamenjana z aminokislino s hidrofobnim ostankom. Zaradi te zamenjave pride pri določenih pogojih do polimerizacije molekul hemoglobina S, kar je usodno za delovanje eritrocita in privede do tako imenovane srpaste anemije.

### 5.6.2 Struktura nukleinskih kislin

Nukleinske kisline so polimeri, katerih osnovni sestavni elementi so nukleotidi, to je fosfatni estri nukleozidov, spojin purinskih in pirimidinskih baz s sladkorji. Skelet polimerne nukleinske kisline sestavlja kovalentno vezano zaporedje sladkor-fosfatna skupina-sladkor-fosfatna skupina-itd., na vsako od molekul sladkorja pa je kovalentno vezana ena od štirih baz, to je citozin, guanin, adenin ali timin v dezoksiribonukleinski kislini oziroma uracil timina v ribonukleinskih kislinah. Podrobneje si bomo ogledali strukturo dezoksiribonukleinske kisline. Nativna struktura te kisline je dvojna vijačnica, v kateri sta obe verigi vijačnice povezani med seboj z vodikovimi vezmi med bazami nasprotnih verig. Baze pri tem nastopajo v parih A-T in C-G. Da lahko pride do nastanka stabilne dvojne vijačnice, je pomembno, da so pari ploščate molekule in pa da je razdalja med atomoma, ki sta kovalentno vezana na nasprotna sladkorja, za oba para skoraj enaka (sl. 5.11). Zaporedni pari vzdolž vijačnice se dotikajo drug drugega, do česar pride zaradi privlačnih elektrostatskih in van der Waalsovih sil ter zaradi hidrofobne sile. Dezoksiribonukleinska kislina je polielektrolit, saj ima vsaka fosfatna skupina en osnovni naboj. Zaradi odbojnih sil med temi naboji obstaja tendenca, da se struktura dvojne vijačnice poruši. Vendar je ta odbojna sila relativno majhna, če se molekula nahaja v elektrolitski raztopini fizioloških koncentracij soli. V tem primeru namreč kationi raztopine zasenčijo naboje na molekuli. Dve možni obliki dvojne vijačnice dezoksiribonukleinske kisline, A in B, sta skupaj s podatki o vijačnici prikazani na sliki 5.17. Oblika B je stabilna pri relativni vlažnosti nad 66 % in verjetno predstavlja obliko, kakršno zavzame dezoksiribonukleinska kislina v celični raztopini.



Slika 5.17: Shematični prikaz struktur A in B dezoksiribonukleinske kisline. Na sliki so podani parametri vijačnice.

## 5.7 Biološke membrane

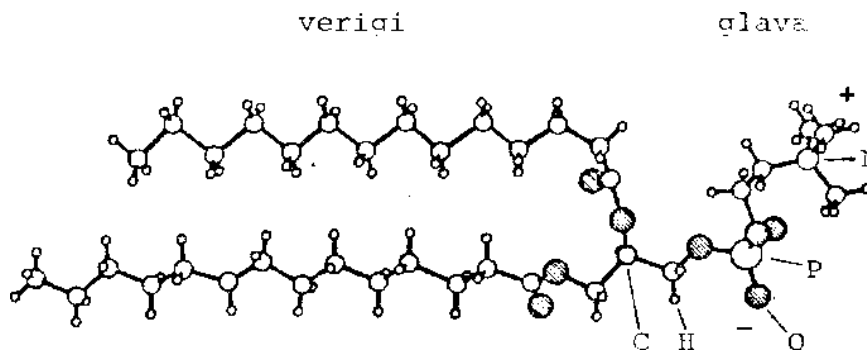
Membrane v živih sistemih imajo nalogo, da le-te ločijo od okolice in da omogočajo njihovo pregraditev v prostorsko ločene predelke z različno sestavo. Osnovna enota živih sistemov, celica, je od okolice ločena s celično membrano. Celična membrana preprečuje, da bi prišle v celico njej nepotrebne snovi, prepušča pa snovi, ki jih celica potrebuje. Celične membrane imajo lahko tudi druge specifične naloge kot sta n. pr. prenos živčnega signala in recepcija zunanjih signalov, namenjenih uravnavanju delovanja celice. Celične membrane sodelujejo tudi v medceličnih stikih. Obravnavali bomo sestavo in strukturo ter posebej nekatere fizikalne lastnosti bioloških membran in tudi umetnih membran, narejenih iz lipidnih sestavin bioloških membran.

### 5.7.1 Sestava in struktura bioloških membran

Biološke membrane so sestavljene pretežno iz proteinov in lipidov. Delež enih kot drugih je v različnih celicah oziroma organelah različen. Notranja membrana mitohondrija in bakterijske membrane vsebujejo 70–80 % proteinov glede na maso, membrana mielina pa n. pr. le 18 %. V membrani eritrocita predstavljajo 49 % mase membrane proteini in 43 % lipidi. Celične membrane vsebujejo tudi ogljikove hidrate (eritrocit n. pr. 8 %). Ti so kovalentno vezani v obliki glikoproteinov in glikolipidov in se nahajajo na zunanji površini membran.

Membranske lipide sestavljajo pretežno fosfolipidi in nevtralni lipid, holesterol. V membranah najdemo fosfolipide fosfatidilholin, fosfatidiletanolamin in sfingomielin, ki so vsi ioni dvojčki, pa tudi anionske fosfolipide kot sta fosfatidilserin in fosfatidilglicerol. Kot primer je na sliki 5.18 pri-





Slika 5.18: Shematični prikaz molekule fosfolipida dimiristoil fosfatidilholina (DMPC).

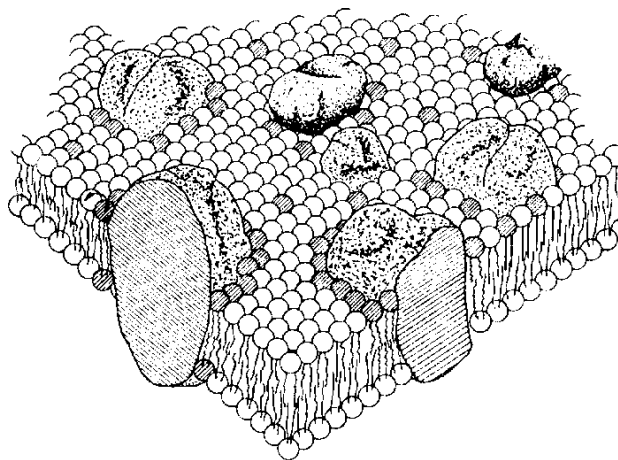
Tabela 5.3: Lipidna sestava nekaterih celičnih membran (v procentih celotne mase).

	mielin	eritrocit	mitohondrij	<i>E. coli</i>
holesterol	25	25	5	0
fosfatidilholin	11	23	48	0
fosfatidiletanolamin	14	20	28	82
sfigomielin	6	18	0	0
fosfatidilserin	7	11	0	0
fosfatidilglicerol	0	0	1	7
ostalo	37	3	18	11

kazana struktura fosfatidilholina. Delež posameznih lipidov v nekaterih membranah je prikazan v tabeli 5.3. Fosfolipidi v bioloških membranah se razlikujejo še v dolžini maščobnokislinskih verig. Verige vsebujejo od 16 do 20 skupin  $\text{CH}_2$ . Nekatere verige imajo tudi eno ali več dvojnih vezi med ogljiki.

Fosfolipidi so amfifilne molekule. Del molekule, tako imenovana glava (sl. 5.18), je hidrofilen, obe maščobnokislinski verigi pa sta hidrofobni. Zaradi te lastnosti se fosfolipidne molekule v vodi spontano organizirajo v dvojno lipidno plast. Hidrofilne glave obeh plasti, ki sestavljata dvojno lipidno plast, so obrnjene navzven proti vodni raztopini, hidrofobne verige molekul obeh plasti pa se stiskajo v sredini dvojne plasti. Hidrofobni deli molekul tako niso v stiku z vodo. Omenimo naj še, da so fosfolipidi, ki sestavljajo biološke membrane, porazdeljeni med obe plasti membrane nesimetrično. V membrani eritrocita n. pr. se nahajata sfigomielin in fosfatidilholin v zunanji plasti, fosfatidiletanolamin in fosfatidilserin pa v notranji plasti membrane.

Membranske proteine lahko razdelimo v dva glavna razreda, površinske in notranje. Površinski proteini so vezani na površino lipidnega dela membrane predvsem z elektrostatskimi silami in jih zato ni težko ločiti od membrane. Notranji proteini večinoma dvojno lipidno plast prebadajo.



Slika 5.19: Shematični prikaz razporeditve lipidov in proteinov v bioloških membranah.

Površina teh proteinov je amfifilna. Na površini tistega dela proteina, ki je na eni ali drugi strani membrane obrnjen proti vodni raztopini, se nahajajo aminokislinske s hidrofilnimi ostanki, na površini tistega dela proteina, ki je v hidrofobni notranjosti membrane, pa se nahajajo aminokislinske s hidrofobnimi ostanki.

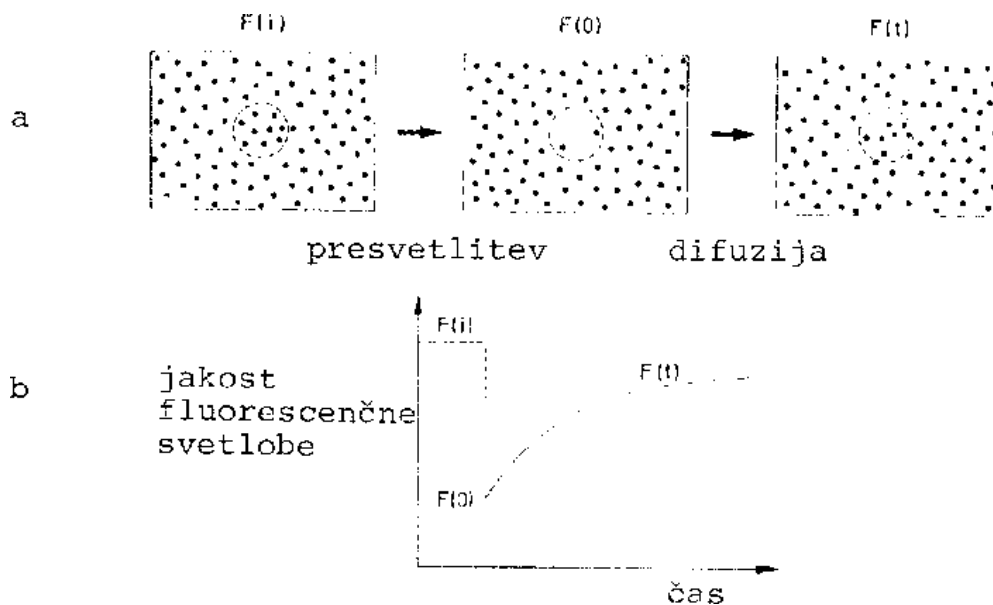
Veliko lastnosti bioloških membran lahko razumemo, če si njihov lipidni del predstavljamo kot dvodimenzionalno tekočino. Lipidne molekule so sicer v kontaktu druga z drugo, stalno pa se spreminja medsebojna lega. Gibanje molekul je možno samo v ploskvi membrane. Membranske proteine lahko obravnavamo kot delce v suspenziji. Proteini v »tekočini« lipidov plavajo sem in tja (sl. 5.19) in zato so opisani model membrane imenovali fluidno mozaični model membrane.

Lateralno gibanje sestavin membrane se da opisati z ustreznim difuzijskim koeficientom. Za ilustracijo dinamičnega obnašanja v celični membrani opišemo enega od eksperimentov za določitev koeficienta difuzije. Difuzijo membranskih sestavin se da meriti z določanjem fluorescenčnega signala z dela membrane, na katerem se najprej z močno svetlobo razgradi tam nahajajoče se fluorescirajoče molekule. Pri teh meritvah je običajno potrebno molekuli, katere difuzija nas zanima, pripeti fluorescenčni označevalec.

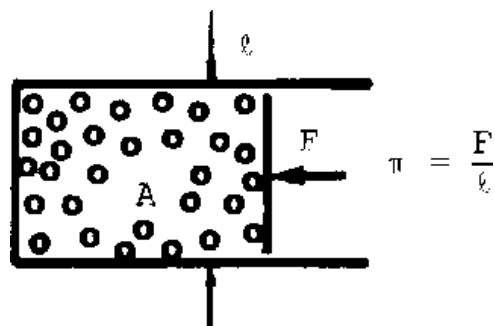
Jakost fluorescenčne svetlobe, ki izhaja iz presvetljenega dela membrane, s časom narašča zaradi difuzije molekul iz neosvetljenega področja na preje osvetljeno območje. Shematični potek opisanega eksperimenta je prikazan na sliki 5.20a. Iz časovne odvisnosti fluorescenčnega signala (sl. 5.20b) se da določiti velikost difuzijskega koeficienta. Difuzijski koeficienti za lateralno difuzijo membranskih proteinov v celičnih membranah so reda velikosti  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s.

### 5.7.2 Lastnosti bioloških membran

Biološke membrane so snovi z značilnimi mehanskimi, termodinamskimi, električnimi in drugimi lastnostmi, če se omejimo samo na fizikalne lastnosti. Transportne lastnosti membran smo obrav-



Slika 5.20: a) Shematični prikaz meritev lateralne difuzije sestavin membrane z meritvijo fluorescence po presvetlitvi dela membrane. Presvetljeni del membrane je označen s krogom. b) Časovni potek jakosti fluorescenčne svetlobe.



Slika 5.21: Skica k definiciji lateralnega tlaka.

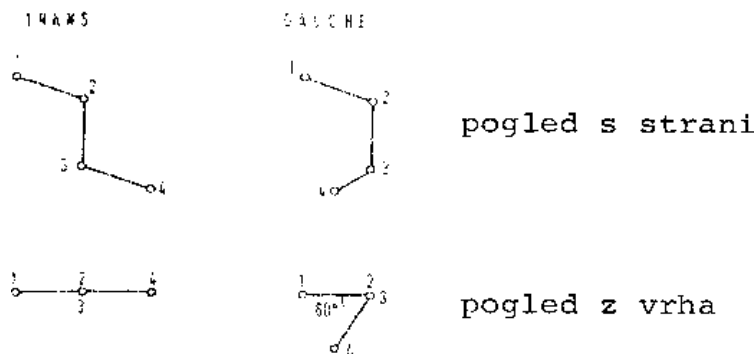
navali v posebnem poglavju.

Glede na to, da obravnavamo membrano kot dvodimenzionalno tekočino, definiramo stisljivost membrane kot lateralno stisljivost. Ta nam pove, kako se spremeni površina membrane pri spremembi lateralnega tlaka. Lateralni tlak ( $\pi$ ) nam pove, kolikšna sila deluje v smeri normale na robove, ki ograjujejo dvodimenzionalno tekočino, in ima enoto 1 N/m (sl. 5.21). Lateralna stisljivost ( $\chi_A$ ) je definirana z enačbo

$$\frac{dA}{A} = -\chi_A d\pi, \quad (5.21)$$

kjer je  $A$  površina membrane. Lateralne stisljivosti fosfolipidnih membran imajo, glede na njihovo termodinamsko stanje, vrednosti med 2 m/N in 20 m/N.

Termodinamske lastnosti membran (pri tej obravnavi se omejujemo na njihov lipidni del) so v veliki meri pogojene z možnimi konformacijami maščobnokislinskih verig fosfolipidnih molekul.



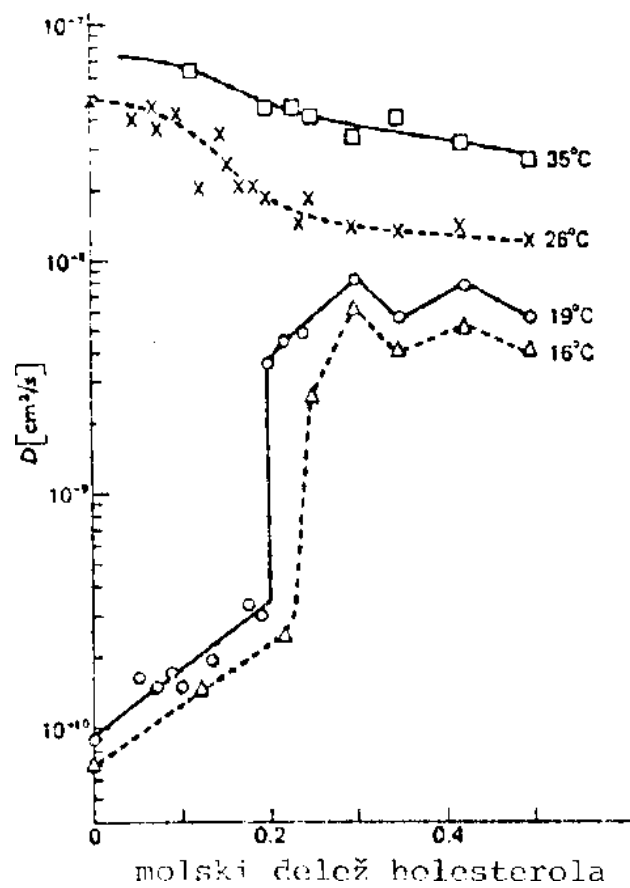
Slika 5.22: Shematični prikaz »trans« in »gauche« konformacij.

Verige imajo najnižjo energijo pri konformaciji, pri kateri ležijo vse C-C vezi v eni ravnini (konformacija »trans«), kot se to vidi tudi na sliki 5.18. Vendar se lahko pri vsaki C-C vezi en del verige zavrti glede na drugega okrog osi, ki poteka vzdolž C-C vezi. V splošnem so za tako zavrtitev potrebne velike energije glede na  $kT$ , le za zavrtitev za kot  $120^\circ$  v eno ali drugo smer potrebujemo malo energije ( $\approx 2$  kJ/mol). Na sliki 5.22 sta prikazani konformaciji treh zaporednih C-C vezi. Na levem delu slike so vse C-C vezi v »trans« konformaciji in zato v isti ravnini. Na desnem delu pa se vez 3-4 zavrti okoli osi skozi 2-3 za  $120^\circ$  in preide v tako imenovano »gauche« konformacijo. Vez 3-4 ni več v ravnini prvih dveh vezi in molekula je zlomljena. Če povzamemo: Vsaka C-C vez je glede na prejšnji del verige lahko le v treh različnih stanjih in to v stanju »trans« z minimalno energijo ali pa v enem od dveh »gauche« stanj, ki sta energijsko ekvivalentni.

Na to, v kakšni konformaciji se nahajajo posamezne fosfolipidne molekule v membrani, vplivajo tudi konformacije sosednjih molekul. Če so sosednje molekule neurejene (dosti »gauche« stanj), to sili molekulo v neurejenost, če pa so sosede urejene, bo tudi opazovana molekula najraje v »trans« konformaciji. Zato pride v fosfolipidni membrani do faznega prehoda (podobno kot pri taljenju ali izparevanju). Pod temperaturo faznega prehoda  $T_t$  so skoraj vse verige v stanju »trans« (urejena faza), pri zvišanju temperature nad  $T_t$  pa se nenadoma pojavi veliko število »gauche« stanj (neurejena faza).

Od termodinamskega stanja membrane je odvisna večina njenih lastnosti. Lateralna stisljivost membrane v neurejeni fazi je mnogo večja kot v urejeni fazi. V neurejeni fazi so membrane tudi bolj prepustne kot v urejeni fazi, če gre za transport preko membrane z difuzijo. Tudi lateralni difuzijski koeficienti so odvisni od termodinamskega stanja membrane. V neurejeni fazi so njihove vrednosti večje za dva reda velikosti (sl. 5.23).

Biološke membrane so večkomponentni sistemi in so zato njihove lastnosti odvisne tudi od sestave. Za ilustracijo kompleksnosti bioloških membran si oglejmo rezultate meritev difuzijskega koeficienta za fosfolipidne molekule v odvisnosti od deleža holesterola v lipidni membrani. Meritve so



Slika 5.23: Izmerjeni difuzijski koeficient za difuzijo s fluorescenčnim označevalcem označenih molekul DMPC v membranah, sestavljenih iz DMPC in holesterola.

bile narejene s preje opisanim eksperimentom s presvetlitvijo na membranah, mešanicah dimiristol fosfatidilholina (DMPC) in holesterola. DMPC brez holesterola ima fazni prehod pri temperaturi  $T_t = 23,8^\circ\text{C}$ . Rezultati so podani na sliki 5.23. Vrednost difuzijskega koeficienta je pri temperaturah, manjših od  $T_t$ , več kot za dva reda velikosti manjša, kot pri temperaturah nad  $T_t$ . Holesterol pri manjšem molskem deležu vpliva na obe fazi različno. V urejeni fazi povzroča neurejenost, posledica česar je povečanje koeficienta difuzije, v neurejeni fazi pa urejenost povečuje, kar se odraža v zmanjšanju koeficienta difuzije. Slednjo lastnost lahko pojasnimo s tem, da molekule holesterola, ki so relativno toge molekule, sterično ovirajo prehode sosednjih fosfolipidnih molekul v stanja »gauche«. Zanimivo pa je (sl. 5.23), da se pri molskem deležu holesterola, večjim od približno 0,2, urejenost membrane poruši in je membrana neurejena pri vseh temperaturah.