Biomolekulen espektroskopia

Sarrera orokorra

$$E = h \cdot v = h \cdot \frac{c}{\lambda} \rightarrow \begin{cases} h = 6{,}62608 \cdot 10^{-34} Js \\ c = 2{,}998 \cdot 10^{8} \frac{m}{s} \\ v = maiztasuna \end{cases}$$

$$\nu_{ikuslea} = \nu_{igorkea} \sqrt{\frac{1 + \frac{s}{c}}{1 - \frac{s}{c}}} \rightarrow s = igorlearen\ abiadura$$

Trantsizioak

Errotazionalak

$$E_j = J(J+1)\frac{h^2}{2I} = J(J+1)hcB \rightarrow B = \frac{h}{4\pi cI}$$

$$I = m \cdot r^2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} r^2$$

$$\begin{cases} J = zenbaki\ kuantiko\ errotazionala \\ I = inertzia\ momentua \\ c = argiaren\ abiadura\ hutsean \end{cases}$$

Bibrazionalak

$$E_v = \left(V + \frac{1}{2}\right)\cancel{h}\omega = \left(V + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\omega \rightarrow \cancel{h} = \frac{h}{2\pi}$$

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\rightarrow \begin{cases} V = zenbaki\ kuantiko\ bibrazionala \\ \omega = abiadura\ angeluarra \\ \tilde{\nu} = uhin\ zenbakia \\ k = 1{,}3806 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \end{cases}$$

Elektronikoak

$$E_n = \frac{hcR_H z^2}{n^2} \rightarrow \begin{cases} n = zenbaki\ kuantiko\ nagusia \\ R_H = H\ atomoaren\ erradioa \\ z = zenbaki\ atomikoa \end{cases}$$

$$\frac{E_1}{E_0} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}}$$

UM ikusgaia, xurgapen espektroskopikoa

$$T = \frac{I}{I_0} \rightarrow A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = k \cdot l = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

$$\varepsilon^b \neq \varepsilon^c \rightarrow \begin{cases} A_1 = \varepsilon_1^b[B] + \varepsilon_1^c[C] \\ A_2 = \varepsilon_2^b[B] + \varepsilon_2^c[C] \end{cases}$$

Igorpen espektroskopia

$$\Phi = \frac{k_F}{k_F + k_{NR}} = \frac{igor.fotoi\ kop.}{xurg.fotoi\ kop.} = erren.kuantikoa$$

$$I_f = I_{abs}\Phi$$

$$\tau = \frac{1}{k_F + k_{NR}} = bizi\ denbora \rightarrow \tau_N = \frac{1}{k_F} = \frac{\tau}{\Phi}$$

Zunda fluoreszentea

$$GP_{ox} = \frac{I_B - I_R}{I_B + I_R}$$

$$\begin{cases} IB: fase\ zurruneko\ laurdanoaren\ igorpeneko\ \lambda\ max \\ IR: likido\ ordenatuko\ edo\ fluidoko\ igorpeneko\ \lambda max \end{cases}$$

Iraungitzea

Dinamikoa

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}[Q] = \frac{\tau_0}{\tau}$$
$$K_{SV} = K_D \rightarrow K_D = k_q\tau_0 \rightarrow \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q\tau_0[Q]$$

Estatikoa

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S[Q] \rightarrow \frac{\tau_0}{\tau} = 1$$

Konbinatua

$$\frac{F_0}{F} = \left(1 + k_q\tau_0[Q]\right) \cdot (1 + K_S[Q]) = 1 + K_{app}[Q]$$
$$K_{app} = \left(\frac{F_0}{F} - 1\right)\frac{1}{[Q]} = K_D + K_S + K_D \cdot K_S[Q]$$

FRET

$$abiadura\ kte = k_T = \left(\frac{1}{\tau_d}\right)\left(\frac{R_0}{R}\right)^6$$
$$efizientzia = R_0 = 0.211(n^{-4}Q_dK^2J)^{1/6}$$
$$E = \frac{k_T}{k_T + \sum_{i \neq T} k_i}$$

$$\begin{cases} k_T = transferentziaren\ vkte \\ k_i = beste\ prozesu\ bidezko\ erlaxazio\ prozesuen\ v\ kte \\ n = medioaren\ errefrazio\ indizea\ (1{,}2 - 1{,}4) \\ Q_d = emailearen\ errendimendu\ kuantikoa\ hartzailerik\ gabe \\ K^2 = dipolo - dipolo\ elkarrekintzaren\ orientazio\ faktorea \\ J = gainezarketa\ espektralaren\ integral\ normalizatua \end{cases}$$

$$E = 1 - \frac{\tau_{da}}{\tau_d}; E = 1 - \frac{\Phi_{da}}{\Phi_d}$$
$$E = \left[\left(\frac{R}{R_0}\right)^6 + 1\right]^{-1} = \frac{R_0^6}{(R_0^6 + R^6)}$$
$$R = \left(\frac{1}{E} - 1\right)^{\frac{1}{6}} R_0$$

$$\begin{cases} R = emaile - hartzailearen\ arteko\ dist \\ R_0 = Föster\ distantzia \end{cases}$$

Polarizazioa eta anisotropía

$$P = \frac{I_\parallel - I_\perp}{I_\parallel + I_\perp};\ r = \frac{I_\parallel - I_\perp}{I_\parallel + 2I_\perp}$$

Errotazioren eragina

$$r_0 = \frac{2}{5}\frac{(3\cos^2\beta - 1)}{2} = anisotropia\ fundamentala$$

Zuzenketa faktorearekin

$$G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}}; r = \frac{I_{VV} - I_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}}$$

Asoziazio konstantea

$$r = r_f f_f + r_b f_b \rightarrow f_B = \frac{r - r_f}{\Delta r - r_f}$$

$$K = \frac{F_B}{F_F}$$

Difusio errotazioanala

$$r(t) = r_0 \exp^{\left[-\frac{t}{\theta}\right]} = r_0 exp^{[-6D\tau]}$$

$$r = \frac{r_0}{1 + \left(\frac{\tau}{\theta}\right)} = \frac{r_0}{1 + (6D\tau)}$$

$$\begin{cases} \tau = bizi\ denbora \\ \vartheta = korrelazio\ errotazionalaren\ denbora \\ D = difusio\ errotazionalaren\ koef \\ r_0 = disoluzio\ kristalino\ baten\ anisotropia \end{cases}$$

$$\theta = \frac{\eta V}{RT} = \frac{\eta M}{RT}(\bar{v} + h)$$

Perrin ekuazioa

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} + \frac{RT\tau}{r_0 \eta V} \rightarrow \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{3}\right) = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\left(1 + \frac{\tau RT}{nV}\right)$$

Denboran ebatzitako espektroskopia

$$F(t) = F_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Dikroismo zirkularra

$$[\theta]\lambda = \frac{\theta}{10ncl} \rightarrow \begin{cases} n = lotura\ peptidiko\ kopurua \\ c = laginaren\ kontzentrazioa \\ \theta = eliptizitatea \\ l = pasu\ optikoa \end{cases}$$

$$\theta_t = x_\alpha \theta_\alpha + x_\beta \theta_\beta + x_c \theta_c$$

Argiaren dispertsioa

$$R_\theta = \frac{i}{I_0} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 sin^2\phi}{r^2 \lambda^4} \rightarrow \begin{cases} \alpha = polarizabilitatea \\ r = distantzia \end{cases}$$

$$R_\theta = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dC}\right)^2}{N\lambda^4} CM = KCM$$

$$\begin{cases} n_0 = disobatzailearen\ RI \\ \frac{dn}{dC} = errefrakzio\ indizea, kontzentrazioaren\ arabera \\ N = partikula\ kopurua \\ C = kontzentrazioa\ \left(\frac{g}{L}\right) \\ M = masa\ molekularra \\ K = konstante\ optikoa \end{cases}$$

$$P_\theta = \frac{erreal\ R_\theta}{txiki R_\theta}\ (\theta = etan)$$

$$P_\theta = 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 R_G^2}{3\lambda_0^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Zimm irudikapen

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M} + 2A_2 C\right) P_\theta,\ Q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$$R_H = \frac{K_B T}{6\pi\eta D} \rightarrow \begin{cases} A_2 = koefiziente\ birala \\ K_B = 1{,}3806488 \cdot 10^{-23} JK^{-1} \end{cases}$$

$$T = \frac{16\pi}{3} R_\theta\ eta\ A = -\log T$$

$$V_{esf} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$P_{esf} = 2\pi r$$

NMR

$$\gamma = \frac{\mu}{P} \rightarrow \begin{cases} \gamma = konstante\ magnetogirikoa \\ \mu = momentu\ magnetikoa \\ P = momentu\ angeluarra \end{cases}$$

$$\mu - ren\ orientazio\ posibleak = 2I + 1$$

$$v = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \rightarrow v = Lamour - en\ maiztasuna \rightarrow \Delta E = h \cdot \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

$$\frac{N\alpha}{N\beta} = e^{\frac{\Delta E}{KT}} \rightarrow Boltzman - en\ distribuzio\ legea$$

$$B_{nukleoa} = B_0 + B'_{elektroiak}$$

$$\delta = \left(\frac{v_s - v_e}{v_e}\right) \cdot 10^6 \rightarrow desplazamendu\ kimikoa$$

UM - ikusgaia

Kromoforoa	λ (nm)	ε	Kitzikapena
C = C	171	15000	π ⟶ π*
C ≡ C	180	10000	π ⟶ π*
C = O	290/180	15/10000	n ⟶ π*/ π* ⟶ π
N = O	275/200	17/5000	n ⟶ π*/ π ⟶ π*
-C/X = Br/X = I	205/255	200/360	n ⟶ σ*/n ⟶ σ*
Trp	278	5500	
Tyr	274	1490	
Cys	-	125	
Phe	258		
A	261		
G	273		
U	258		
T	264		
C	265		

NMR

Type of Proton	Approximate δ	Type of Proton	Approximate δ
alkane (—CH_3)	0.9	>C=C<(H, CH_3)	1.7
alkane (—CH_2—)	1.3	Ph—H	7.2
alkane (—CH—)	1.4	Ph—CH_3	2.3
—C(=O)—CH_3	2.1	R—CHO	9–10
—C≡C—H	2.5	R—COOH	10–12
R—CH_2—X (X = halogen, O)	3–4	R—OH	variable, about 2–5
		Ar—OH	variable, about 4–7
>C=C<(H, H)	5–6	R—NH_2	variable, about 1.5–4

DZ

αhelizea	**βorria**	**Desegituratua**	**βbirak**	**Poli – prolina helizeak**
Banda intentsoak	Aurrekoakbainointentsitategutxiagoko banda aldakorrak			
Banda positibo oso intentsoa 190nm – tan	Banda positiboa 195nm – tan		Banda positiboa 205nm – tan	Banda positiboa 210 – 230nm – tan.
Banda negatiboak 208 eta 222nm – tan	Banda negatiboa 217nm – tan, aldakorra	Banda negatiboa 200nm - tan	Banda negatiboak 220 – 2030nm – tan (ahula) eta 180 – 190nm – tan (intentsoa)	Banda negatiboa 190nm - tan

Espektroskopiabibrazionala

Proteinak

Konformazioa	**Amida I**		**Amida II (cm^{-1})**	**Amida III (cm^{-1})**
	H_2O (cm^{-1})	D_2O (cm^{-1})		
αhelizea	1648 – 1655	1648 – 1655	1540 - 1550	1330 - 1295
βorriantiparaleloa	1630 – 1636 edo 1690 - 1693	1628 – 1638 edo 1672 - 1678	1520 - 1525	1250 - 1220
βorriparaleloa	1630 edo 1645	1632 edo 1648		
Desegituratuta	1646 - 1660	1643		
Agregatuak	1618 – 1682			
Begiztak	1660 - 1700			

Maiztasuna (cm^{-1})	**Bibrazio mota**
3490 edo 3280	Tentsioa H – O – H
3380	Tentsioa H – O(D)
2540 edo 2450	Tentsioa D – O – D
2500	Tentsioa D – OH
2125	H_2O
1645	Flexioa H – O - H
1555	D_2O
1455	Flexioa H – O – D
1215	Flexioa D – O – D

Lipidoak

Maiztasuna (cm^{-1})	Bibrazio mota
3012	Tentsioa C – H
2956	Tentsioasimetrikoa CH_3
2920	Tentsioantisimetrikoa CH_3
2873	Tentsiosimetrikoa CH_3
2851	Tentsiosimetrikoa CH_2
1473	Flexio CH_2 guraizean
1468	Flexio CH_2 guraizean (hexagonala)
1472	Flexio CH_2 guraizean (ortorrombikoa)
1460	Flexioasimetrikoa CH_3
1378	Flexiosimetrikoa CH_3
1385	Flexiosimetrikoaisopropiloan
1343	Tortsioflexioa CH_2 (wagging)
720	Flexiokulunka CH_2 (rocking)
730	Flexiokulunka CH_2 ortorrombikoa
718	Flexiokulunka CH_2 triklinikoa

Azidonukleikoak

Maiztasuna (cm^{-1})	Taldea
2960 – 2850	CH_2 tortsioa
1705 – 1690	RNA C = O tortsioa
1660 – 1655	DNA C = O tortsioa, N – H tolesketa
1610	C = C imidazoltortsioa
1578	C = N imidazoltortsioa
1244	RNA fosfato tortsioasimetrikoa
1230	DNA fosfato tortsioasimetrikoa
1218	RNA C – H tolesketa
1160 – 1120	RNA ribosa C – O tortsioa
1089	DNA fosfato tortsiosimetrikoa
1084	RNA fosfato tortsiosimetrikoa
1060 - 1050	Erribosa C – O tortsioa
1038	RNA erribosa C – O tortsioa
1015	DNA erribosa C – O tortsioa
996	RNA urazilotortsioa
970 - 916	DNA erribosa – fosfato mugimendua