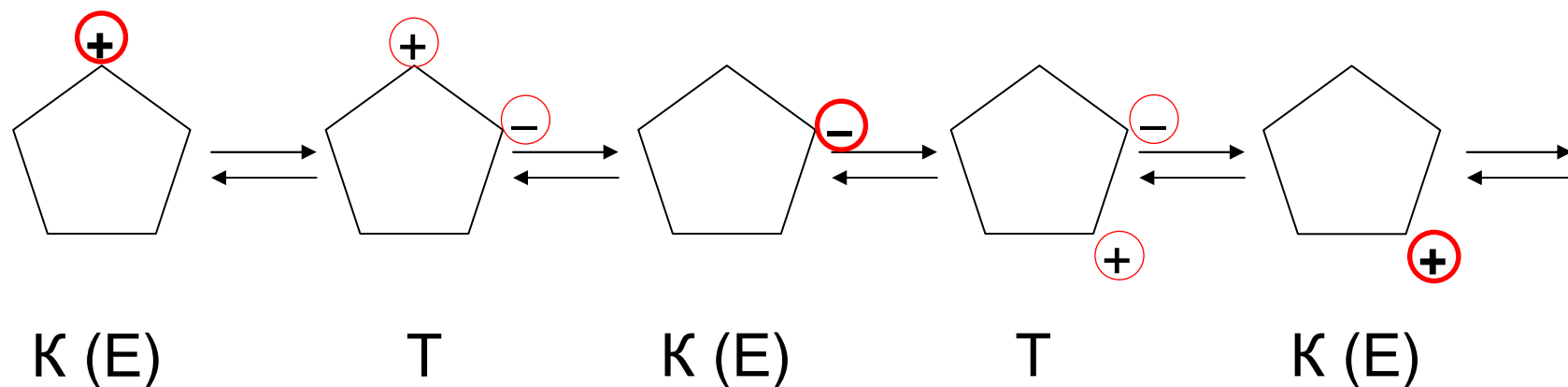


Мезофаза цикlopентана (175–180 К):
конформационное **псевдовращение**

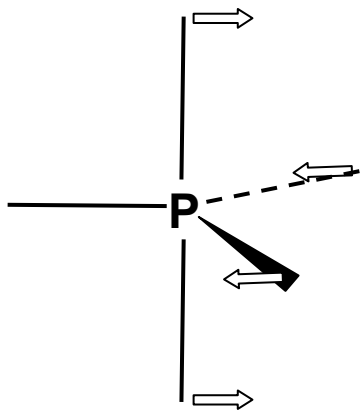


K – конформация конверта (envelope)

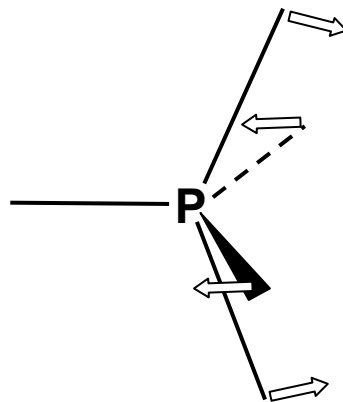
T – твист-конформация

+, -: отклонение атомов С от пл-сти цикла

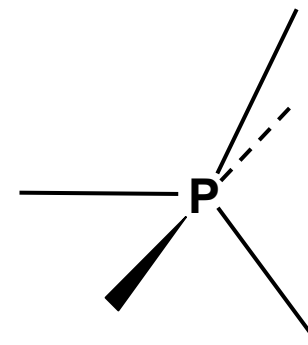
Структурная нежесткость PF_5 (синглет в ЯМР ^{19}F): псевдовращение (по) Берри



тригональная
бипирамида
(ось 3 вертикально)



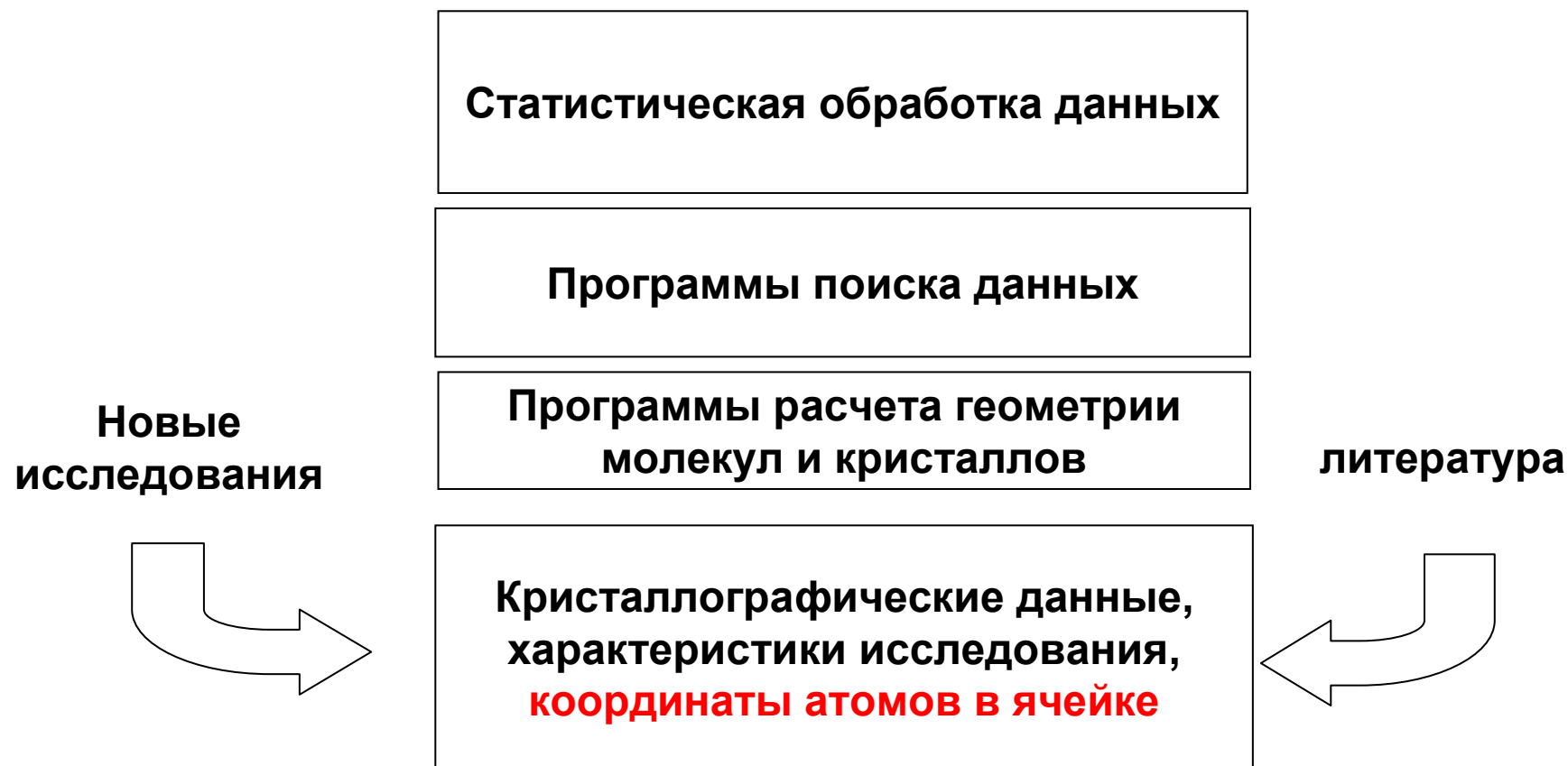
тетрагональная
пирамида (ось 4
горизонтально)



тригональная
бипирамида (ось 3
горизонтально)

**Но по данным РСА $\text{PCl}_5 = [\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$, а $\text{PBr}_5 = [\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$,
т.е. возможны также перегруппировки с межмолекулярным
обменом лигандами**

Устройство банка структурных данных



Cambridge Structure Database (CSD) ~350000 структур
Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) ~60000 структур
International Crystal Diffraction Database (ICDD) ~70000 дифрактограмм
Protein Diffraction File (PDF)

CONQUEST: построить искомый фрагмент

The screenshot displays the CCDC ConQuest software interface. The main window is titled "Draw (1) - New" and contains a chemical drawing area. The drawing shows a benzene ring (a hexagon with dashed lines) attached to a carbonyl group (C=O) and a methoxy group (-O-CH₃). The interface includes a menu bar with "File", "Edit", "Options", "View Databases", "Results", and "Help". Below the menu bar is a toolbar with buttons for "DRAW", "EDIT", "ERASE", "ADD 3D", and "CONTACT". A "RingMaker" section contains icons for pentagons and hexagons. At the bottom, there is a "Templates..." section with buttons for "C", "H", "O", "N", "S", "P", "F", "Cl", "Any", "More...", "Groups...", and "C". The "Bond:" dropdown is set to "Single". On the right side, there are "3D Parameters:" and "Contacts:" sections, each with "Options..." and "Delete" buttons. A "Search" button is also present. The status bar at the bottom shows the system tray with icons for network, volume, and power, along with the taskbar showing the current window title "Draw (1) - New" and the system clock "14:21:34 7.12.2006".

Click and drag to create a bond.
Drag to an existing atom to make a connection.

Next Atom: C
Next Bond: Single

3D Parameters:

Options...
Delete

Contacts:

Options...
Delete

Search
Store
Cancel

File Edit Options View Databases Results Help

File Edit Atoms Bonds 3D Options Help

DRAW
EDIT
ERASE
ADD 3D
CONTACT

RingMaker

Templates... C H O N S P F Cl Any More... Groups... C Bond: Single

mc - ~/CSD/tmp - Shell - M X CCDC ConQuest (1) X Draw (1) - New 14:21:34 7.12.2006

CONQUEST: задать геометрические параметры

The screenshot displays the CCDC ConQuest software interface. The main window is titled "Draw (1) - New" and contains a chemical structure editor. The structure shows a benzene ring with a carboxylate group attached. The atoms in the ring and the carbonyl carbon are highlighted in green. A text box in the upper right of the editor area reads "Defined Angle [ANG1]: C1 C6 C5".

The interface includes a menu bar with "File", "Edit", "Options", "View Databases", "Results", and "Help". Below the menu bar is a toolbar with buttons for "DRAW", "EDIT", "ERASE", "ADD 3D", and "CONTACT". A "RingMaker" section contains icons for pentagons and hexagons. At the bottom of the editor, there is a row of buttons for element selection: "C", "H", "O", "N", "S", "P", "F", "Cl", "Any", "More...", and "Groups...". A "Bond:" dropdown menu is set to "Single".

On the right side of the editor, there is a "3D Parameters:" panel with a list containing "ANG1", "ANG2", "TOR1", and "TOR2". Below this list are "Options..." and "Delete" buttons. A "Contacts:" panel is also visible, with "Options..." and "Delete" buttons. At the bottom of the right panel are "Search", "Store", and "Cancel" buttons.

The Windows taskbar at the bottom shows the system tray with icons for network, volume, and power. The taskbar includes the following text: "mc - ~/CSD/tmp - Shell - M", "CCDC ConQuest (1)", "Draw (1) - New", and the system clock "14:31:49 7.12.2006".

CCDC ConQuest (1)

File Edit Options View Databases Results Help

Draw (1) - New

File Edit Atoms Bonds 3D Options Help

Click and drag to create a bond.
Drag to an existing atom to make a connection.

Defined Angle [ANG2]: C1 C6 C23

3D Parameters:
ANG1
ANG2
TOR1
TOR2

Options...
Delete

Contacts:

Options...
Delete

Search
Store
Cancel

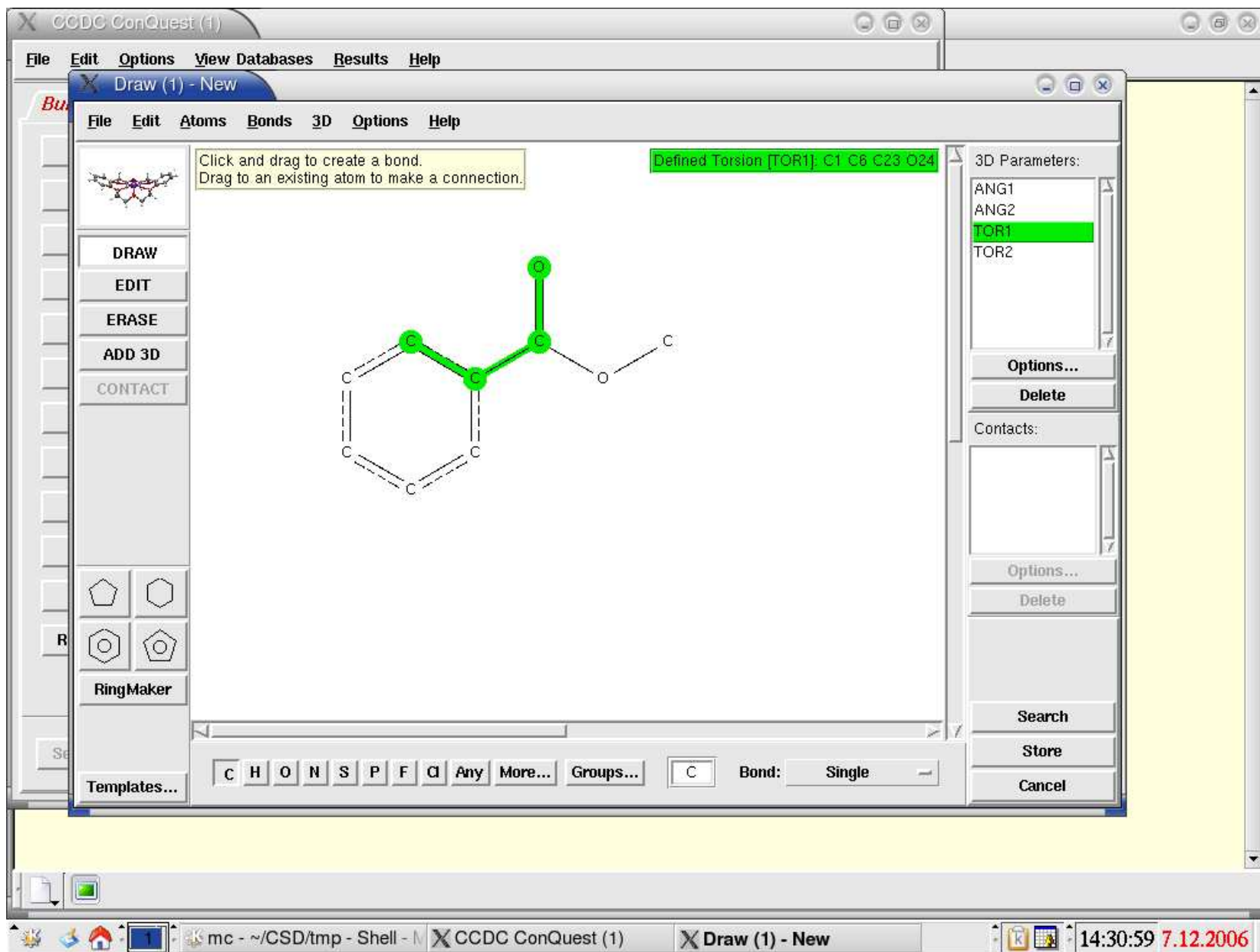
DRAW
EDIT
ERASE
ADD 3D
CONTACT

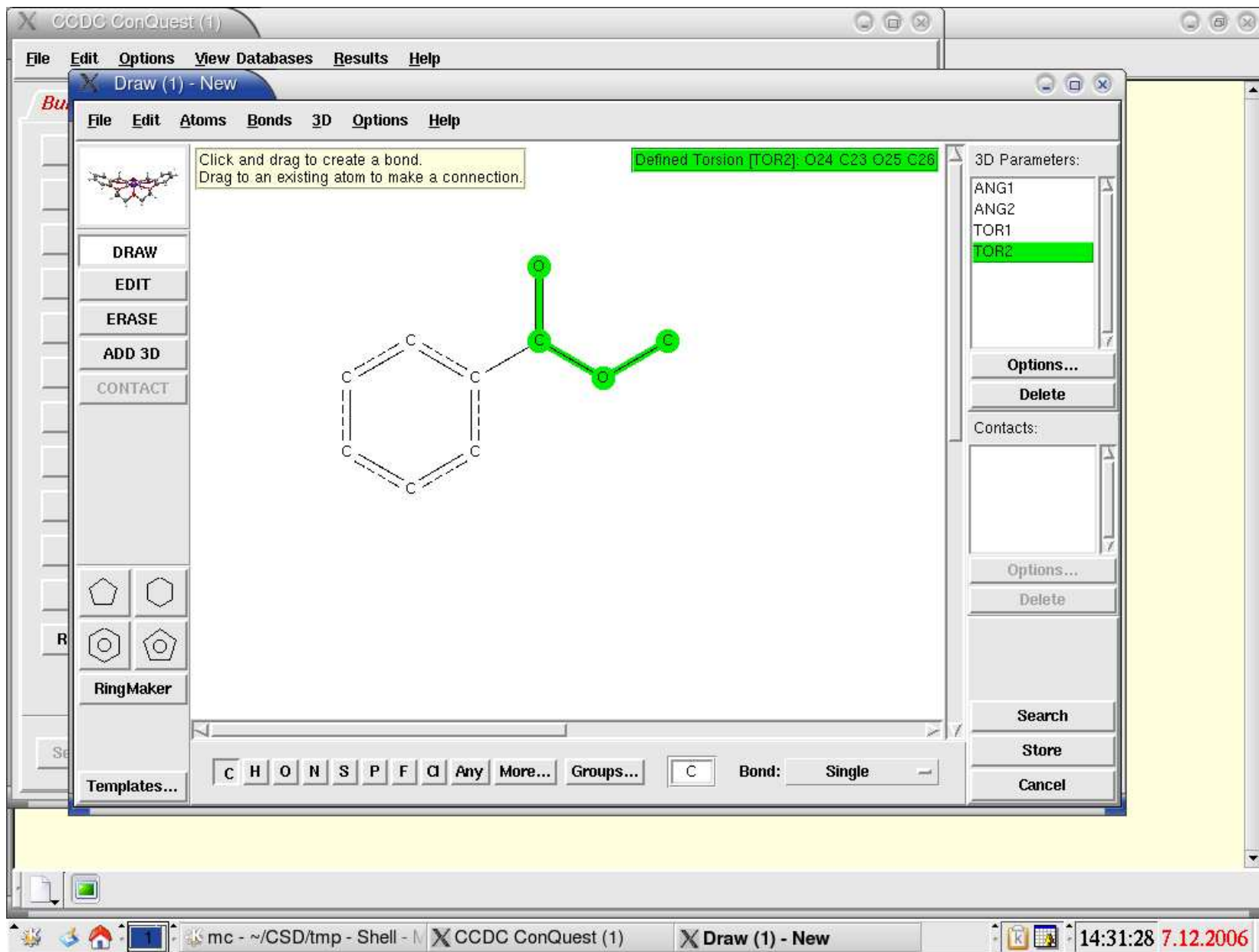
RingMaker

Templates...

C H O N S P F Cl Any More... Groups... C Bond: Single

mc - ~/CSD/tmp - Shell - X CCDC ConQuest (1) X Draw (1) - New 14:32:17 7.12.2006





параметры поиска в CSD

The screenshot displays the CCDC ConQuest (1) software interface. The window title is "CCDC ConQuest (1)". The menu bar includes "File", "Edit", "Options", "View Databases", "Results", and "Help". The main interface has a tabbed menu with "Build Queries", "Combine Queries", "Manage Hitlists", and "View Results".

On the left side, there is a panel titled "Drag Query Icons into Boxes". It contains three sections for defining search criteria:

- Find entries that:**
 - must have** (boolean AND): This section contains two query boxes, "Query 1" and "Query 2", each with a question mark icon.
 - must not have** (NOT): This section is currently empty.
 - must have at least one of** (OR): This section is currently empty.

At the bottom of this panel are "Search" and "Reset" buttons.

The main workspace contains two query boxes:

- Query 1:** Contains a chemical structure of a benzene ring with a methyl ester group (-COOCH₃). A small green box with "3D" is located below the structure. To the right of the structure are "Edit..." and "Delete" buttons.
- Query 2:** Contains the text "R-factor = 0.05 fractional". To the right are "Edit..." and "Delete" buttons.

The right side of the window is a large, empty yellow area, likely for displaying search results. The Windows taskbar at the bottom shows the system tray with icons for network, volume, and power, along with the system clock displaying "14:34:38 7.12.2006". The taskbar also shows the active window "CCDC ConQuest (1)" and a shell window "mc - ~/CSD/tmp - Shell - N".

дополнительные параметры поиска

The screenshot displays the ConQuest search interface. The main window has a menu bar (File, Edit, Options, View Databases, Results, Help) and a toolbar with tabs for 'Build Queries', 'Combine Queries', 'Manage Hitlists', and 'View Results'. The 'Build Queries' tab is active, showing a workspace with two query boxes. Query 1 contains a chemical structure of a benzene ring with a methyl ester group (CC(=O)c1ccccc1) and a '3D' label. Query 2 contains the text 'R-factor <= 0.05 fractional'. The interface also includes sections for 'Find entries that: must have (boolean AND)' and 'must not have (NOT)', each with query slots. A 'Search Setup' dialog box is open in the foreground, showing the search name 'search1', available databases (CSD version 5.27), and a list of filters. The filters include '3D coordinates determined', 'R factor' (set to <= 0.05), 'Not disordered', 'No errors', 'Not polymeric', 'No ions', 'No powder structures', and 'Only Organics'. The 'Start Search' button is visible at the bottom of the dialog. The Windows taskbar at the bottom shows the system tray with the date and time '14:35:36 7.12.2006'.

File Edit Options View Databases Results Help

Build Queries Combine Queries Manage Hitlists View Results

Drag Query Icons into Boxes

Find entries that:
must have (boolean AND)

Query 1 Query 2

must not have (NOT)

must have at least one of (OR)

Search Reset

Search Setup

Search Name: search1

Available Databases: Show Updates separately

CSD version 5.27 (November 2005) + 3 updates

You can search complete database(s) or a subset (e.g., hits found in a previous search)

Select Subset Clear Subset

Summary of queries to be used. Search will find structures:
where these queries are true:
Query 1 Query 2

Start Search Cancel Reset

Filters Advanced Options

3D coordinates determined

R factor ≤ 0.05
 ≤ 0.075
 ≤ 0.1

Not disordered

No errors

Not polymeric

No ions

No powder structures

Only Organics
 Organometallic

14:35:36 7.12.2006

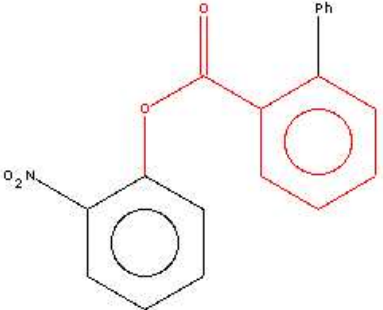
Результат поиска: список соединений из CSD с рассчитанными геометрическими параметрами

File Edit Options View Databases Results Help

Build Queries Combine Queries Manage Hitlists View Results

Author/Journal
Chemical
Crystal
Experimental
Diagram
3D Visualiser
CSD Internals
Search Overview

Refcode: BADMOJ CSD version 5.27 (November 2005)



Parameters

- ANG1 120.013
- ANG2 123.098
- TOR1 129.324
- TOR2 -0.939

Show Parameters

Use as Query... Detach Diagram

BADMOJ

Analyse Hitlist

- ✓ AYESIG
- ✓ AYOHIF
- ✓ AZADUA
- ✓ AZUSAP
- ✓ BABTEE
- ✓ BABTII
- ✓ BABZAF
- ✓ **BADMOJ**
- ✓ BADVEI
- ✓ BAFWOU
- ✓ BAFXEL
- ✓ BAGKID10
- ✓ BAGQOP
- ✓ BAGZUE
- ✓ BALCEW
- ✓ BANKAC
- ✓ BANKAC10
- ✓ BANTIU
- ✓ BAPRAL
- ✓ BAPYOG
- ✓ BARPEP
- ✓ BASHOV

<< >>

1575 hits

100%

Stop Search

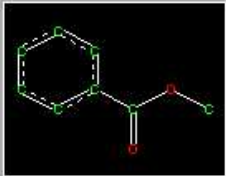
mc - ~/CSD/tmp - Shell - N X CCDC ConQuest (1) : sec 14:37:43 7.12.2006

Статистическая обработка данных: VISTA

X-Vista: person@phys.chem.msu.ru

VISTA v.2.1 TABLE SPREADSHEET QUIT

Quest File : /home/person/csds_data/searches/temp/cq_temp0



Test: 1 of 1

	Total	Selected	Suppressed
Parameters	6	0	n/a
Refcodes	1575	n/a	n/a
Fragments	2237	0	0

<Home>	PARAMS	1	2	3	4	5	6	7
REFCOD	NFRAG	REFCOD	ANG1	ANG2	TOR1	TOR2		
1	ABECEP	1	ABECEP	121.948	108.597	-179.762	178.622	
2	ABEJAT	2	ABEJAT	120.687	117.053	2.963	-0.326	
3	ABIXOY	3	ABIXOY	120.103	120.781	176.757	-10.453	
4	ABIXOY	4	ABIXOY	118.664	122.627	165.374	8.277	
5	ABODEB	5	ABODEB	120.275	122.241	177.289	-3.556	
6	ABODEB	6	ABODEB	120.274	122.013	-172.338	-6.594	
7	ABOHUJ	7	ABOHUJ	117.327	123.233	-174.887	-4.702	
8	ABOHUJ	8	ABOHUJ	120.230	122.895	175.636	5.701	
9	ABUKOX	9	ABUKOX	119.552	117.234	-7.032	1.832	
10	ABUKOX	10	ABUKOX	119.919	118.443	-6.425	3.115	
11	ABUKOX	11	ABUKOX	119.682	123.284	168.684	1.515	
12	ABUMAL	12	ABUMAL	117.732	122.142	-112.872	3.496	
13	ABUMAL	13	ABUMAL	123.786	115.519	-121.697	5.840	
14	ACNPHB	14	ACNPHB	120.445	118.267	-7.159	0.241	
15	ACNPHD	15	ACNPHD	119.933	121.079	-173.152	1.254	
16	ACNPHD	16	ACNPHD	120.833	121.519	-169.858	2.343	
17	ACNPHE	17	ACNPHE	122.353	122.346	-175.737	-3.257	
18	ACNPHE	18	ACNPHE	122.935	119.692	179.670	1.847	
19	ACNRDS	19	ACNRDS	120.807	122.241	-160.165	4.872	
20	AFADAM	20	AFADAM	118.647	118.433	-3.332	0.028	
21	AFUPOG	21	AFUPOG	118.656	119.350	7.057	-2.488	

Quest Files

Load... Save...

Data Visualization

Histogram Scattergram

Polar Histo Polar Scatt.

View REFCODES

Correlation/Covariance

View Quest Fragment

Parameters

Generate P.C. Scores

Create... Transform...

Search... Re-name...

Export... Swap

Select Pars. Clear Pars.

Delete Pars.

Refcodes

Select Refs Clear Refs.

Invert Delete Refs.

Suppress Unselected

Suppress Selected

Restore Save Coords...

Miscellaneous

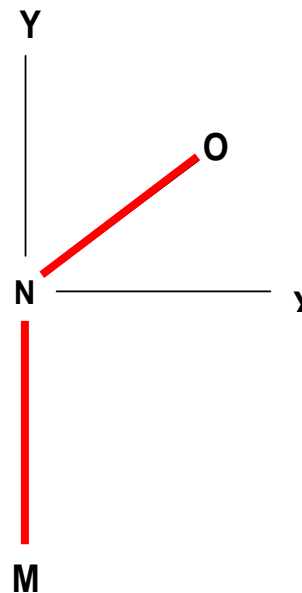
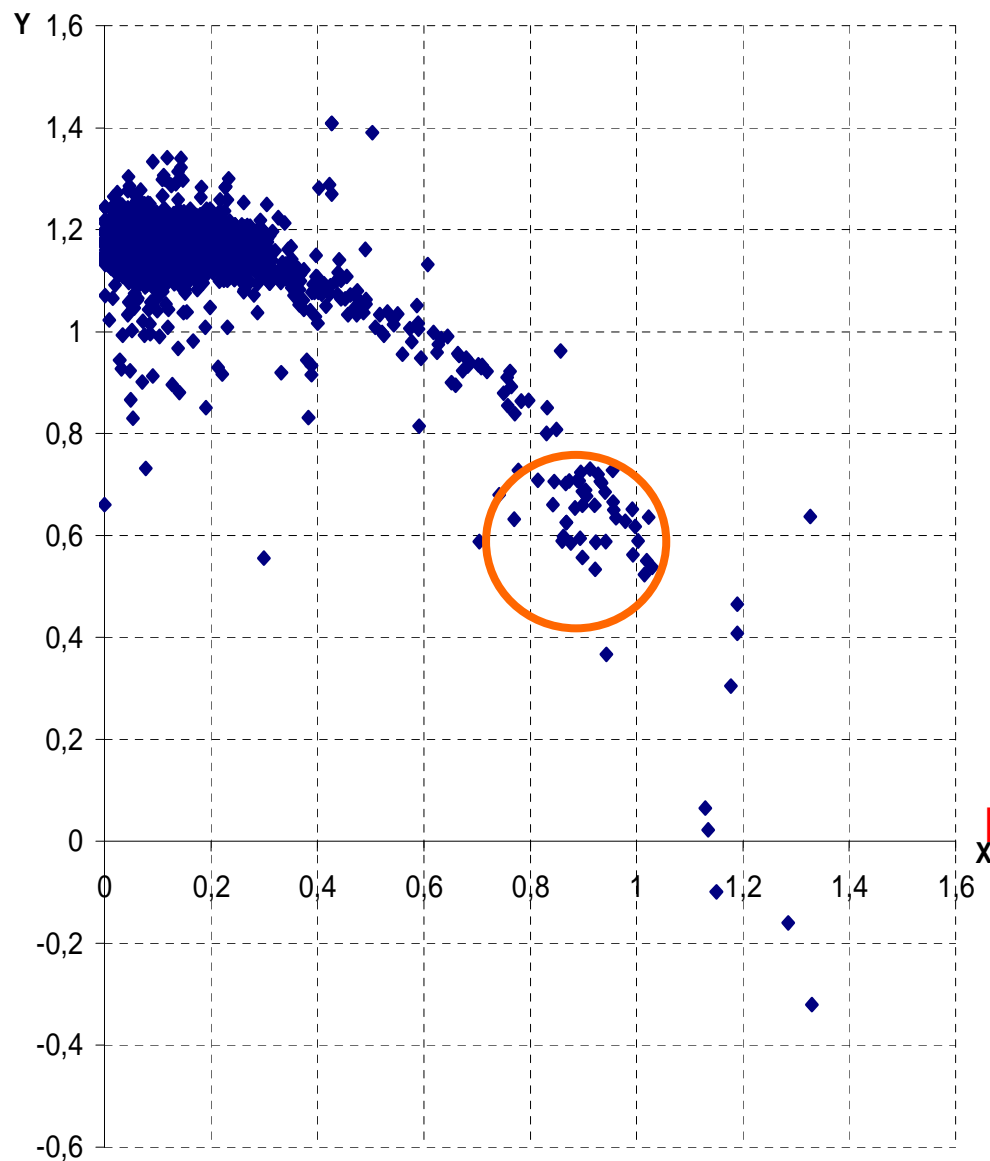
Text size... Refresh

Help... About...

mc - ~/CSD/tmp - S X CCDC ConQuest (1) Терминал X-Vista: person@p 14:39:00 7.12.2006

Пример: нитрозильный лиганд (Дмитрий Венков, 2005 г.)
Положения атома О в МНО-фрагменте (атом N в начале координат)

Угол М-Н-О (2085 точек)



**Непрерывное распределение
структур МНО-фрагментов
по углу М-Н-О.
Двух дискретных видов
связывания металл – NO
НЕ СУЩЕСТВУЕТ**

химфак МГУ, осень 2009

Строение кристаллических веществ
и материалов

лекция №16

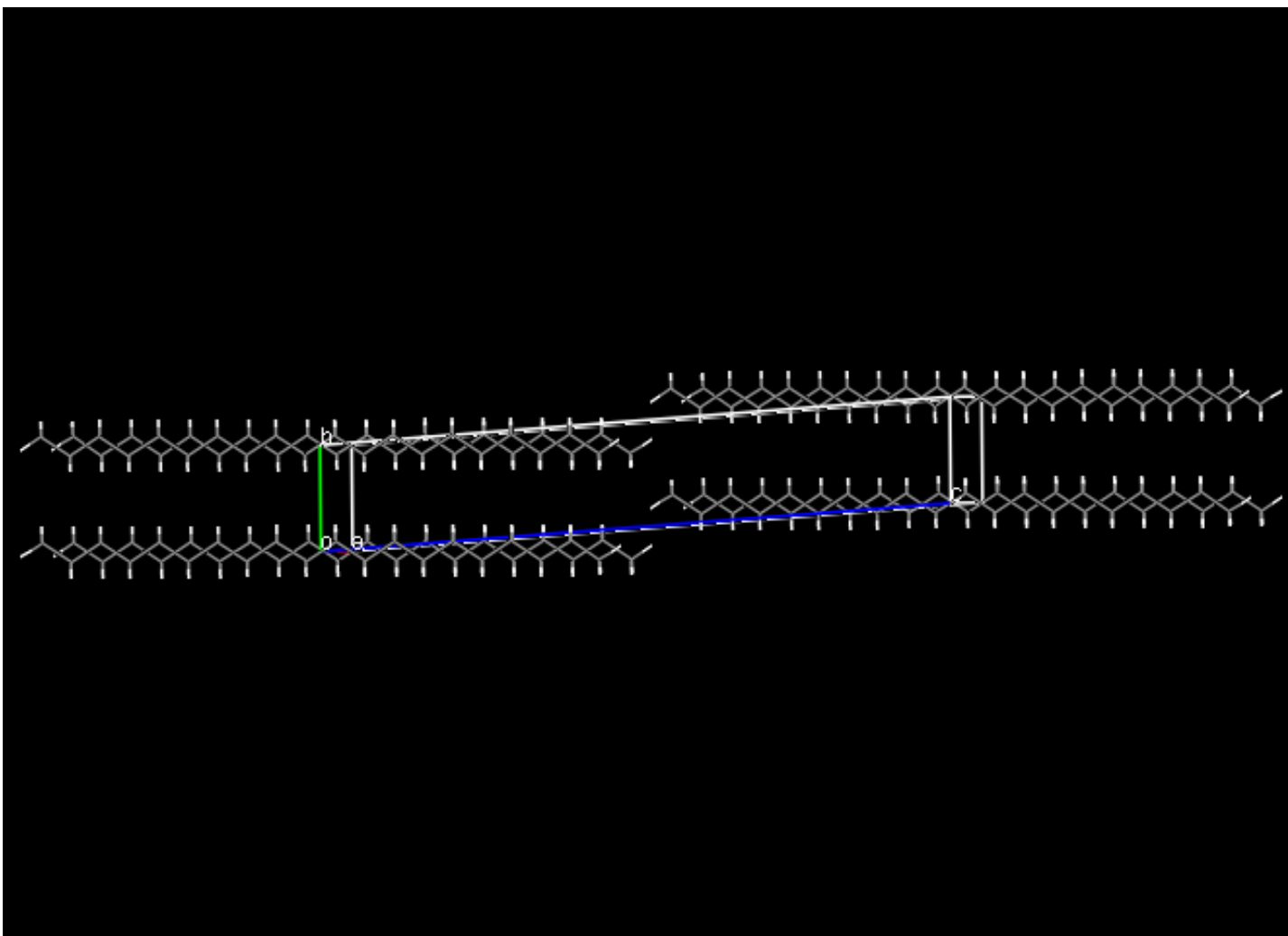
Полимеры и биополимеры

В.Г.Дашевский, Конформационный анализ макромолекул, М, Наука, 1987

Вытянутые молекулы: *n*-алканы C_nH_{2n+2}

$n-C_{20}H_{42}$: $P \bar{1}$, $Z=1$, $a=4.29$, $b=4.84$, $c=27.35 \text{ \AA}$, $\alpha=85.3^\circ$, $\beta=68.2^\circ$, $\gamma=72.6^\circ$

$n-C_{30}H_{62}$: $Pbca$, $Z=4$, $a=9.76$, $b=7.34$, $c=81.60 \text{ \AA}$



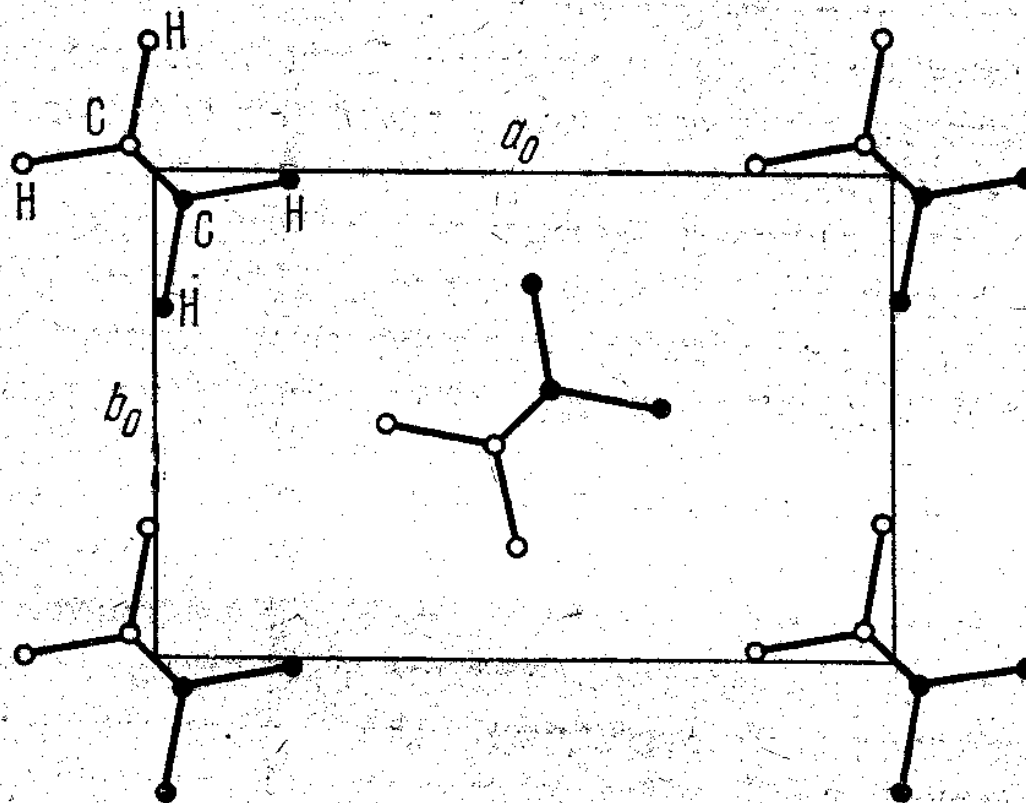


Рис. 1.40. Грань a_0b_0 ромбической ячейки парафина.
Оси молекул перпендикулярны к чертежу.

$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$

$a=7.41, b=4.95, c=46.80$

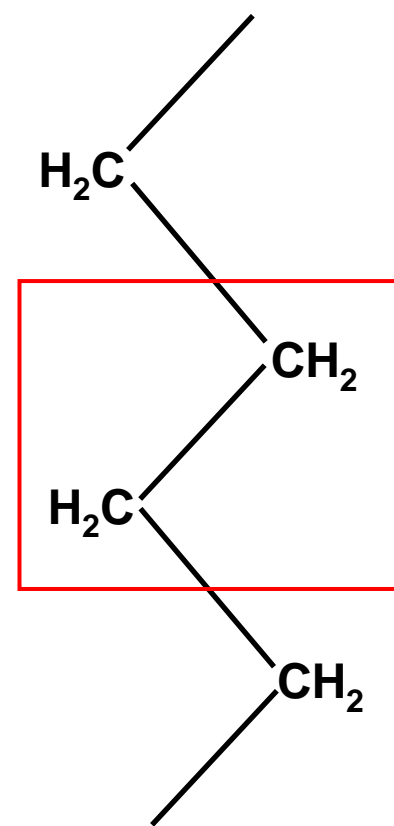
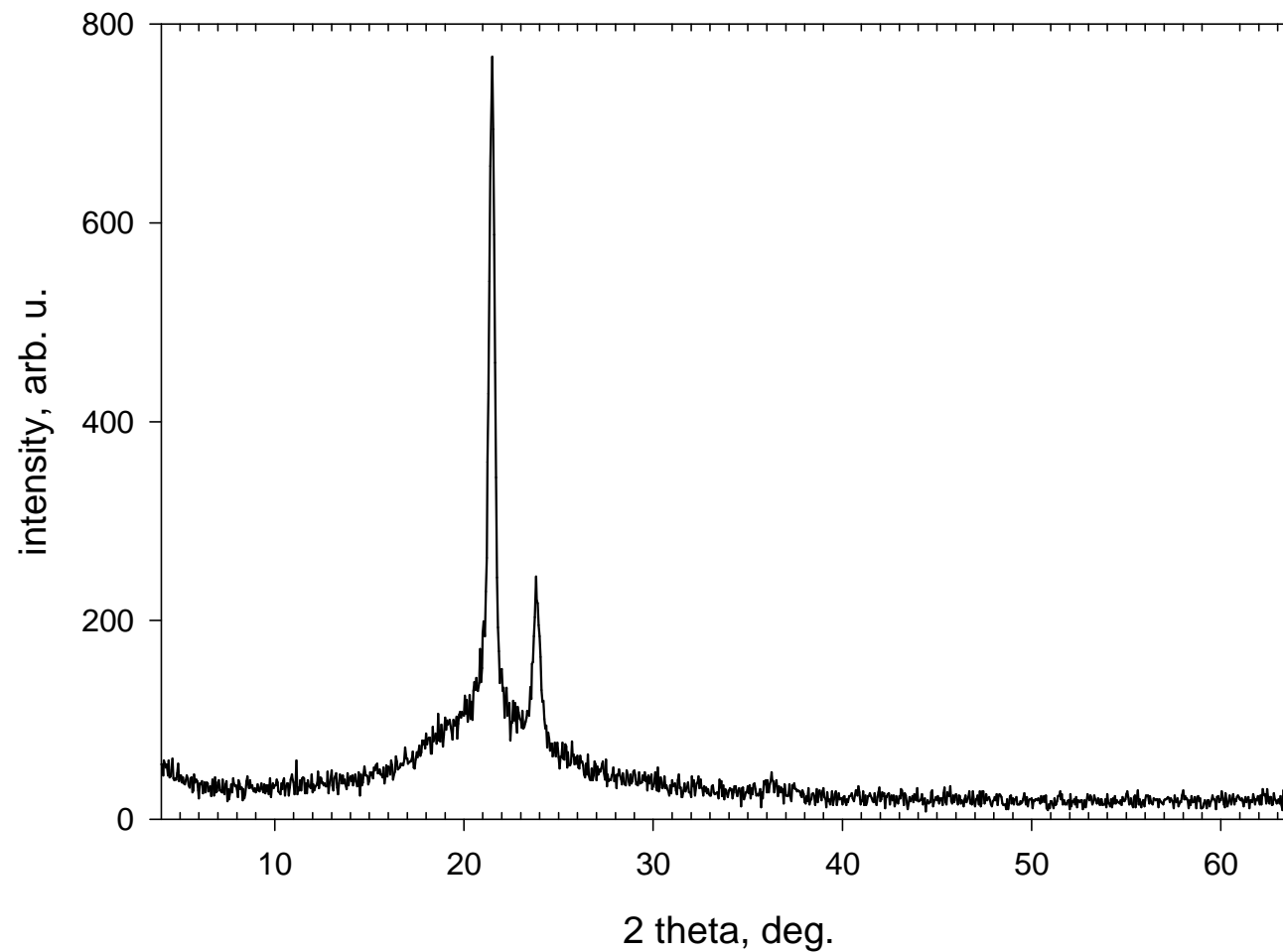
$n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$

$a=7.43, b=4.95, c=61.96$

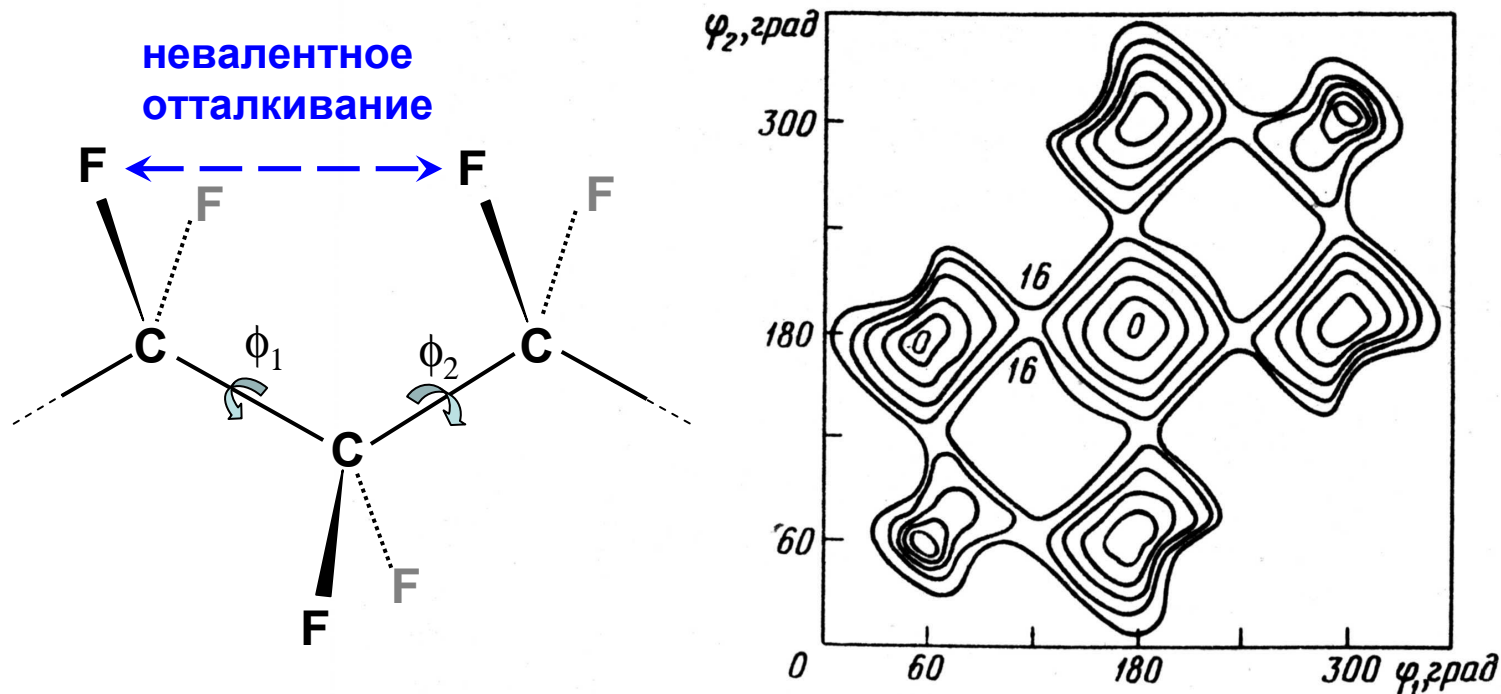
...

Полиэтилен: $a=7.45, b=4.97, c=2.54 \text{ \AA}$

Дифрактограмма полиэтиленовой пленки (λ Cu $K\alpha$)



Конформационная карта элементарного звена насыщенной полиэтиленовой цепи

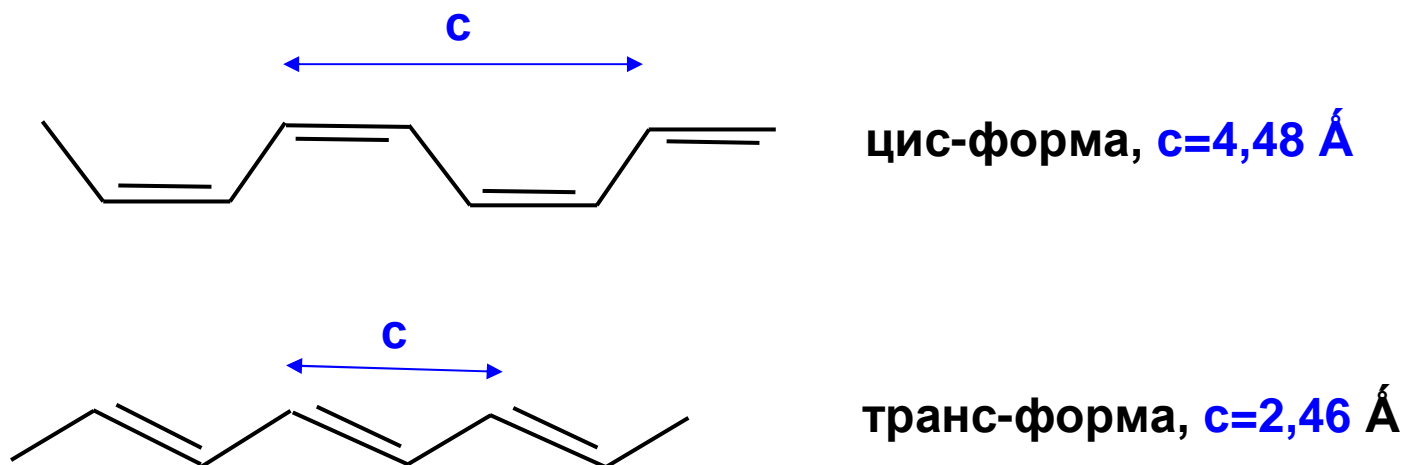


Р и с. 2.5. Конформационная энергия цепи политетрафторэтилена в зависимости от угла вращения ϕ (в кДж/моль на повторяющуюся единицу; торсионная энергия не учтена)

Отталкивание атомов F в 1,3-положениях смещает минимумы от точных значений $\phi_1, \phi_2 = 60, 180, 300^\circ$: наиболее устойчивой становится **спиральная** конформация цепи. **Это справедливо при любой природе «дальнодействия» элементарных звеньев полимеров (например, для H-связей в белках)**

ПОЛИАЦЕТИЛЕН $[-\text{CH}=\text{CH}]_n$ или $(\text{CH})_n$, полимер ацетилена. В зависимости от метода получения - черный порошок, сероватый пористый материал, серебристые или золотистые пленки; плотн. 0,04-1,1 г/см³, степень кристалличности 0-95%.

Известны *цис*- и *транс*-формы полиацетилена; *цис*-форма при нагревании до 100-150 °С переходит в *транс*-форму. Полиацетилен не растворяется ни в одном из известных органических растворителей. **Молекулярный полупроводник:** электропроводность 10^{-7} (цис-) и 10^{-3} Ом⁻¹·м⁻¹ (транс-форма); повышается при допировании донорами (щелочные металлы) или акцепторами (галогены)

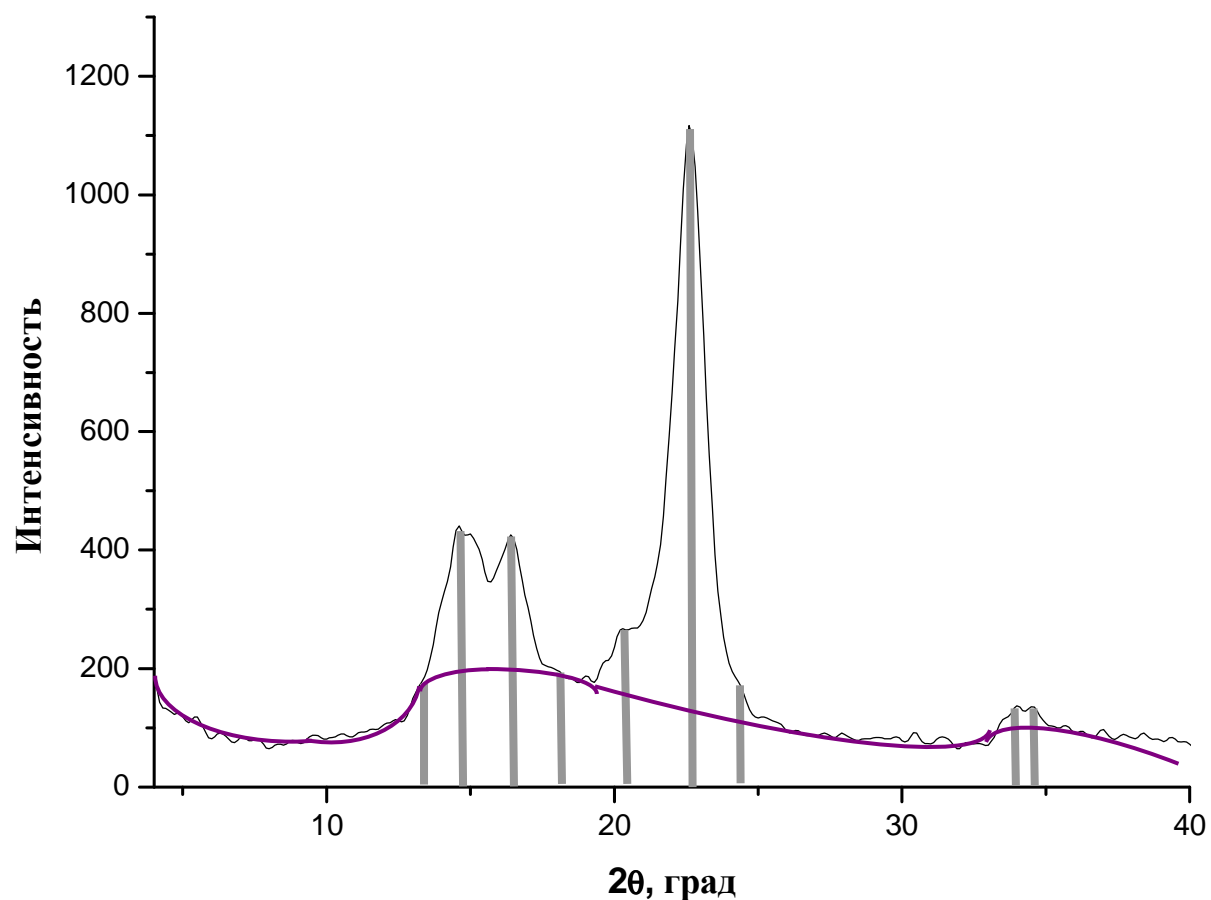


(цис- C_2H_2) _n	$a=7.68, b=4.46, c=4.48 \text{ \AA}$
(транс- C_2H_2) _n	$a=7.32, b=4.24, c=2.46 \text{ \AA}$
Полиэтилен:	$a=7.45, b=4.97, c=2.54 \text{ \AA}$

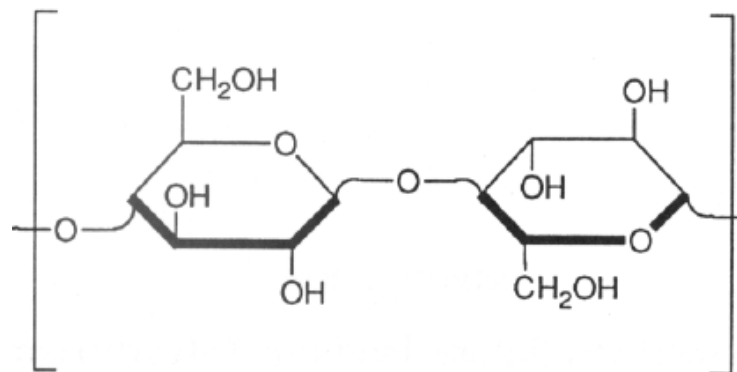
Дифрактограмма целлюлозы (λ Cu $K\alpha$)

$a=8.95$, $b=10.31$, $c=7.87$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=106.2^\circ$

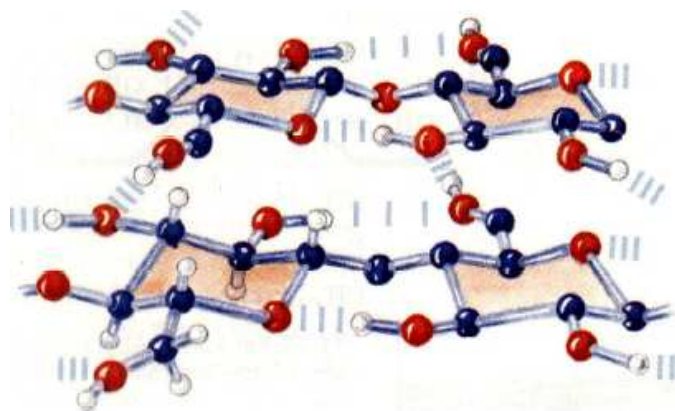
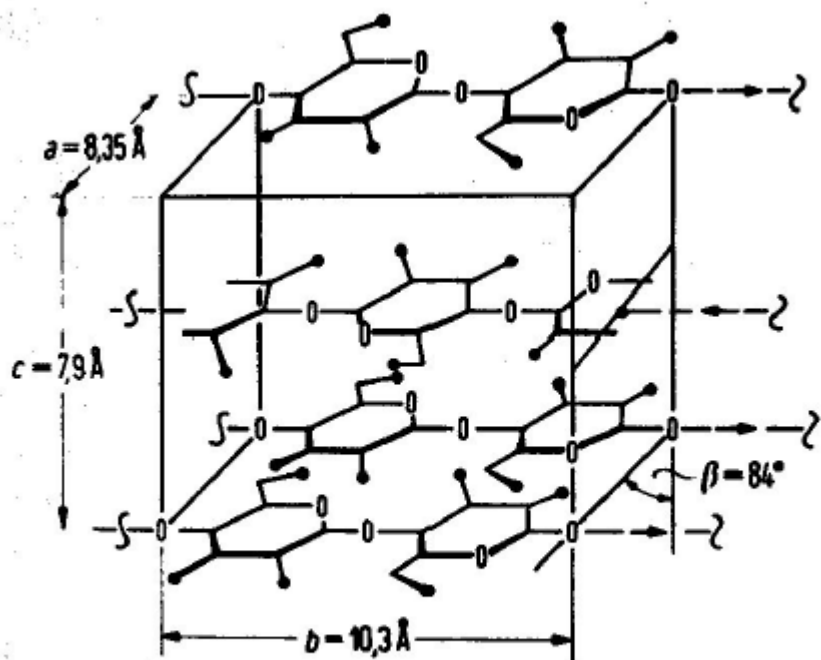
степень кристалличности полимера: отношение интегральной интенсивности рефлексов к интегральной интенсивности фона (выделен цветом)



Целлюлоза $[C_6H_{10}O_5]_n$, $n = 500 - 1000$



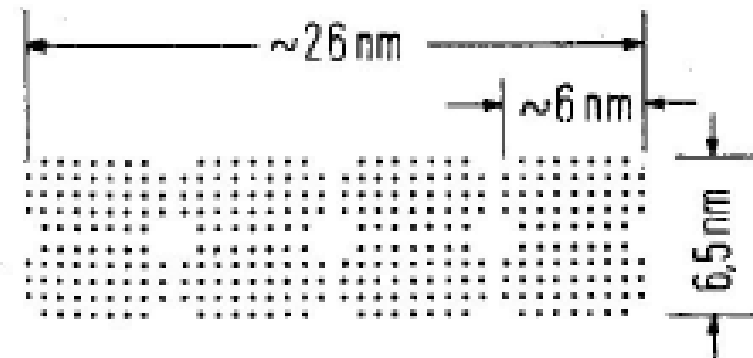
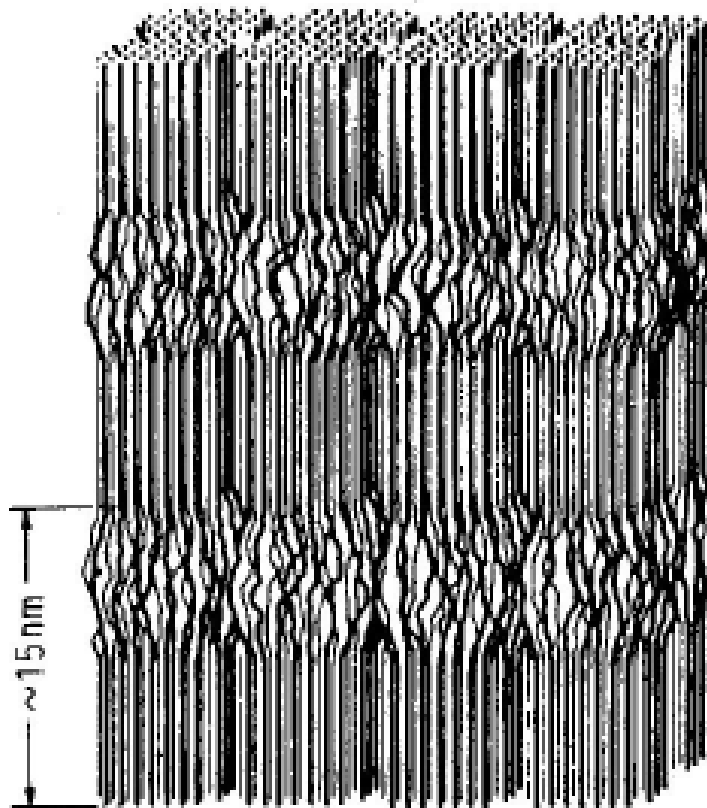
n



**внутрицепочечные и
межцепочечные Н-связи**

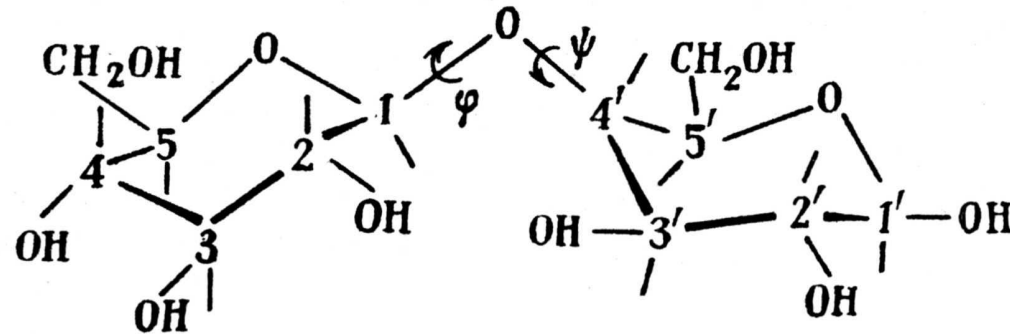
кристаллическая структура

Морфология целлюлозы: цепи, волокна, фибриллы

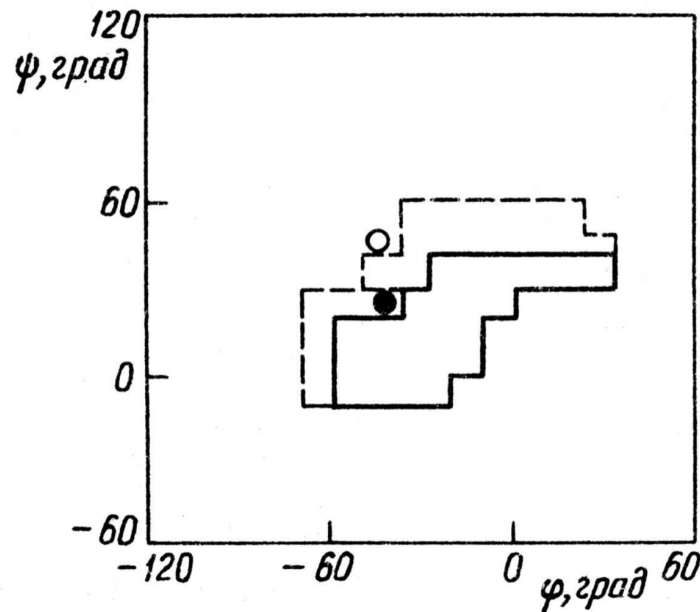


Assembly of a cellulose fiber in algae

Конформационная карта дисахаридного звена

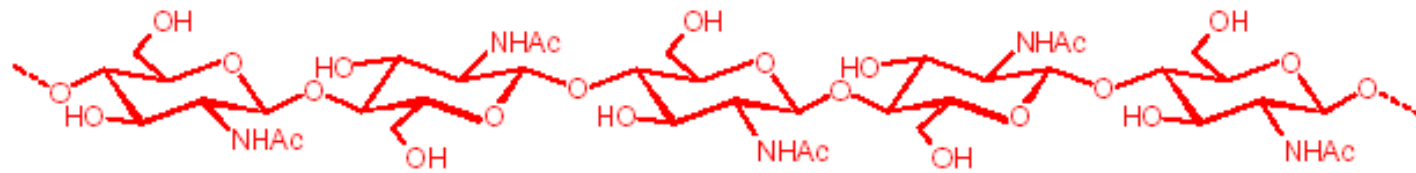


Р и с 5.3. Целлобиоза



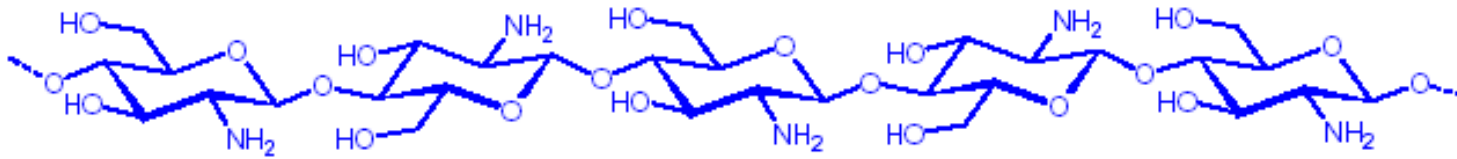
Р и с 5.4. Карта разрешенных и запрещенных областей дисахарида целлобиозы. Сплошной линией показаны границы полностью разрешенной, штриховой — границы частично разрешенной области; • соответствуют кристаллической структуре целлобиозы, ○ — структуре целлюлозы по Германсу

Некоторые другие полисахариды



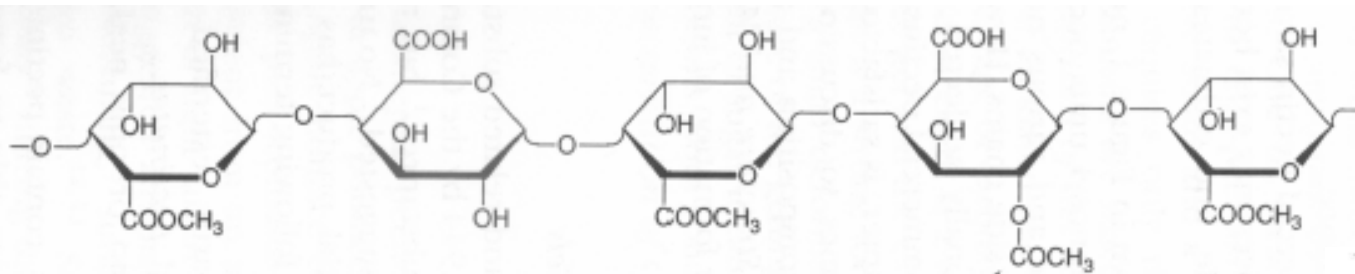
ХИТИН

CHITIN

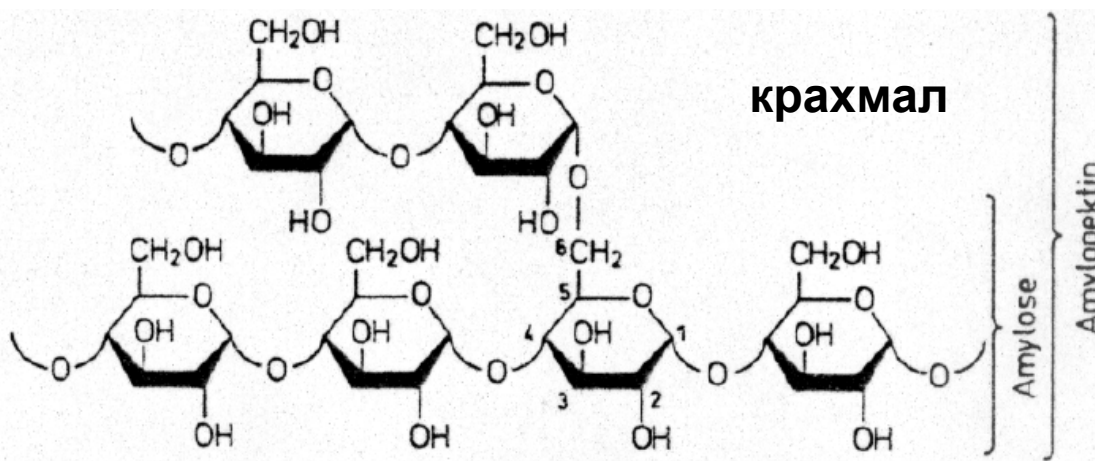


ХИТОЗАН

CHITOSAN

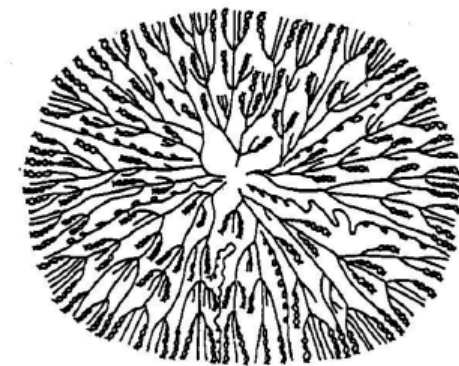


ПЕКТИН



крахмал

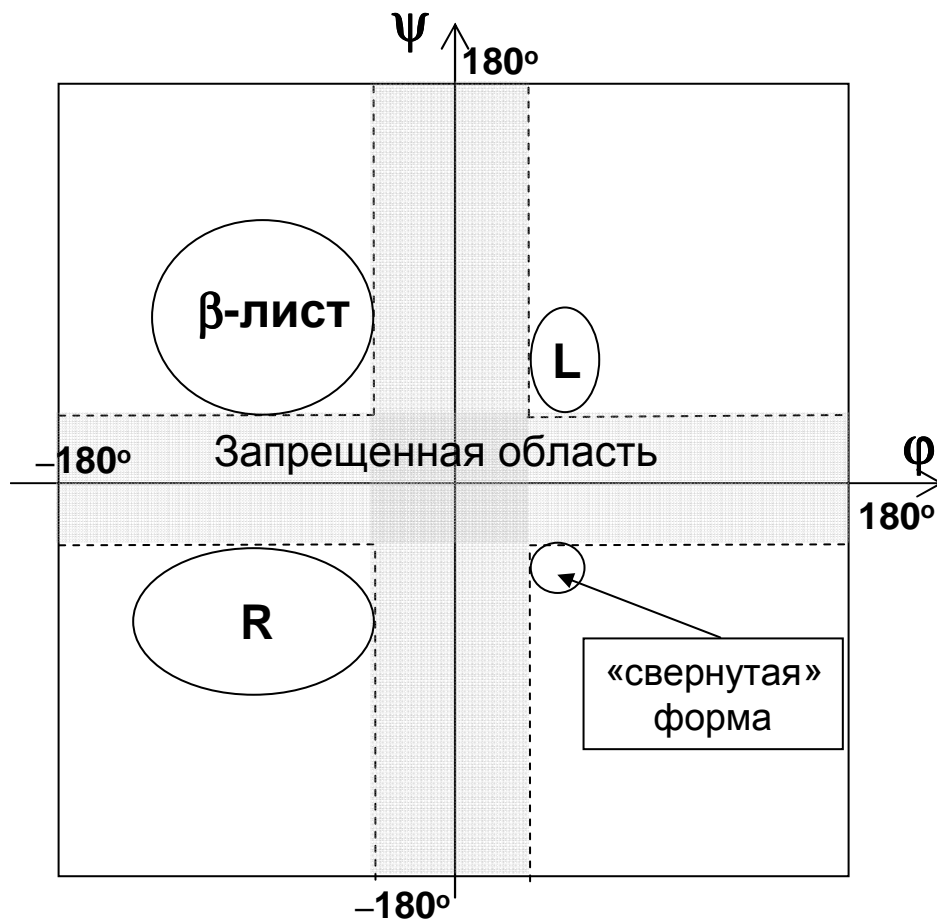
Amylose
Amylopektin



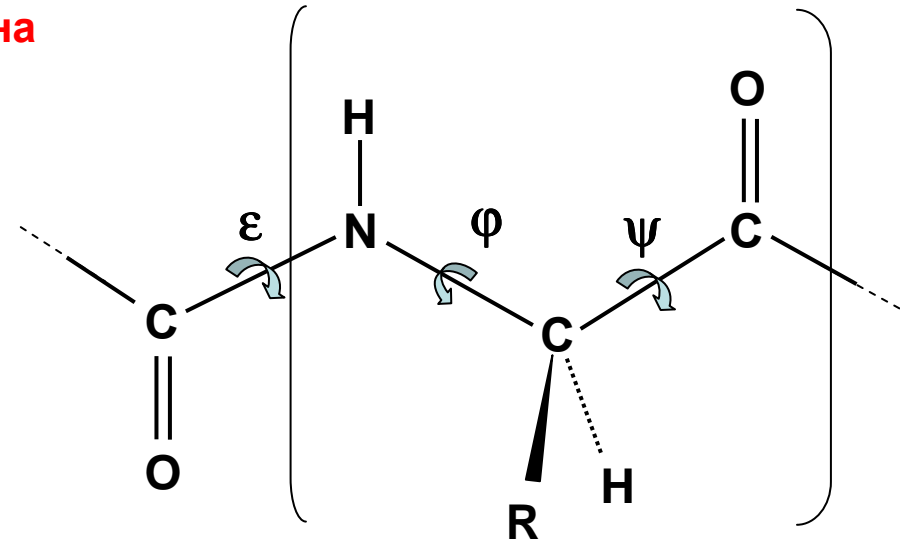
зерно крахмала: дендример

Белки: нерегулярные полипептиды; в кристалле глобулы из элементов вторичной структуры (α -спираль, β -лист, неупорядоченные участки)
+ большое число молекул воды

Конформационная карта пептидного звена



R, L – соответственно, правая и левая α -спирали



Пептидное звено и его конформационные параметры; **обычно $\epsilon=180^\circ$ (π, n -сопряжение)**

По исходной аминокислоте

R = H: глицин

R = CH_3 : аланин

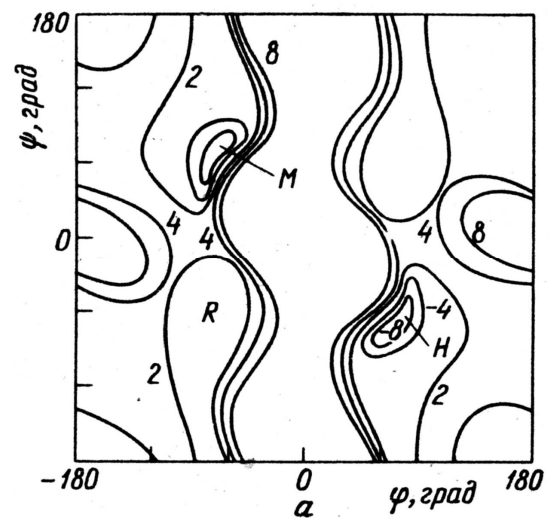
R = $i\text{-C}_3\text{H}_7$ валин

R = $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$: изолейцин

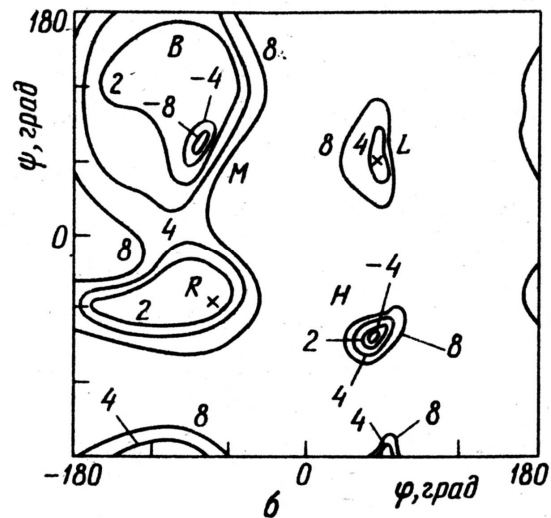
и т.д. (различие стерических свойств)

Внутрицепочечные H-связи $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$

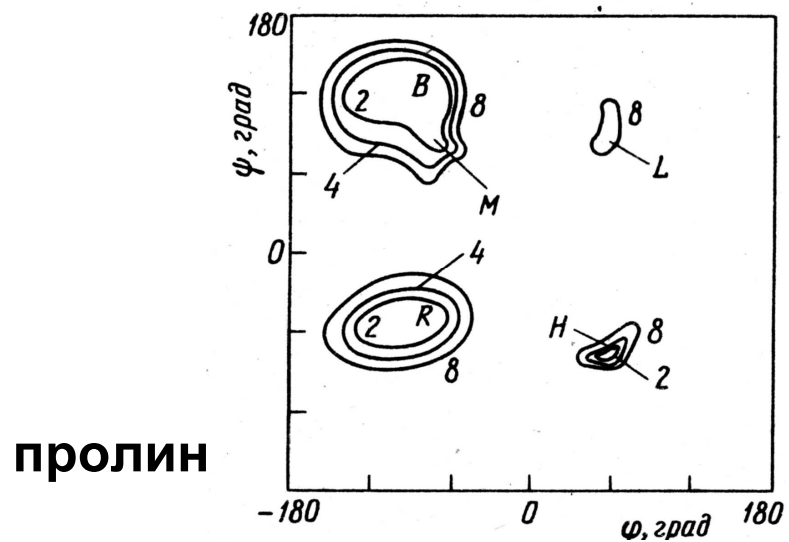
Конформационные состояния пептидных звеньев



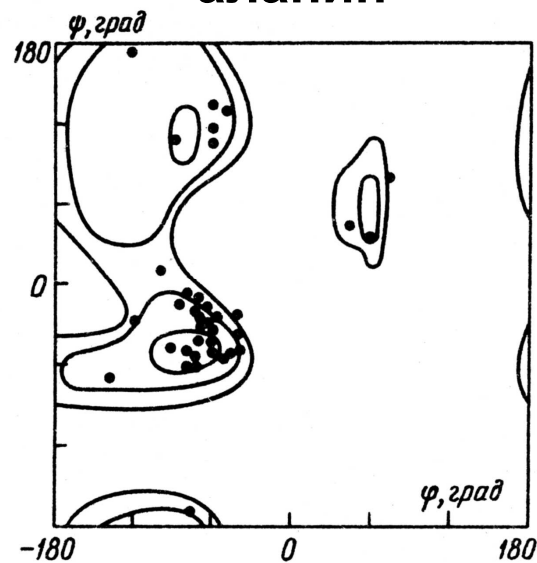
ГЛИЦИН



аланин

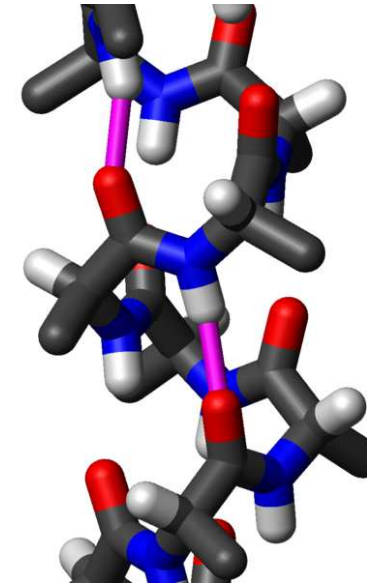
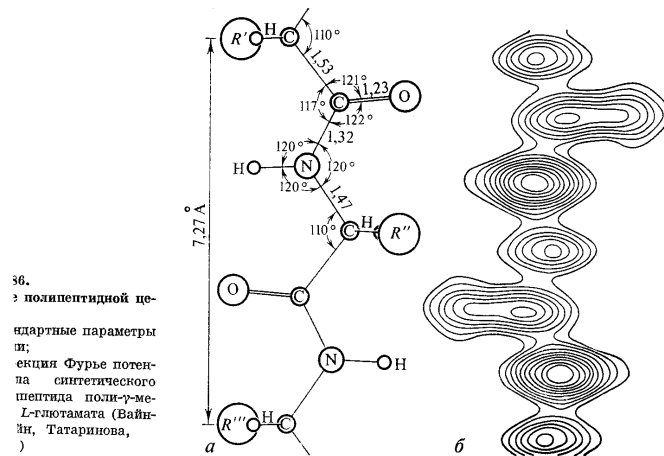


пролин

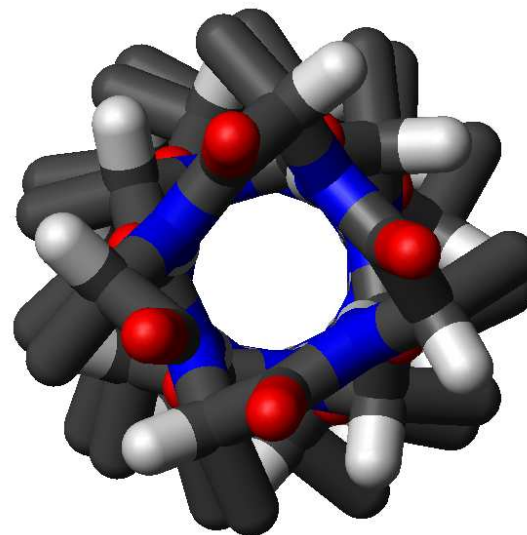


точки – данные CSD по олигопептидам

Фибриллярные белки: α -спираль



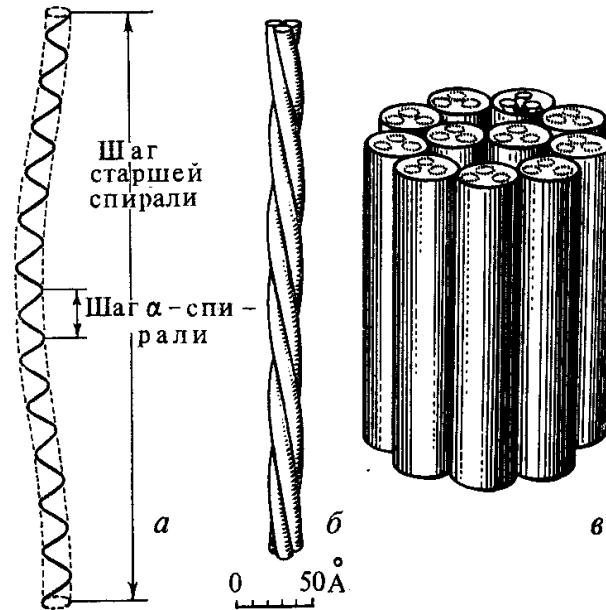
1D-мотив расположения
пептидных остатков на
протяженном участке
полипептидной цепи



Источник: Wikipedia

Высокоупорядоченные полимеры

Сплетение трех спирализованных α -спиралей в фибриллярном белке (α -кератин)



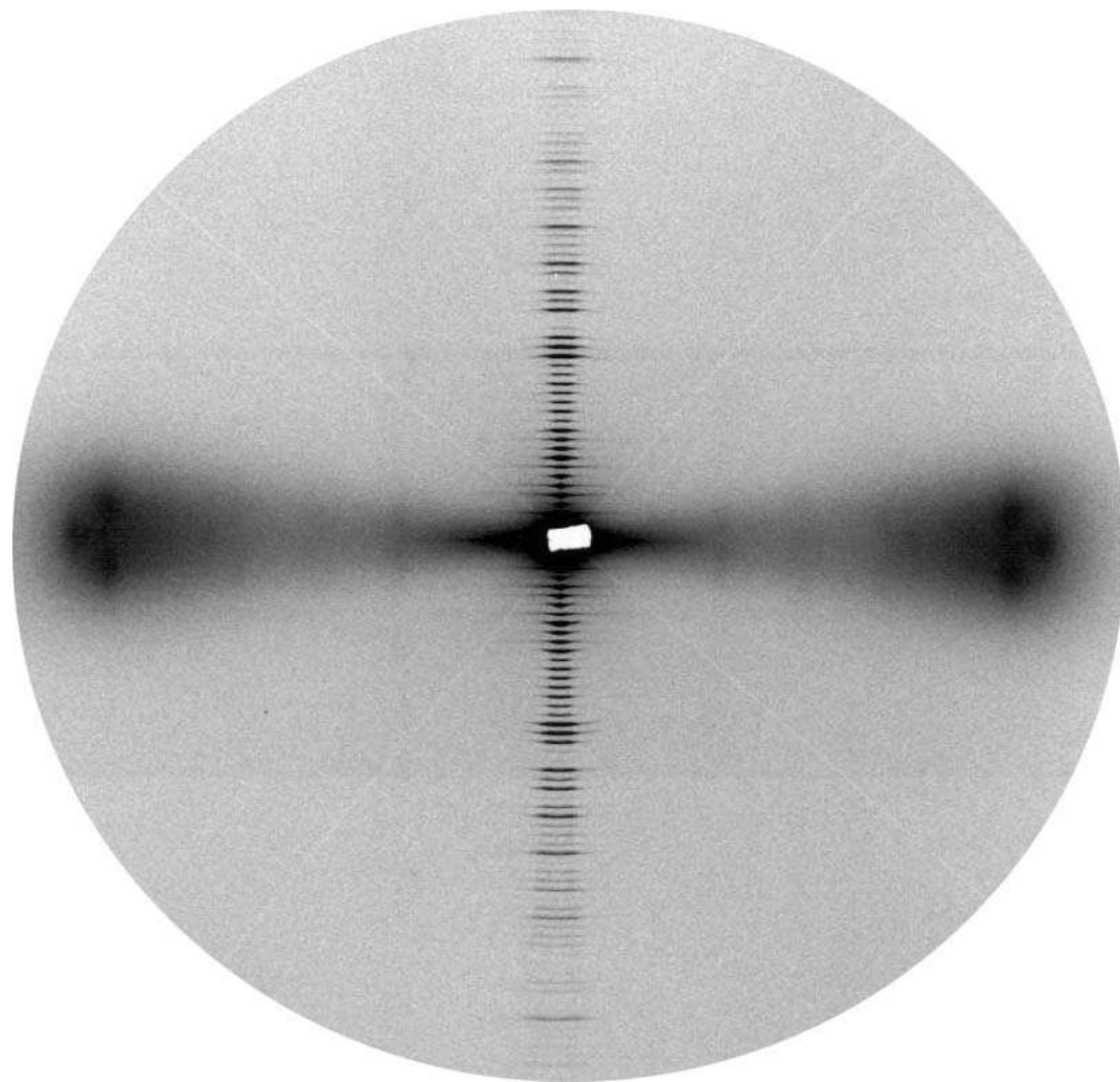
Р и с. 193

Схема строения α -кератина

a — спирализованная α -спираль;

б — трехрядная субфибрилла;

в — индивидуальная фибрилла α -кератина, построенная как оплетка двух субфибрилл девятью другими



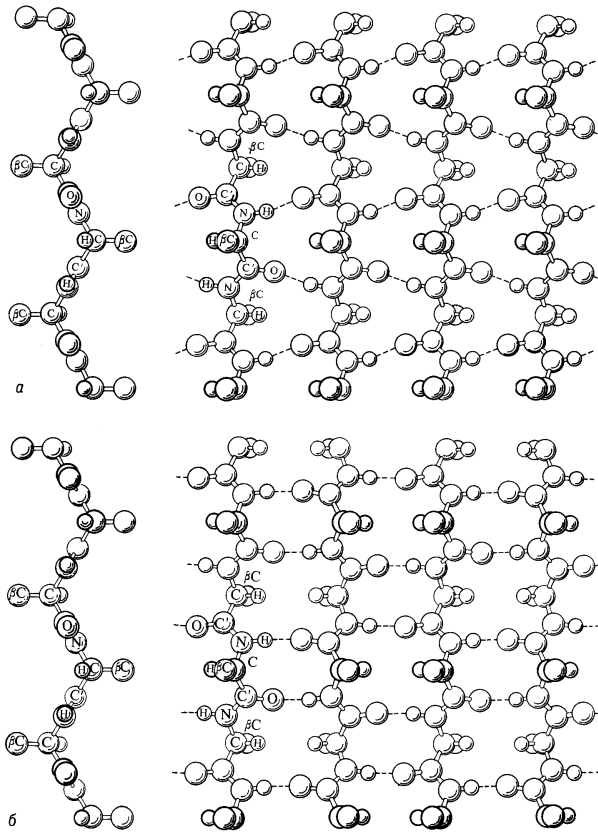
Дифрактограмма соединительной ткани хвоста крысы (коллаген)

А.А.Вазина и соавт., Сибирский центр СИ

Фибриллярные белки: β -лист

201

СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

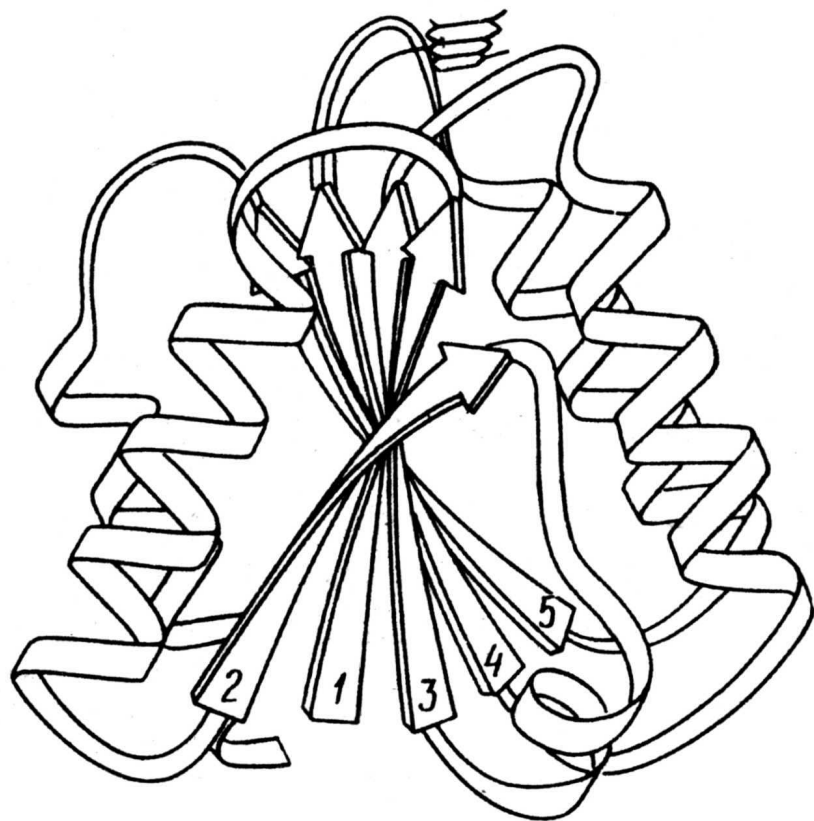


Параллельные цепи

Антипараллельные цепи

2D-мотивы расположения фрагментов полипептидных цепей; фрагменты одной цепи в β -листе соединены «поворотом», или «шпилькой» (β -turn)

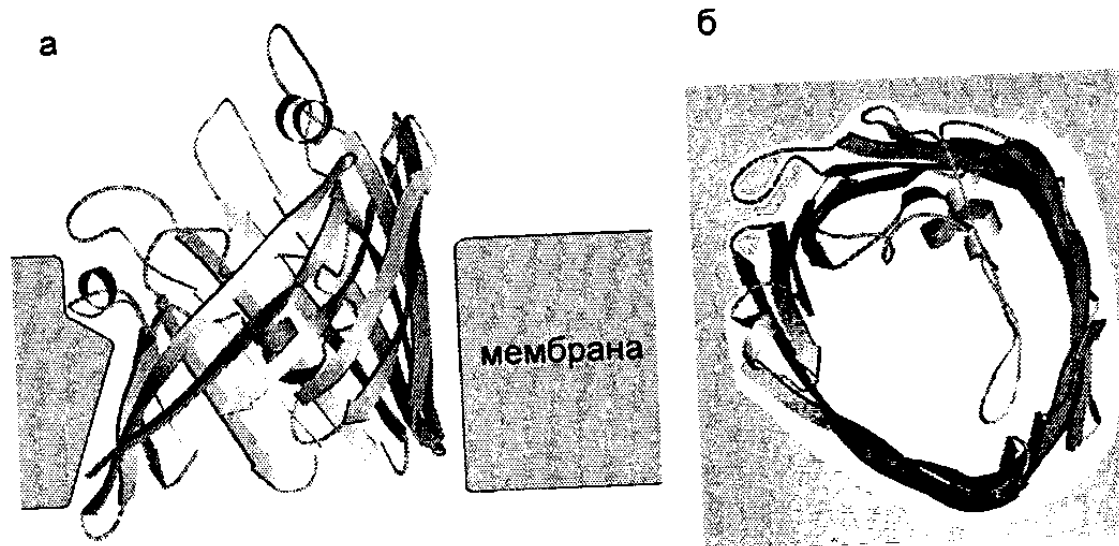
Р и с. 190
Параллельная (а) и антипараллельная (б) β -структуры



Р и с. 6.6. "Стилизованное" изображение молекулы флаводоксина [645]. Стрелками показаны β -тяжи; цифры указывают номер β -тяжа от N-конца. α -спирали показаны в виде лент

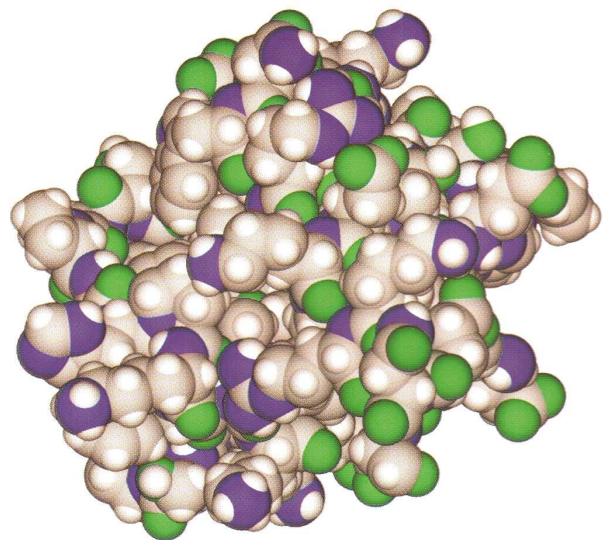
Мембранные белки: порин

Высокоупорядоченные полимеры (гидрофобные фрагменты направлены внутрь мембраны, боковая поверхность – «цилиндрический» β -лист)

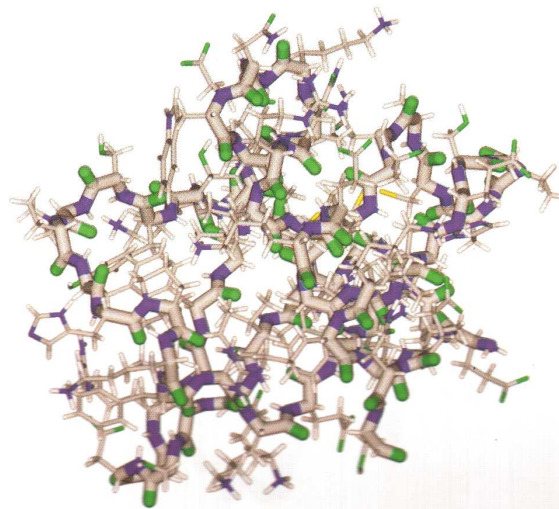


А.В.Финкельштейн, О.Б.Птицин, Физика белка, М., Университет, 2005

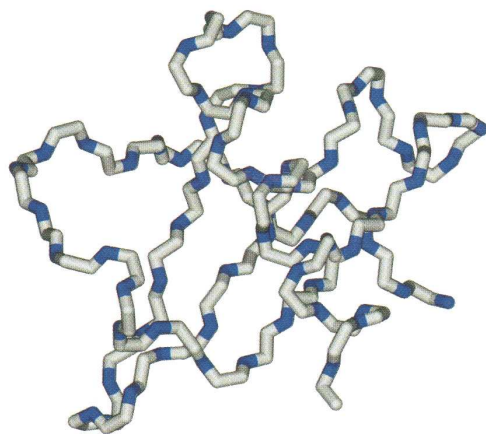
Глобулярные белки: различные представления глобулы



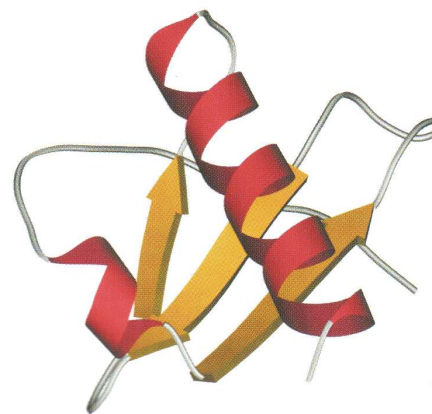
space-filled: плотная упаковка



цепь + внешние фрагменты



только цепь (backbone)



Участки α -спиралей и β -листа в окружении квазисферического гидрофобного ядра

Плотная упаковка фрагментов вторичной структуры вокруг квазисферического гидрофобного ядра глобулы. Полиэдры – позиции вокруг ядра; α -спирали по ребрам полиэдров

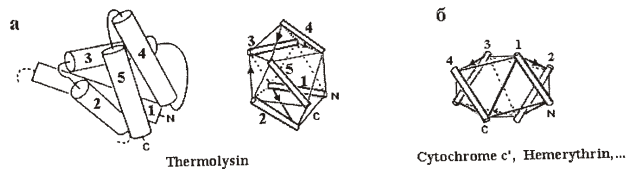


Рис. 14-5. Другие примеры того, как упаковка спиралей в глобулярном белке описывается моделью квазисферических многогранников. (а) С-концевой домен термоллизина и его модель, основанная на размещении спиралей на ребрах квазисферического многогранника; (б) модель четырехспиральной глобулы, показанной на рис. 14-1. Картинка 14-5а (как и 14-3, 14-4), с небольшими изменениями, взята из С. Chothia, *Nature* (1989) 337:204–205

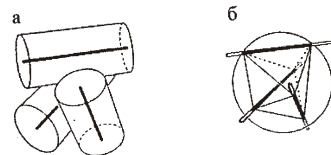


Рис. 14-6. Построение многогранника для описания упаковки спиралей. (а) Компактная упаковка трех α -спиралей (цилиндров — 10 Å в диаметре — с осями). (б) Построение многогранника: центр упаковки окружается сферой радиусом в 10 Å; ее пересечение с осями спирали дает вершины многогранника. На трех из его ребер лежат оси спиралей. Те части ребер, что лежат внутри сферы, оставлены темными. Точки пересечения осей со сферой образуют вершины многогранника. Каждой вершине соответствует одна половина одной спирали. Оси спиралей образуют часть ребер многогранника, а прочие ребра описывают контакты спиралей

Суть модели квазисферических многогранников заключается в том, что она концентрирует наше внимание на расположении спиралей вокруг шарового ядра глобулы. Модель учитывает только, что α -спирали — твердые вытянутые частицы — плотно окружают ядро; и что полярные концы спиралей должны находиться на поверхности глобулы. Каждая упаковка спиралей может моделироваться многогранником (рис. 14-6), каждая вершина которого соответствует как бы половине спирали. Самые компактные, «квазисферические» многогранники (рис. 14-7) описывают компактные глобулы. Упаковки, близкие к идеальным, и наблюдаются в глобулярных α -белках. При этом каждому данному числу спиралей отвечает один многогранник, а в его рамках существует несколько (от двух до десяти) типов

укладок, соответствующих различным размещениям осей спиралей на ребрах этого многогранника. Среди этих укладок есть и рассмотренные выше «пучки спиралей», и «скрещенные слои».

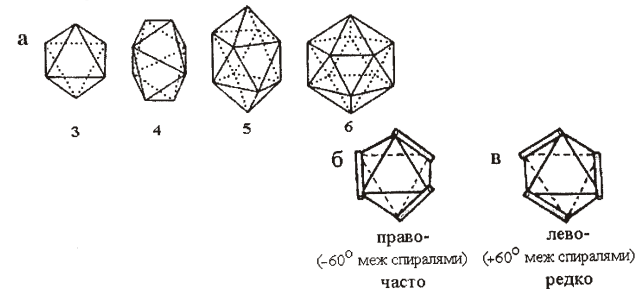
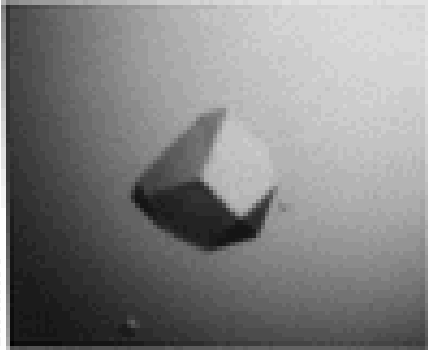


Рис. 14-7. Квазисферические многогранники (а), описывающие компактные укладки трех, четырех, пяти и шести спиралей. Большее число спиралей не может уложиться вокруг округлого ядра. Каждый многогранник описывает несколько типов укладок, т. е. типов «штабелей» спиралей, соответствующих различным размещениям осей спиралей на его ребрах. Таких укладок — две для трехспирального комплекса [(в) лево-, и (б) правозакрученный (как на рис. 14-3, 14-4) пучок], десять — для четырехспирального, десять — для пятиспирального, и восемь — для шести-спирального комплекса («штабеля») для 4–6-спиральных глобул не показаны, но их, при желании, легко построить самостоятельно, разместив спирали — всеми возможными способами — на ребрах многогранника так, чтобы каждая вершина многогранника соответствовала одному концу одной спирали). Те упаковки, где межспиральные углы способствуют плотному контакту спиралей — см. рис. 14-9 — встречаются в белках чаще, чем прочие

- Интересно, что в наблюдаемых архитектурах α -спиральных белков вдоль ребер квазисферических многогранников идут не только спирали, но и — как правило — соединяющие их нерегулярные петли (см. рис. 14-4, 14-5). Иными словами, в типичном случае белковая цепь как бы обволакивает свое гидрофобное ядро, следуя по непрерывной цепочке ребер квазисферического многогранника.
- Обратимся теперь к вопросу о том, как создается плотная упаковка в белковой глобуле. То, что такая упаковка существует, следует из экспериментов, показавших, что белок так же плотен и так же тверд, как органический кристалл. Однако еще предстоит объяснить, как достигается такая упаковка, — слишком уж сложны по форме и разнообразны боковые группы белковой цепи.



Белковая кристаллография

ОСОБЕННОСТИ РСА МАКРОМОЛЕКУЛ

1. **Большие размеры молекул. - Слабая рассеивающая способность.**

$$I(hkl) \sim I_0 (1/\omega) \lambda^3 (V_{\text{cryst}} / (V_{\text{cell}})^2) |F(hkl)|^2$$

2. **Большой объем дифракционных данных**

$$N = 4/3 \pi V_{\text{cell}} / d^3$$

где d – разрешение $(2d \sin \theta = n \lambda)$

$a=b=c=50\text{Å}$ Sp.gr P1

$N \sim 4000$ при $d=5\text{Å}$

$N \sim 600000$ при $d=1\text{Å}$

3. **Радиационное разрушение**

Канал белковой кристаллографии в Курчатовском центре СИ



MOSFLM Image Display

Edits allowed

Processing params

```

a      : 126.19
b      : 126.19
c      : 74.31
alpha  : 90.00
beta   : 90.00
gamma  : 120.00
PsiX   : 0.00
PsiY   : 0.00
PsiZ   : 0.00
Mosaic : 0.510
Divh   : 0.000
Divv   : 0.000
Lambda : 1.542
Distance: 250.00
Beam X : 149.69
      Y : 149.71
CCOMEGA : 0.000
ROFF   : 0.00
TOFF   : 0.00
YSCAL  : 1.0000
Pick area: X: 11
      Y: 11
Int threshold: 20
Vector scale 1
Two theta 0.00
Resolution 2.88
*SPOT SEARCH*
Threshold 4.92
Rmin 15.00
Rmax 135.00
X offset 0.00
Y offset 0.00
Min X size 0.50
Max X size 2.00
Min Y size 0.50
Max Y size 2.00
Min no of pix 6
X splitting 0.30
Y splitting 0.30
*AUTOINDEXING*
Min I/sig(I): 20

Prompts  On
Update display:
After refinement  No
After integration  No

Timeout mode  Off
    
```

Select item

Main menu

- Read image
- Find spots
- Edit spots
- Clear spots
- Select images
- Autoindex
- Estimate mosaicity
- Predict
- Clear prediction
- Adjust
- Refine cell
- Integrate
- Strategy
- Keyword input
- Find hkl
- Pick
- Measure cell
- Circles
- Beam / backstop
- Save/Exit

Output

```

Pixel X,Y 2001 0
XC,YC mm 300.0 0.0
Resolution 0.00
Indices 0 0 0
F Phi 0.00 width 0.00
Intensity 0
Sigma 0

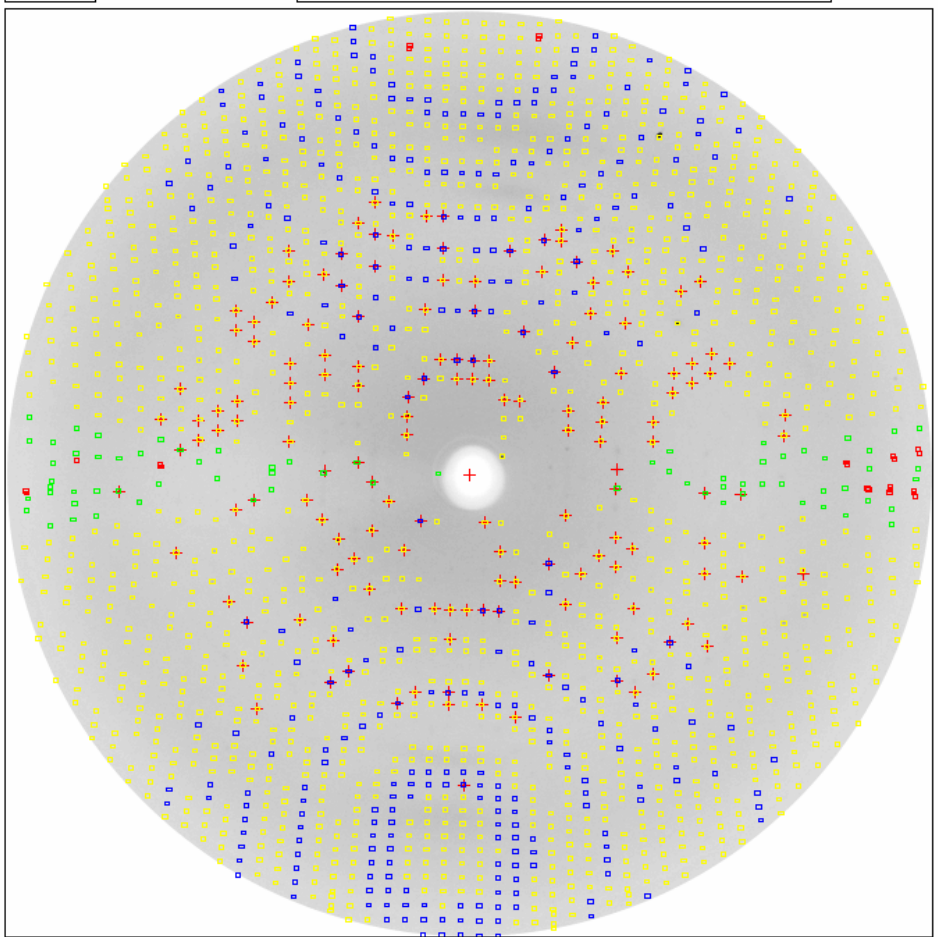
Spacing A 0.000
Average 0.0
Rms 0.0
Number 0
Zoomfactor 0
Circle resolution A
0.0 0.0 0.0 0.0
Phi 279.00 280.00
Missets ThetaX,Y,Z
0.00 0.00 0.00
    
```

muldlx1_301.mar2000

Min 1 Max 2207 Cursor position

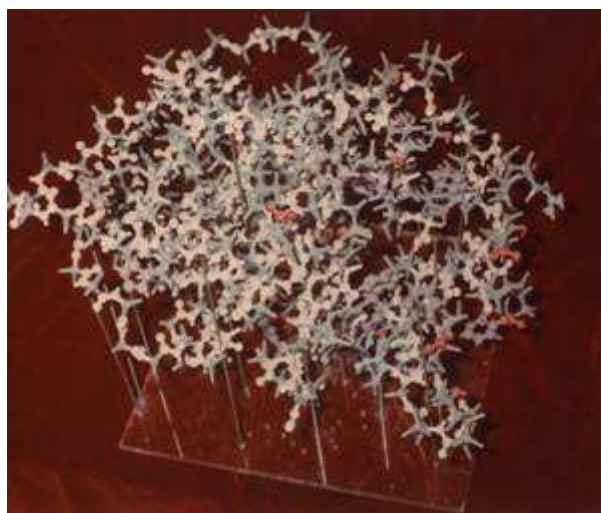
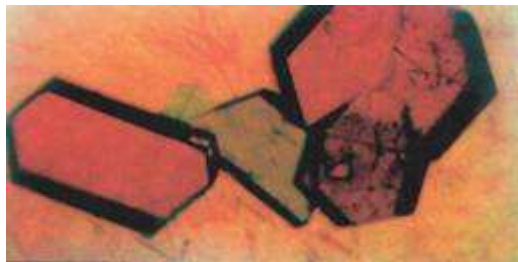
Overlay on Contrast

Colour Black on whi Mag x4

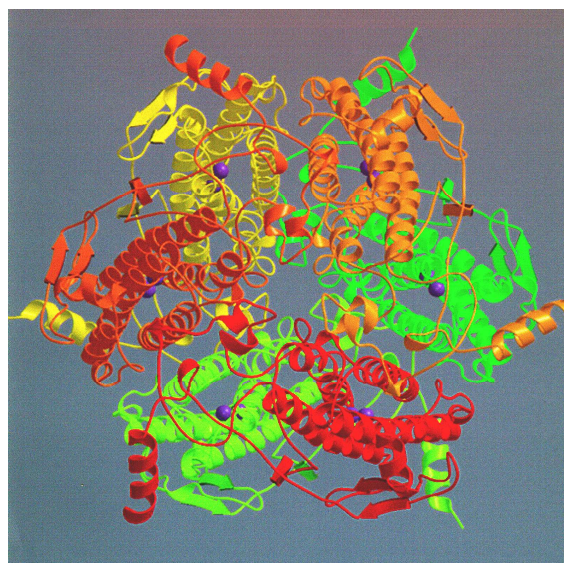


Blue: fulls, Yellow: partials, Red: overlaps
Green: too wide in phi

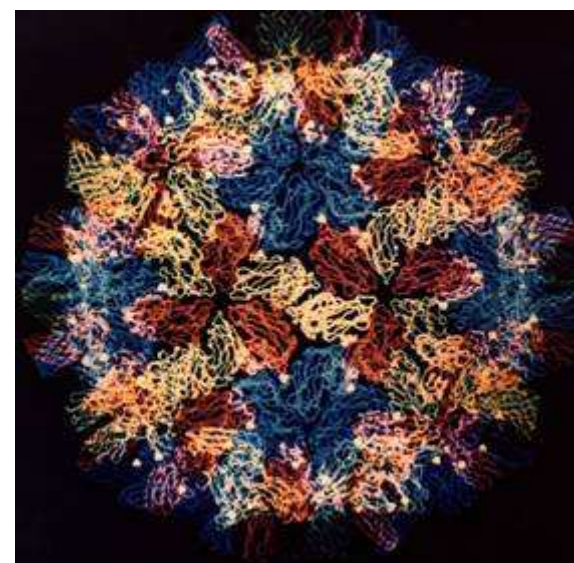
СТРУКТУРЫ БЕЛКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ



Леггемоглобин



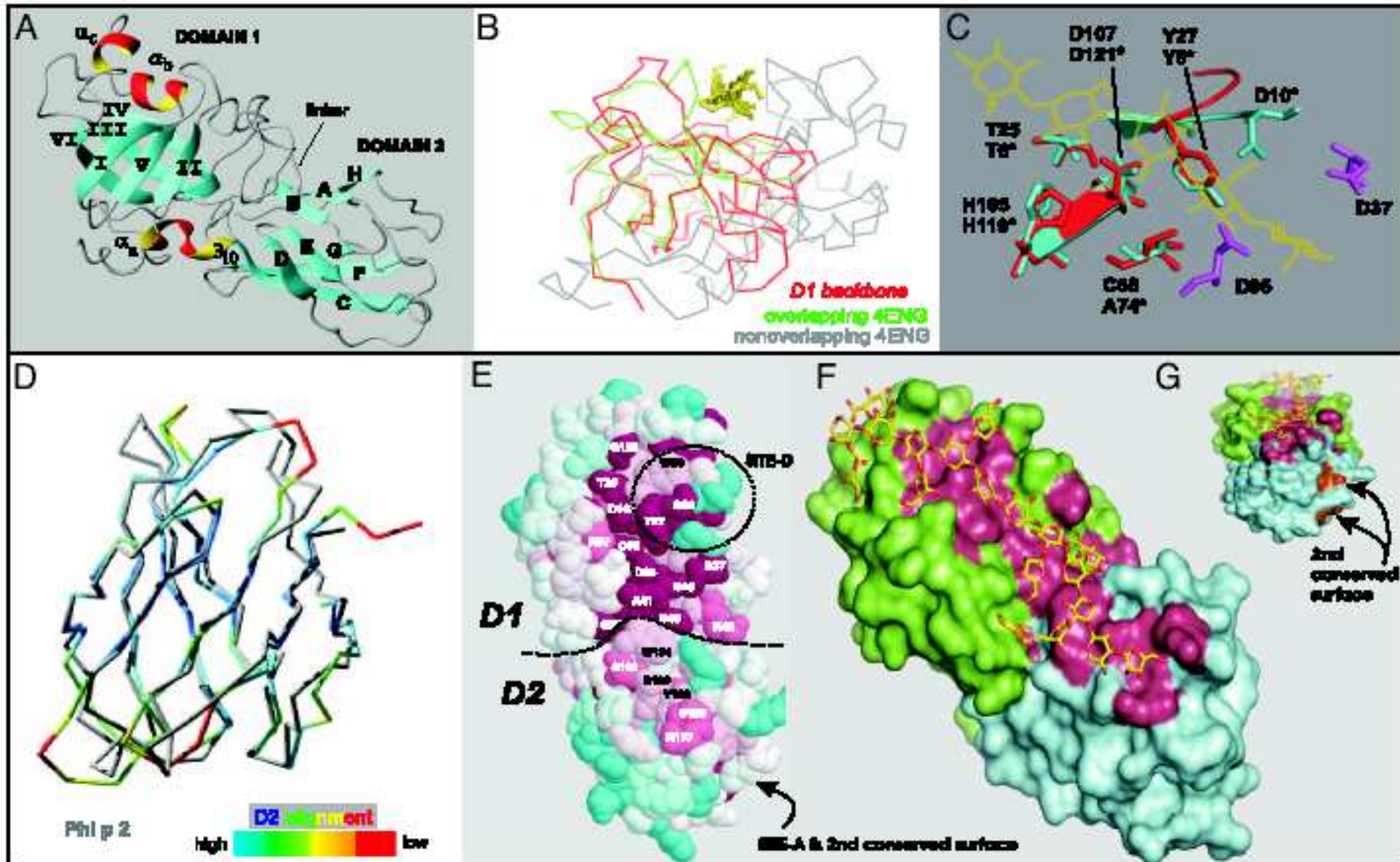
*Молекула димарганцевой каталазы
Thermus thermophilus*



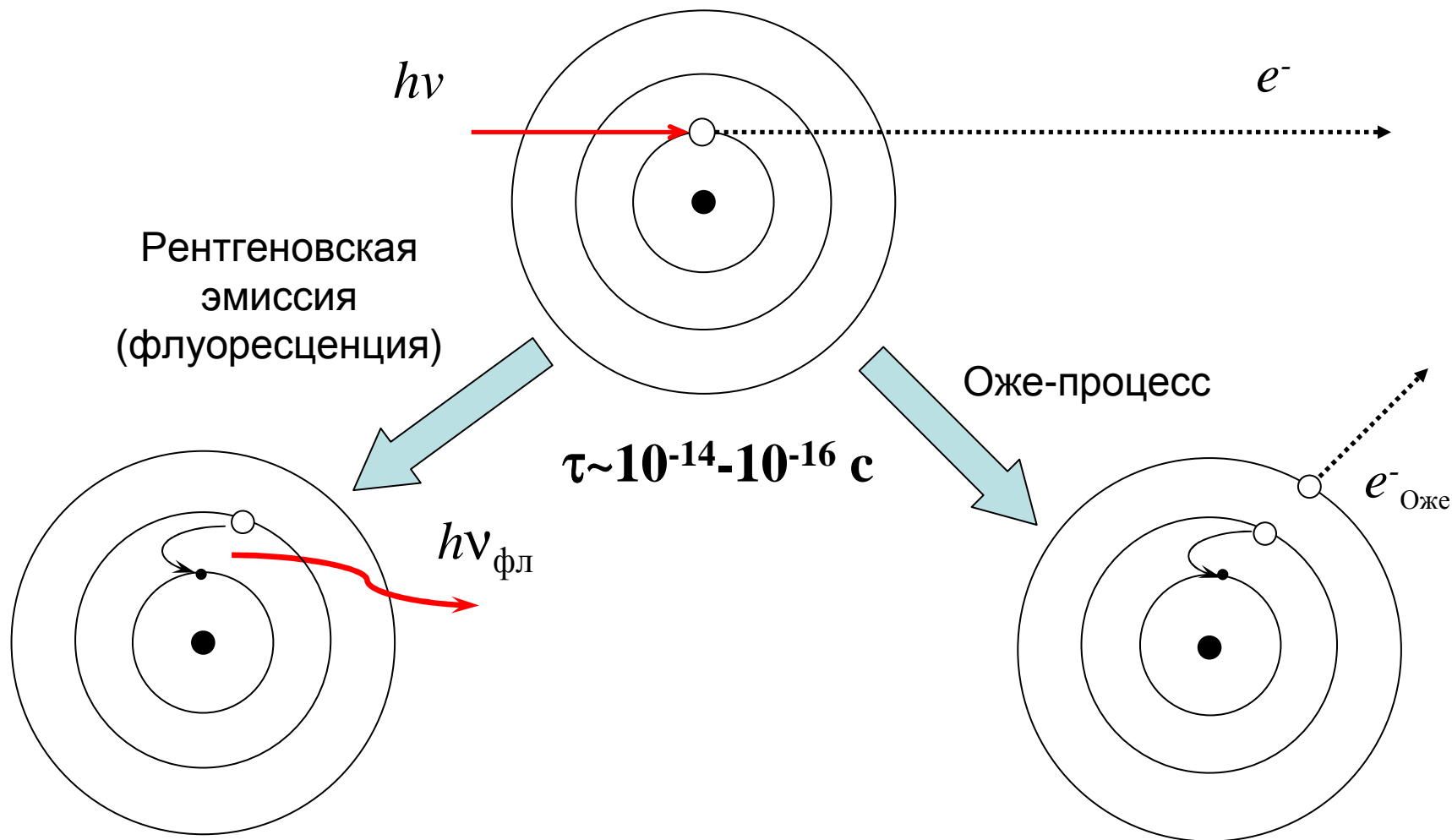
*Вирус крапчатости
звездки*

Различные изображения структуры β -экспансина EXPB-1 (C2, a=113.7, b=45.2, c=70.3 Å, $\beta=124.6^\circ$, Z=2)

(N. Yennawar et al., PNAS, 2006, 103(40), 14664)

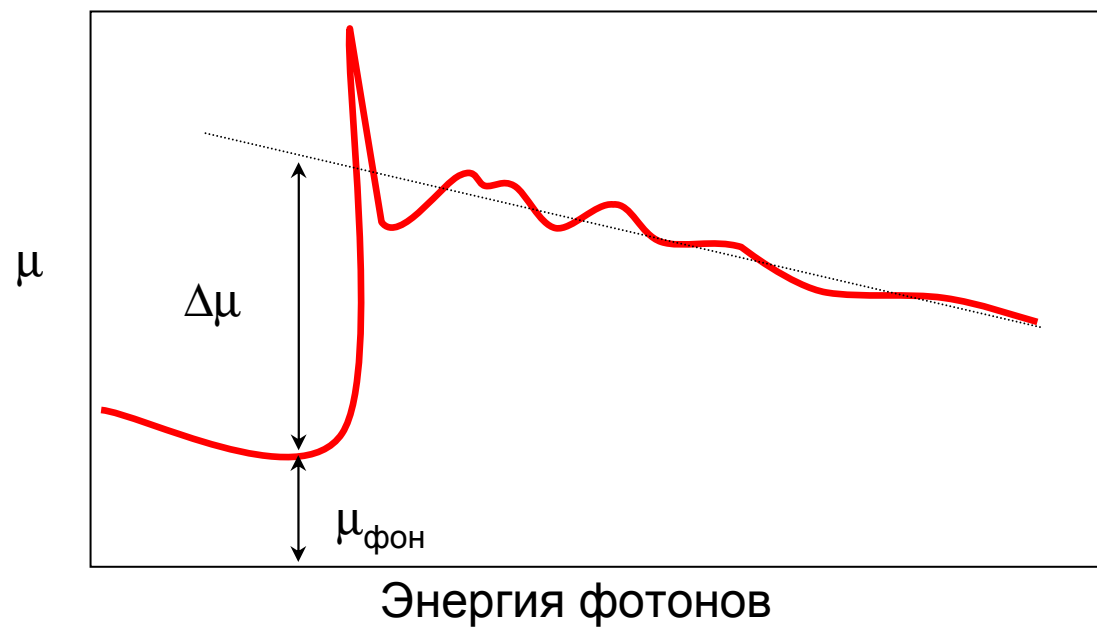


Фотоионизированный атом: рентгеновский терм

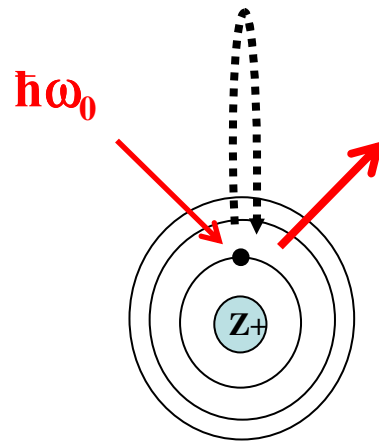


см. лекцию №1

Вид рентгеновской полосы поглощения



Аномальное рентгеновское рассеяние



$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_0$$

$$\tau \sim 10^{-15} \text{ с,}$$

фазовый сдвиг:

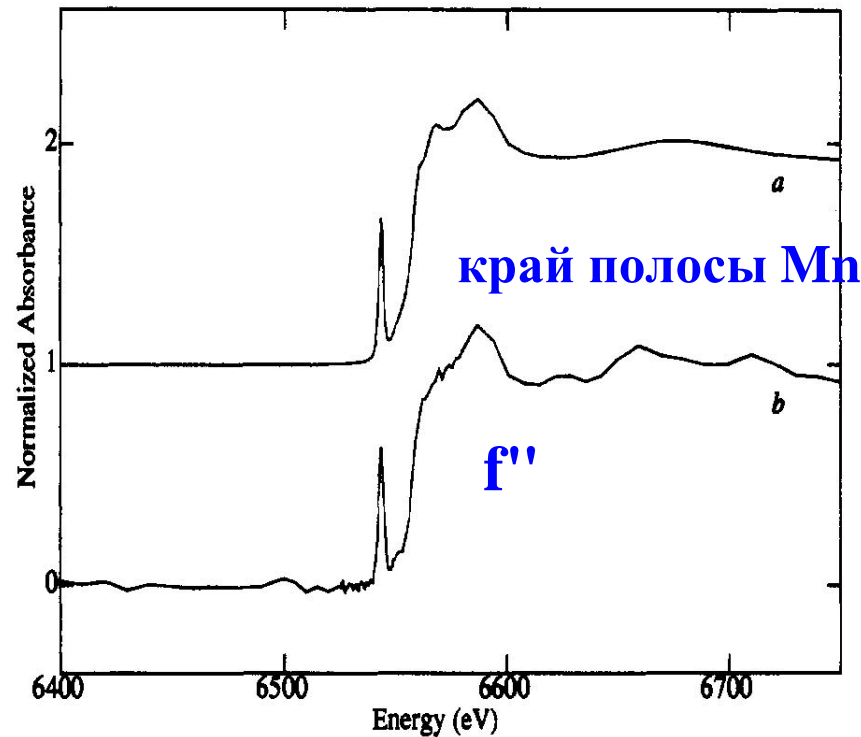
рассеяние +

поглощение

поправки к фактору рассеяния:

$$f = f_0 + f' + if''$$

где $f'' \sim \mu$



Метод MAD (Multi-wavelength Anomalous Diffraction)

Прямое определение фаз рефлексов в белковой кристаллографии (для низкомолекулярных соединений проблема фаз эффективно решается статистическими прямыми методами)

Для процедуры MAD необходимы точные значения f' и f'' для тяжелых атомов в исследуемом кристалле.

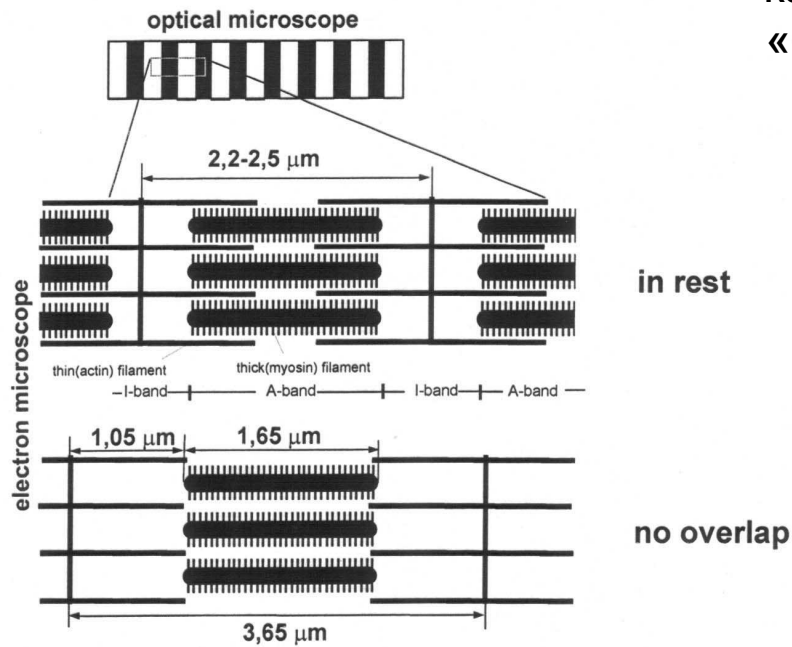
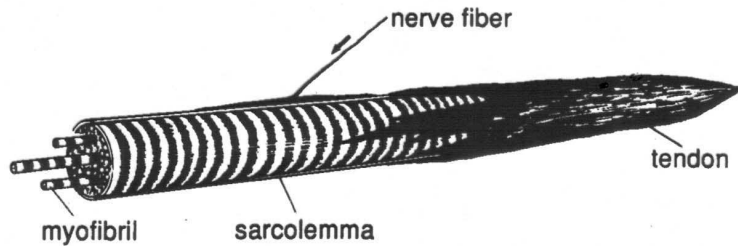
В элементарной ячейке должен быть хотя бы один достаточно тяжелый атом (металлы, селен, бром)

Искусственное введение тяжелых атомов: замещение ионов металлов, селенометионин, бром-урацил

Съемка данных с монокристалла под давлением Xe (частично внедряется в позиции молекул воды)

SCHEMATIC STRUCTURE OF THE SKELETAL MUSCLE

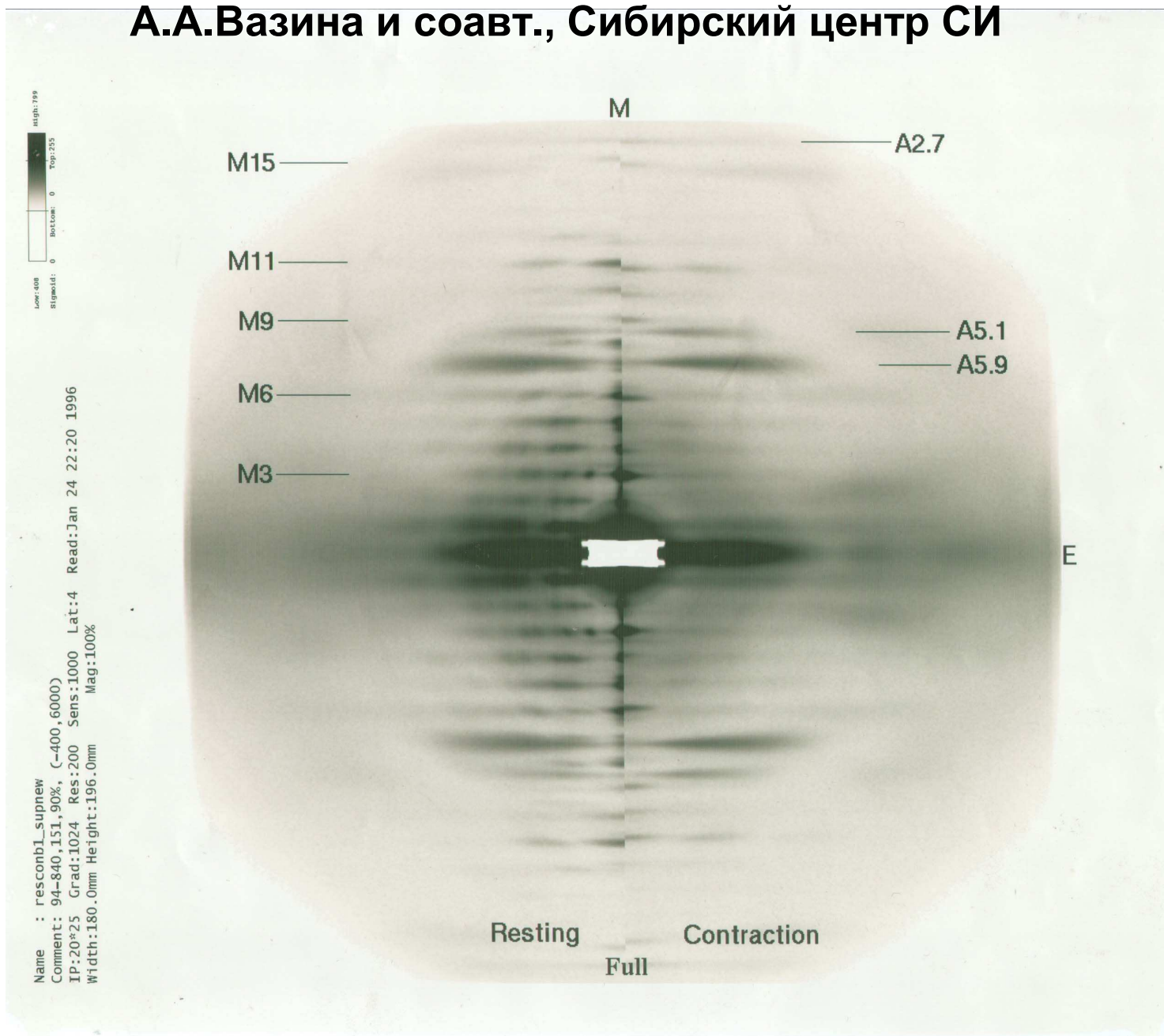
Дополнительный материал: сокращение мышцы

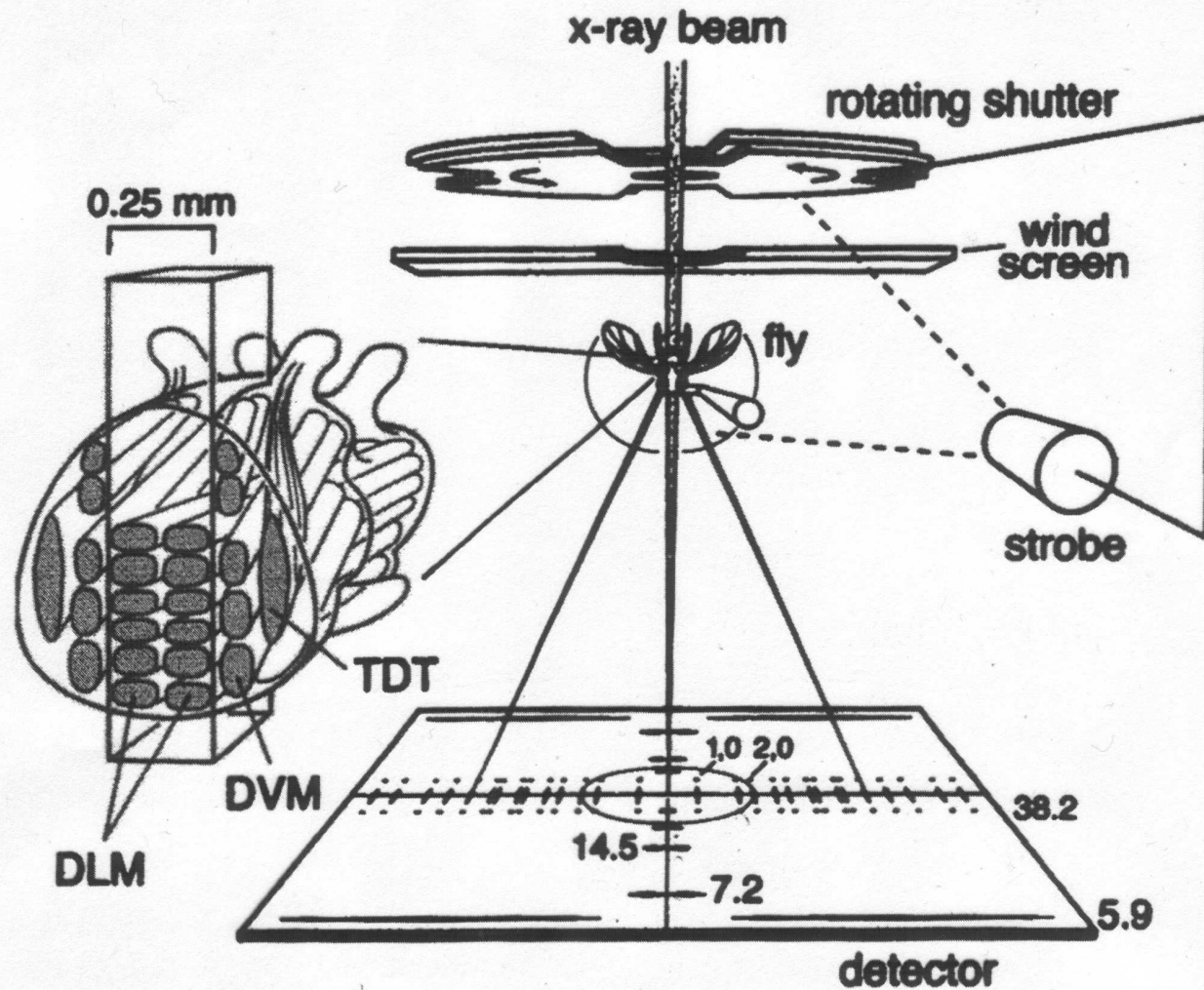


Упорядоченность на мезо-уровне (периоды ~ мкм): дифракционная картина на малых углах рассеяния. «Структурная биология»

Дифрактограмма расслабленной и сокращенной мышцы лягушки

А.А.Вазина и соавт., Сибирский центр СИ





Experimental set-up and preparation. The incident-beam intensity of the synchrotron x-ray source was modulated by aluminum filters of varying thickness (maximum flux, $\sim 2.0 \times 10^{13}$ photons/s; wavelength, 0.103 nm). The camera length was 1.5 m (fly-to-detector distance); the spot size at the CCD-based detector was $\sim 30 \times 200 \mu\text{m}$ (full width, half maximum); the spot size at the sample was $\sim 250 \times 250 \mu\text{m}$.

