

TFY4215 Innføring i kvantefysikk

Molekylfysikk Løsningsforslag Øving 13

Basepar i DNA.

3.

a) For B-DNA er perioden ca 34 Å, med 10 P-atomer pr periode. B-DNA er mest vanlig.

b) Disse avstandene har jeg målt i B-DNA (dvs: som bygd i Spartan):

Mellom cytosin (C) og guanin (G):

Fra H i C til O i G: 1.876 Å

Fra N i C til H i G: 1.850 Å

Fra O i C til H i G: 1.881 Å

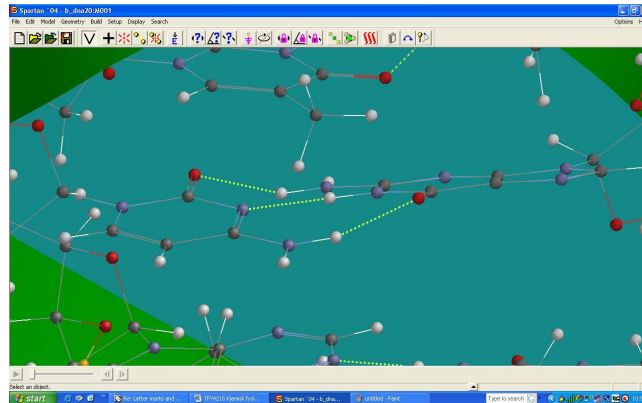
Mellom thymin (T) og adenin (A):

Fra O i T til H i A: 1.984 Å

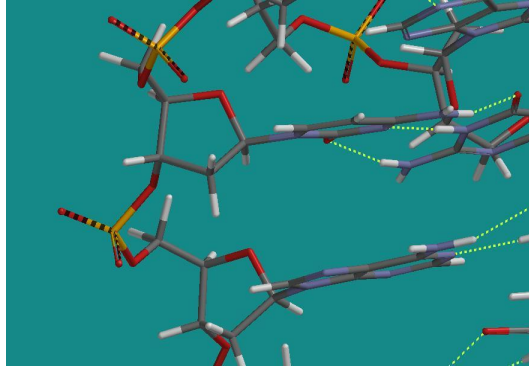
Fra H i T til N i A: 1.882 Å

Typiske hydrogenbindingslengder er altså i underkant av 2 Å. Til sammenligning er ordinære kjemiske bindinger mellom O og H og mellom N og H ca 1 Å.

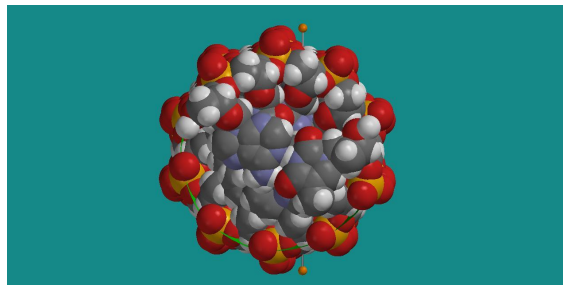
Med "Model - Hydrogen Bonds" kombinert med "Ball and Wire" er det lett å se hydrogenbindingene og dermed lokalisere G-C og A-T baseparene. Her et G-C basepar i B-DNA:



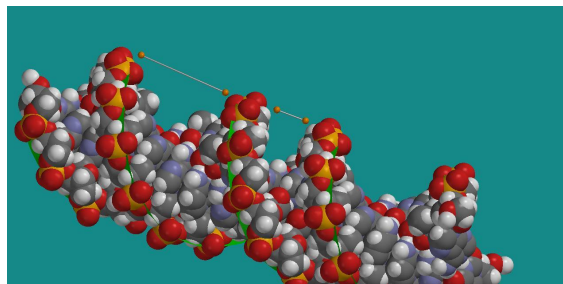
De spiralformede "ytterveggene" består av 2-deoksyribose og fosfat, vekselvis. I figuren nedenfor ser vi tydelig to fosfatgrupper og to femringformede karbohydratgrupper:



Det er ikke så lett å måle diameteren til DNA dobbelspiralen nøyaktig fordi det er vanskelig å lokalisere to atomer som ligger diametralt i forhold til hverandre. I figuren nedenfor er B-DNA orientert slik at dobbelspiralen står normalt på planet. De to små oransje kulene er Cl-atomer i et Cl₂-molekyl der bindingslengden er satt til 24 Å. Dette ser ut til å være en lengde som omtrent tilsvarer diameteren i B-DNA.



Med B-DNA plassert med dobbelspiralen i planet, ser vi to tydelige ”kløfter”. I figuren nedenfor er det igjen lagt inn Cl₂-målestaver som antyder at de to kløftene i B-DNA har bredde henholdsvis 12 Å og 4 Å.



B-DNA: To kløfter med bredde ca 12 og 4 Å

c) Masser for atomene som inngår i DNA er:

$m(\text{H})=1$, $m(\text{C})=12$, $m(\text{O})=16$, $m(\text{N})=14$ og $m(\text{P})=31$

Dermed:

$m(\text{PO}_4)=95$, $m(\text{2-deoksyribose})=134$, $m(\text{A})=135$, $m(\text{T})=126$, $m(\text{C})=111$ og $m(\text{G})=151$

Tilkobling av fosfatgrupper og aminobaser til karbohyratet skjer der karbohyratet har sine OH-grupper, og slik at disse 3 OH-gruppene ”forsvinner”. Dermed kan vi trekke fra massen til 3 OH-grupper for karbohyratet. Videre forsvinner et H-atom pr base ved sammenkoblingen. Et A-T basepar har dermed masse 259 og et C-G basepar har masse 260. Hver ”byggekloss” bestående av fosfat + karbohyrat + aminobase får dermed en midlere

masse på ca 308. Vi har to spiraler, så på en lengde pr P-atom langs DNA-molekylet har vi en masse 616.

Enheten vi har brukt her er massen til et nukleon, ca $1.67 \cdot 10^{-27}$ kg. Massen pr lengde pr P-atom er dermed $616 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg = $1.03 \cdot 10^{-24}$ kg.

I B-DNA har vi 10 P-atomer på en lengde 34 Å, dvs 1 P-atom pr lengde $(34/10) \cdot 10^{-8}$ cm. Dermed $2.9 \cdot 10^8$ P-atomer (pr spiral) på en lengde 10 cm, slik at et B-DNA-molekyl på 10 cm får masse $3.0 \cdot 10^{-16}$ kg.

Radius ca 12 Å gir et tverrsnitt ca 452 Å^2 , og dermed et volum ca 0.5 kubikkmikrometer hvis lengden er 10 cm. Det er altså plass til mange slike inne i ei celle, men en forutsetning er selvsagt at hvert molekyl er kveilet opp i tilstrekkelig grad.

4.

a) Beregningene med Hartree – Fock – metoden og basissettet 3-21G gir:

$$E(G) = - 536.365253 \text{ au}$$

$$E(C) = - 390.416205 \text{ au}$$

$$E(G-C \text{ baseparet}) = -926.844981 \text{ au}$$

Beregnet bindingsenergi blir dermed:

$$\begin{aligned} E_b &= E(G-C) - E(G) - E(C) \\ &= - 926.844981 + 536.365253 + 390.416205 \\ &= - 0.063523 \text{ au} \\ &= - 39.9 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Som nevnt i oppgaveteksten: Dette er nok en god del høyere enn det vi faktisk har i naturen. I stedet for en bindingsenergi pr hydrogenbinding på 10 – 15 kcal/mol (som beregnet her) har vi i virkeligheten kanskje 2 – 5 kcal/mol.

Men beregningene viser i hvert fall at det er snakk om en type bindinger som er mye svakere enn ordinære kovalente bindinger og ionebindinger. På

<http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/react2.htm>

fant jeg en tabell som oppgir ”Standard Bond Energies”, dvs typiske bindingsenergier for binding mellom atomer av ulike slag. En typisk H-H bindingsenergi er i overkant av 100 kcal/mol, og det samme gjelder også for bindingen mellom H og Cl.

b) Beregnede avstander mellom O og N i G – C baseparet:

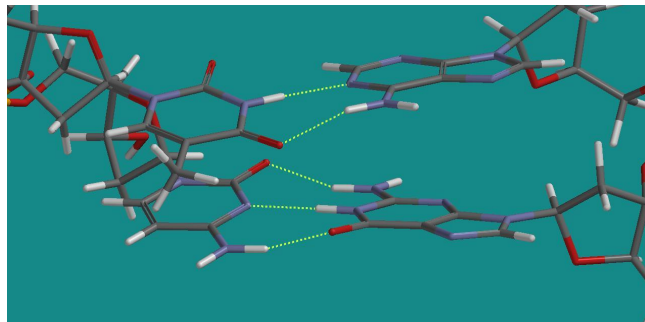
$$O(G) - N(C) = 2.77 \text{ Å} \quad (\text{Eksperimentelt: } 2.91 \text{ Å})$$

$$N(G) - N(C) = 2.90 \text{ Å} \quad (\text{Eksperimentelt: } 2.95 \text{ Å})$$

$$N(G) - O(C) = 2.87 \text{ Å} \quad (\text{Eksperimentelt: } 2.86 \text{ Å})$$

5.

I figuren nedenfor har vi et G – C basepar nederst, med G til høyre og C til venstre, og et A – T basepar øverst, med A til høyre og T til venstre:



Ombytte av C og T vil gi et G – T basepar nederst og et A – C basepar øverst. Vi ser at ved rett og slett å forskyve T nedover, vil en O på T møte en O på G og en H på T møte en H på G, noe som ikke gir grunnlag for hydrogenbindinger. Tilsvarende, ved å forskyve C oppover: Da vil en H på C møte en H på A og en N på C møter en N på A. Kun møtet mellom den ”bakre” O på C og den bakre H på A vil danne grunnlag for en hydrogenbinding.

Disse observasjonene er i samsvar med at vi bare finner basepar av typene G – C og A – T i DNA. Dog skal vi ikke trekke for bastante konklusjoner her, i og med at du sikkert kan klare å lage andre kombinasjoner som tilsynelatende vil være stabile og fine, med både to og tre hydrogenbindinger, men som ikke dukker opp i naturen. Det er nok også andre faktorer som er avgjørende, og som vi ikke har tatt i betraktning i denne øvingen.