



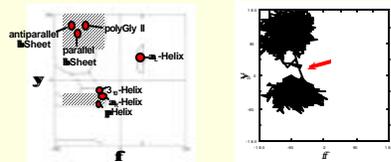
Analyse kohärent gekoppelter Amid Zustände in Peptiden und Proteinen

Teilprojekt B6 (Hamm)

Arbeitsprogramm

Struktur und Dynamik kleiner Peptide

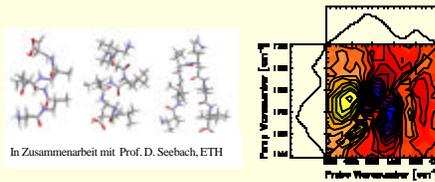
- Austauschrate zwischen Konformationen der Peptidbindung als ratenbestimmender Faktor, der großräumigen Konformationsänderungen von Proteinen zugrunde liegt (z.B. Proteinfaltung).



From: G. N. Ramachandran, V. Sasisekharan, Adv. Protein Chem 23 (1968) 283

MD Simulation: Y. Mi and G. Stock

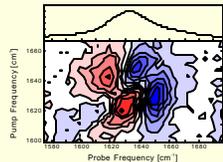
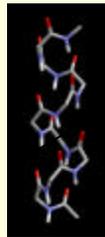
- Sog. β -Peptide bilden trotz kurzer Sequenzen außer-ordentlich stabile Strukturen.



In Zusammenarbeit mit Prof. D. Seebach, ETH

Probe Wellenlänge [cm⁻¹]

- Kopplung zwischen A und E₁ Mode einer α -Helix als Maß für die statische und dynamische Unordnung



In Zusammenarbeit mit Prof. P. Kim, MIT

- Untersuchung von Gleichgewichtsfluktuationen als Funktion der Temperatur im Bereich des 'Schmelzpunktes' der α -Helix.

Methodische Arbeiten

Aufbau und Entwicklung von 2D-Fouriertransformspektroskopie

- reines Zeitdomäne-Experiment (impulsive Anregung)
- höhere Empfindlichkeit heterodyn-Detektion
- kein vordefiniertes Kompromiß zwischen Frequenz und Zeitauflösung
- maximal Mögliche Information in einem Experiment (nichtlineare Kopplungen und Wellenpakete)

Selbstlokalisierung von Amid Zuständen

Fundamentale Energieträger aller Bioorganismen



Problem: Ort, an dem Energie freigesetzt wird, ist oft mehrere 10 Å entfernt vom Ort, an dem die Energie benötigt wird (z.B. ATP Synthese).

Wie wird Energie gespeichert und transportiert ?

Freierwende Energie (0,42 eV) zu klein für elektronische Anregungen

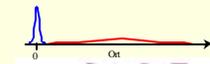
➔ **Umwandlung in mechanische Energie (Knackfrosch)**

C-O Vibration: 0,2 eV

N-H Vibration: 0,4 eV

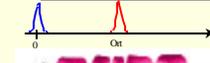
➔ **Helices als Energieleiter?**

Exzitonischer Transport



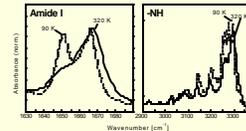
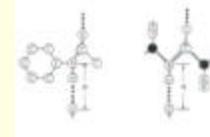
- Dispersion
- Kurze Lebensdauer: 1 ps oder ca. 8 Å (Hamm et al. JPC B 102 (1998) 6123)

Solitonartiger Transport: Selbstlokalisierter Exziton als Folge einer Gitterdeformation

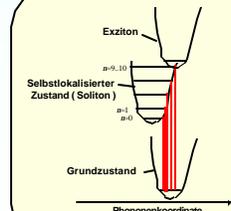


- Lokalisierung von Energie
- Stabilisierung von Energie?
- Umwandlung von Schwingungsenergie in mechanische Energie (Spannung)

- Kristallines Acetanilide als Modellsystem für 1D wasserstoffverbrückte Ketten, wie sie auch in α -Helices gefunden werden:



- Sog. Anomalitäten im IR-Spektrum der Amid I Bande (CO-Streckbande)
- Regelmäßige Progression im Spektrum der NH-Streck Bande, die auf eine Kopplung zu Phononen zurückgeführt wird



- Umfangreiche theoretische Arbeiten
- Experimentelle Arbeiten beschränken sich jedoch hauptsächlich auf 'lineare' Spektroskopie
- Warum ist nichtlineare Spektroskopie besser?**

- Nichtlineare Kopplung zwischen Zuständen (2D Spektroskopie)
- Kohärente Gitterbewegung direkt in der Zeitdomäne (impulsive Anregung)
- Lebensdauer, Dephasingung und Anharmonizität der Zustände (Pump-Prob- und Photonecho Experimente)