

# Mezimolekulové interakce

Martin Novák

NCBR

16. října 2015

- 1 Vyjmenujte souřadné systémy, které znáte.
- 2 Co je to vlastní funkce operátoru?
- 3 Je  $e^{2x}$  vlastní funkcí operátoru derivace?
- 4 Co je to Born-Oppenheimerova aproximace?
- 5 Co je to hyperplocha potenciální energie (PES)?
- 6 Co je stupeň volnosti?

# Úloha 1: Mezimolekulové interakce

- Jaké mezimolekulové interakce znáte? Seřadte je z hlediska síly (velikosti stabilizace). Zkuste odhadnout, jaká je fyzikální podstata jednotlivých interakcí.

# Úloha 1: Mezimolekulové interakce

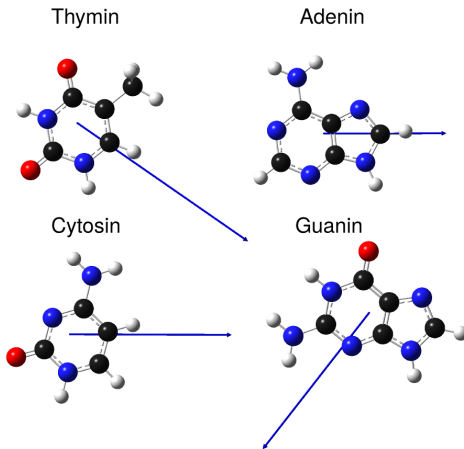
- Jaké mezimolekulové interakce znáte? Seřadte je z hlediska síly (velikosti stabilizace). Zkuste odhadnout, jaká je fyzikální podstata jednotlivých interakcí.
- 1 Vodíková vazba: Elektrostatická atrakce a orbitalová interakce
- 2 Elektrostatické interakce: náboj - náboj, náboj - dipól ...  
indukovaný dipól - indukovaný dipól
- 3 Stacking, van der Waals: Disperzní interakce
- 4 „Sigma díra” (halogenové vazby, chalkogenové vazby...):  
Elektrostatická atrakce a orbitalová interakce
- 5 CH- $\pi$ : Velice komplexní a těžko určitelné
- 6 ion- $\pi$ : Velice komplexní a těžko určitelné

## Úloha 2: Nukleotidy

- Nakreslete dusíkové báze nacházející se v DNA a naznačte jejich dipólový moment.

## Úloha 2: Nukleotidy

- Nakreslete dusíkové báze nacházející se v DNA a naznačte jejich dipólový moment.



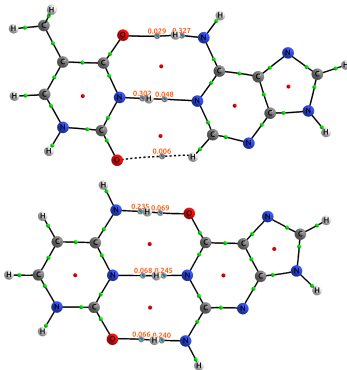
## Úloha 3: Vodíkové vazby v nukleotidech

- Kolik vodíkových vazeb je v kanonických párech bazí A-T a G-C?

# Úloha 3: Vodíkové vazby v nukleotidech

- Kolik vodíkových vazeb je v kanonických párech bazí A-T a G-C?

- 1 Stabilizována elektrostatickými, kovalentními a disperzními silami
- 2 Atomy X-H jsou kovalentně vázány, vazba je polarizována a síla vodíkové vazby vzrůstá s elektronegativitou atomu X
- 3 Vznik vodíkové vazby zpravidla indukuje prodloužení vazby X-H, pozorujeme červený posun v IR spektrech pro vibrace vazby X-H a nové vibrační módy, které náleží vzniku vodíkové vazby
- 4 Úhel  $X-H \cdots Y$  je blízký  $180^\circ$  a je tím lineárnější, čím je vodíková vazba kratší
- 5 Uskupení  $X-H \cdots Y$  lze zaznamenat pomocí NMR. Proton ve vodíkové vazbě je zpravidla odstíněn oproti stejnému protonu mimo vodíkovou vazbu.
- 6 Gibbsova energie související s formací vodíkové vazby by měla být větší než termální fluktuaace.



Arunan, E. et al, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1637-1641.



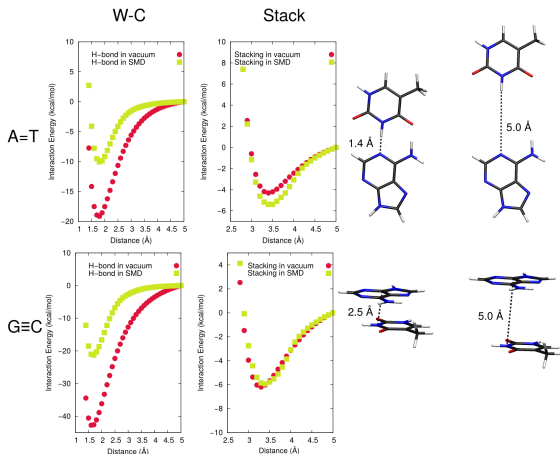
## Úloha 3: Nukleotidy - řešení

- G-C pár bazí je spojen ve Watson-Crickově konformaci třemi “učebnicovými” vodíkovými vazbami  $N-H \cdots O$  a  $N-H \cdots N$
- A-T pár bazí je spojen dvěma takovými vazbami a dále je možné uvažovat kontakt  $C2-H2 \cdots O2$  jako třetí stabilizující kontakt:
  - + Aromatický uhlík C2 je elektronegativnější než vodík
  - + Vazba C2-H2 se po spárování mírně prodlužuje
  - + V elektronové hustotě vzniká tzv. “bond path” (Obr. na straně 5)
  - - Vzdálenost mezi kyslíkem a vodíkem je mnohem větší než součet vdW poloměrů těchto prvků (2,73 Å vs. 2,60 Å)
  - - Vazebný úhel se velmi liší od linearitu (přibližně 120°)
  - Energetický příspěvek nelze určit
  - Pohled na A-T pár bazí spojený dvěma vodíkovými vazbami je pravděpodobně bližší realitě\*

\*Ale filozofické debaty mohou pokračovat.

# Úloha 4: Vliv solventu na vodíkové vazby a stacking

- Vysvětlete, čím je zapříčiněna dramatická změna interakční energie mezi dvěma bázemi v případě Watson-Crickova párování. Proč je stacking ovlivněn pouze minimálně?



## Úloha 4: Řešení

- Implicitní vs. Explicitní solvatační model:
  - Implicitní model tvoří pole s danými vlastnostmi, které ovlivňuje elektronovou hustotu solutu. Používá se zde selfkonzistentí řešení vzájemné polarizace solutu a solventu. Implicitní solvent popisuje dobře slabé solvatační efekty. Pokud ale například existují směrové interakce (např. vodíkové vazby, koordinace vody apod.), je nutné zahrnout “explicitní” molekuly rozpouštědla.
- Na čem jsou založeny jednotlivé interakce?
  - Vodíkové vazby jsou založeny na elektrostatické atrakci a orbitalovém překryvu.
  - Stacking je primárně založen na disperzi, která vychází z elektronové korelace (kvantové jevy).
- Jak solvent ovlivní chování oproti vakuu?
  - Elektrostatické interakce jsou právě atenuovány přítomností dielektrického pole. Z Coulombova zákona plyne, že energie je nepřímo závislá na dielektrické konstantě okolí. Interakce založené na elektrostatické stabilizaci jsou proto ovlivněny mnohem více.

# Úloha 4: Řešení

## Bonus

Co je to „Referenční stav“?

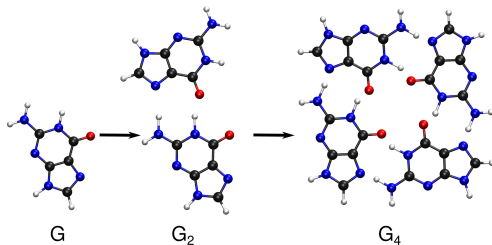
Jaký referenční stav byl použit v tomto případě?

Byla jeho volba vhodná?

- Referenčním stavem myslíme jednoznačně definovaný systém, ke kterému vztahujeme pozorovanou veličinu v našem systému. Obvykle přiřkneme referenčnímu stavu nulovou hodnotu.
- V příkladu byl zvolen jako referenční stav systému na konci skenu potenciální energie. (Pro tento stav systému byla zvolena nulová interakční energie)
- Nejvhodnější referenční stav při takto simulované chemické reakci je energie nekonečně vzdálených interagujících fragmentů. Toho je v praxi docíleno výpočtem energie každého fragmentu zvlášť a následným sečtením. Alternativně je možné výslednou křivku proložit Morseho funkcí a tím extrapolovat chování v nekonečnu.
- Zvolený referenční systém byl naprosto nevhodný ve většině případů, pouze u Watson-Crickova párování v implicitním modelu vody lze předpokládat, že křivky téměř zkonvergovaly do své limity.

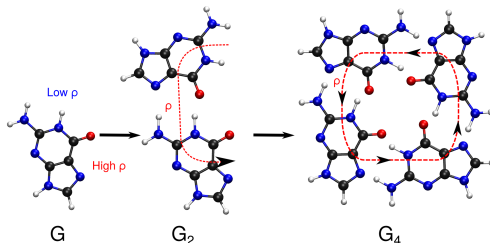
## Úloha 5: Guaninová tetráda

- Při tvorbě tetrády ze čtyř guaninů v Hoogsteenově uspořádání je součet interakčních energií mezi guaninovými páry ( $4 \times G_2$ ) nižší než je celková interakční energie v tetrádě ( $1 \times G_4$ ). Vysvětlete příčinu tohoto pozorování.



# Úloha 5: Řešení

- Při připojení guaninu dojde k polarizaci komplexu a k přesunu elektronové hustoty z akceptoru vodíkové vazby na donor.
- Tím získá elektrondonorní část molekuly ještě více elektronové hustoty, a tedy může ještě silněji interagovat s dalším guaninem.



Luminiscenční metody