



Управление прочностью водородных связей, образуемых имидазолом в цепочечных олигомерах, посредством образования дополнительных невалентных взаимодействий

Даниил Шитов
shitovsky@gmail.com

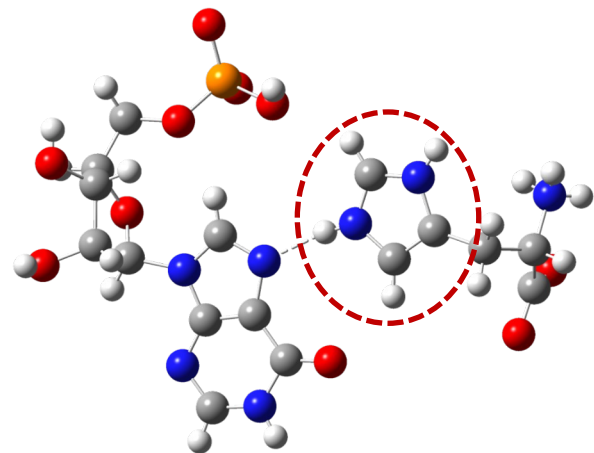
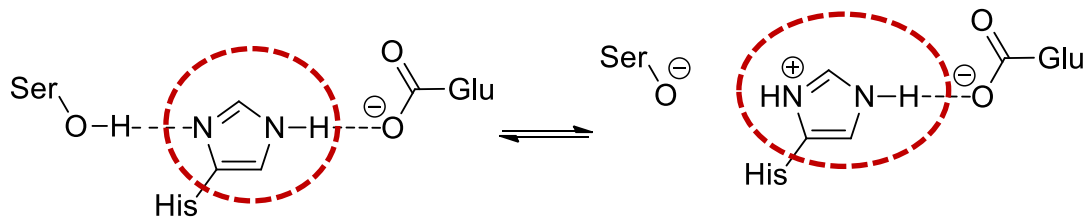
Научный руководитель: доцент кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ, к.ф.-м.н. Тупикина Елена Юрьевна

Введение



- Имидазол – пятичленный азотсодержащий гетероцикл, содержащий «пиридиновый» и «пирроловый» атомы азота
- Каталитическая триада Ser-His-Glu в ферменте холинэстераза

- Взаимодействие протонированной формы L-гистидина с нуклеотидом тРНК



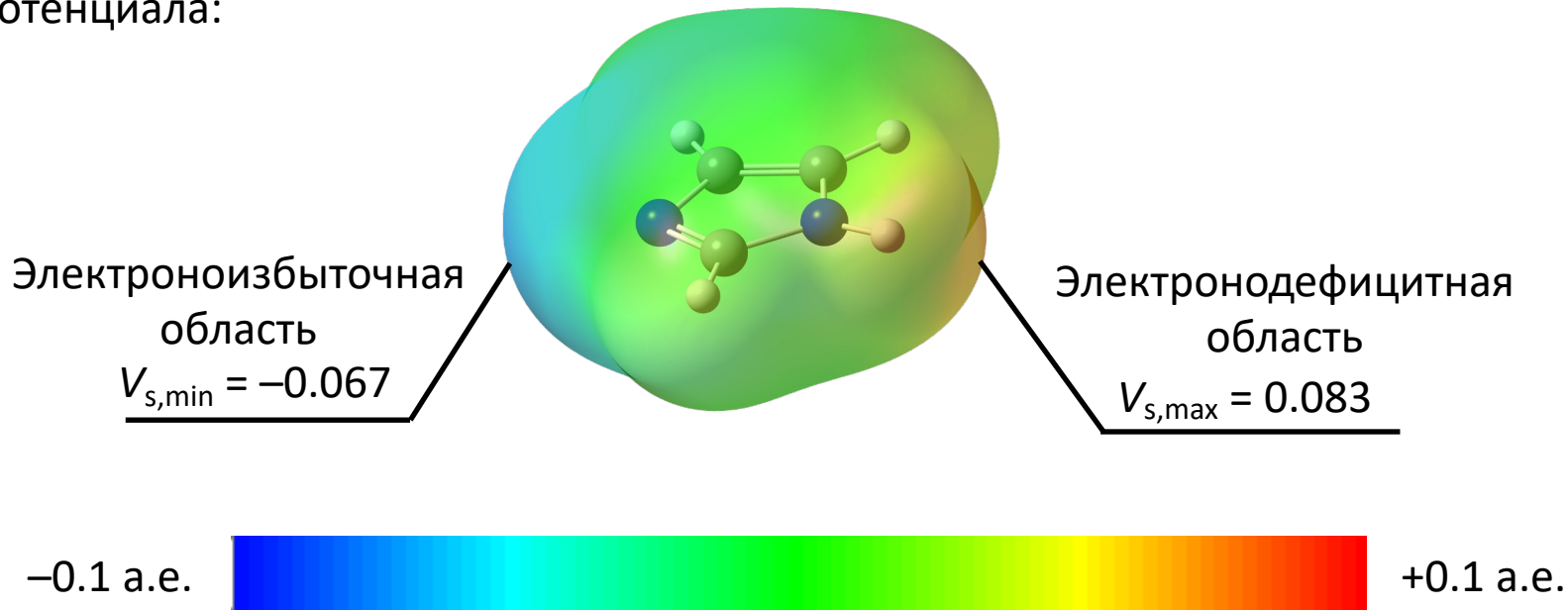
Massiah *et al.*, *Biochemistry*, 2001

Šlepokura *et al.*, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2010

Возможности имидазола в образовании невалентных взаимодействий



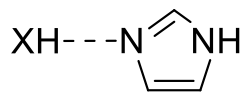
Изоповерхность электронной плотности вокруг равновесной конфигурация ядер имидазола, раскрашенная значениями молекулярного электростатического потенциала:



Модельные системы

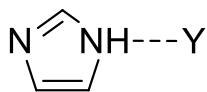


Были выбраны следующие индивидуальные взаимодействия с участием имидазола:



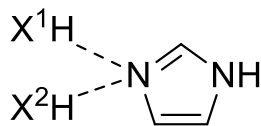
1

ВС с донором
протона



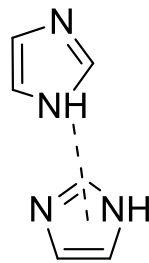
2

ВС с акцептором
протона



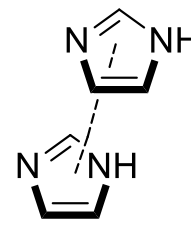
3

Двойная ВС



4

NH-π



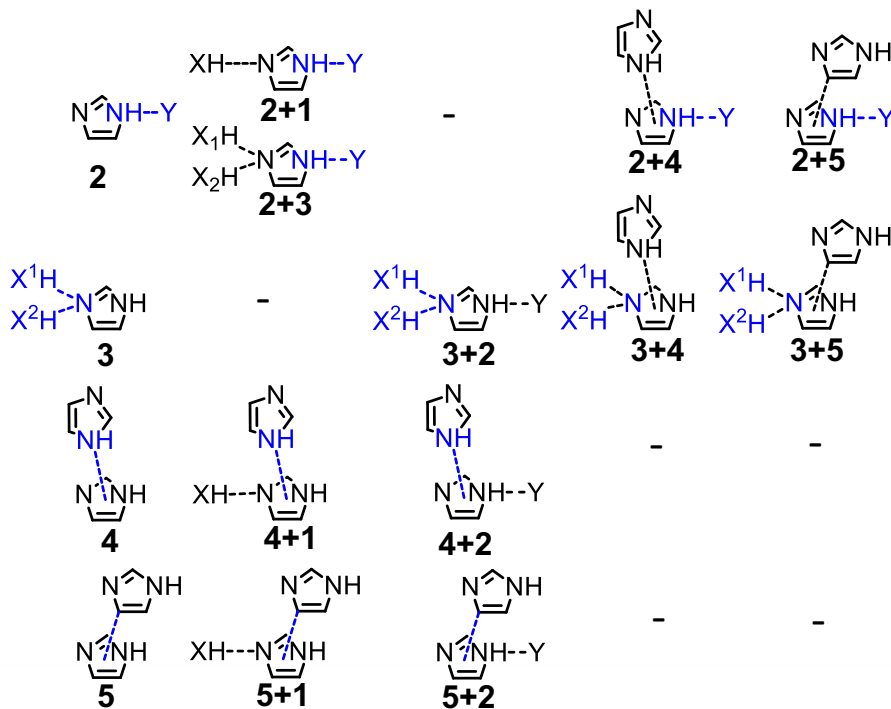
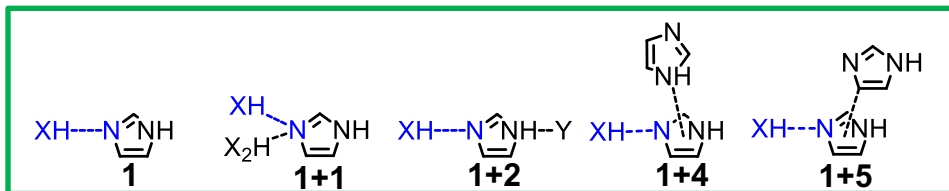
5

π-π

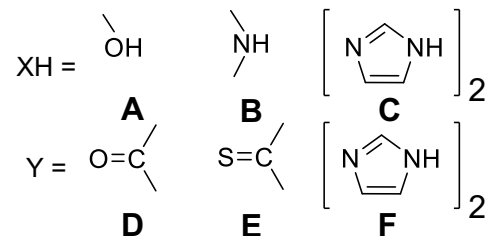
X = N, O
Y = O, S, N, F, Cl, Br

В работе рассмотрены всевозможные парные комбинации данных взаимодействий

Модельные системы



Доноры XH и акцепторы Y протона:



Используемые методы

- ❑ Методы квантовой химии
- ❑ Спин-ограниченный PW6B95-D3/def2-QZVPD

Диффузные и поляризационные функции на всех ядрах

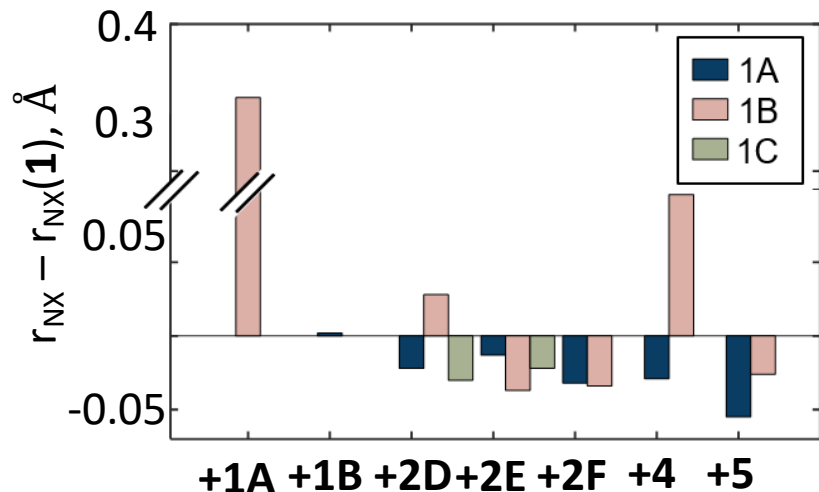
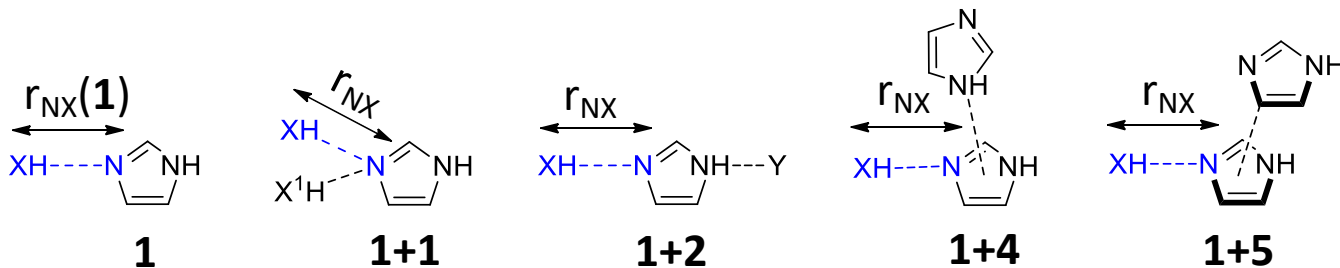
Спиновая чистота
 $|S = 0 M_S = 0\rangle$

$$\langle \vec{r}_i - \vec{R}_\mu | \chi_\mu^{\vec{l}_\mu} \rangle = (x_i - X_\mu)^{l_{\mu x}} (y_i - Y_\mu)^{l_{\mu y}} (z_i - z_\mu)^{l_{\mu z}} \exp \left[-\zeta_\mu |\vec{r}_i - \vec{R}_\mu|^2 \right]$$

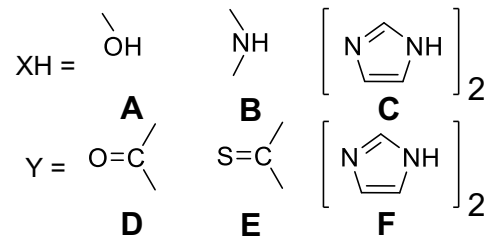
Одно-детерминантный учёт обменно-корреляционных эффектов с минимально-возможным объёмом вычислительных затрат

$$\hat{a}_{\eta_1 \alpha}^\dagger \dots \hat{a}_{\eta_N \beta}^\dagger |\vec{0}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left\{ \begin{pmatrix} |\varphi_{\eta_1}\rangle \\ 0 \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} 0 \\ |\varphi_{\eta_N}\rangle \end{pmatrix} \right\}$$

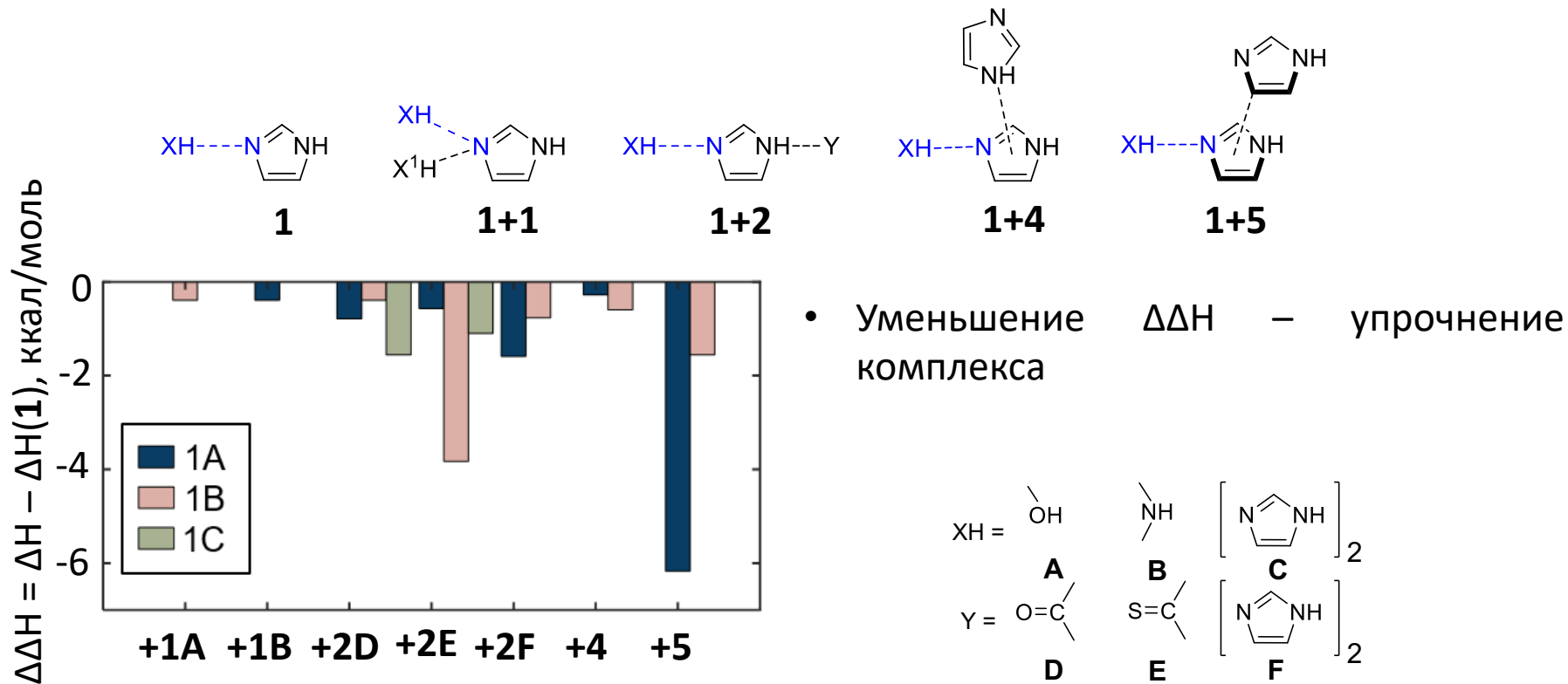
Геометрические параметры



- Увеличение расстояния r_{NX} - ослабление ВС $XH \cdots N$
- Уменьшение расстояния r_{NX} - усиление ВС $XH \cdots N$



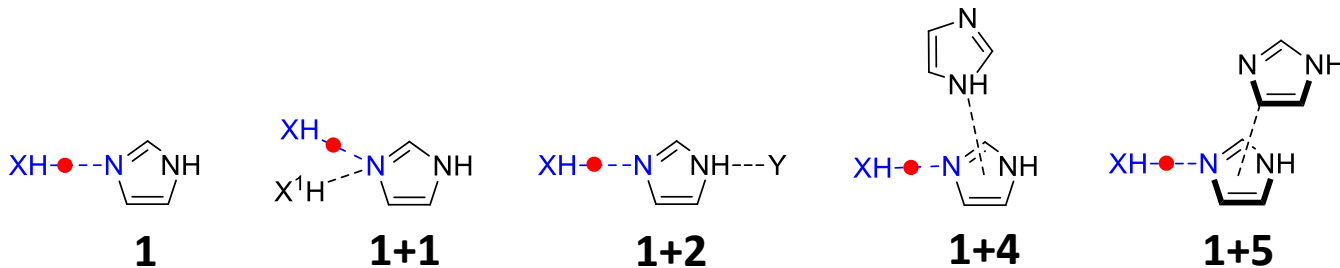
Термодинамические параметры



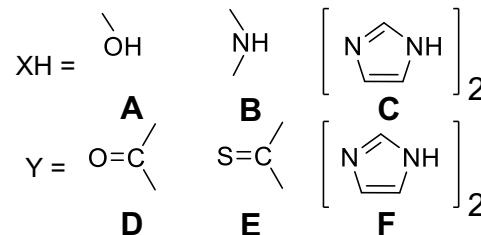
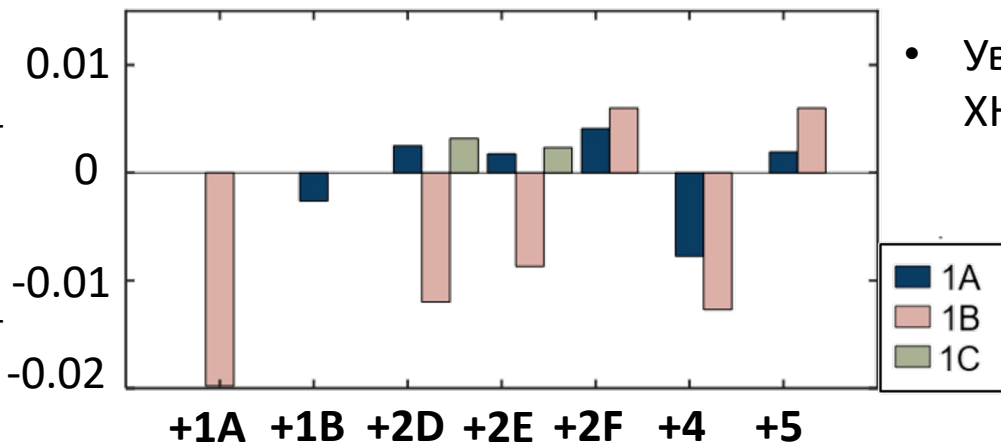
Электронные параметры



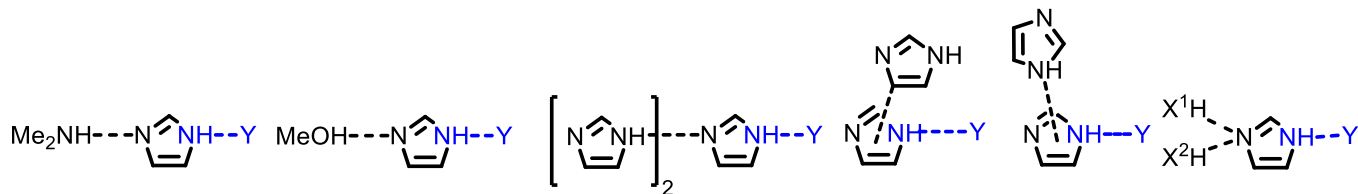
$\Delta \nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{кр}}) = \nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{кр}}) - \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}_{\text{кр}})$, a.e.



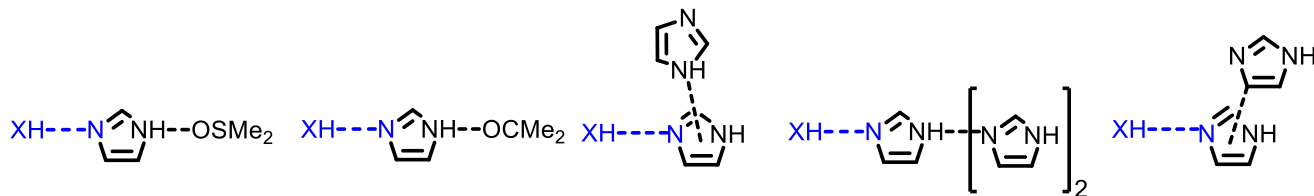
- Увеличение $\Delta \nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{кр}})$ – упрочнение ВС $\text{XH} \cdots \text{N}$



Основные результаты работы



Усиление протонодонорной способности



Усиление протоноакцепторной способности

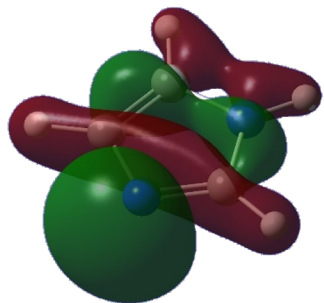
Основные результаты работы



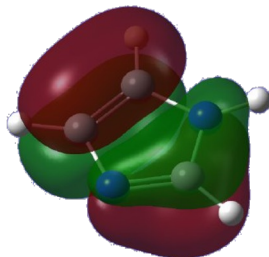
- ❑ Взаимодействие водородных связей проявляется как на геометрических, термодинамических, так и на электронных параметрах.
- ❑ Если имидазол выступает одновременно и как донор, и как акцептор протона, то водородные связи $\text{XH}\cdots\text{N}$ и $\text{NH}\cdots\text{Y}$ взаимно усиливают друг друга.
- ❑ В случае двойных водородных связей с донорами протона наблюдается антикооперативное взаимодействие между ними.
- ❑ За счёт дополнительных π - π и NH - π взаимодействий возможно усилить прочность водородных связей с участием имидазола до 6 ккал/моль как с донорами протона, так и с акцепторами протона.



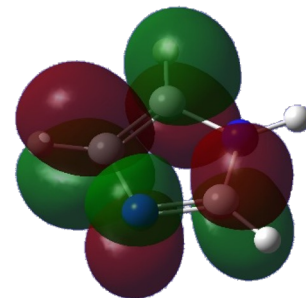
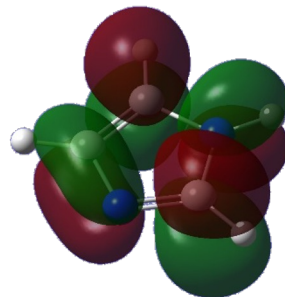
Приложение



ВЗМО



НСМО



$$\begin{pmatrix} \varphi_{16}^{A'}(\vec{r}_i) \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_{16}^{A'}(\vec{r}_i) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \varphi_{18}^{A''}(\vec{r}_i) \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_{18}^{A''}(\vec{r}_i) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \varphi_{19}^{A''}(\vec{r}_i) \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_{19}^{A''}(\vec{r}_i) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \varphi_{20}^{A''}(\vec{r}_i) \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_{20}^{A''}(\vec{r}_i) \end{pmatrix}$$

A' – полностью симметричное представление, по которому преобразуются 16α , 16β σ -спиноры, A'' – полностью антисимметричное представление, по которому преобразуются 18α , 18β , 19α , 19β , 20α , 20β π -спиноры группы C_s равновесной ядерной конфигурации имидзола



Электростатический потенциал:
$$V(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} - \int_{\vec{r}_1} \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1$$

Электронная плотность:
$$\rho(\vec{r}_1) = N \int_{\vec{r}_2} \dots \int_{\vec{r}_N} \Phi^{\dagger}(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$