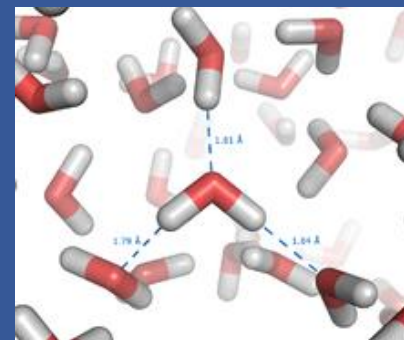




UNIwersytet  
Opolski



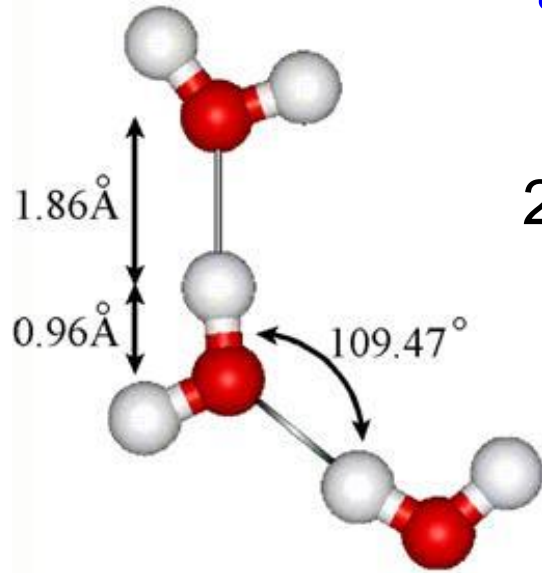
# ***Oddziaływanie cząsteczki wody z wybranymi 5-członowymi pierścieniami heterocyklicznymi***

Monika Staś, Dawid Siodłak i Małgorzata Broda

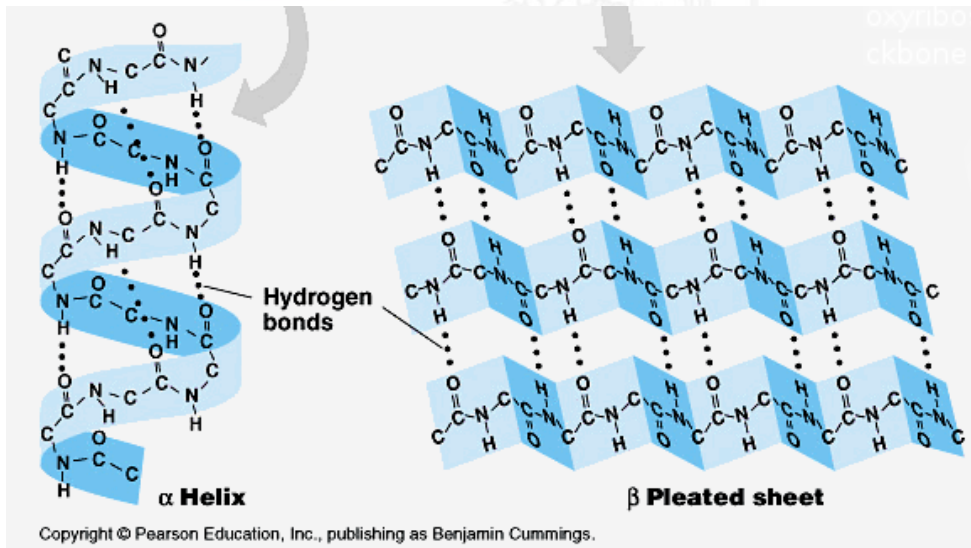
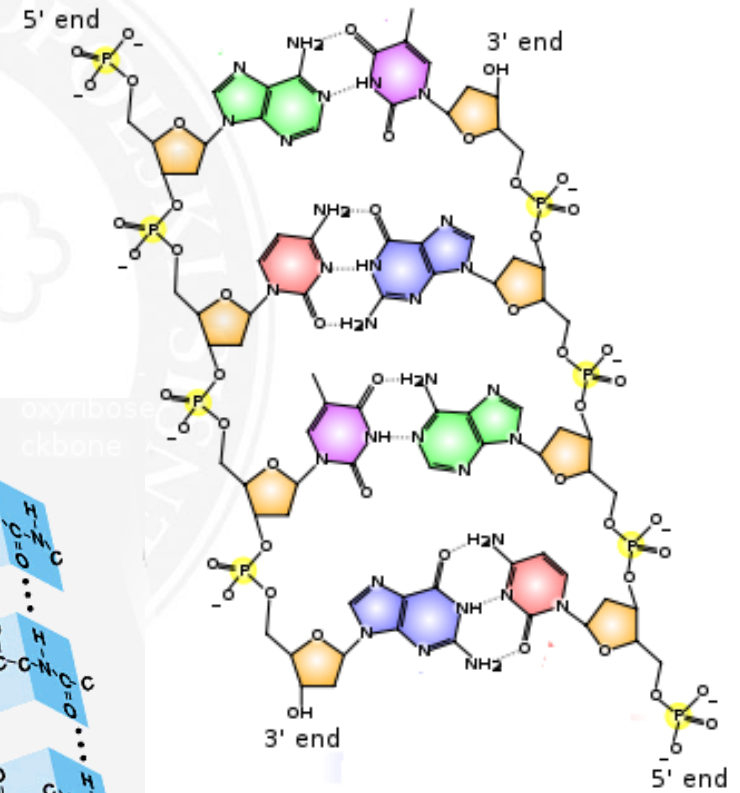
Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski;  
Zakład Chemii Fizycznej i Modelowania Molekularnego

KUKDM, Zakopane, 16-18 Marzec 2016

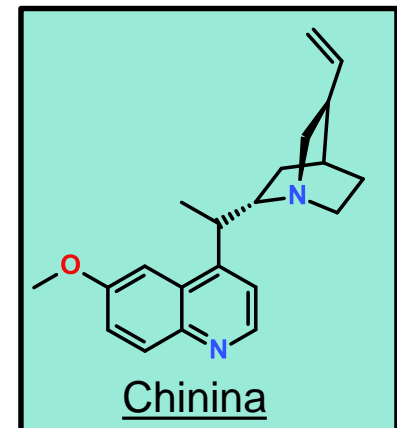
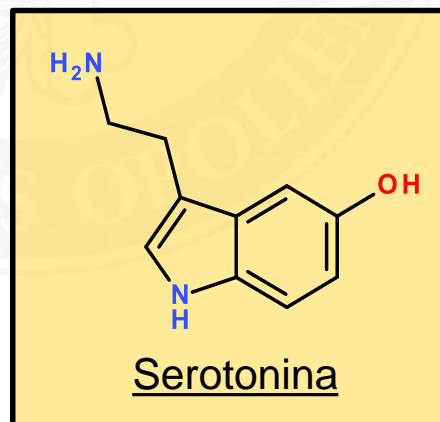
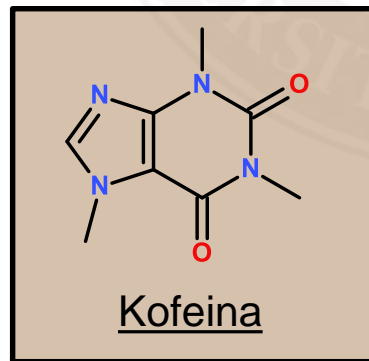
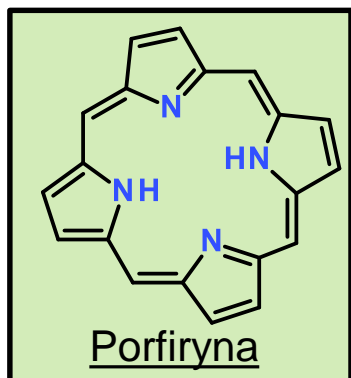
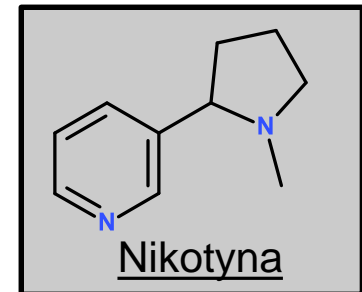
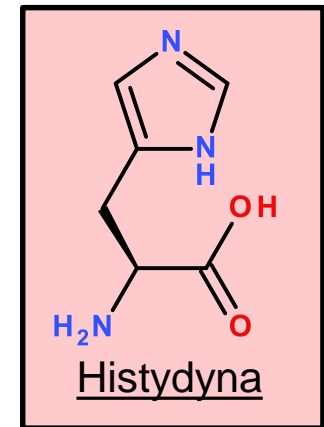
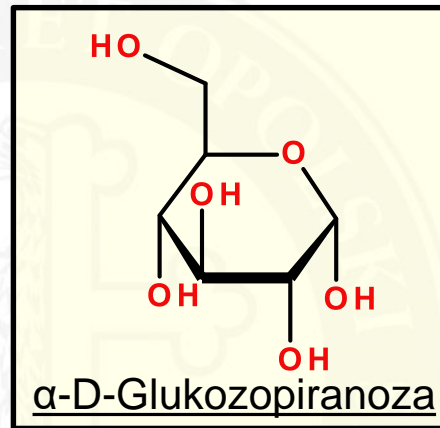
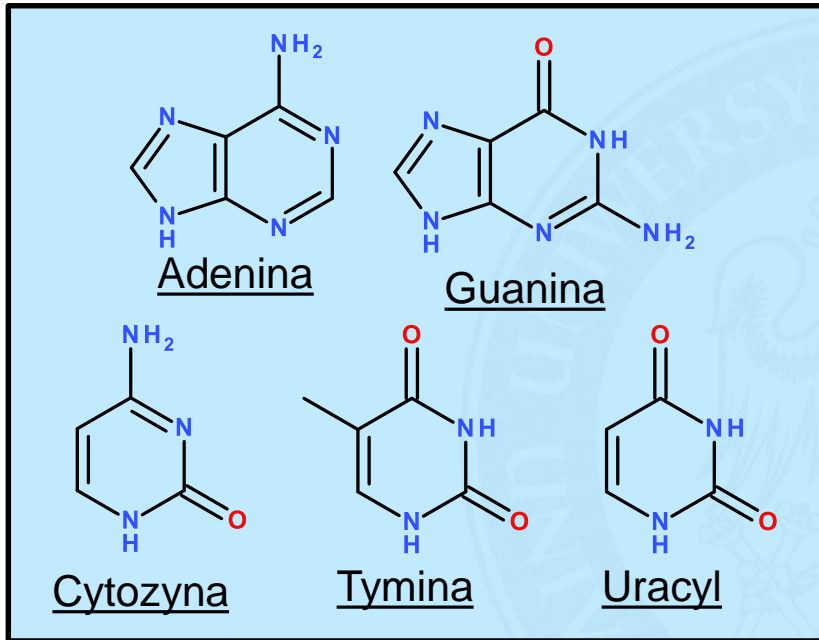
# Wiązanie wodorowe



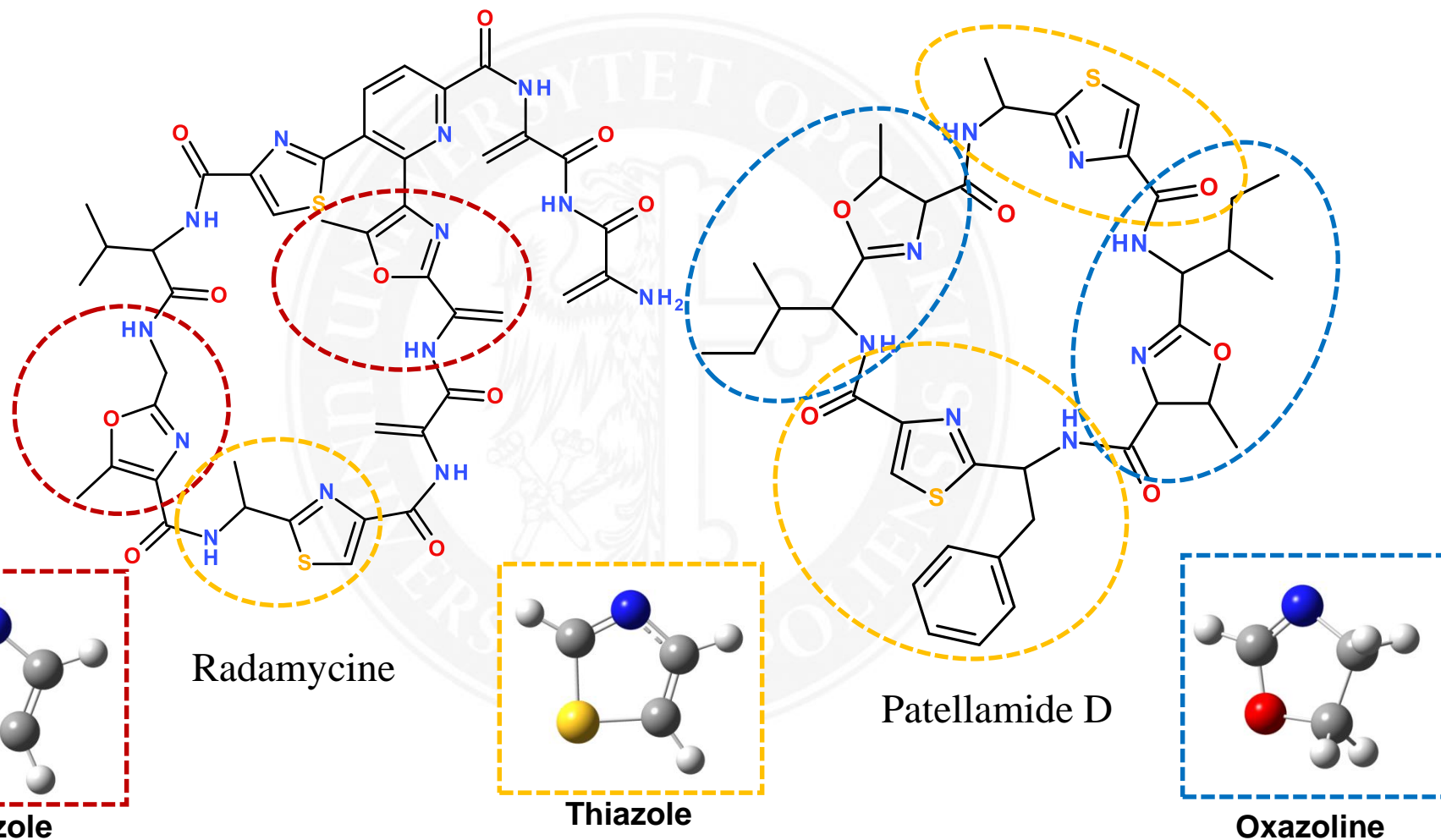
2-20 kcal/mol  
1,5-3Å  
180°



# Pierścienie heterocykliczne



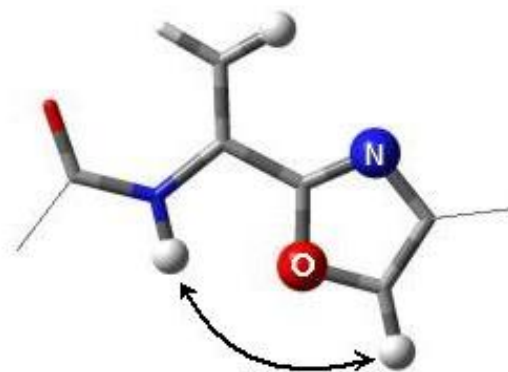
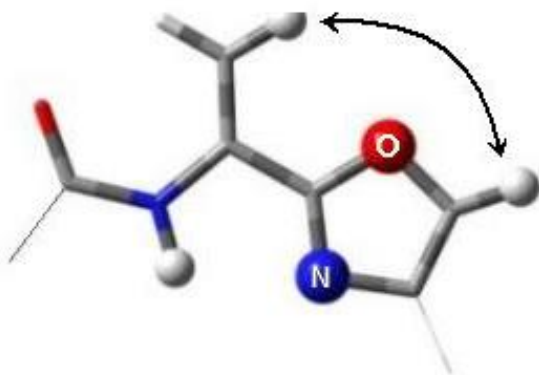
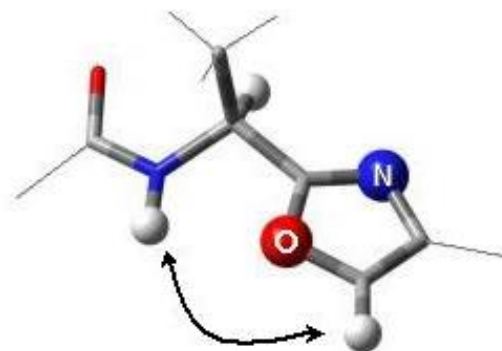
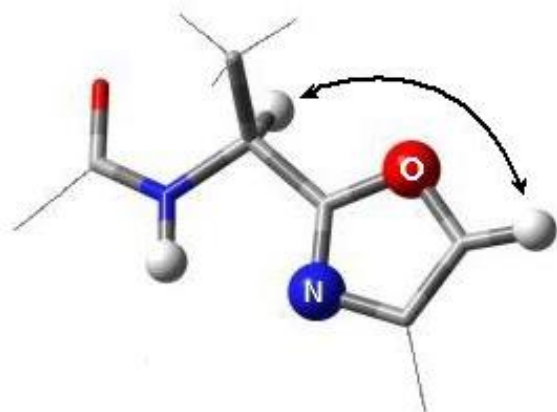
# Występowanie aminokwasów z pierścieniem heterocyklicznym



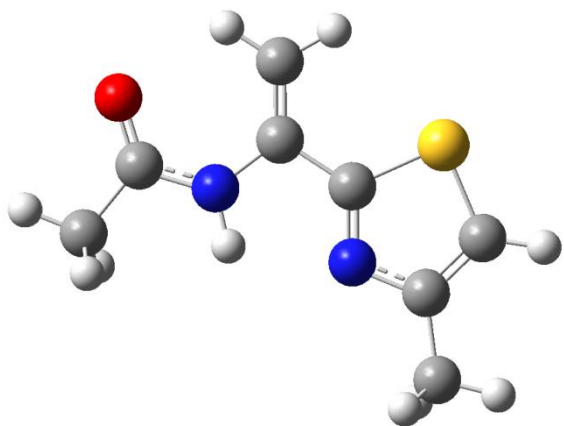
Jin Z. *Nat Prod Rep* 2011, 28, 1143–1191 “Muscarine, imidazole, oxazole, and thiazole alkaloids”

Bagley M.C. *et al.* *Chem Rev* 2005, 105, 685-714 “Thiopeptide Antibiotics”

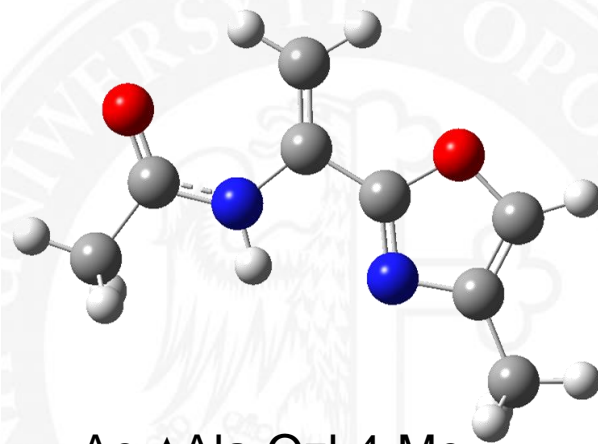
# Ułożenie pierścienia heterocyklicznego: oksazolu i oksazoliny



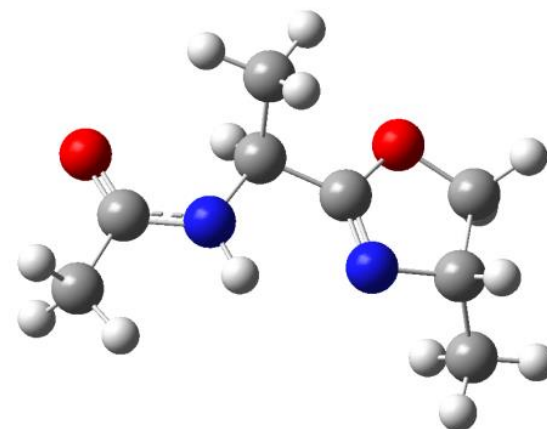
# Konformacja oksazoloaminokwasów



Ac- $\Delta$ Ala-Tzl-4-Me



Ac- $\Delta$ Ala-Ozl-4-Me



(S)-Ac-L-Ala-Ozn-4-Me

**Próżnia**



**Próżnia**



**Próżnia**



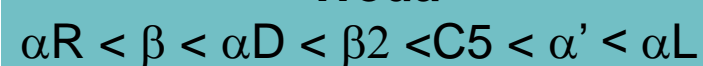
**Woda**



**Woda**

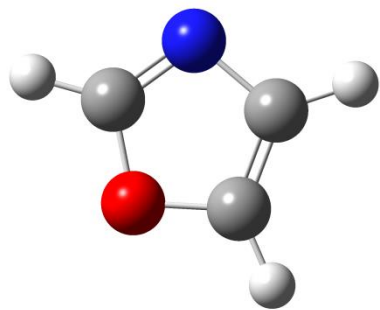


**Woda**

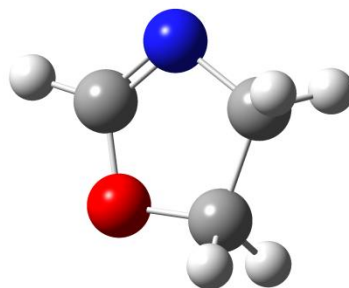


# Cel obliczeń

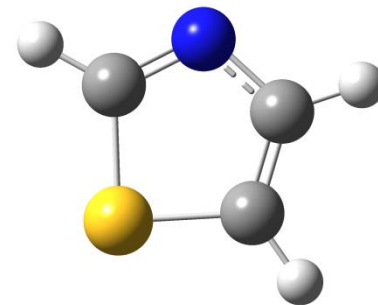
Wyznaczenie energii i miejsca oddziaływania pomiędzy cząsteczką wody a wybranymi 5-członowymi pierścieniami heterocyklicznymi.



**Oksazol  
(Ozl)**

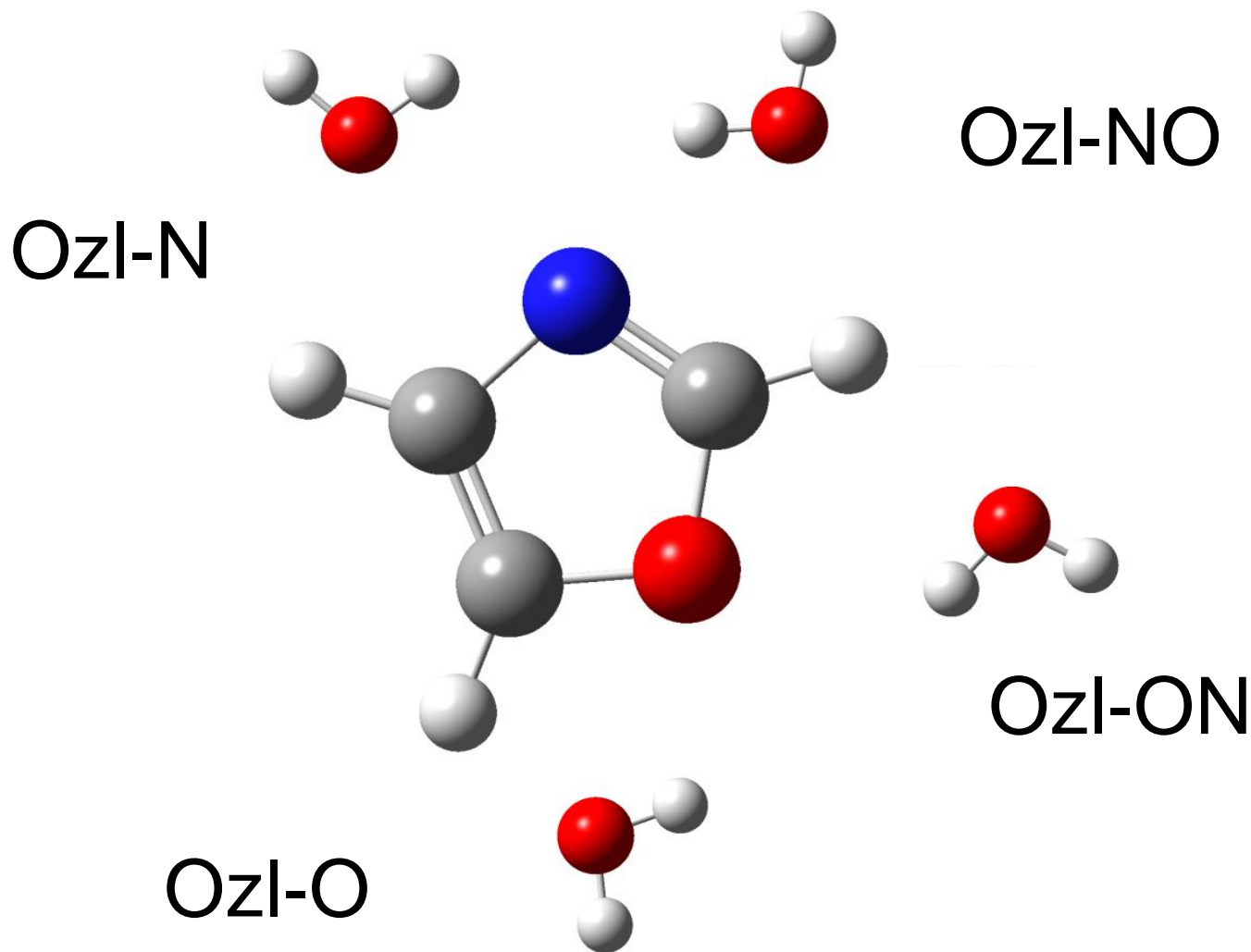


**Oksazolina  
(Ozn)**



**Tiazol  
(Tzl)**

# Model

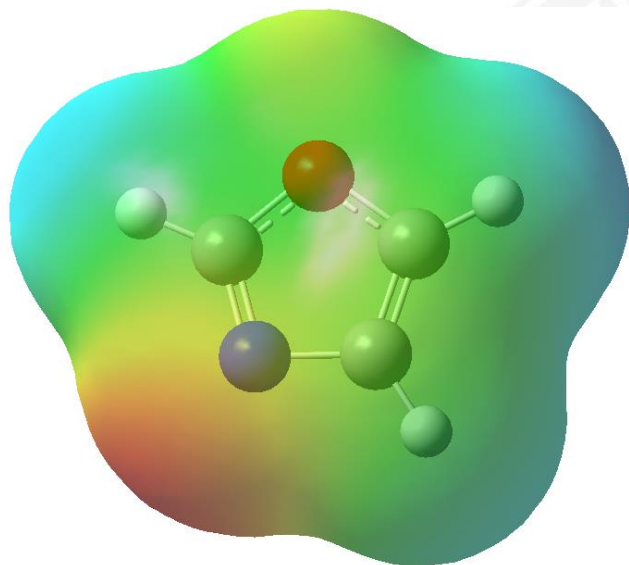




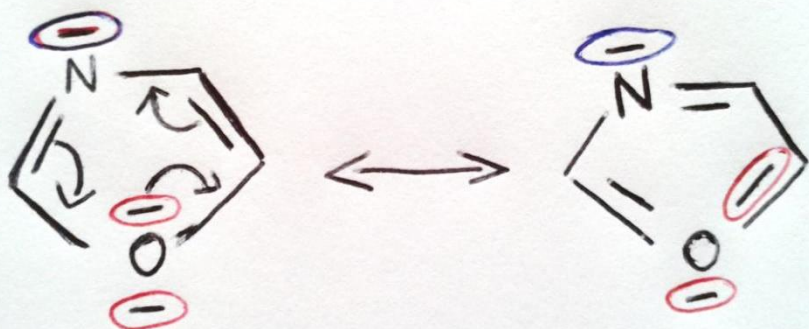
# Metodyka

- Stosowane metody DFT:
  - B3LYP,
  - M062X
- Uwzględnienie błędu superpozycji bazy:
  - w próżni: Counterpoise, Massage
  - w wodzie: Massage
- Wpływ rozpuszczalnika:
  - PCM,
  - SMD

# Oddziaływanie pierścienia oksazolowego z cząsteczką wody

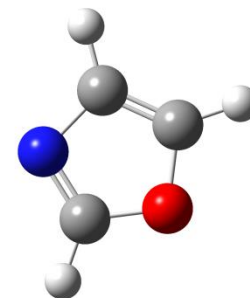
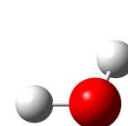
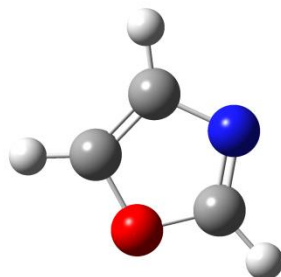


B3LYP			
	Próżnia		Woda
	<i>Counterpoise</i>	<i>Massage</i>	<i>Massage</i>
<b>OzI-NO</b>	6,26	4,81	4,05
<b>OzI-O</b>	2,91	1,97	0,12
M062X			
<b>OzI-NO</b>	7,08	6,43	2,41
<b>OzI-ON</b>	4,31	3,49	0,88

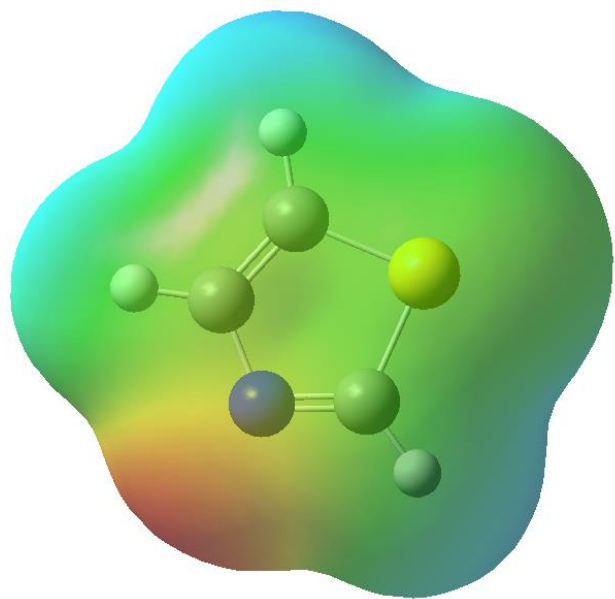


N: 3,04

O: 3,44



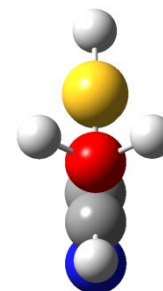
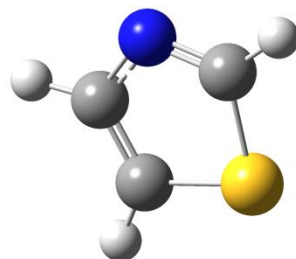
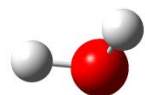
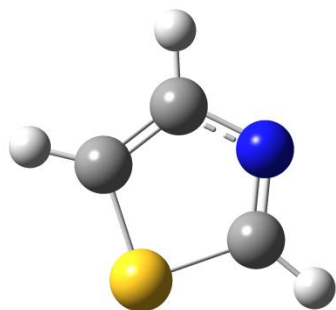
# Oddziaływanie pierścienia tiazolowego z cząsteczką wody



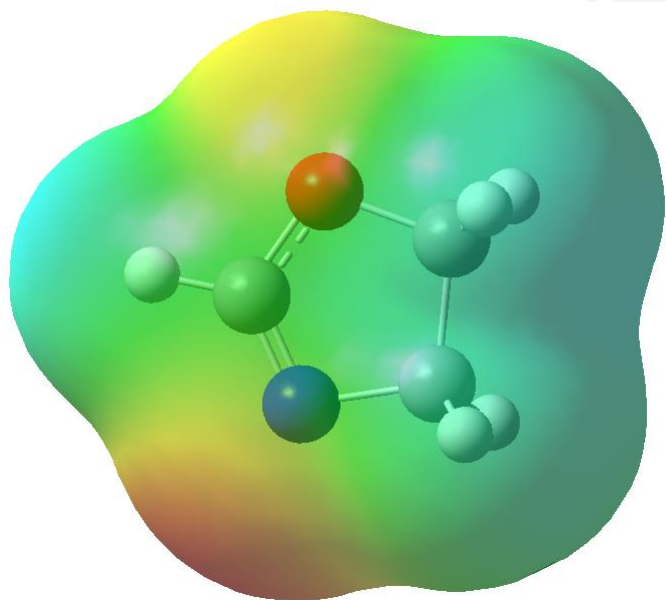
B3LYP			
	Próżnia		Woda
	<i>Counterpoise</i>	<i>Massage</i>	<i>Massage</i>
<b>TzI-NS</b>	5,94	4,76	4,06
<b>TzI-SN</b>	3,07	1,61	0,04
M062X			
<b>TzI-NS</b>	7,02	6,36	2,50
<b>TzI-S</b>	4,31	3,59	0,61

N: 3,04

S: 2,58



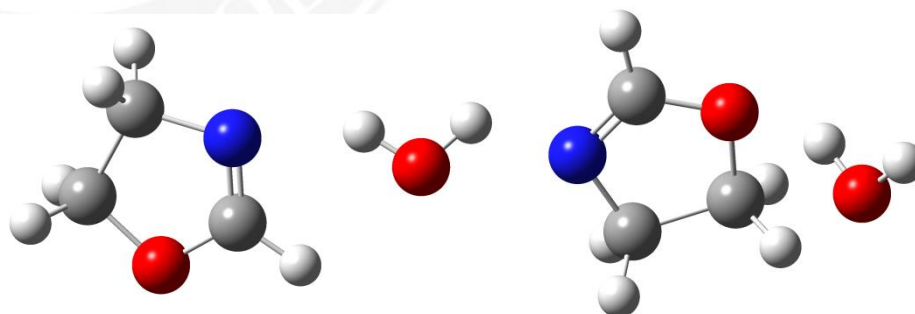
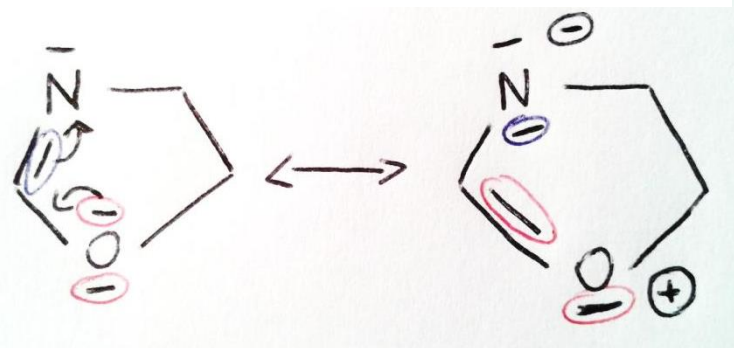
# Oddziaływanie pierścienia oksazolinowego z cząsteczką wody



B3LYP			
	Próżnia		Woda
	<i>Counterpoise</i>	<i>Massage</i>	<i>Massage</i>
Ozn-NO	6,65	5,25	4,62
Ozn-O	3,66	2,67	1,37
M062X			
Ozn-NO	7,31	6,70	2,48
Ozn-O	4,39	4,35	1,57

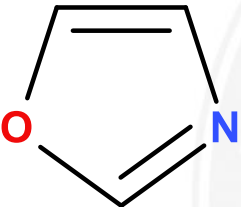
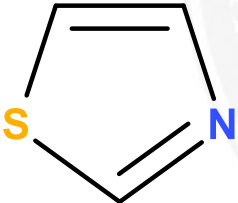
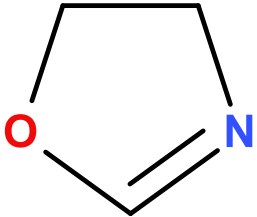
N: 3,04

O: 3,44



# Podsumowanie

Energia oddziaływania pierścienia z wodą w próżni  
[Kcal/mol]

	<b>B3LYP</b>	<b>M062X</b>
	6,26	7,08
	5,94	7,02
	6,65	7,31

# Wnioski

- Wiązanie wodorowe pomiędzy pierścieniem heterocyklicznym i wodą:
  - Struktura i moc wiązania wodorowego zależy od rozkładu ładunków w pierścieniu
  - Dodatkowo wzmacnia wiązanie wodorowe aromatyczność pierścienia
  - Najsilniejsze: atom azotu - woda
- Wewnątrz-cząsteczkowe wiązanie wodorowe wpływa na konformację tiazolo-, oksazolo i oksazolino-aminokwasów

# PODZIĘKOWANIA



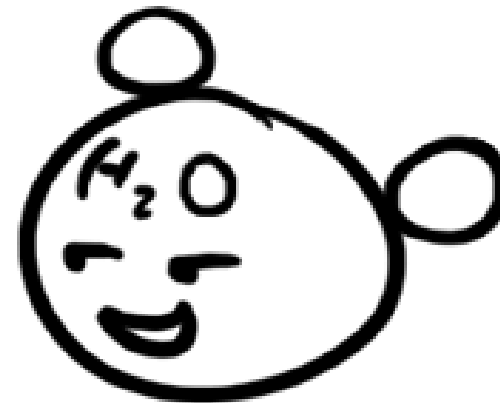
Grant dla „Młodych Naukowców”  
Wydział Chemii Uniwersytetu Opolskiego  
2014-2015

*Podziękowania również dla prof. Teobalda Kupki*

# Dziękuję za uwagę

[mstas@uni.opole.pl](mailto:mstas@uni.opole.pl)

“Hey good-lookin’...”



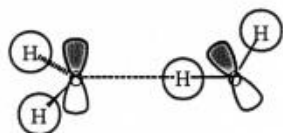
“Don’t talk to strangers.”





# BSSE - błąd superpozycji bazy

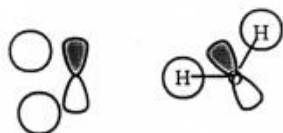
Ilustracja obliczania błędu superpozycji bazy w schemacie Boysa-Bernardiego na przykładzie dimeru wody



Dimer wody w bazie funkcyjnej obu monomerów (AB); energia= $E_{AB}(AB)$



Monomer A w bazie funkcyjnej dimeru (monomer B jako "duch"); energia= $E_A(AB)$



Monomer B w bazie funkcyjnej dimeru (monomer A jako "duch"); energia= $E_B(AB)$

Skorygowana o błąd superpozycji bazy energia oddziaływania wynosi:

$$\Delta E_{AB} = E_{AB}(AB) - [E_A(AB) + E_B(AB)]$$

Message  
Nuc

(Boys S.F. Bernardi, F, Mol. Phys. 19: 553-56, 1970)