

Sprawozdanie z wykorzystania zasobów KDM za rok 2011

Żaneta Czyżnikowska

Katedra Chemii Nieorganicznej, AM

Kierownik grantu: dr hab. Wojciech Bartkowiak, prof. PWr

Cel oraz zakres prowadzonych badań

- Analiza natury oddziałań międzycząsteczkowych w kompleksach o znaczeniu biologicznym
- Badania nad stabilnością oraz strukturą kompleksów polipeptydów z jonami metali w środowisku wodnym
- Testowanie metod obliczeniowych chemii kwantowej

Wykorzystywane oprogramowanie

- GAUSSIAN 09
- GAMESS US
- MOLPRO 2006, MOLPRO 2009, MOLPRO 2010

Metoda supermolekularna

$$E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}}$$

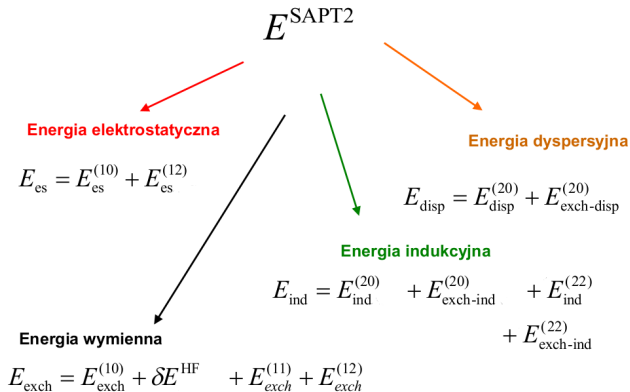
- koncepcyjnie prosta
- uniwersalna
- powszechnie dostępna
- błąd superpozycji bazy funkcyjnej
- nie dostarcza informacji na temat fizycznej natury oddziaływań

Metody oparte na rachunku zaburzeń

$$E_{\text{int}} = E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

- obliczana jako suma dobrze zdefiniowanych (zazwyczaj!) wkładów
- dokładna nawet dla dużych odległości
- brak BSSE
- kosztowna obliczeniowo

5=2+3 czy 5=1+4 czyli podział energii oddziaływania na składowe



Podjęcie wariacyjno-perturbacyjne

$$\Delta E^{\text{MP2}} = \Delta E^{\text{HF}} + \epsilon_{\text{MP}}^{(2)}$$

$$\begin{aligned}\Delta E^{\text{HF}} &= \Delta E_{\text{del}}^{\text{HF}} + \Delta E^{\text{HL}} \\ &= \Delta E_{\text{del}}^{\text{HF}} + \epsilon_{\text{el}}^{(10)} + \epsilon_{\text{ex}}^{\text{HL}}\end{aligned}$$

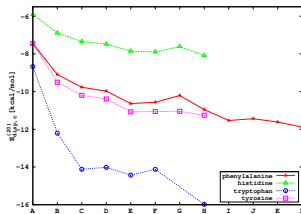
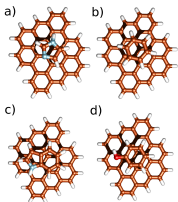
$$\epsilon_{\text{MP}}^{(2)} = \epsilon_{\text{el},r}^{(12)} + \epsilon_{\text{disp}}^{(20)} + \Delta E_{\text{del-ex}}^{(2)}$$

Gutowski, M. i wsp. *Mol. Phys.* **1987**

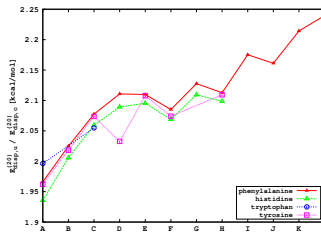
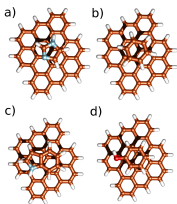
Sokalski, W. A. i wsp. *Chem. Phys. Lett.* **1988**

Góra, R. W. EDS v2.1.2 package **1999-2003**

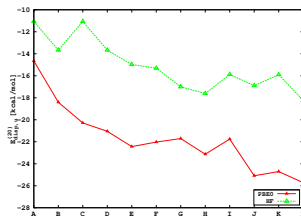
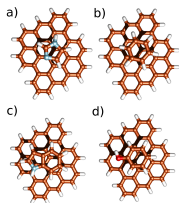
Testowanie metod obliczeniowych - oddziaływania aminokwasów aromatycznych badania modelowe



Testowanie metod obliczeniowych - oddziaływania aminokwasów aromatycznych badania modelowe



Testowanie metod obliczeniowych - oddziaływania aminokwasów aromatycznych badania modelowe



Energia dyspersyjna

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = 4 \sum_{i\mathbf{a},j\mathbf{b}} T_{i\mathbf{a},j\mathbf{b}}(i\mathbf{a}|j\mathbf{b})$$

Energia dyspersyjna

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = 4 \sum_{i a, j b} T_{i a, j b} (i a | j b)$$

Energia dyspersyjna w ujęciu *uncoupled*:

$$T_{i a, j b} = \frac{(i a | j b)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

Energia dyspersyjna

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = 4 \sum_{i,a,j,b} T_{i,a,j,b} (i a | j b)$$

Energia dyspersyjna w ujęciu *uncoupled*:

$$T_{i,a,j,b} = \frac{(i a | j b)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

Energia dyspersyjna w ujęciu *coupled*:

$$T_{i,a,j,b} = -\frac{1}{8\pi} \sum_{i',a',j',b'} (i' a' | j' b') \times \int_0^\infty \chi_{i,a,i'a'}(i\omega) \chi_{j,b,j'b'}(i\omega) d\omega$$

Energia dyspersyjna

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = 4 \sum_{i,a,j,b} T_{i,a,j,b} (i a | j b)$$

Energia dyspersyjna w ujęciu *uncoupled*:

$$T_{i,a,j,b} = \frac{(i a | j b)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}$$

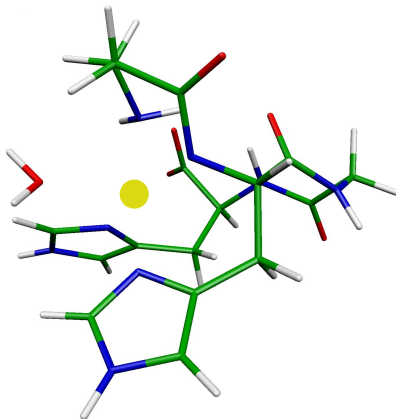
Energia dyspersyjna w ujęciu *coupled*:

$$T_{i,a,j,b} = -\frac{1}{8\pi} \sum_{i' a', j' b'} (i' a' | j' b') \times \int_0^\infty \chi_{i a, i' a'}(i\omega) \chi_{j b, j' b'}(i\omega) d\omega$$

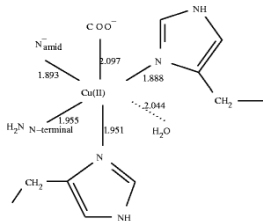
Różnice w energii dyspersji obliczone w obydwu ujęciach mogą być znaczne i sięgać kilkudziesięciu procent!

Ż. Czyżnikowska *et al.* *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1887.

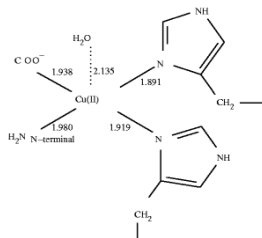
Natura oddziaływań w kompleksach polipeptydów z jonami metali



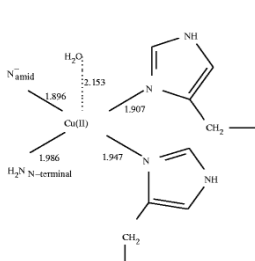
Natura oddziaływań w kompleksach polipeptydów z jonami metali



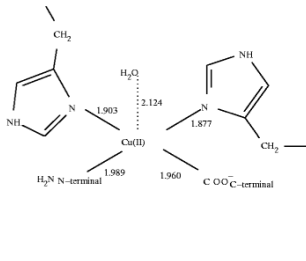
N H₂-β A sp-H is-G ly-H is-C O O⁻ Cu H₁ L (A2, A3)



NH₂-β A sp-H is-G ly-H is-C O O⁻ Cu L (B1)



N H₂-β A la-H is-G ly-H is-C O O⁻ Cu H₁ L (C3, C4)



N H₂-β A la-H is-G ly-H is-C O O⁻ Cu L (D2)

Energie stabilizacji analizowanych struktur w środowisku wodnym

	B3LYP	B3LYP,HW	M05	M05,HW	M06,HW	M06-2X,HW	MP2,HW
A1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A2	20.63	19.75	19.56	18.75	9.16	4.57	2.85
A3	19.66	18.68	18.44	17.52	8.13	3.74	1.80
B1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B2	24.01	24.61	24.41	24.37	24.80	19.59	20.48
B3	1.22	3.13	1.27	2.86	4.17	2.72	6.65
C1	0.47	0.37	1.02	0.00	9.75	10.75	11.86
C2	0.28	0.00	1.73	0.55	10.58	11.91	13.10
C3	0.00	1.62	0.00	0.18	0.12	0.11	0.11
C4	0.03	1.57	0.03	0.12	0.00	0.00	0.00

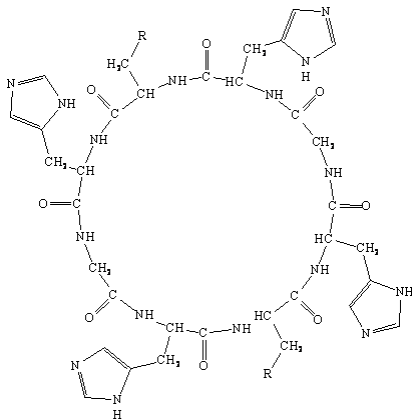
Ż. Czyżnikowska, J. Brasuń, *J. Mol. Model.* , 10.1007/s00894-011-1162-9.

Natura oddziaływań w kompleksach polipeptydów z jonami metali

	$\epsilon_{\text{el}}^{(10)}$	$\epsilon_{\text{HL}}^{\text{ex}}$	ΔE^{HL}	$\Delta E_{\text{del}}^{\text{HF}}$	ΔE^{HF}
1	-723.54	223.69	-499.85	-224.92	-724.77
2	-652.68	238.32	-414.36	-210.49	-624.85
3	-875.27	233.75	-641.52	-214.67	-856.20
4	-925.22	215.53	-709.69	-227.37	-937.07

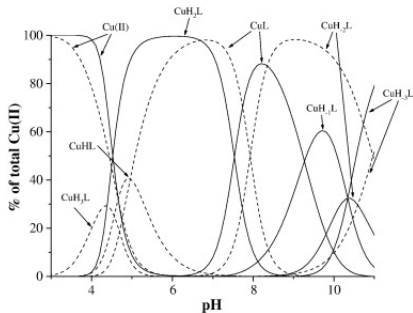
Ż. Czyżnikowska, J. Brasuń, *J. Mol. Model.*, 10.1007/s00894-011-1162-9.

Badania nad stabilnością kompleksów cyklicznych polipeptydów z jonami metali



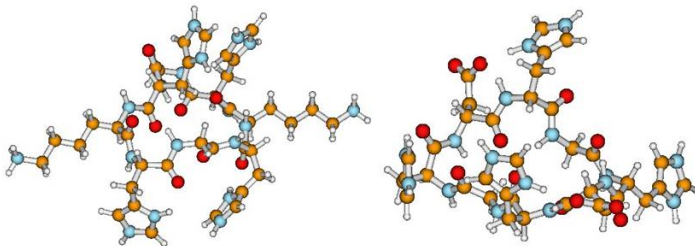
H. Czapor, et al., *Journal of Inorganic Biochemistry* 105 (2011) 297.

Badania nad stabilnością kompleksów cyklicznych polipeptydów z jonami metali



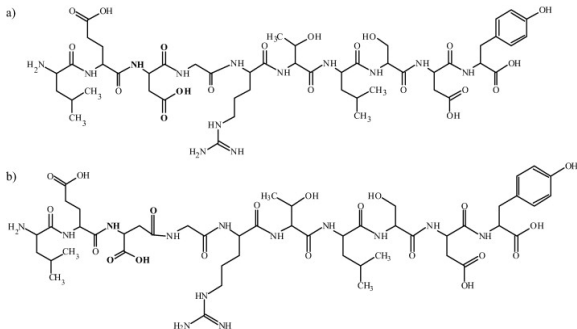
H. Czapor, et al., *Journal of Inorganic Biochemistry* 105 (2011) 297.

Badania nad stabilnością kompleksów cyklicznych polipeptydów z jonami metali



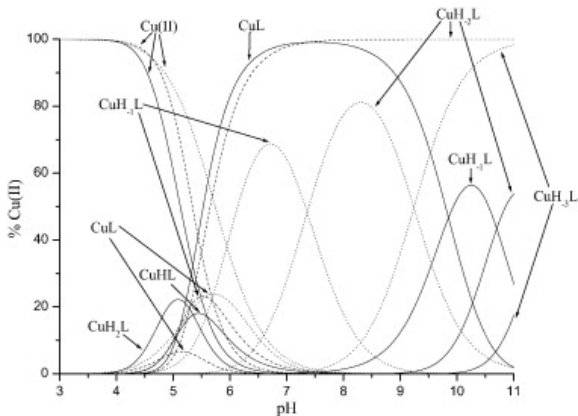
H. Czapor, et al., *Journal of Inorganic Biochemistry* 105 (2011) 297.

Badania nad stabilnością kompleksów polipeptydów z jonami metali



H. Czapor, et al., *Journal of Inorganic Biochemistry*,
doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2011.11.001.

Badania nad stabilnością kompleksów polipeptydów z jonami metali



Badania nad stabilnością kompleksów polipeptydów z jonami metali

