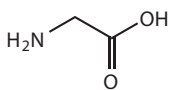
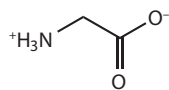


# ΕΠΙΔΡΑΣΗ 15 ...ΣΤΗ ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ: Υπολογιστικές μελέτες βιομορίων

Η υπολογιστική χημεία χρησιμοποιείται συχνά για την εκτίμηση πρότυπων ενθαλπών σχηματισμού μορίων με περίπλοκες τριδιάστατες δομές. Η υπολογιστική προσέγγιση δίνει επίσης τη δυνατότητα να μελετήσουμε την επίδραση της διάλυσης στην ενθαλπία σχηματισμού χωρίς τη διεξαγωγή πειραμάτων. Ένας υπολογισμός που εκτελείται απουσία των μορίων του διαλύτη εκτιμά τις ιδιότητες του μορίου που μας ενδιαφέρει στην αέρια φάση. Έχουμε στη διάθεσή μας υπολογιστικές μεθόδους που επιτρέπουν την προσομοίωση της επίδρασης των μορίων του διαλύτη γύρω από ένα μόριο διαλυμένης ουσίας, λαμβάνοντας έτσι υπόψη την επίδραση των αλληλεπιδράσεων με τα μόρια του διαλύτη στην ενθαλπία σχηματισμού της διαλυμένης ουσίας. Πάλι, τα αριθμητικά αποτελέσματα είναι μόνο εκτιμήσεις και ο πρωταρχικός σκοπός του υπολογισμού είναι να προβλέψει κατά πόσο οι αλληλεπιδράσεις με τον διαλύτη αυξάνουν ή μειώνουν την ενθαλπία σχηματισμού. Ως παράδειγμα, θεωρήστε το αμινοξύ γλυκίνη, το οποίο μπορεί να υπάρξει είτε σε ουδέτερη (Εικ. 1) είτε σε διοντική (Εικ. 2) μορφή, στην οποία η αμινομάδα έχει πρωτονιωθεί ενώ η καρβοξυλομάδα έχει αποπρωτονιωθεί. Είναι δυνατόν να δείξουμε υπολογιστικά ότι στην αέρια φάση η ουδέτερη μορφή έχει χαμηλότερη ενθαλπία σχηματισμού από τη διοντική. Ωστόσο, στο νερό ισχύει το αντίθετο λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων του πολικού διαλύτη με τα φορτία του διόντος.

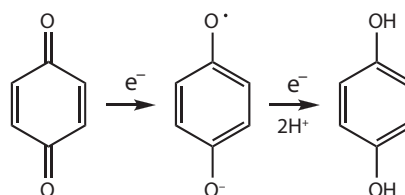


Εικ. 1 Γλυκίνη



Εικ. 2 Γλυκίνη (διοντική)

Οι υπολογισμοί των μοριακών τροχιακών μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη του τρόπου μεταβολής των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων, όπως των πρότυπων δυναμικών. Αρκετές πειραματικές και υπολογιστικές μελέτες των αρωματικών υδρογονανθράκων υποδεικνύουν ότι η ελάττωση της ενέργειας του LUMO επαυξάνει την ικανότητα ενός μορίου να δέχεται ένα ηλεκτρόνιο στο LUMO, με μια επακόλουθη αύξηση της τιμής του πρότυπου δυναμικού του μορίου. Το φαινόμενο παρατηρείται επίσης στις κινόνες και τις φλαβίνες, οι οποίες είναι συμπαραγόντες που συμμετέχουν στις βιολογικές αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων. Παραδείγματος χάριν, η κλιμακωτή αντικατάσταση των ατόμων του υδρογόνου στην *p*-βενζοκινόνη από μεθυλομάδες ( $-\text{CH}_3$ ) έχει ως αποτέλεσμα τη συστηματική αύξηση της ενέργειας του LUMO και την ελάττωση του πρότυπου δυναμικού για τον σχηματισμό της ρίζας της ημικινόνης (Εικ. 3).



Εικ. 3

Τα πρότυπα δυναμικά των φυσικών κινονών τροποποιούνται επίσης από την παρουσία διαφορετικών υποκαταστατών, μια στρατηγική που αποδίδει συγκεκριμένες λειτουργίες σε συγκεκριμένες κινόνες. Παραδείγματος χάριν, οι υποκαταστάτες στο συνένζυμο Q είναι σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνοι για την τροποποίηση του χημικού του δυναμικού έτσι ώστε το μόριο να μπορεί να λειτουργεί ως μεταφορέας ηλεκτρονίων μεταξύ συγκεκριμένων ηλεκτρενεργών πρωτεϊνών στην αλυσίδα της αναπνοής.

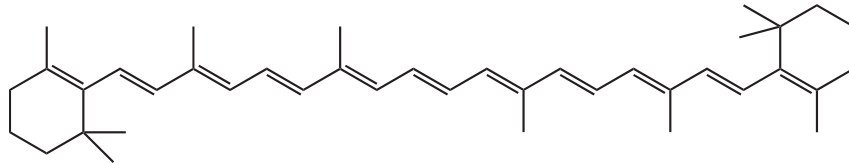
Ημειμπερικές, *ab initio*, και DFT μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος μεταξύ των HOMO-LUMO και συνεπώς για την πρόβλεψη του μήκους κύματος που αντιστοιχεί στη φασματοσκοπική μετάβαση. Παραδείγματος χάριν, θεωρήστε τα γραμμικά πολυένια που αναφέρονται στον Πίνακα 1: αιθένιο ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), βουταδιένιο ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ), εξατρίνιο ( $\text{C}_6\text{H}_8$ ), και οκτατετρίνιο ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ), απορροφούν όλα στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Ο πίνακας δείχνει επίσης ότι, όπως ήταν αναμενόμενο, το μήκος κύματος της ηλεκτρονιακής μετάβασης με τη χαμηλότερη ενέργεια μειώνεται καθώς η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του HOMO και του LUMO αυξάνει. Βλέπουμε επίσης ότι το μικρότερο χάσμα HOMO-LUMO και η μετάβαση μεγαλύτερου μήκους κύματος αντιστοιχούν στο οκτατετρίνιο, το μακρύτερο πολυένιο της ομάδας. Έπεται ότι το μήκος κύματος της μετάβασης αυξάνει με την αύξηση του αριθμού των συζυγών διπλών δεσμών στα γραμμικά πολυένια. Η προέκταση αυτής της τάσης μεταβολής υποδεικνύει ότι ένα αρκετά μακρύ γραμμικό πολυένιο θα πρέπει να απορροφά στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αυτό ισχύει πράγματι για το

Πίνακας 1 Υπολογισμοί *ab initio* και φασματοσκοπικά δεδομένα

Πολυένιο	$\{E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})\}/\text{eV}$	$\lambda/\text{nm}$
Αιθένιο ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )	18,1	163
Βουταδιένιο ( $\text{C}_4\text{H}_6$ )	14,5	217
Εξατρίνιο ( $\text{C}_6\text{H}_8$ )	12,7	252
Οκτατετρίνιο ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ )	10,8	304

β-καροτένιο (Εικ. 4), το οποίο απορροφά φως με  $\lambda \approx 450$  nm. Η ικανότητα του β-καροτενίου να απορροφά ορατό φως είναι μέρος της διεργασίας που εκτελούν τα φυτά για να απορ-

ροφήσουν ηλιακή ενέργεια ώστε να τη χρησιμοποιήσουν στη φωτοσύνθεση.



Εικ. 4 β-καροτένιο