

Kavitanduose inkapsuliuotų alkanų struktūros bei dinamikos modeliavimas MD simuliacijomis

Exploring structure and dynamics of alkane-cavitation complexes by MD simulations

Benjamins Malmiga¹, Edvinas Orentas¹, Kęstutis Aidas²

¹Vilniaus Universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius

²Vilniaus Universitetas, Fizikos fakultetas, Cheminės fizikos institutas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

benjamins.malmiga@chgf.stud.vu.lt

Kavitandai – tai molekuliniai konteineriai, kuriuose gali būti patalpintos tinkamo dydžio ir formos molekulės. Kavitandai vaidina svarbų vaidmenį supramolekulių chemijoje. Čia suformuojami vadinamieji „šeimininko-svečio“ kompleksai, kuriuose svečias ir šeimininkas (kavitandas) sąveikauja nekovalentinėmis sąveikomis. Tokiu būdu šie kompleksai primena biologines struktūras, kaip, pavyzdžiui, fermentai, kurių aktyvieji centrai geba talpinti bei orientuoti molekules netipinių reakcijų katalizavimui [1]. Šeimininko molekulės geba atskirti „svečio“ molekules nuo supančio tirpiklio, pavyzdžiui, rezorcinareno kavitandai formuoja dimerines struktūras, primenančias kapsulę. Suformuotos kapsulės vidinė aplinka atlieka savotišką tirpiklio vaidmenį ir taip daro įtaką reagento tirpumui [2,3]. Dėl šių sąveikų kavitandai aktualūs vystant naujas vaistų transporto sistemas, cheminėje sintezėje ir kitose srityse.

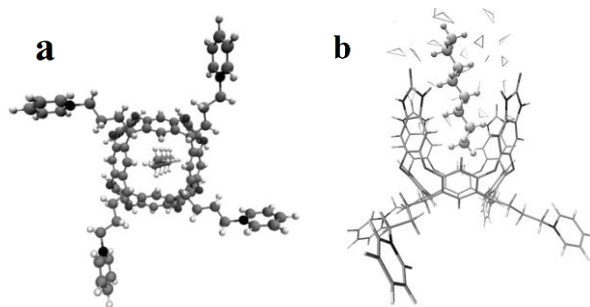
Šiame darbe nagrinėjamas kavitandas yra „puodelio“ formos molekulė, sudaryta iš keturių 2-benzimidazolono (ciklinio karbamido) tiltelių, kurie leidžia kavitandai formuoti dimerus vandenilinių ryšių pagalba [4]. „Puodelio“ pagrindas sudarytas iš keturių benzeno žiedų, sujungtų alkaniniais tilteliais, prie kurių prijungiamos šoninės piridino grupės [5]. Šios grupės užtikrina gerą kavitando tirpumą vandenyje. Kadangi kavitando ertmė yra hidrofobinė, todėl joje gali būti inkapsuliuojamos nepolinės vandenyje netirpios molekulės, tokios kaip alkanai, ar mažai tirpios vaistų molekulės, pavyzdžiui, ibuprofenas [5]. Kaip rodo branduolių magnetinio rezonanso matavimai, kavitando ertmėje esantys alkanai gali įgyti ilgai gyvuojančias egzotines „U“ ar „J“ formos konformacijas, kurios mažai tikėtinos įprastinėse izotropinėse aplinkose [5].

Šiame darbe buvo atliktos oktano molekulės, inkapsuliuotos rezorcinareno tipo kavitando ertmėje, klasikinės molekulinės dinamikos (MD) simuliacijos, siekiant įvertinti komplekso tarpmolekulinę struktūrą vandens tirpale. Pradinės C₃ simetrijos oktano ir C₄ simetrijos kavitando geometrijos buvo optimizuotos HF/6-31+G* metodu, naudojant programą Gaussian (1a pav.). MD simuliacijose oktano ir kavitando molekulės buvo aprašytos GAFF jėgų lauko parametrais, o vandens molekulėms buvo taikytas TIP3P potencialas. Oktano ir kavitando taškiniai krūviai buvo apskaičiuoti RESP

metodu. MD simuliacijos buvo atliktos naudojant programą AMBER.

Dešimčių nanosekundžių trukmės simuliacijos parodė, kad vandens molekulės iš tiesų nepatenka į kavitando ertmę (1b pav.). Komplexas tarp oktano ir kavitando išliko susiformavęs visos simuliacijos metu. Nors buvo stebimi oktano molekulės konformaciniai virsmai, visgi dominuojanti buvo tiesinė, vadinamoji visitrans konformacija.

Skaičiavimai buvo atlikti Vilniaus universiteto aukšto našumo skaičiavimo centro „HPC Saulėtekis“ superkompiuteriu.



1 pav. (a) Komplexas iš apačios, matoma C_{4v} simetrija, (b) kompleksas vandens dėžėje, vandens molekulės komplekso išorėje.

Reikšminiai žodžiai: supramolekulių chemija, modeliavimas, MD simuliacijos.

Literatūra

- [1] J. R. Moran, S. Karbach, D.J. Cram, Am. Chem. S., **104** (21), 5826-5828 (1982).
- [2] D. Ajami, G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis, J. Rebek, Chem. Eur. J., **19** (50), 17092-17096 (2013).
- [3] D. Tzeli, G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis, D. Ajami, J. Rebek, Am. Chem. S. **133** (42), 16977-16985 (2011).
- [4] M. H. K. Ebbing, M.-J. Villa, J.-M. Valpuesta, P. Prados, J. de Mendoza, P. Natl. Acad. Sci. USA, **99** (8), 4962-4966 (2002).
- [5] K.-D. Zhang, D. Ajami, J. V. Gavette, J. Rebek, Chem. Commun., **50**, 4895-4897 (2014).