

Introdução & Forças intermoleculares

Guilherme Menegon Arantes

garantes@iq.usp.br

<http://gaznevada.iq.usp.br>



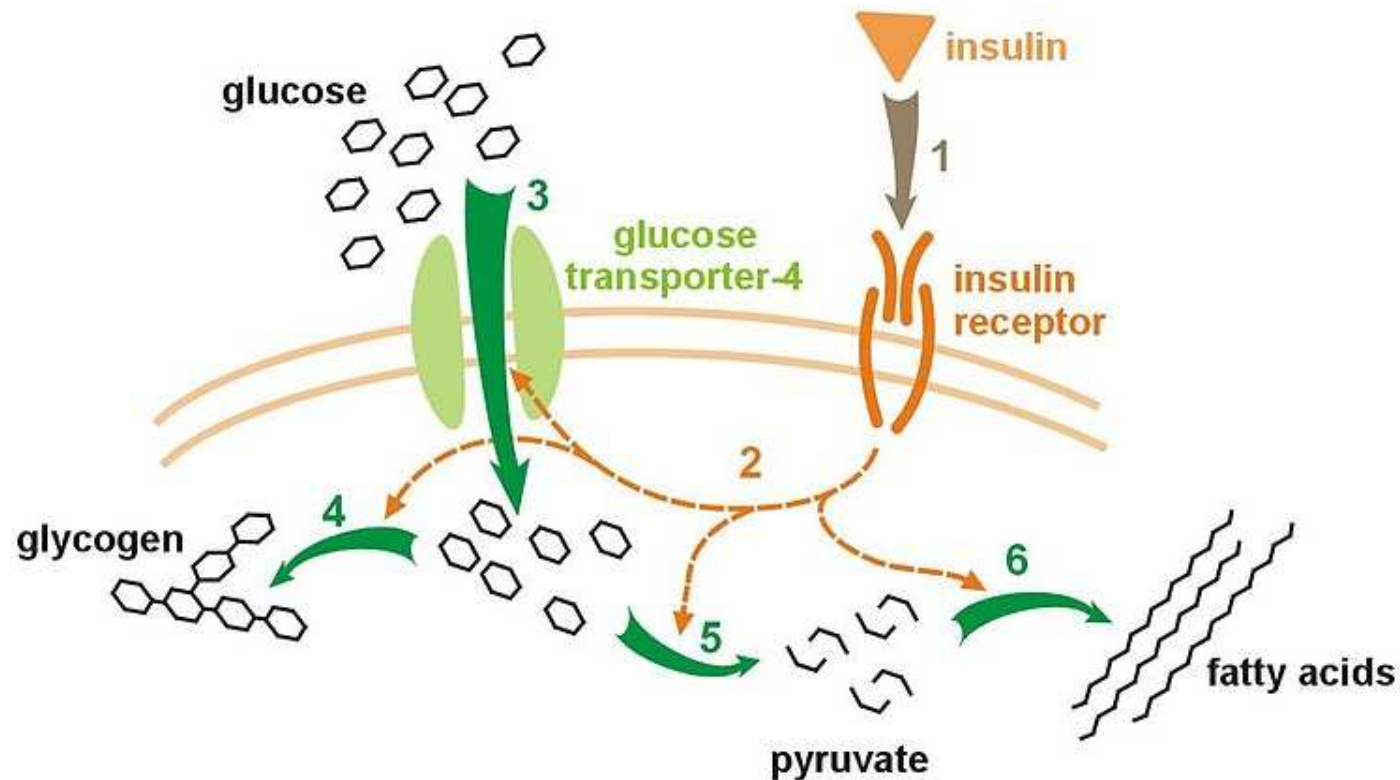
Resumo da aula

- Calendário, avaliação e exercícios
- Website:
<http://gaznevada.iq.usp.br/cursos/qbq1252/>
- Estrutura e conformações de biomoléculas são essenciais
- Forças intermoleculares
 - Forças covalentes
 - Forças eletrostáticas, indutivas e dispersivas
- Estrutura da água



Porque estudar biomoléculas?

- Organismos transformam matéria e energia do ambiente
- Bioquímica é baseada na estrutura das biomoléculas



Dogma central do comportamento biomolecular

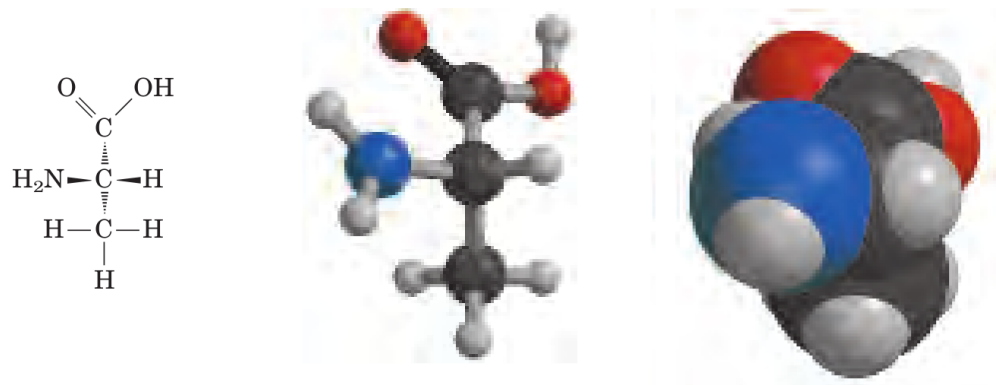
Estrutura → Mecanismo → Função

- Mas proteínas (ou biomoléculas) não sabem sua função!
- Forças intermoleculares + temperatura → flutuações
- Flutuações (selecionadas pela evolução) → função

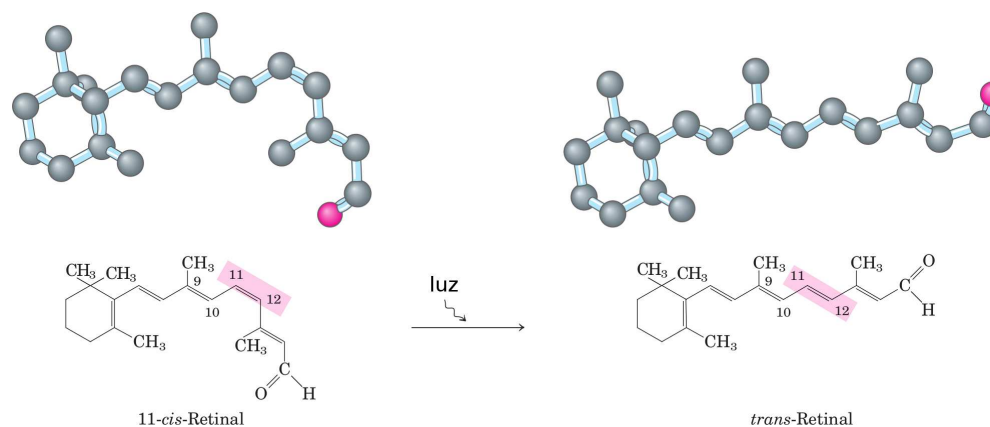
- Noção de escalas de tamanho (\AA - μm), energia (térmica, ligações, unidades, etc) e tempo (fs-s)



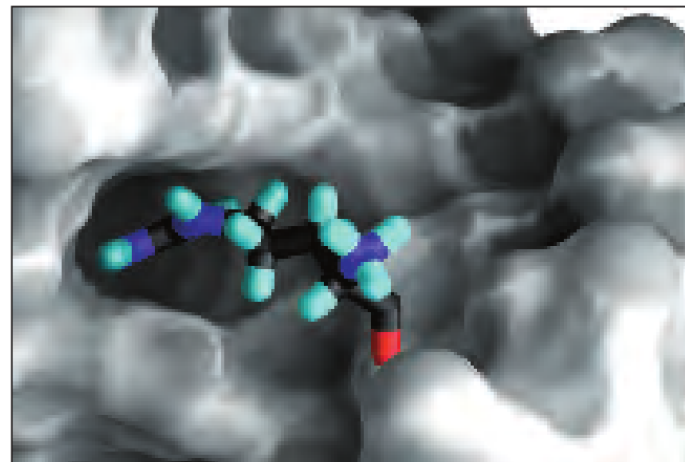
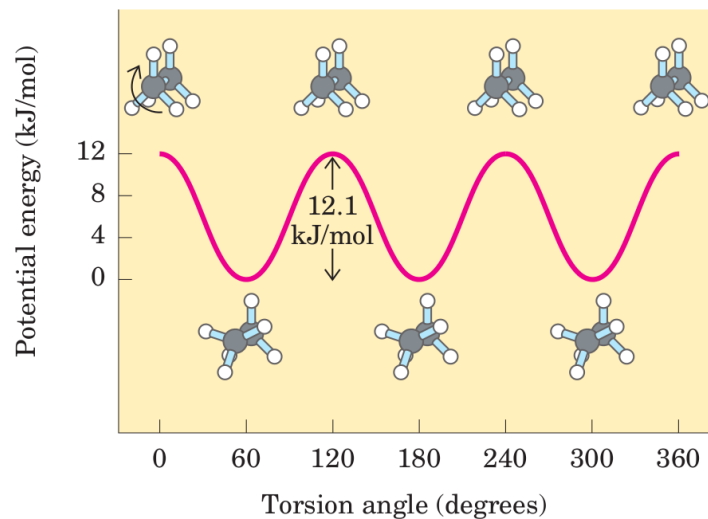
Estruturas, conformações e configurações



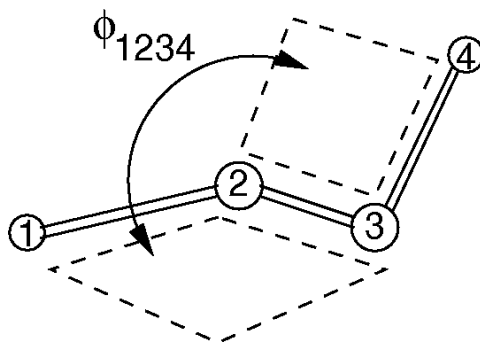
- Dogma central: Estrutura \rightleftharpoons Mecanismo \rightleftharpoons Função
- Por exemplo, isômeros tem atividade biológica diferente



Estruturas, conformações e configurações



- biomoléculas possuem muitos confômeros diferentes
- Torsões sobre ligações são mudanças de ângulos diedrais



Como descrever as forças moleculares?

- Podemos usar *mecânica quântica*:

“The general theory of quantum mechanics is now almost complete... The underlying physical laws necessary for a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed.”

Paul M. Dirac, 1929



Descrição aproximada das interações

- Mecânica quântica descreve interações perfeitamente, mas é impraticável para macromoléculas
- Pela teoria de forças intermoleculares, podemos descrever as interações em termos mais simples:

$$E = E_{pot} + E_{cin}$$

$$E_{pot} = \mathcal{V}_{covalente} + \mathcal{V}_{nao-ligante}$$

$$\mathcal{V}_{covalente} = \mathcal{V}_{lig} + \mathcal{V}_{ang} + \mathcal{V}_{died}$$

$$\mathcal{V}_{nao-ligante} = \mathcal{V}_{elet} + \mathcal{V}_{pol} + \mathcal{V}_{vdW}$$

- \mathcal{V}_{cov} : Termos ligantes ou covalentes
- \mathcal{V}_{non} : Termos não-ligantes ou intermoleculares



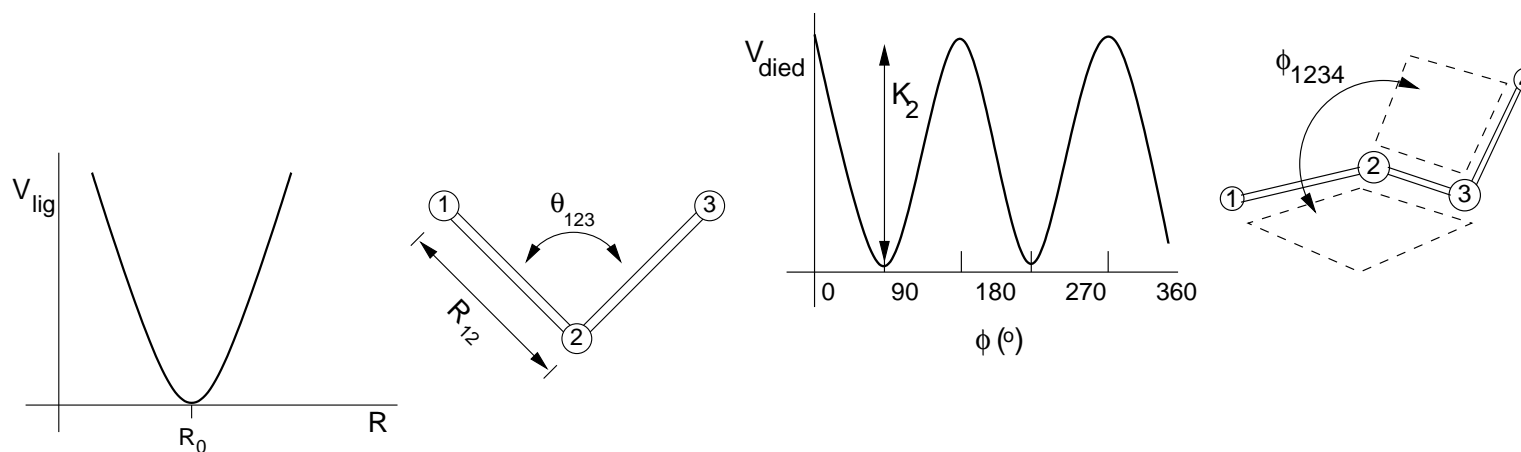
Interações covalentes

- Termos harmônicos: Ligação \mathcal{V}_{lig} e ângulo \mathcal{V}_{ang}

$$\mathcal{V}_{lig} = \sum_{lig} \frac{1}{2} k_m (R - R_0)^2$$

- Termo periódico: Ângulo diedral

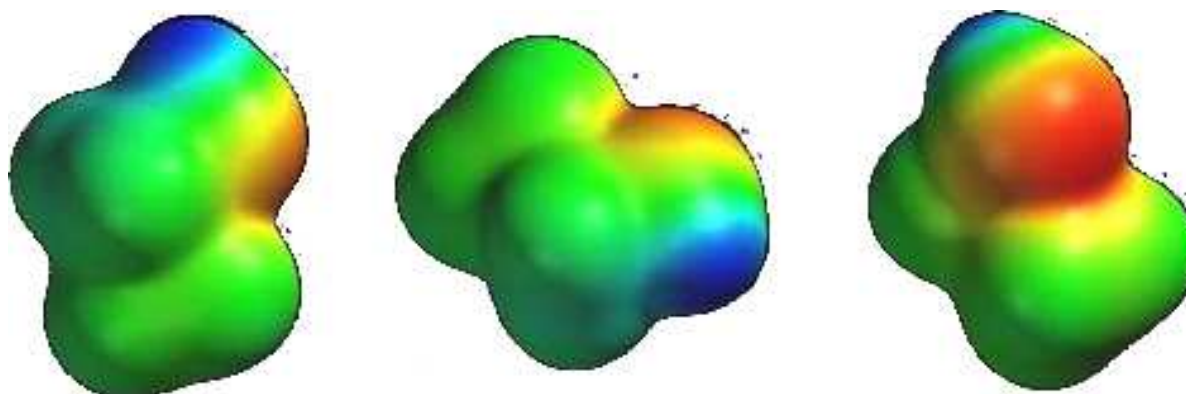
$$\mathcal{V}_{died} = \sum_{diedrais} \sum_{n=1}^4 \frac{1}{2} K_n [1 + \cos(n\phi - \delta_n)]$$



Interações eletrostáticas: V_{elet}

$$V_{elet} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}}$$

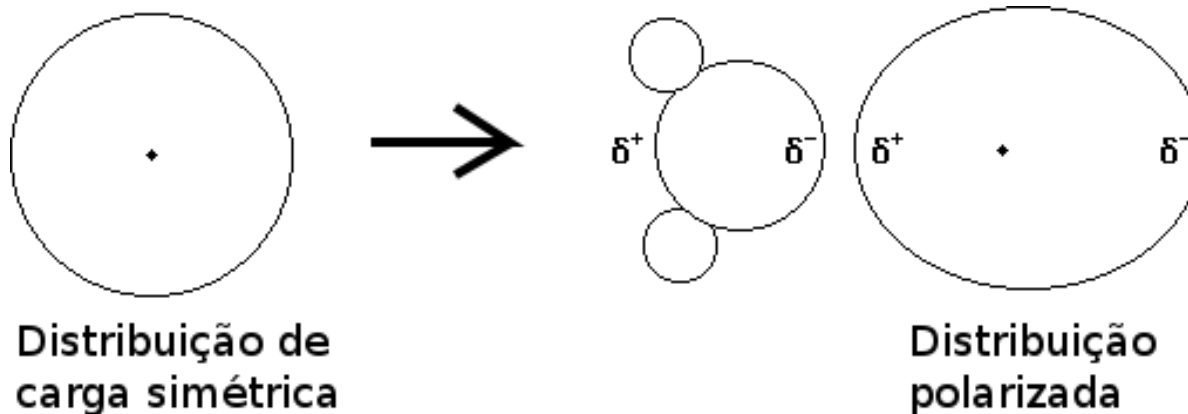
- Cargas parciais q_i e q_j aproximam a distribuição de carga da molécula
- Soma sobre pares de átomos i e j , R_{ij} é a distância entre os núcleos i e j
- Vejam a densidade de carga do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$):



Interações de polarização: \mathcal{V}_{pol}

$$\mathcal{V}_{pol} = \sum_{i < j} \frac{q_i^2 \alpha_j}{R_{ij}^6}$$

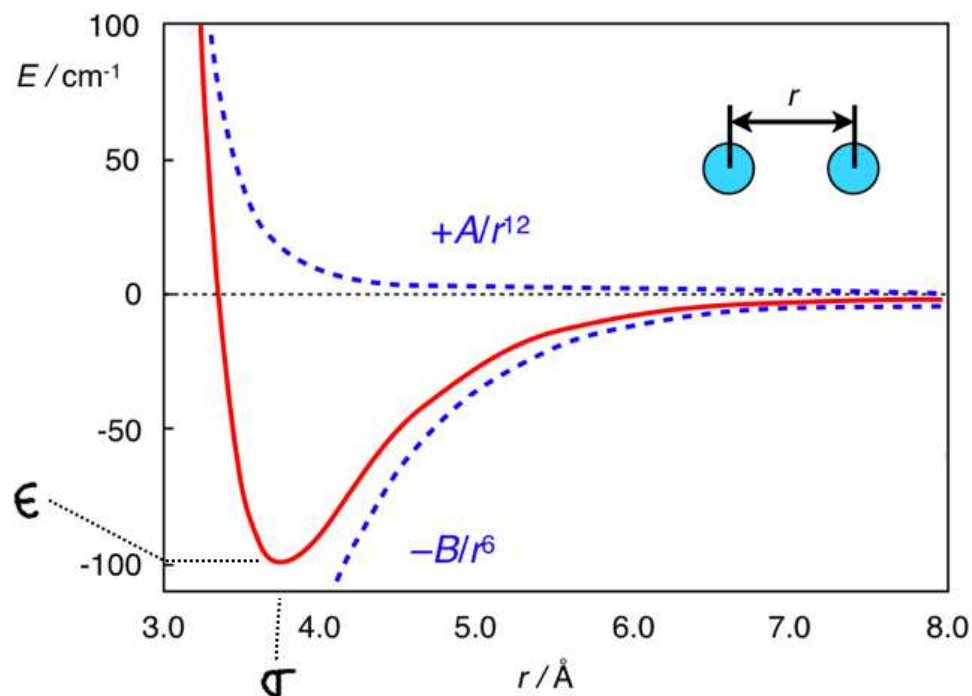
- Entre um dipolo permanente (com distribuição de carga q_i) e uma molécula apolar (com polarizabilidade α_j)
- Por exemplo, argônio (apolar) em contato água



Interações de van der Waals: \mathcal{V}_{vdW}

- Repulsivas (R^{-12}) e dispersivas ($e^{-R} \approx R^{-6}$):

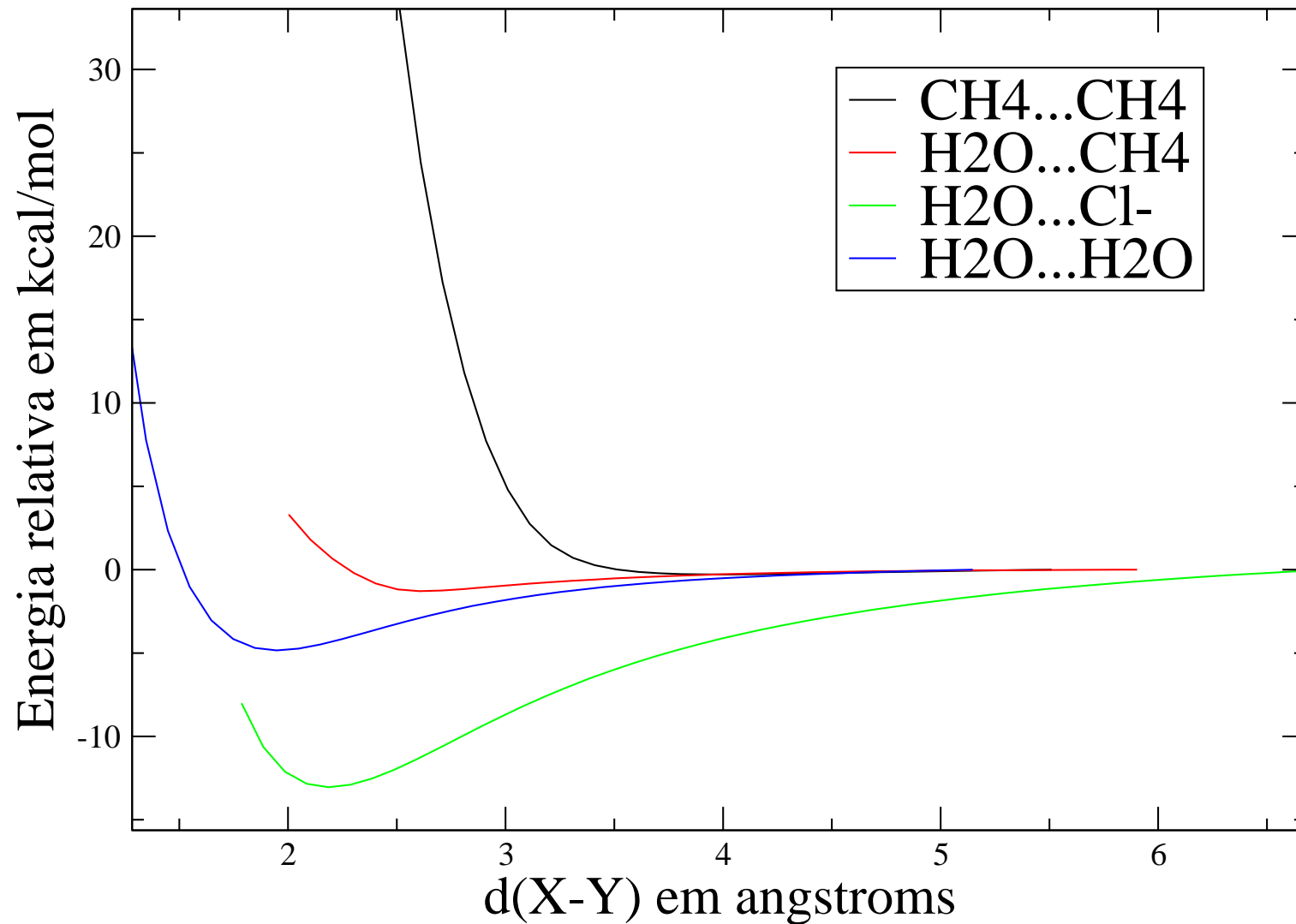
$$\mathcal{V}_{vdW} = \sum_{i < j} \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6}$$



- A_{ij} e B_{ij} relacionados ao raio atômico (σ) e na força das interações (ϵ).

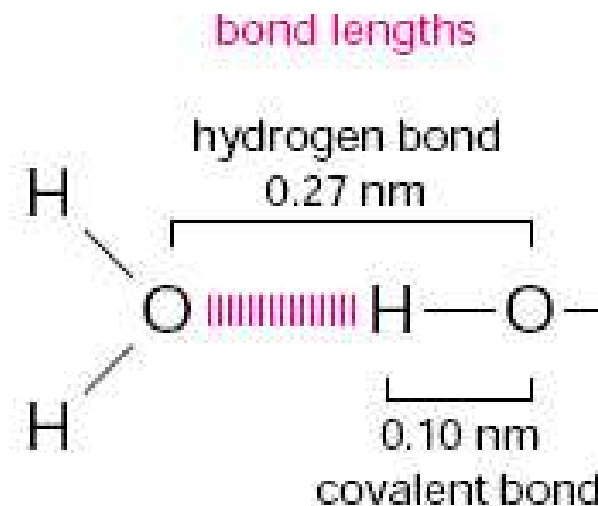
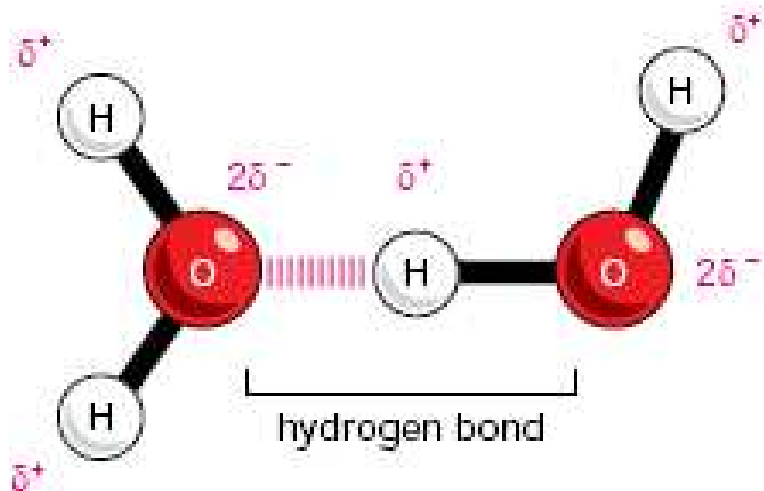


Exemplos: Interações entre dímeros



Estrutura da água

- Água é essencial para vida. Propriedades únicas
- Molécula polar (dipolo $\mu = 1.8$ D), forma ligações de hidrogênio: força significativa (~ 5 kcal/mol) mas não-covalente



Estrutura da água

- Ótimo solvente para partículas polares ou carregadas
- Oxigênio tem “coordenação” tetraédrica. Rede de ligações
- Estrutura no líquido é dinâmica. Vejamos uma simulação

