

University of Groningen

All but tedious

Thole, Bernard Theodoor

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1982

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Thole, B. T. (1982). *All but tedious: Quantumchemistry and biomolecules*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

21. L.E. Sutton, "Tables of Interatomic distances",
Special publication N18, The Chemical Society,
London, 1965.
22. P.Th. van Duijnen and B.T. Thole, Chem. Phys. Lett.
83, 129 (1981).
23. P.Th. van Duijnen and B.T. Thole, submitted for
publication.
24. M. Remko and P.Th. van Duijnen, to be published.

SAMENVATTING

Berekening van de invloed van het elektrische veld van een helix op de plaats van een proton in het actieve centrum van papaine, van de invloed daarop van de polariseerbaarheid van de omgeving, het construeren daarvoor van een hamiltoniaan die behalve inductie ook dispersie bevat, het afleiden dat deze dispersie een bovengrens geeft voor de echte dispersie, het maken van een model voor het berekenen van de polariseerbaarheden van moleculen met zo weinig mogelijk parameters, het nadenken over de mogelijkheid dat het inwendige van een helix, met zijn elektrische veld, geschikt zal zijn als kanaal voor het transporteren van ionen, vooral protonen, het ontwerpen van een populatieanalyse welke met weinig moeite atoomladingen geeft die zowel bruikbaar zijn bij het analyseren van trends in resultaten van golfmechanische berekeningen als voor het berekenen van het uitwendige elektrische veld van een molecuul en het bepalen van geschikte plaatsen voor reactie met groepen die positieve dan wel negatieve lading zoeken; al deze onderwerpen, schijnbaar zonder veel onderling verband, zijn in één zin samen te vatten. Ze zijn allemaal bedoeld óf om theoretici te helpen bij hun werk aan biomoleculen, óf om biochemici te helpen hun werk zelf te doen.

Alle tekenen wijzen erop dat in papaine het zwavelatoom van Cys25 ontdaan is van zijn proton doordat het elektrische

veld van de helix hem in de richting van een stikstof atoom in de ring van His159 duwt. Dit duwen wordt geholpen door de polariseerbaarheid van de omgeving. Het achterblijvende negatieve zwavelatoom is sterk nucleofiel en het bewuste proton kan later gebruikt worden om de peptidebinding van het te splitsen substraat te helpen breken.

De directe reactieveld hamiltoniaan geeft de polarisatie door een willekeurig gevormd molecuul van een willekeurig gevormde omgeving. Door deze polarisatie rechtstreeks in de hamiltoniaan op te nemen krijgen we ook de dispersiewisselwerking. Dit is gedemonstreerd in een berekening van de krachten waarmee twee watermoleculen elkaar aantrekken. Met dit model is het mogelijk in golfmechanikaberekeningen allerlei effecten mee te nemen die van belang zijn in zeer grote moleculen, zoals de biomoleculen.

Het model voor de polariseerbaarheid van molekulen kan gezien worden als een eerste stap bij het berekenen van polarisatieëffecten op de Coulombenergie van stukken eiwit. Deze kunnen interessant zijn in bijvoorbeeld de helix- en betaplaatstructuren. De populatieanalyse kan gebruikt worden om betere atoomladingen te krijgen dan verkregen werden met de Mulliken analyse. Dat kan van pas komen bij moleculaire dynamica en energiminimalisatieberekeningen. Bovendien kunnen betere ladingen misschien beter reactiemechanismes suggereren.

Als de helix inderdaad ionen kan transporteren hebben we misschien de oplossing in handen van een reeks interessante problemen. Het zou een mooie illustratie zijn van de cordate manier waarop de natuur haar zaken vaak regelt.

5743
1982