

## Összefoglalás és kitekintés

### Cisztein konformerek vizsgálata Raman és Raman optikai aktivitás spektroszkópiával

Légrády Bonifác, IV. éves vegyész hallgató

ELTE TTK Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék

**Témavezető:** Dr. Tarczay György, egyetemi docens

ELTE TTK Szervetlen Kémiai Tanszék

Dr. Vass Elemér, egyetemi docens

ELTE TTK Szerves Kémiai Tanszék

TDK munkám során a ciszteinmolekula ikerionos és protonált formáinak vizes oldatokban felvett konformereit vizsgáltam Raman és Raman optikai aktivitás (ROA) spektroszkópiai módszerekkel. A mérési eredmények kiértékeléséhez DFT számításokat végeztem a konformereloszlásra, valamint ezen a szinten számítottam a konformerek Raman és ROA spektrumait is. A vizes közeg ciszteinmolekulára, illetve annak spektrumaira gyakorolt hatását implicit és explicit vízmolekulákkal kombinált oldószermodellel próbáltam modellezni. A ciszteinmolekula konformereloszlásának meghatározásakor az ikerionos forma esetében Pecul és munkatársai eredményeiből [8] indultam ki. A protonált forma konformációs analízisét magam végeztem a molekula négy diéderes szögének szisztematikus változtatásával. A protonált forma kilenc legstabilabb konformere közül nyolc a négy legstabilabb ikerionos konformerből formailag levezethető, azok  $\text{NH}_3^+$ -csoportjukhoz közelebbi, illetve attól távolabbi karboxilát-oxigénjük protonálásával. A konformerek szerkezet-meghatározásához IEF-PCM oldószermodellt használtam, és első közelítésben azok spektrumainak számításakor is ezzel a modellel vettem figyelembe az oldószer és a ciszteinmolekula között kialakuló kölcsönhatásokat. A tisztán implicit oldószermodellel kapott elméleti spektrumoknál megállapítható volt, hogy azok a kísérleti eredményekkel csak azokban a spektrumtartományokban mutattak elfogadható egyezést, ahol a molekula olyan rezgései találhatók, melyekben csak kis mértékben vesznek részt azok a csoportok, melyeknél specifikus solvatáció, intermolekuláris hidrogénkötés kialakulására számíthatunk. A specifikus solvatáció számításba vételére vizsgáltam a ciszteinmolekula négy, illetve öt vízmolekulával alkotott komplexeit. A vízmolekulák explicit módon történő figyelembevételével jelentős javulást értünk el az elméleti spektrumok kísérleti eredményekkel való egyezésének tekintetében. Pecul és munkatársai által szimulált spektrumokhoz képest is jobb egyezést mutatnak a számított és kísérleti spektrumaink. Kombinált implicit és explicit oldószermodellel végzett számításaink azt mutatták, hogy specifikus solvatáció kialakulásakor az intramolekuláris kölcsönhatások elveszítik jelentőségüket a molekulák közt kialakulókkal szemben. Ennek alátámasztására MP2 számításokat is végeztem. Az explicit vízmolekulák ciszteinhez viszonyított helyzetének és orientációjának részletes vizsgálata alapján arra jutottunk, hogy a kísérleti eredményekkel való egyezés tekintetében kiemelkedő fontosságú a vízmolekulák között kialakuló hidrogénkötések figyelembevétele is.

A további terveink között szerepel hasonló vizsgálatok elvégzése más aminosavak esetében is. Mindenképpen szükséges az alkalmazott számítási szint (B3LYP/aug-cc-pVDZ) megbízhatóságának további ellenőrzése más funkciókkal, illetve magas szintű elektronkorrelációs módszerekkel. Ezek a számítások mind a konformereloszlás, mind az egyes konformerekhez tartozó számított ROA sávok intenzitásarányai megbízhatóságának ellenőrzése szempontjából szükségesek. Szeretnénk továbbá olyan alkalmas molekuladinamikai módszert találni, mely megkönnyítheti a konformerek keresését, különböző konformációk automatikus generálásával, és lehetővé teszi lényegesen több szerkezet vizsgálatát.