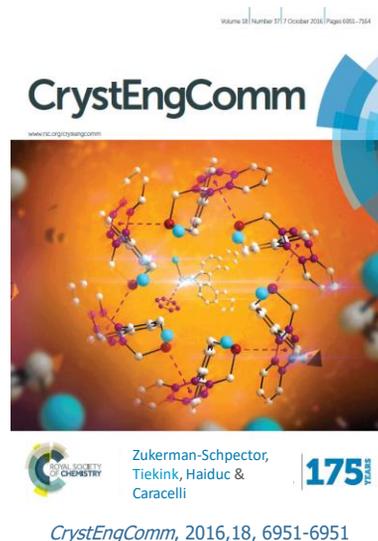


Interações não covalentes Non covalent interactions (NCI)

Ignez Caracelli

π -Interactions



São Carlos, 18 de setembro de 2019

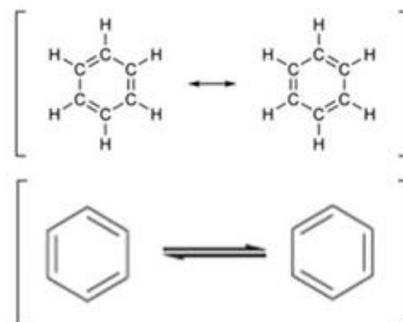
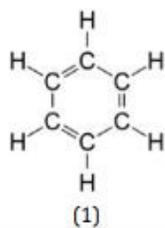
ignez@df.ufscar.br
www.ignez.com



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli **1**



em 1865
químico alemão
Friedrich August Kekulé Von Stradnitz
(1829-1896)



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

2

The crystal structure of benzene at -3°C

[Ernest Gordon Cox](#), [Durward William John Cruickshank](#) and [J. A. S. Smith](#)

Published: 09 September 1958

<https://doi.org/10.1098/rspa.1958.0167>

A crystallographic study of solid benzene by neutron diffraction

[G. E. Bacon](#), [N. A. Curry](#) and [S. A. Wilson](#)

Published: 12 May 1964

<https://doi-org.ez31.periodicos.capes.gov.br/10.1098/rspa.1964.0092>

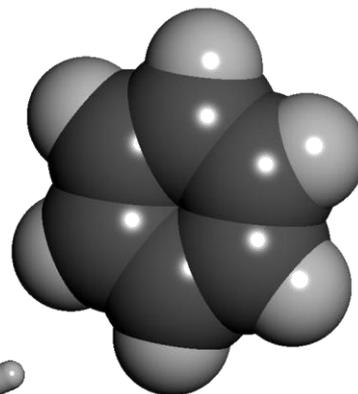
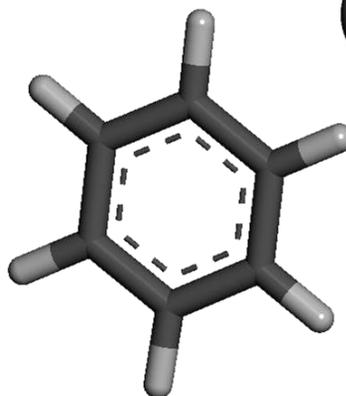
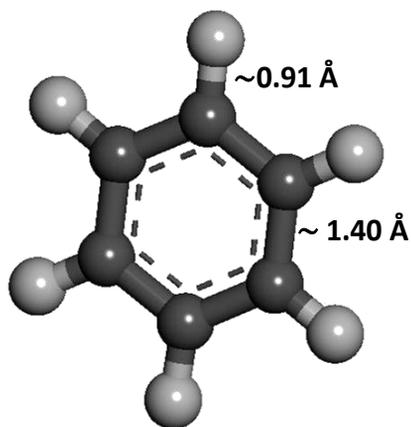


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

3



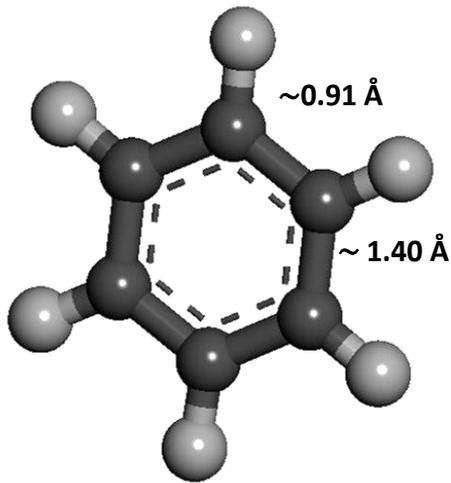
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

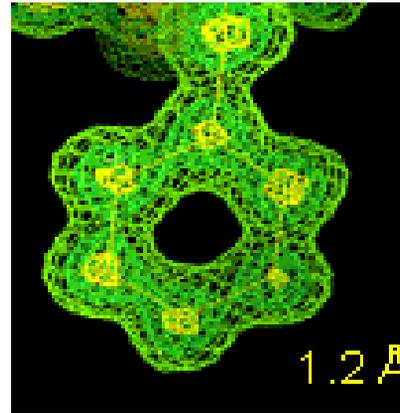
Ignez
Caracelli

4

Como sabemos?



[Cambridge Crystallographic Database](#) CSD



difração de raios X
difração de nêutrons
espectroscopia rotacional



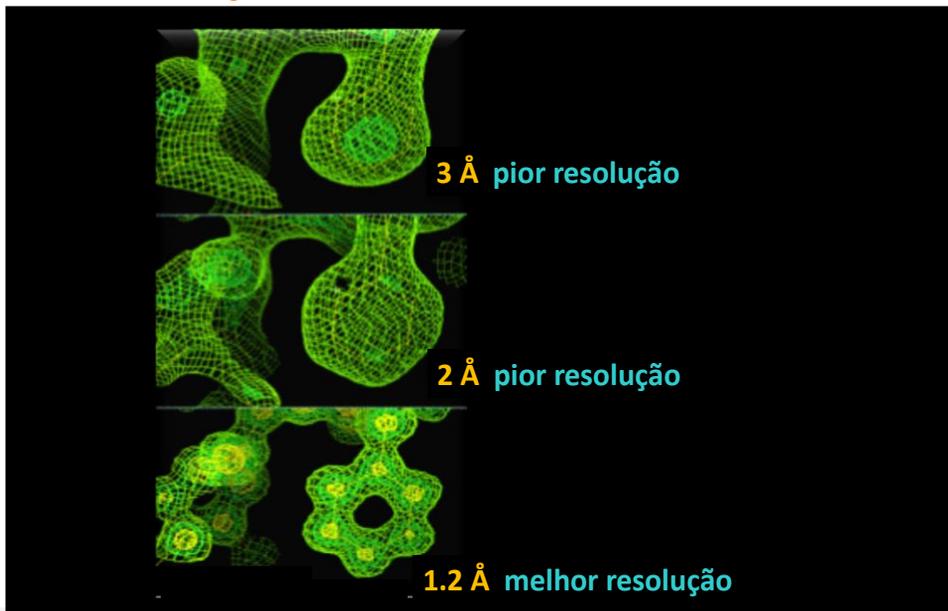
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

5

Busca no PDB: resolução



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

interações π - π



empilhamento π - π

Podem aparecer entre sistemas que possuem densidade eletrônica delocalizada (sistemas aromáticos).

Interações atrativas .

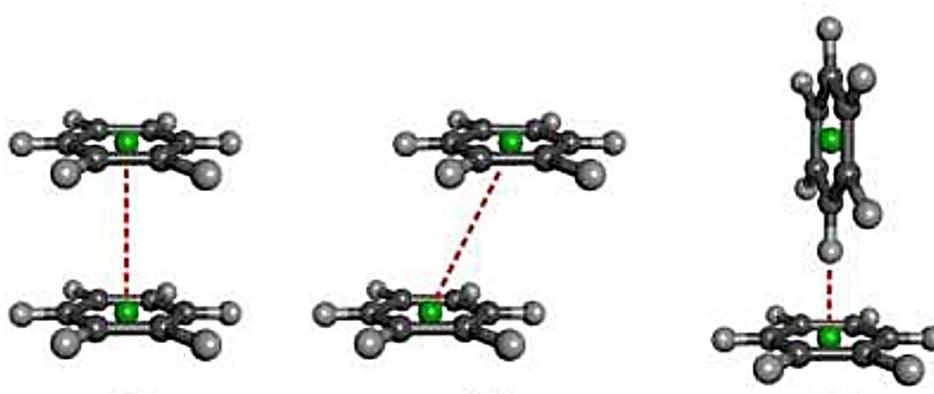
mesmo fracas, participam do enovelamento do DNA.



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli



SACCO, Antonio César Silva. Mapeamento vetorial de interações eletrostáticas para biomoléculas. 2013. 160 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.



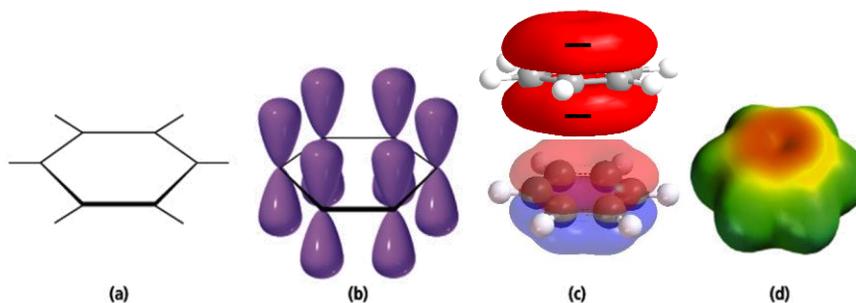
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

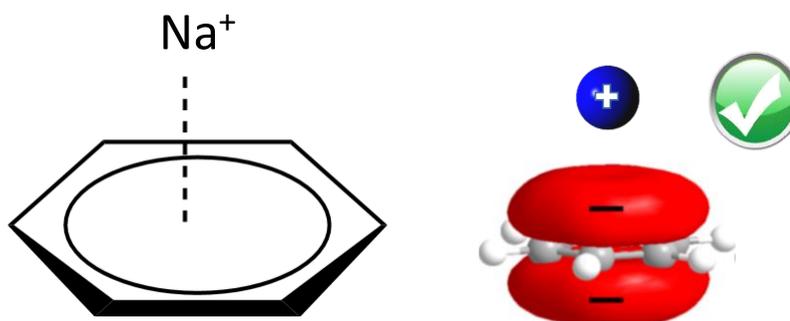
8

Benzene representation

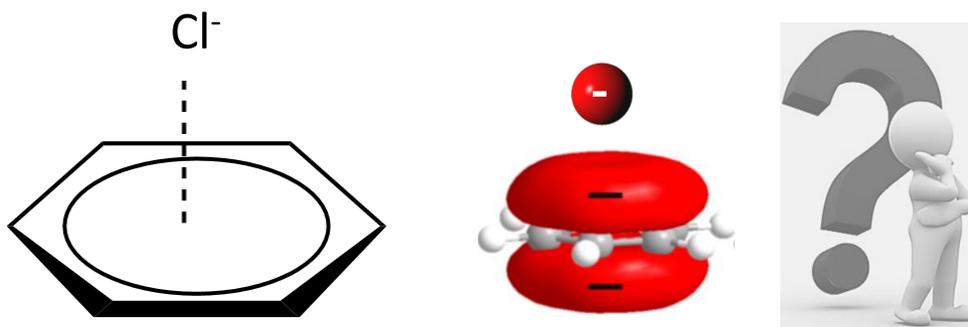


- (a) Carbon-carbon and carbon-hydrogen σ bonds
- (b) Carbon p-orbitals overlap with neighbors
- (c) Cloud of π electrons above and below ring
- (d) Electrostatic potential map for benzene

π interactions



π interactions



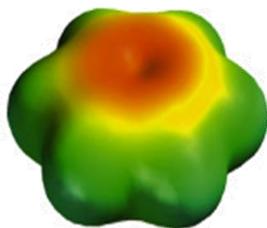
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

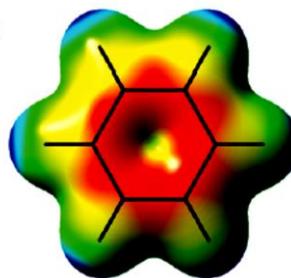
Ignez
Caracelli

interações π

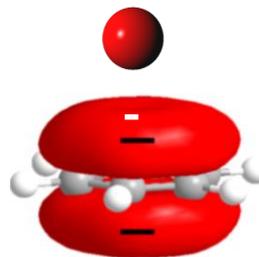
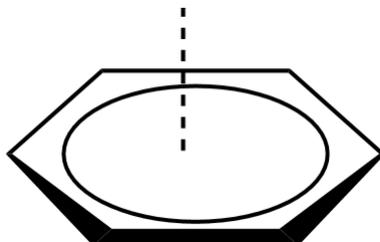
Potencial eletrostático



C_6H_6



Cl^-

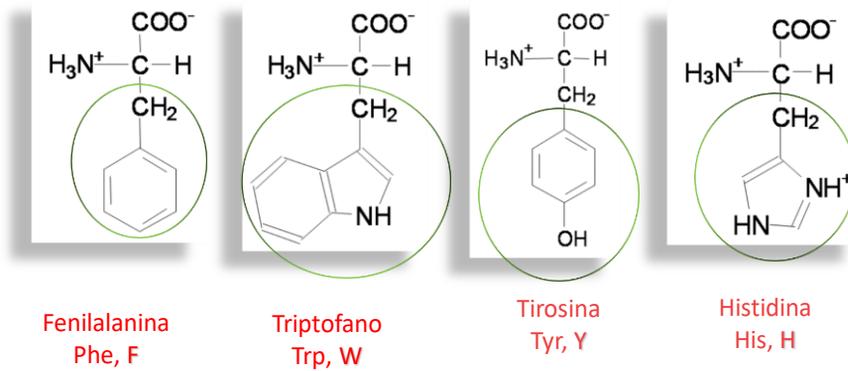


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Proteínas: Cadeias laterais

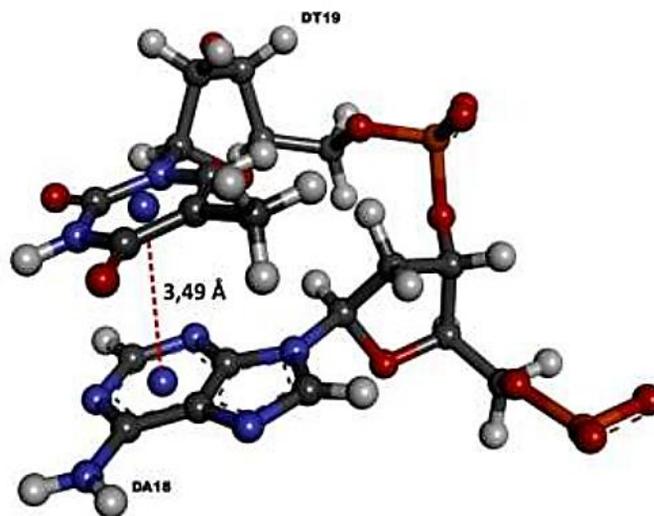


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

DNA



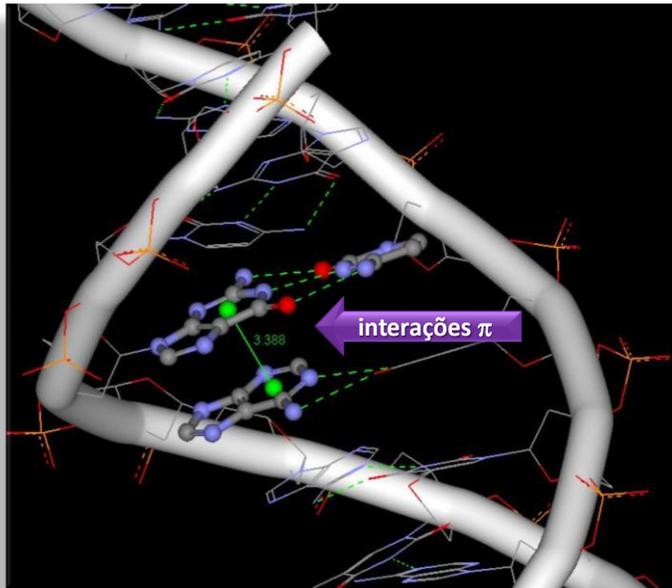
Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

14

Interações π em DNA

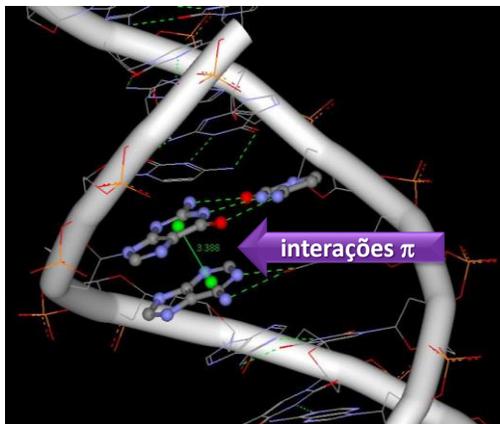


Interações não covalentes (NCI)

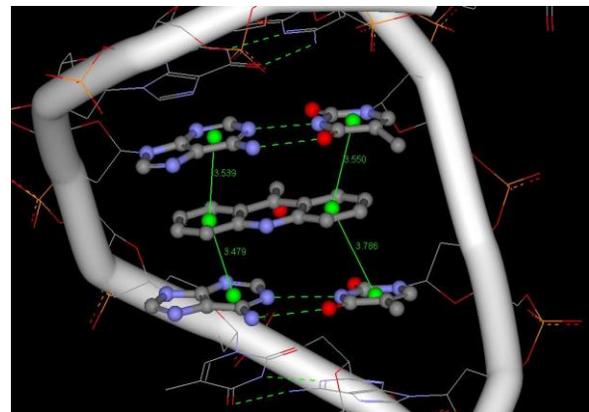
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Interações π - π



DNA bases



DNA bases + intercalation

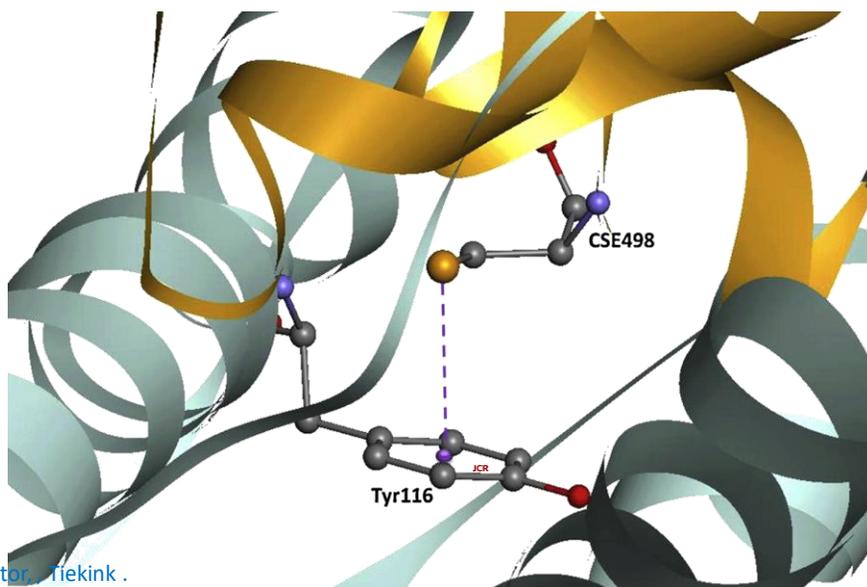


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Interações π



Caracelli, Zukerman-Schpector, Tiekink .
[Coordination Chemistry Reviews](#), v. 256, 412-438, 2012.

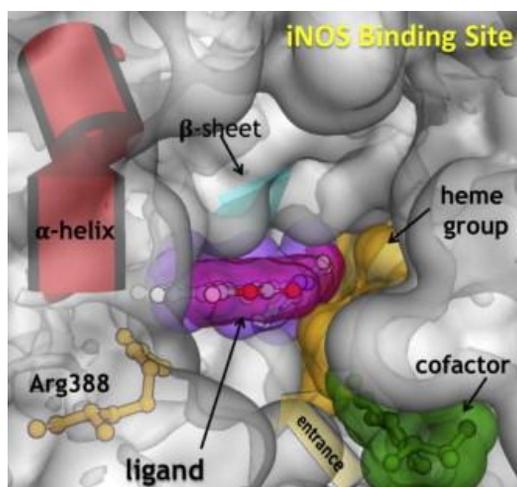


Interações não covalentes (NCI)

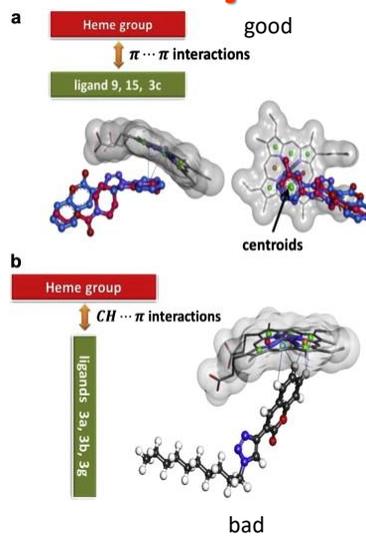
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

Anti-inflamatórios e Enzimas iNOS



Interações π



[European Journal of Medicinal Chemistry](#), v. 58, p. 117-127, 2012.



Interações não covalentes (NCI)

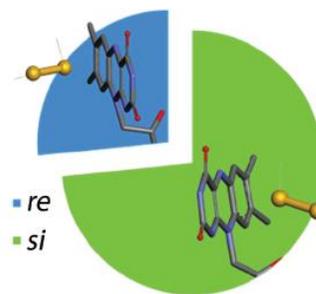
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

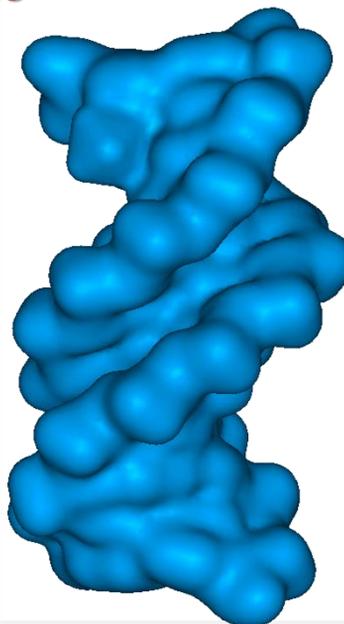
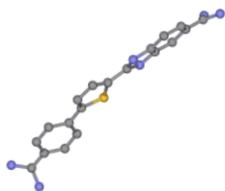
Rui F.N. Silva, Antônio César S. Sacco, Ignez Caracelli*, Julio Zukerman-Schpector and Edward R.T. Tiekink*

Sulfur(lone-pair)··· π interactions with FAD in flavoenzymes

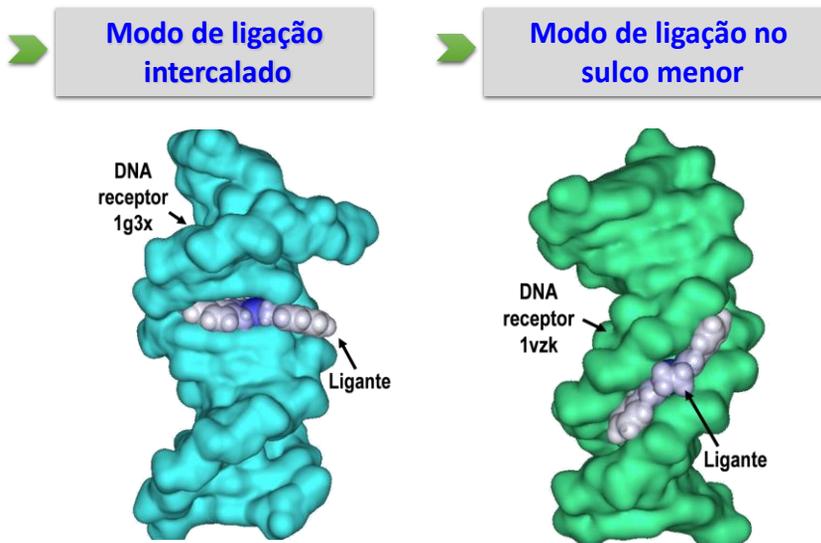
The present comprehensive study of the oxidoreductases shows that the sulfur atoms interact with FAD via S(lp)··· π (FAD) interactions that provide stability to the secondary structure and that may be related to the mechanism of catalysis operating in the active site of those enzymes by providing an anchoring point before redox activity. The data reported here highlights the presence of previously unidentified interactions in biological systems that can be of significant importance in understanding the structural stability and the reactivity of enzymes.



DNA e Modos de ligação



DNA e modos de ligação



Interações não covalentes (NCI)

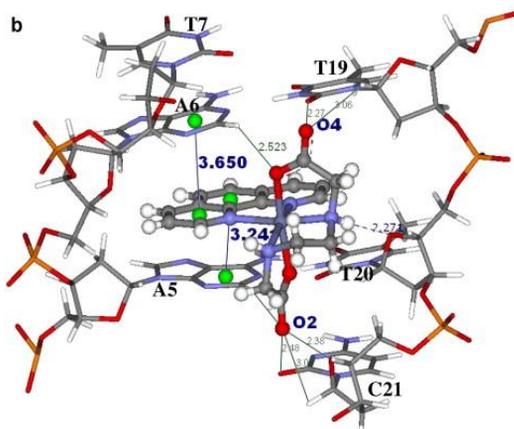
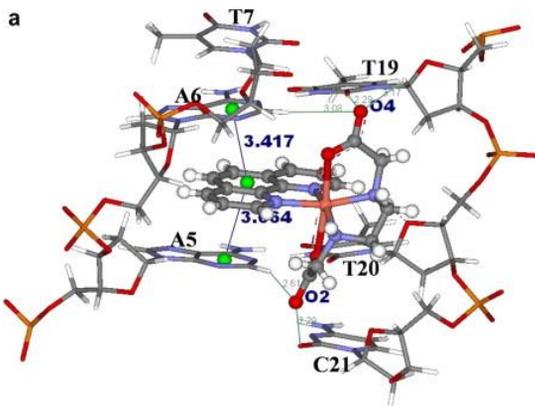
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

DNA e modos de ligação

(a) Cu(phen)(ethylenediamine-*N,N*-diacetic acid)

(b) Zn(phen)(ethylenediamine-*N,N*-diacetic acid)



Top 25 Hottest Articles

Aplicação: metal complexes with DNA binding and recognition domains

[J. Inorg. Biochem. \(2008\), 102, 1997-2011.](#)

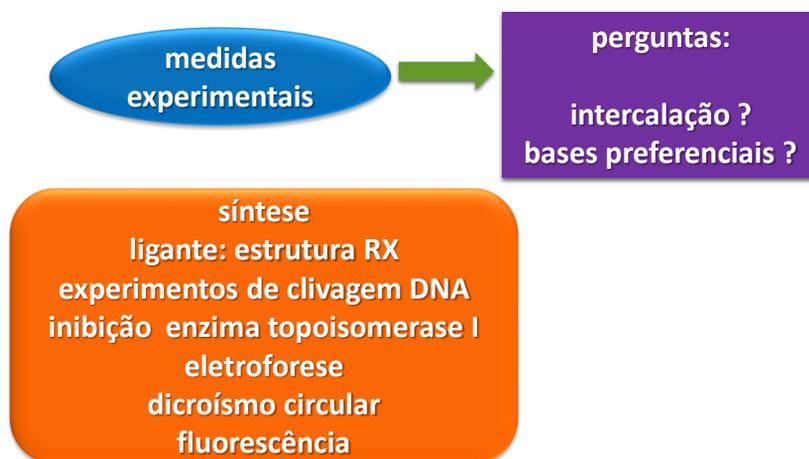


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

DNA e modos de ligação



Biometals, (2010), 23, 99-118.



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

DNA e modos de ligação



Biometals, (2010), 23, 99-118.

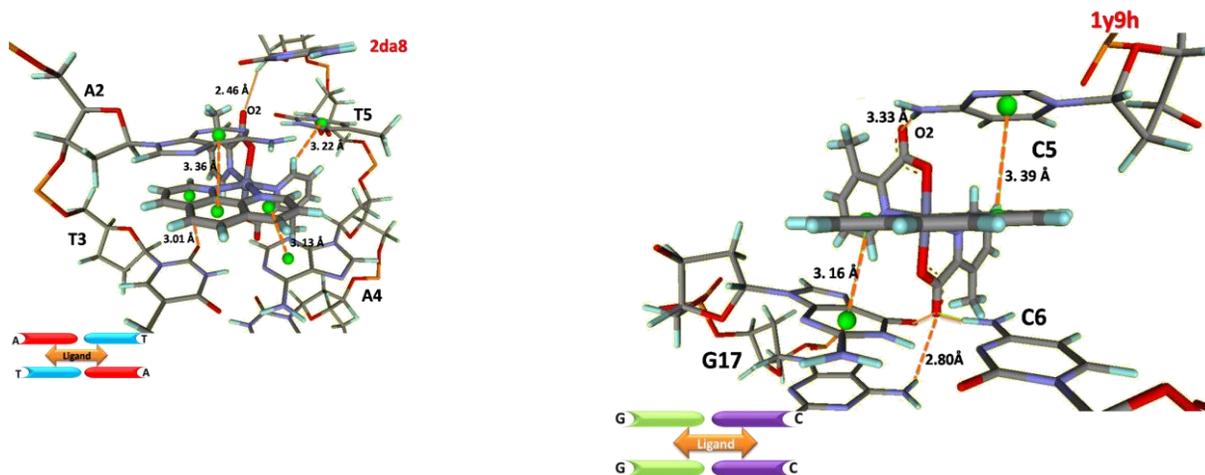


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

DNA e modos de ligação



[Biometals, \(2010\), 23, 99-118.](#)

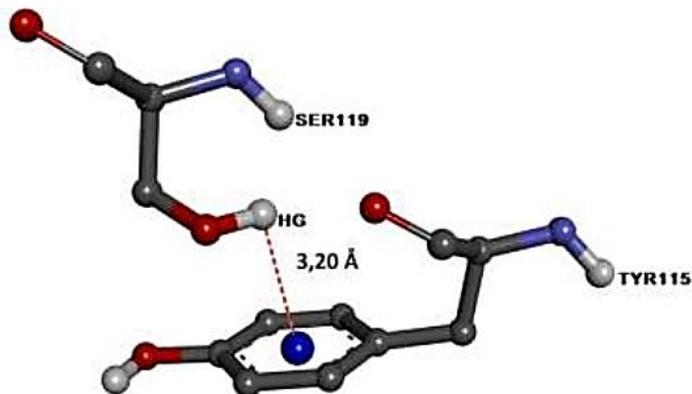


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

OH... π



SACCO, Antonio César Silva. Mapeamento vetorial de interações eletrostáticas para biomoléculas. 2013. 160 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

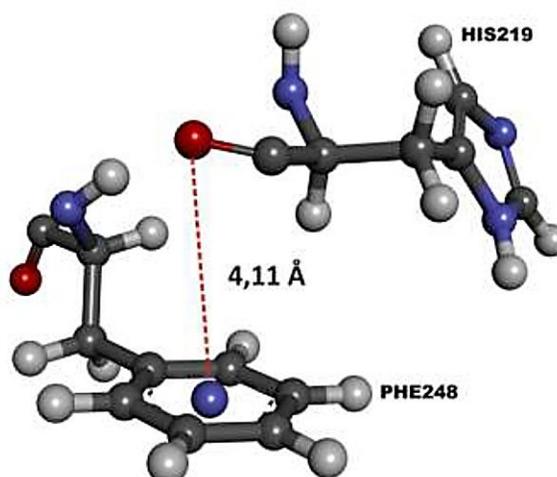


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

26

O... π 

SACCO, Antonio César Silva. Mapeamento vetorial de interações eletrostáticas para biomoléculas. 2013. 160 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

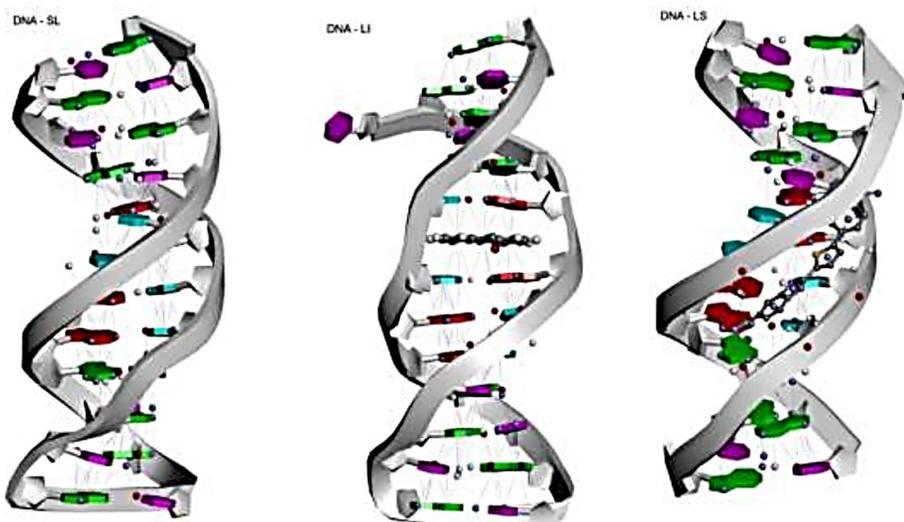


Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

27



SACCO, Antonio César Silva. Mapeamento vetorial de interações eletrostáticas para biomoléculas. 2013. 160 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.



Interações não covalentes (NCI)

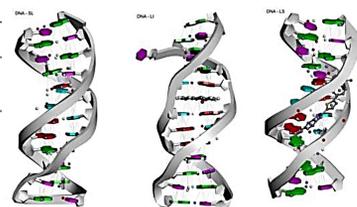
Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

28

Tabela 3.3 Interações π identificadas por estrutura de DNA, incluídas as interações presentes nos ligantes. Valores relativos das quantidades por tipo de interação

Tipo de interação π	1BNA DNA – SL	1G3X DNA – LI	1VZK DNA – LS
$N^{\cdots}\pi$	54%	52%	47%
$O^{\cdots}\pi$	15%	14%	18%
$\pi^{\cdots}\pi$	20%	20%	18%
$C - H^{\cdots}\pi$	3%	6%	10%
$N - H^{\cdots}\pi$	9%	8%	7%
Totais de interações por estrutura	100%	100%	100%



SACCO, Antonio César Silva. Mapeamento vetorial de interações eletrostáticas para biomoléculas. 2013. 160 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.



Interações não covalentes (NCI)

Julio
Zukerman

Ignez
Caracelli

29