



**ENLACES DE HIDROGENO EN AMBIENTES FUERTEMENTE
CONFINADOS.**

**HYDROGEN BONDS IN STRONGLY CONFINED
ENVIRONMENTS.**

**Tesis entregada para optar al grado de
Doctor en Físicoquímica Molecular**

German Andrés Miño Galaz

**Director de Tesis: Dr. Renato Rubén Contreras Ramos
Universidad de Chile.**

**Santiago – Chile
Noviembre 2009**

Abstract

This thesis is concerned with a theoretical study of the nature hydrogen bonds in normal and strong bonding regimes and its effect in reactivity in systems that form them. As a case study the catalytic site of the protease α -Chymotrypsin has been analyzed. Experimental data suggest that this enzyme suffers strong activation by the formation of a short and strong hydrogen bond between the His-57...Asp-102 catalytic residues of it. The results of the simulation of a model of these residues show that upon a transition from normal to short bonding regime the response of it is the transfer of the nucleophilic reactivity from the Asp-102 moiety toward the His-57 model fragments in the hydrogen-bonded complex. Secondly, the determination of the structural and electronic properties of a series of hydrogen bonded complexes of the form FHX⁻ inside confining fullerenes was performed. At this point, the research led to the conclusion that a non-electrostatic only bonding component may be operative as compression is exerted upon the hydrogen bond complexes. Thus, two main conclusions may be drawn from this research: (i) the formation of short and strong hydrogen bond can drastically modulate the reactivity of the structures that form them and (ii) a “non-electrostatic only” effect may be responsible for the anomalous strength observed in this bonding regime.

Resumen

Esta tesis presenta un estudio teórico acerca de la naturaleza de los puentes de hidrógeno en regímenes de enlace normal y fuerte, y del efecto que en la reactividad química de los sistemas que los forman. Un estudio de caso fue el sitio activo de la proteasa α -quimotripsina. Experimentalmente se sabe que esta enzima sufre una fuerte activación por la formación de un enlace de hidrogeno fuerte y corto entre los residuos catalíticos His-57...Asp-102. Los resultados de la simulación para un modelo de estos residuos demostraron que en la transición desde un régimen normal a corto existe una transferencia de reactividad nucleofílica desde el residuo Asp-102 al residuo His-57. Posteriormente se realizó la determinación de las propiedades estructurales y electrónicas de una serie de complejos enlazados por puentes de hidrogeno FHX- al interior de fulerenos. En este punto la investigación condujo a la conclusión que componentes no solo electrostáticas surgen a medida que estos sistemas se comprimen. Dos conclusiones principales de esta investigación son: (i) la aparición de estos enlaces de hidrógeno anormalmente cortos y fuertes puede modular drásticamente la reactividad de los sistemas que los forman y (ii) una componente no electrostática sería responsable de la anómala fuerza observada en este régimen de enlace.