

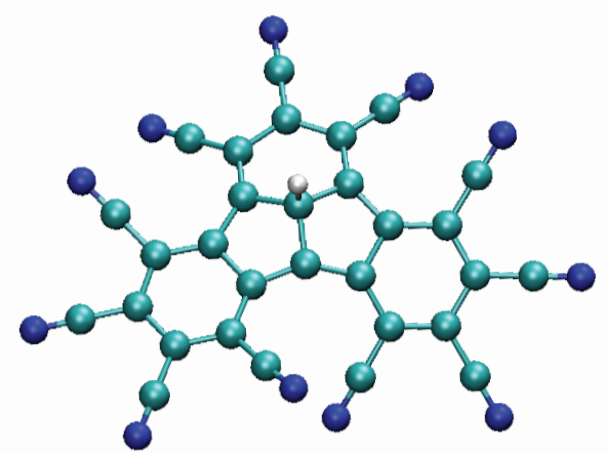
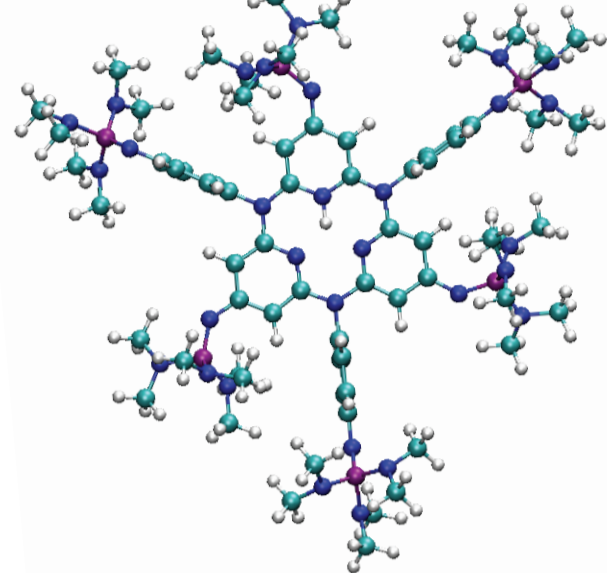
# Računalna kemija @ IRB

## Predviđanje strukture i svojstava novih organskih superkiselina i superbaza

Moderna kompjuterska kemija bavi se strukturom, reaktivnošću i svojstvima molekula. Ona je u stanju dati kvantitativne podatke, koji su usporedivi s eksperimentalnim mjernim podacima, ali ima i veliku prediktivnu vrijednost u predviđanju molekularnih struktura i svojstava prije sinteze spojeva. Zato računari često služe kao putokaz eksperimentima. Konačno, kvantna kemija pruža interpretaciju kemijskih fenomena primjenom jednostavnih fizikalnih modela temeljenih na kvantnoj mehanici. Dizajniran je veliki broj superbaza i superkiselina s rekordno visokim (hiper) vrijednostima bazičnosti i kiselosti. Dva karakteristična spoja prikazana su na slici ispod:

Hiperjaka baza

PA=314.6 kcal mol<sup>-1</sup>  
pKa=37.3, CH<sub>3</sub>CN



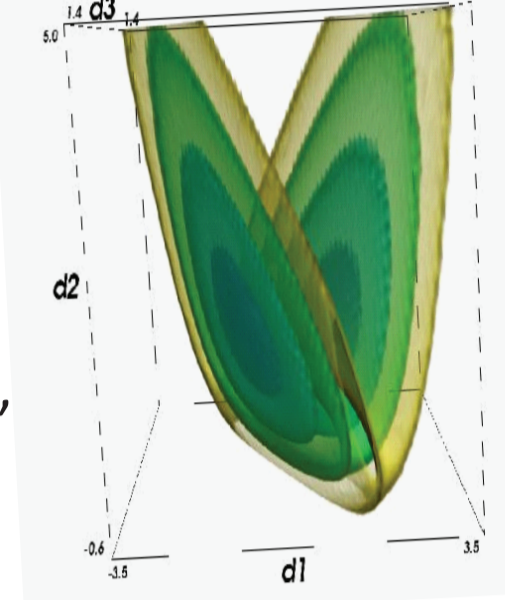
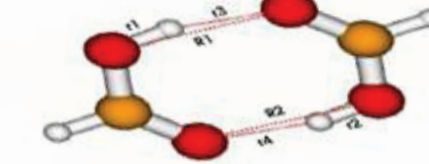
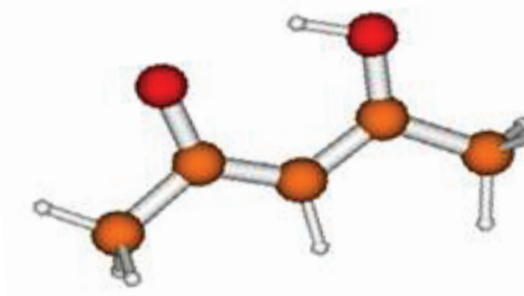
Hiperjaka kiselina

$\Delta H_{acid} = 246.3 \text{ kcal mol}^{-1}$

Super(hiper)baze i super(hiper)kiseline u pravilu su odlični katalizatori, koji smanjuju utrošak energije i kemijski otpad, pa time pridonose "zelenoj kemiji" i očuvanju okoliša. Kompjuterskim dizajnom mnogih baza i kiselina kompletirana je njihova cjelovita skala po prvi puta u povijesti kemije.

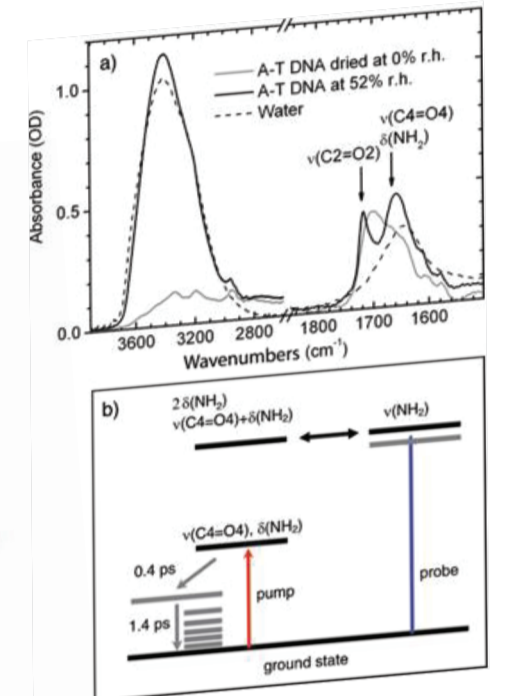
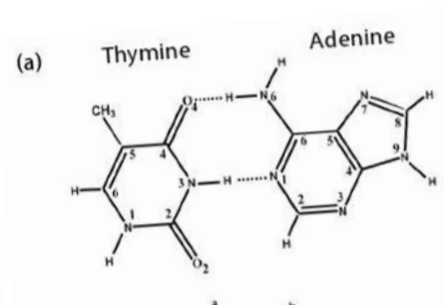
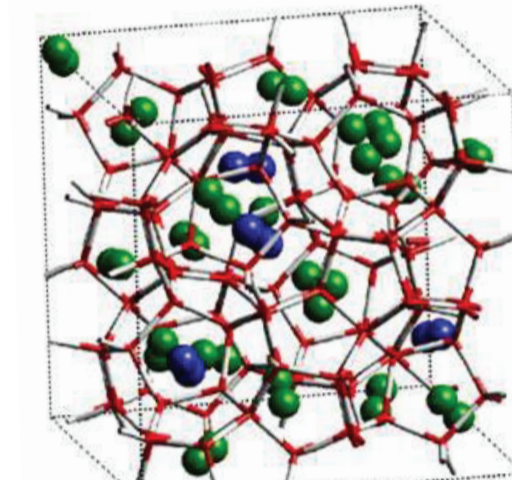
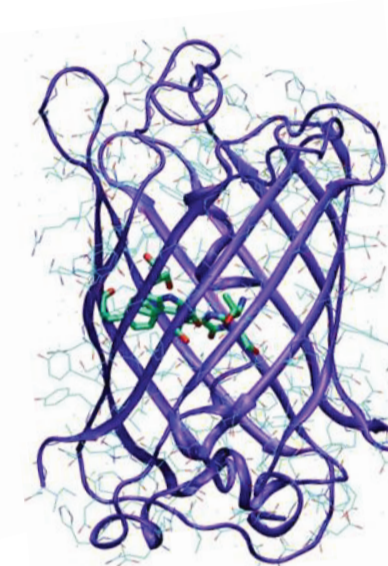
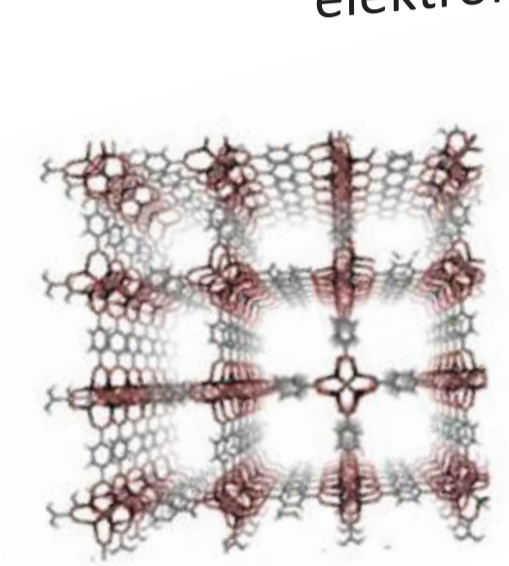
## Optička i dinamička svojstva sustava s vodikovim vezama

Sustavi s vodikovim vezama protežu se od jednostavnih do vrlo kompleksnih, a teorija u istraživanju tih sustava ima ulogu smjernice u interpretaciji i planiranju novih eksperimenata.



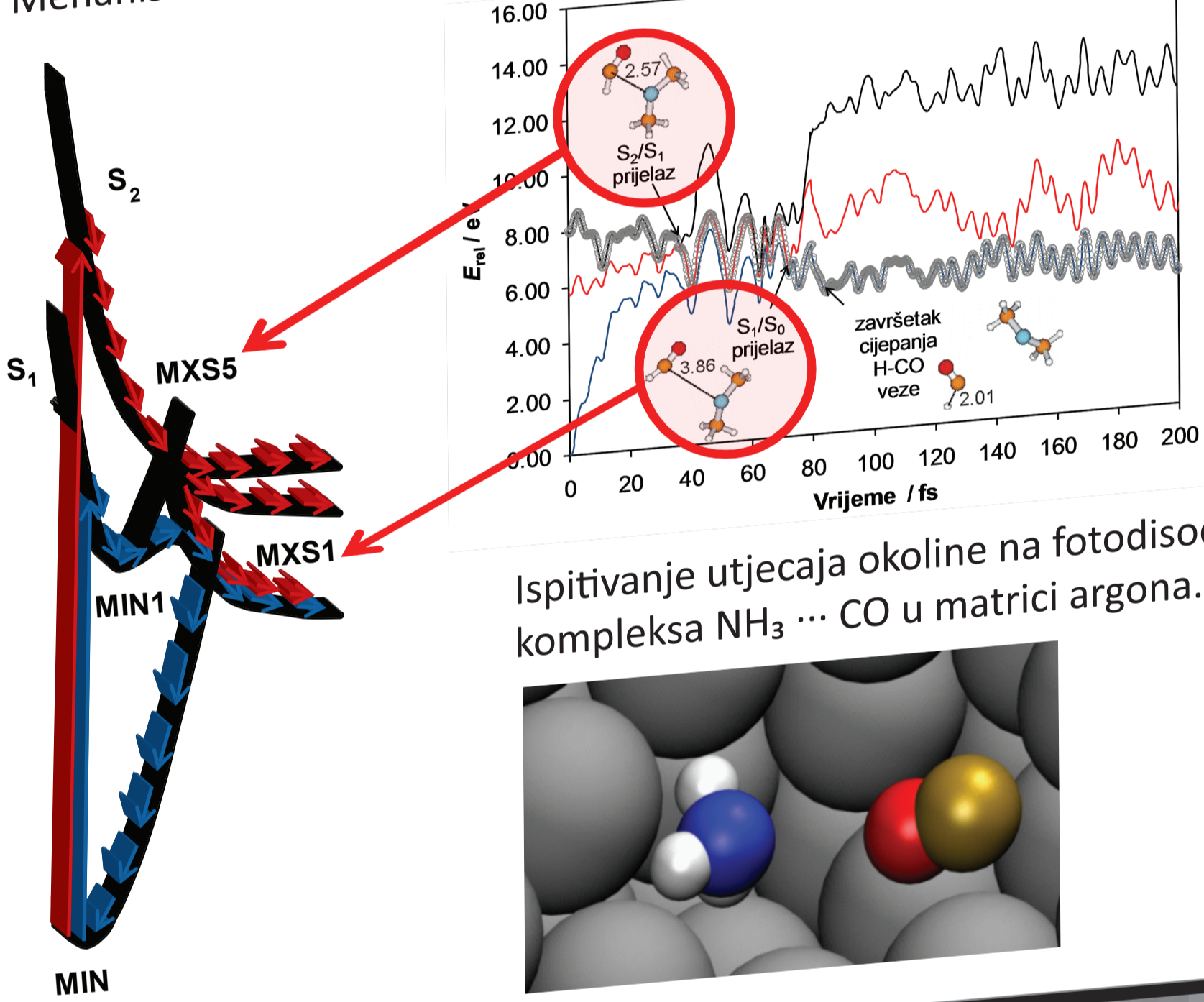
Cilj istraživanja je razumijevanje sveprisutnosti vodikovih veza u prirodi, a tom problemu se prilazi s više aspekata:

- vodik kao kvantna čestica (tuneliranje, izotopni efekt, skladištenje);
- uloga vodikovih veza u mehanizmima prijenosne energije;
- uloga vode kao otapala u relaksacijskoj dinamici pobuđenih elektronskih stanja.



## Dinamičke simulacije organskih fotoreakcija

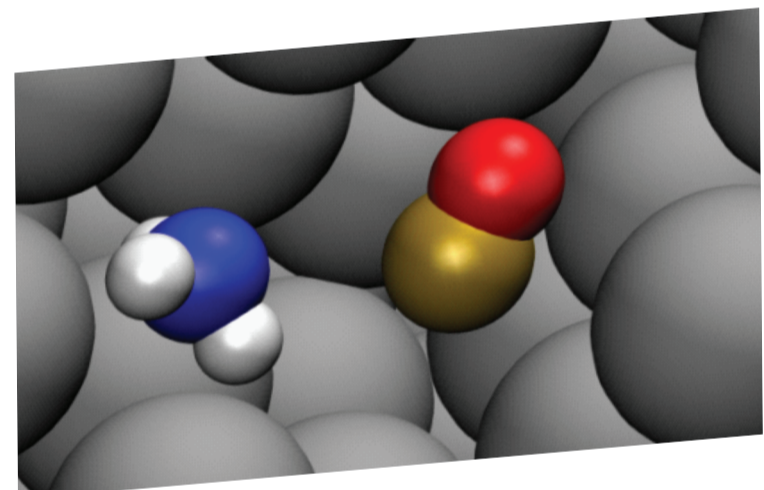
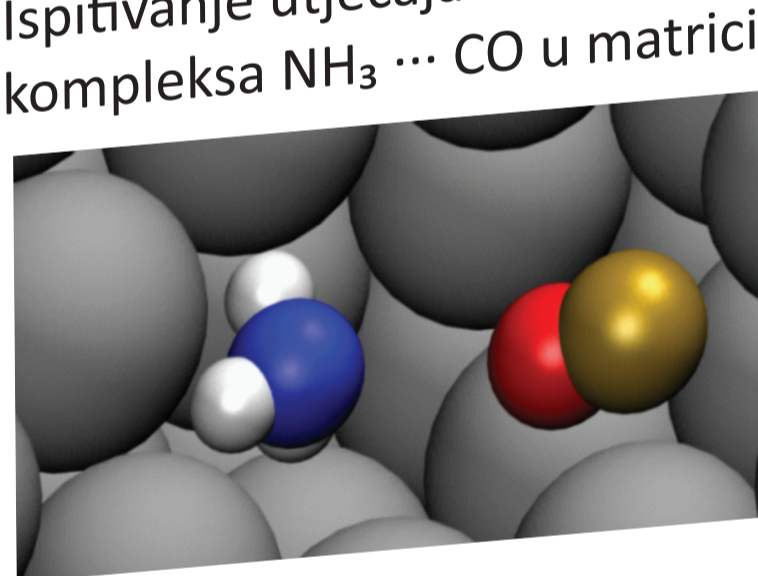
Mehanistički studij ultrabrze fotodeaktivacije N,N-dimetilformamida:



Ultrabrzi fotoprocesi vrlo važni za fotostabilnost živoga svijeta u uvjetima povećanog UV zračenja.

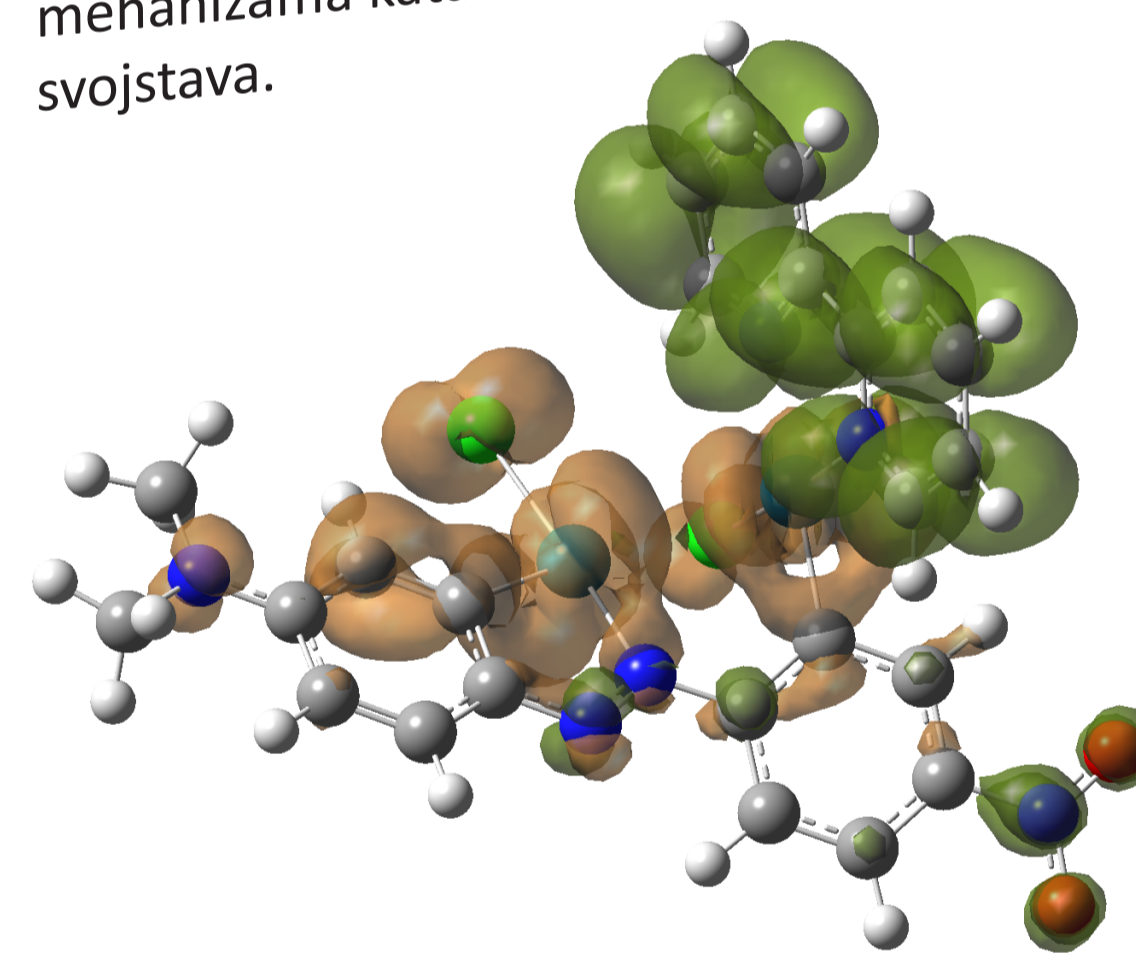
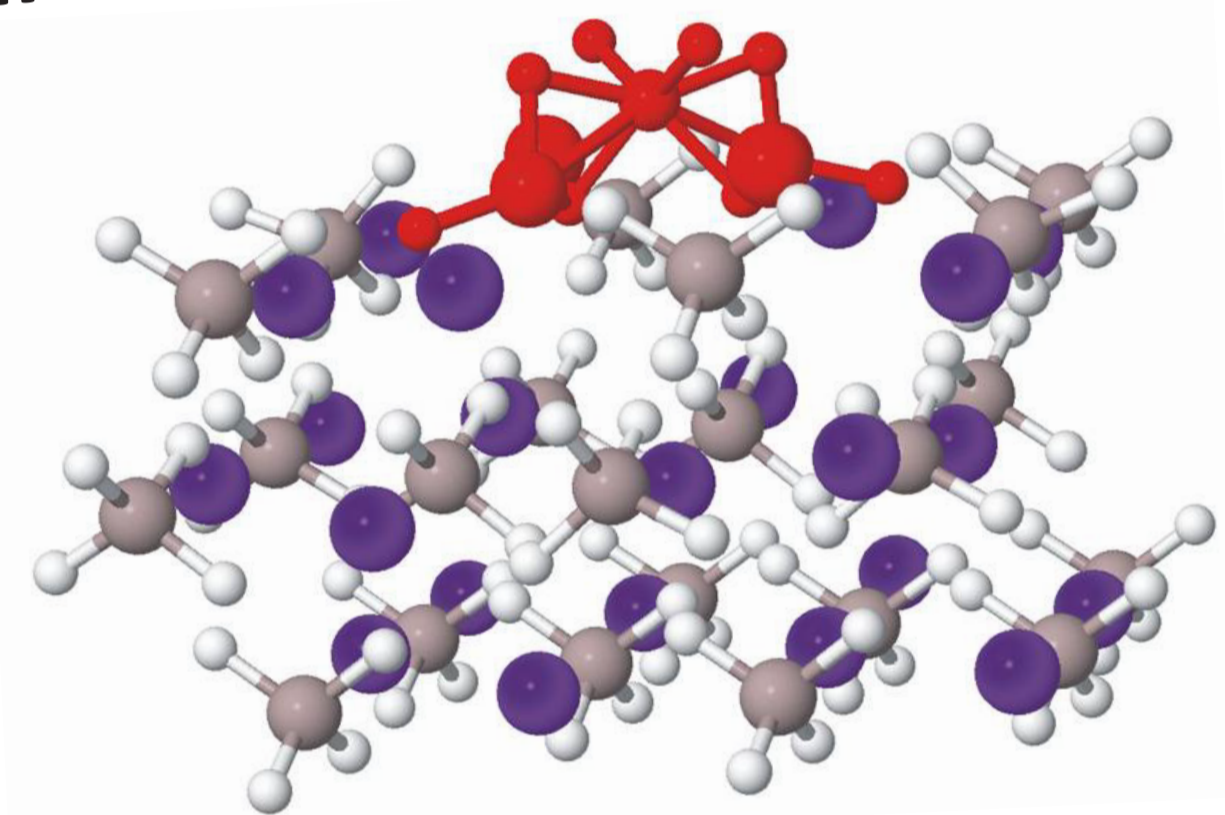
Formamid i njegovi derivati poslužili su za modeliranje interakcija UV zračenja s peptidnom vezom.

Ispitivanje utjecaja okoline na fotodisocijaciju formamida i stvaranja kompleksa NH<sub>3</sub>...CO u matrici argona.



## Organometalni spojevi i metali kao katalizatori

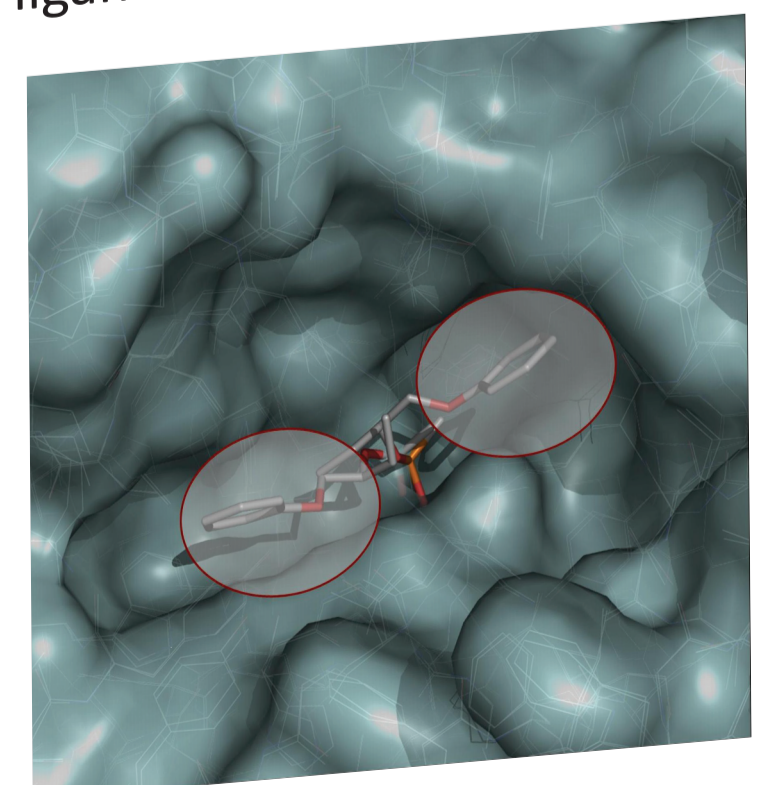
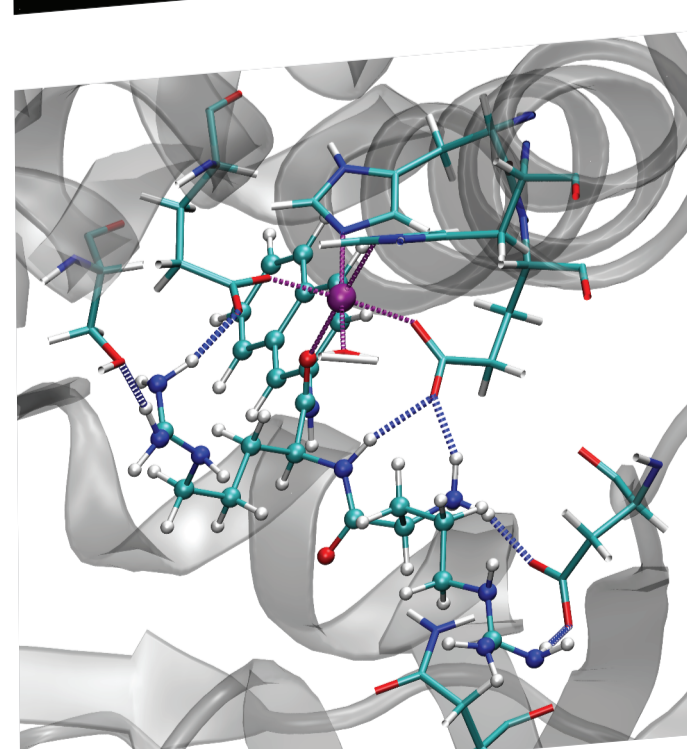
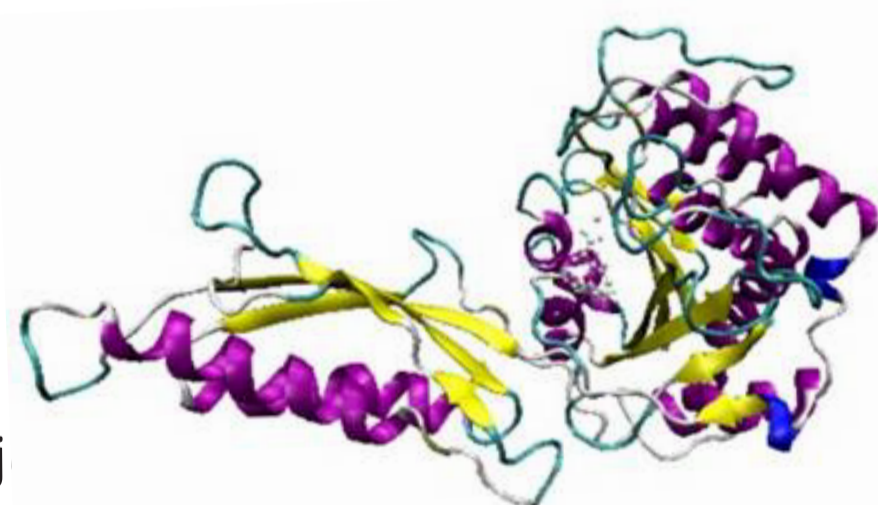
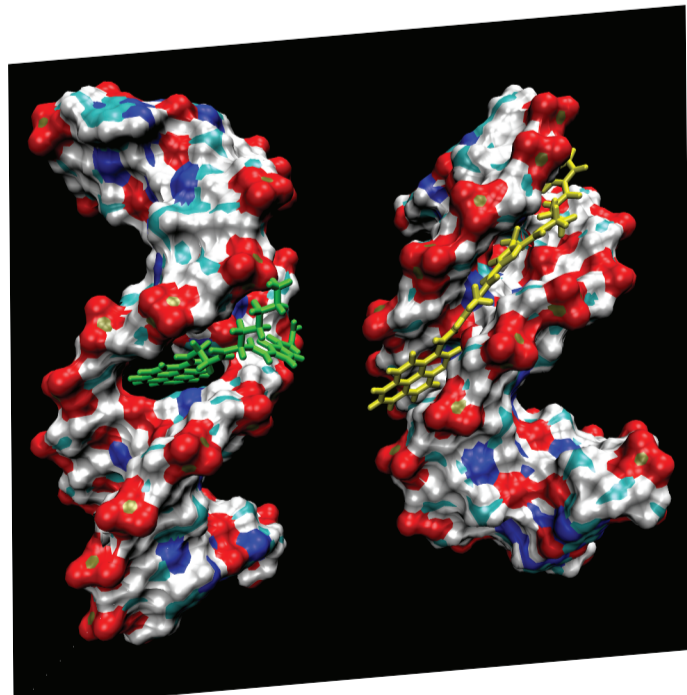
Organometalni spojevi odlikuju se vrlo raznovrsnim strukturama i svojstvima. Zahvaljujući njihovom katalitičkom djelovanju mnoge složene i neočekivane reakcije izvode se s lakoćom. Ciklopladirani azobenzeni služe kao modelni sustav za proučavanje mehanizama katalize i postizanje tehnološki važnih svojstava.



Fizisorpcija vodika u organometalnim kavezima (*metal organic framework*, MOF) jedan su od razmatranih načina pohrane vodika. Drugi pristup je kemijsko skladištenje u spojevima bogatima vodikom, poput aluminijevih i borovih hidrida. Dodavanje katalitičkih količina titanija ili drugih prijelaznih metala omogućuje odvijanje procesa dehidrogenacije pri nižim temperaturama i veću reverzibilnost u usporedbi s čistim hidridima.

## Struktura i dinamika proteina i nukleinskih kiselina

Metode računalne kemije koriste se u istraživanju ponašanja različitih molekula u vodi, kao i sposobnosti stvaranja nekovalentnih kompleksa s drugim molekulama te posljedica tih interakcija. Na taj način se ispituju biološki aktivne molekule i njihove interakcije s DNA, ali i vezanje liganada na proteine.

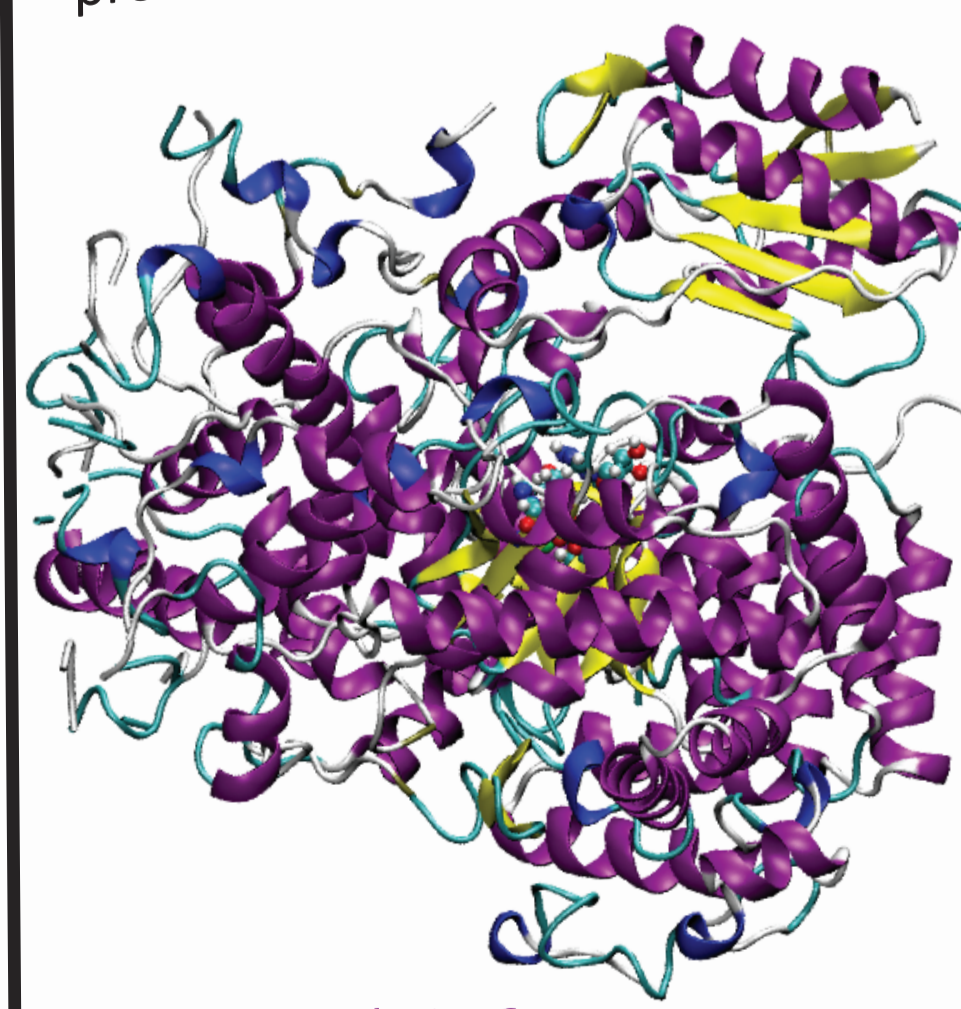


Računalnim metodama proučava se i utjecaj kiralnosti molekula supstrata na aktivnost enzima.

## Proučavanje enzimskih mehanizama metodama molekulske i kvantne mehanike

Računalne simulacije predstavljaju sve bitniji dio suvremenih znanstvenih istraživanja proteina. Pažljivim kombiniranjem metoda kvantne i klasične mehanike rasvijetljavaju se mehanizmi enzimske katalize, procesa u kojem proteini djeluju kao biokatalizatori.

Na slici desno prikazana je (6-4) fotolijaza, enzim koji katalizira popravak oštećenja DNA lanaca nastalih uslijed izlaganja stanice UV zračenju. Kao posljedica nastaju dimeri susjednih pirimidinskih baza, a (6-4) fotolijaza katalizira cijepanje nastalog dimera u prvobitne monomere.



(6-4) fotolijaza

Slika lijevo prikazuje enzim koji sudjeluje u metabolizmu nekih bakterija katalizirajući reakciju dehidracije glicerola, čime bakteriji omogućava preživljavanje. Ta kataliza važna je i u ekološki prihvatljivoj proizvodnji polimernih vlakana.

glicerol-dehidrataza