

Streszczenie popularnonaukowe

Badania dynamiką molekularną *ab initio* wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na indukowaną mechaniczną siłą rozciągającą reaktywność disiarczków.

Rozszyfrowanie odpowiedzi mostków dwusiarczkowych na wpływ niedużych zewnętrznych sił rozciągających jest obecnie bardzo interesujące z wielu powodów: wiadomo, że mostki dwusiarczkowe służą nie tylko jako chemicznie obojętne zszywki molekularne, które stabilizują struktury białkowe, ale funkcjonują one również jako dwusiarczkowe przełączniki redoks (inaczej disulfidy katalityczne lub allosteryczne), aby przejąć znaczące funkcje w chemicznej regulacji aktywności enzymu poprzez zrywanie i tworzenie kowalencyjnych wiązań siarka-siarka (S-S).

Oprócz biochemii, wiązania dwusiarczkowe mają duże zasadnicze znaczenie dla gospodarki odpadami gumowymi, w których przyjazne dla środowiska rozcięcie (di/poli) siarczkowych wiązań poprzecznych, czyli dewulkanizację można osiągnąć za pomocą aktywacji mechanochemicznej. W materiałach funkcjonalnych coraz większą uwagę zwraca się na samoregenerujące się zaawansowane elastomery zdolne do wytrzymania ekstremalnych naprężeń mechanicznych poprzez zastosowanie dynamicznych środków sieciujących i wiązań ochronnych. Obliczenia i analizy bioinformatyczne dostarczają dowodów, że oddziaływania niewiążące (niekowalencyjne) dotyczące atomu siarki odgrywają ważną rolę w strukturze i funkcji białek.

W niniejszym projekcie planujemy skupić się na naszym wstępnym odkryciu, które wskazuje iż duży wpływ na właściwości disiarczków przy braku zewnętrznej siły rozciągającej mają oddziaływania niekowalencyjne, takie jak wiązanie chalkogenowe i oddziaływania karbonylowo-karbonylowe oraz ich możliwa kooperatywność. Te niekowalencyjne wiązania są coraz częściej uznawane za bardzo ważne nie tylko w strukturze i oddziaływaniach białek, ale także zaczynają służyć jako racjonalne narzędzie do projektowania i przewidywania nowych struktur chemicznych. Nowatorski aspekt zastosowania wiązania chalkogenowego w syntezie w stanie ciekłym został podkreślony w ostatnim przeglądzie Hubera i współpracowników. Według naszej hipotezy, tego rodzaju interakcje niewiążące i również jak sygnalizowaliśmy we wcześniejszych publikacjach steryczna zawada, mogą być odpowiedzialne za nieoczekiwany brak przyspieszenia redukcji dwusiarczku pod wpływem zewnętrzną siłą rozciągającą w cząsteczkach makrocyklicznych badanych przez Kucharskiego i współpracowników, doświadczalnie.

Kluczowymi aspektami projektu są – rozciągająca siła mechaniczna, oddziaływania niekowalencyjne, rozpuszczalnik i temperatura – które zostaną uwzględnione poprzez symulację metodą dynamiki molekularnej *ab initio* (AIMD). Nasz formalizm obliczeniowy opiera się na koncepcji powierzchni energii swobodnej transformowanej zewnętrzną siłą mechaniczną.