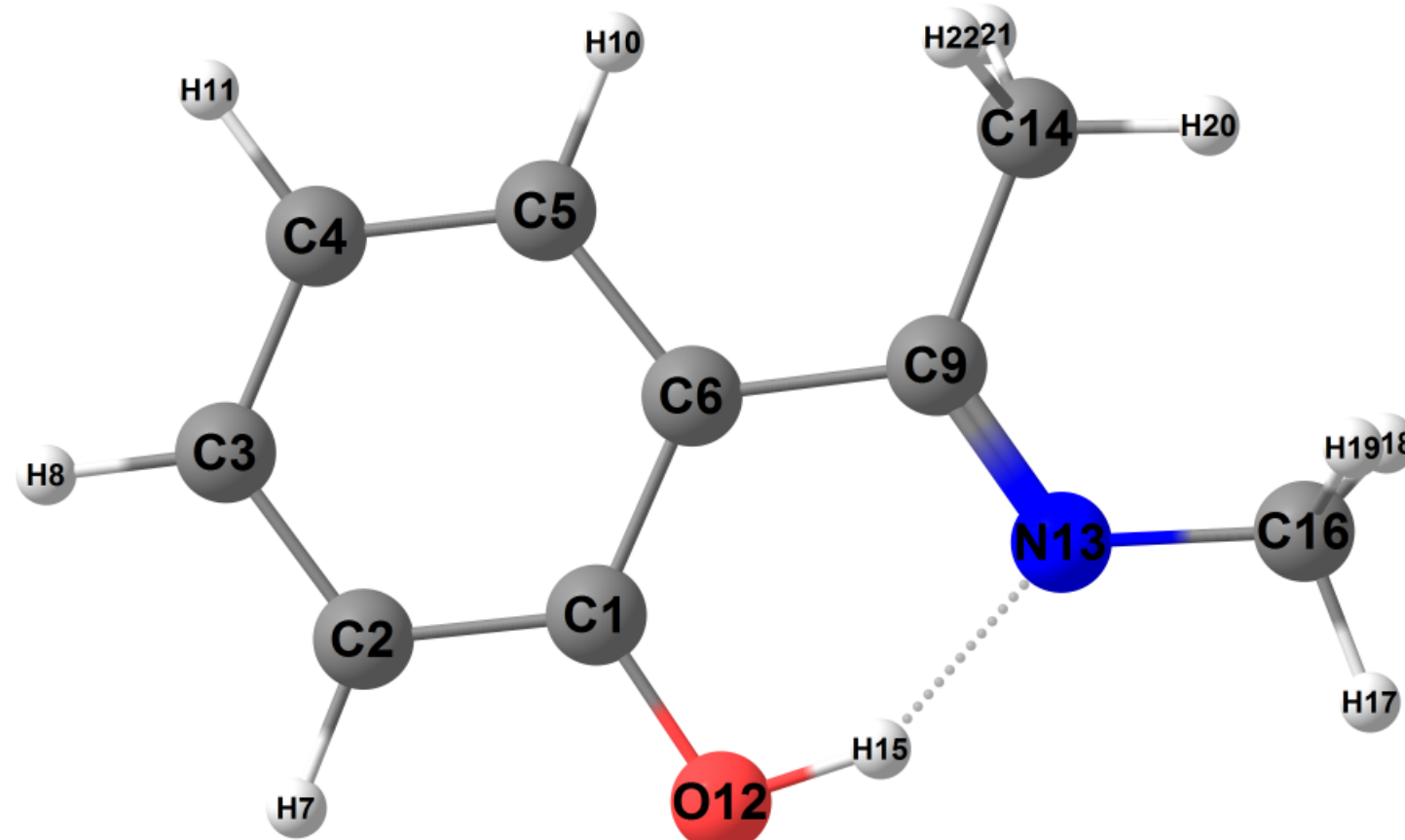


Tirpiklio poveikis fotoindukuotai protono pernašai 2-(N-metil- α -iminoetil)-fenolio molekulėje

Solvent effect on the photoinduced proton transfer in 2-(N-methyl- α -iminoethyl)-phenol

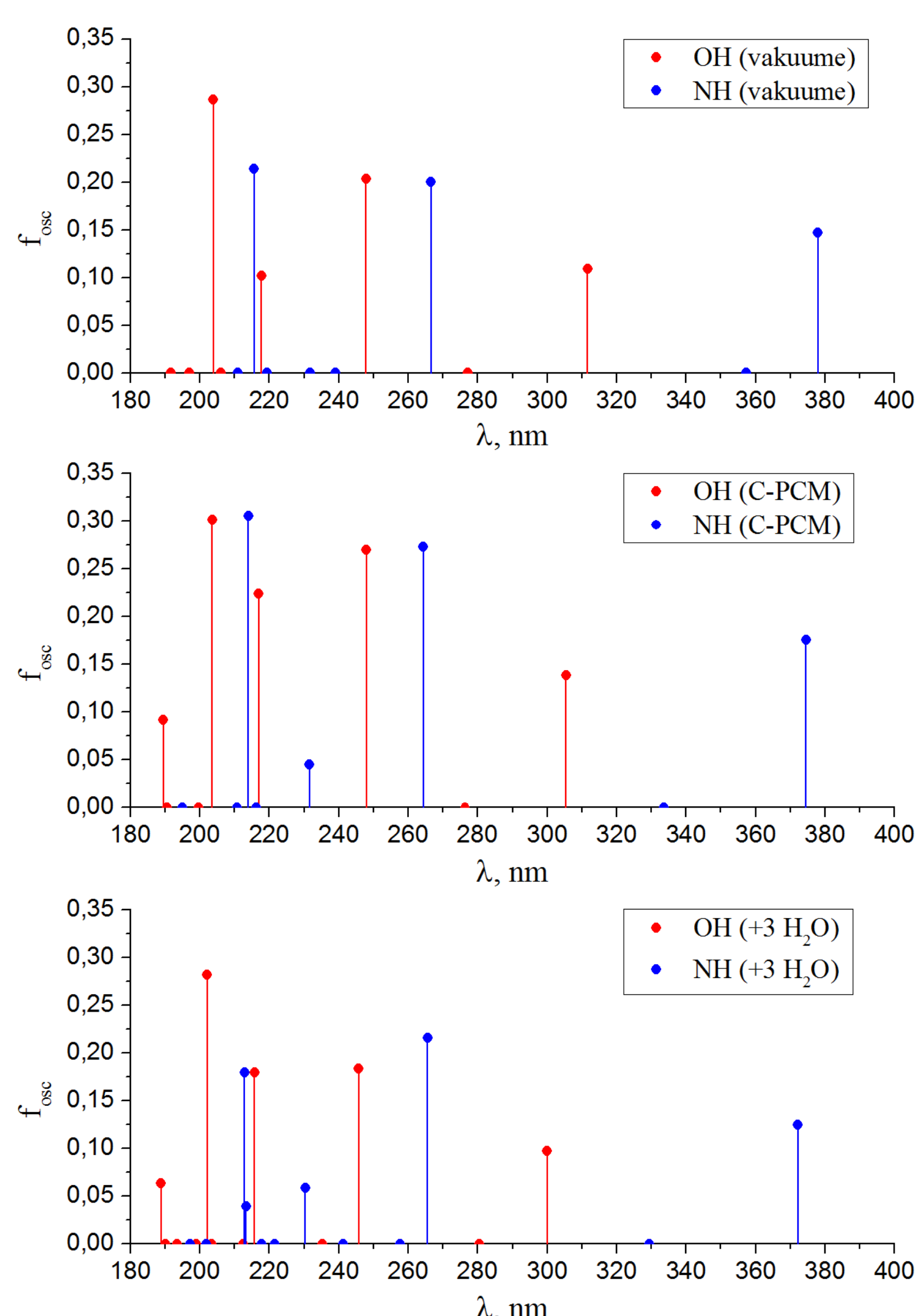
Stepas Toliautas, Mindaugas Mačernis, Juozas Šulskus, Leonas Valkūnas

Fotoindukuotos protono pernašos procesai stebimi daugelyje natūralių molekulinė sistemų, įskaitant fotosintetinius kompleksus [1]. Siekiant patikrinti įvairių veiksnių įtaką minėtiems kompleksams, pernašos procesai nagrinėjami teoriškai modeliuojant nedidelius dirbtinius junginius su aktyviomis funkcinėmis grupėmis [2]. Viena tokių grupių yra Šifo bazė, kuri dalyvauja bakteriorodopsino baltyme vykstančiame protono pernašos procese. Šifo bazės ir aplinkoje esančių vandens molekulių sąveika yra svarbus veiksnys mėginant paaiškinti eksperimentų rezultatus [3].



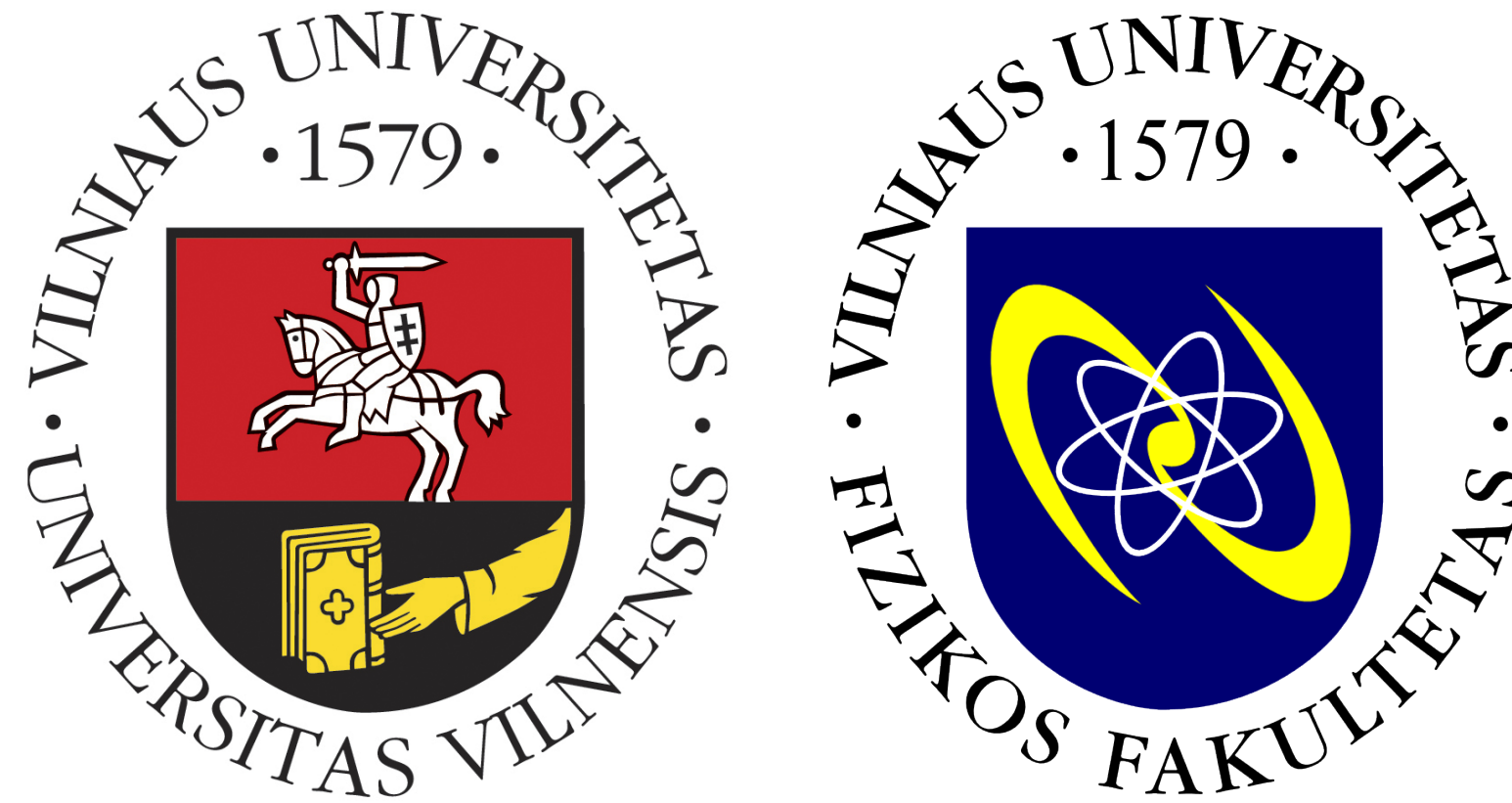
1 pav. MIEP molekulės struktūra

Stende pristatomas 2-(N-metil- α -iminoetil)-fenolio (MIEP) molekulės, sudarytos iš Šifo bazės ir fenolio žiedo, elektroninių energijos būsenų tyrimas vandens aplinkoje. Į tirpiklio poveikį buvo atsižvelgta dviem būdais: naudojant suvidurkinto lauko poliarizuojamos aplinkos modelį (C-PCM) bei nagrinėjant supermolekulę, sudarytą iš MIEP ir trijų vandens molekulių. Modeliavimas atliktas *Gaussian09* ir *GAMESS-US* programų paketais. Skaičiavimams panaudoti Fizinių ir technologijos mokslų centro atviros prieigos superkompiuteriai.

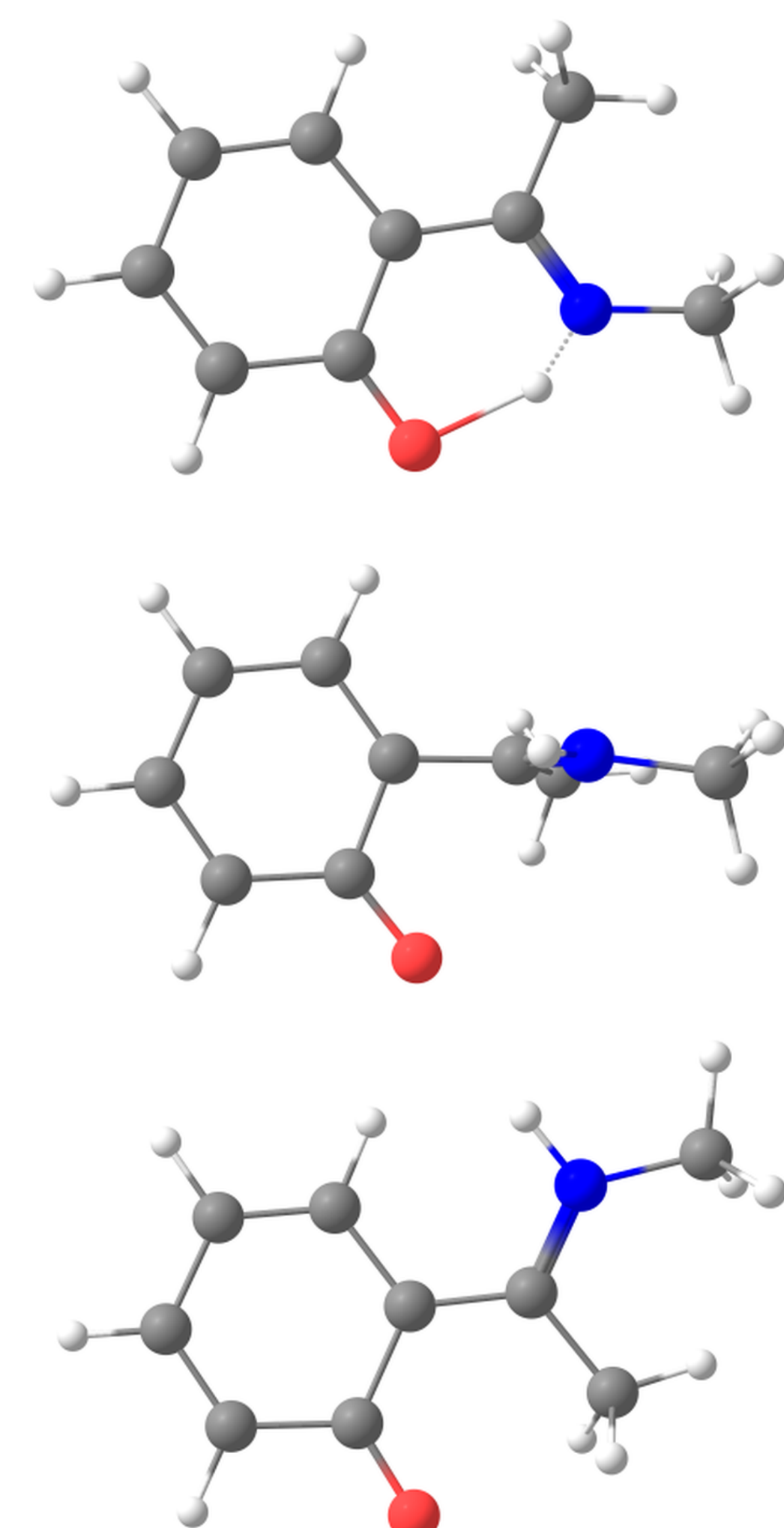


2 pav. MIEP molekulės teoriniai sugerties spektrai. OH/ NH nurodo santykinę protono H₁₅ padėtį molekulėje

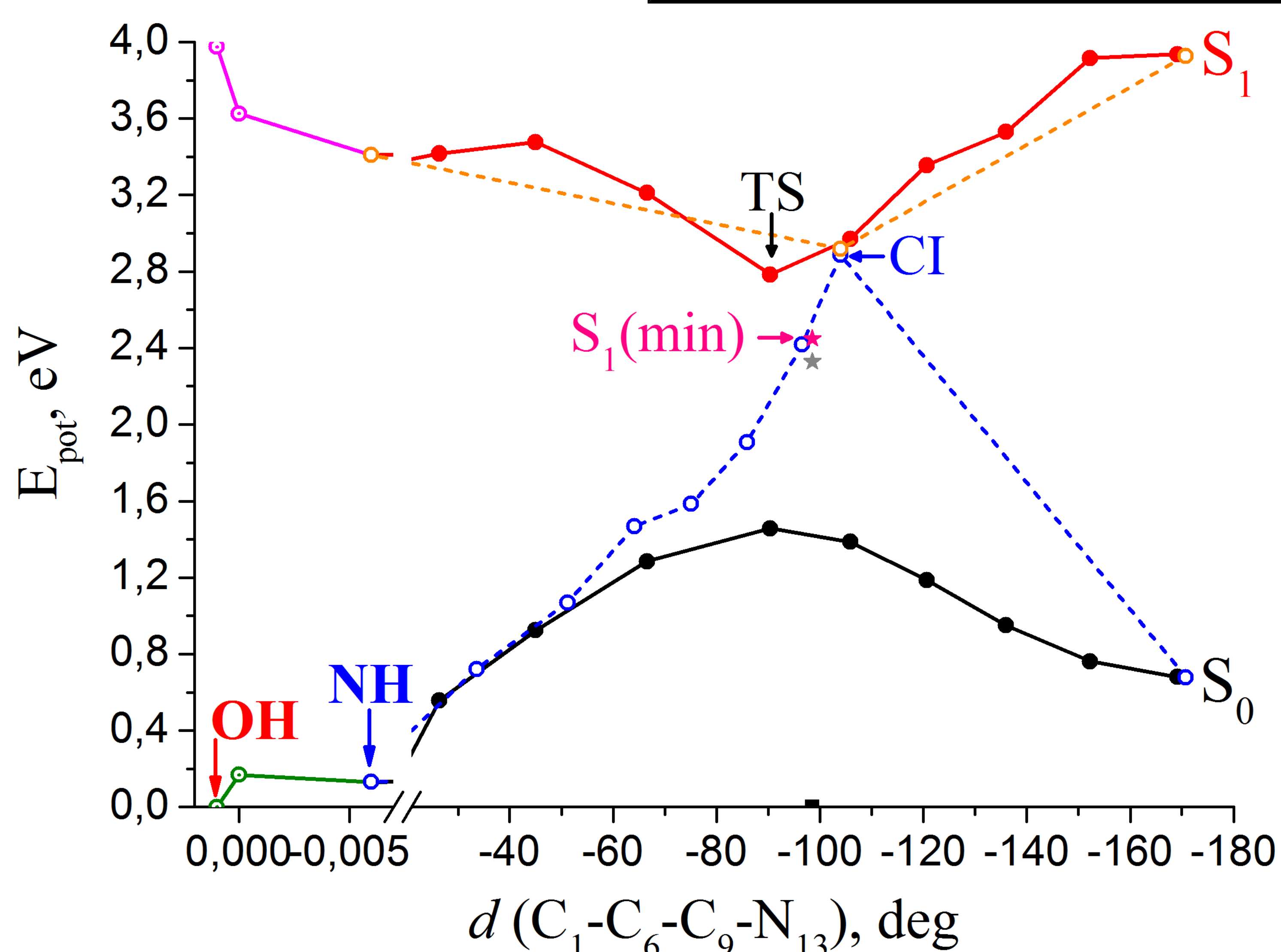
MIEP molekulėje tarp fenolio grupės deguonies atomo O₁₂ ir Šifo bazės azoto atomo N₁₃ yra protonas H₁₅ (1 pav.), kurio padėtis priklauso nuo aplinkos įtakos [1] bei smarkiai veikia sugerties spektrą (2 pav.) Po elektroninio sužadavimo šis protonas lokalizuojasi ant azoto atomo, o Šifo bazė ima sukintis apie C₆-C₉ jungtį (3 pav.)



Potencinės energijos paviršiai, keičiantis posūkio kampui d , pavaizduoti 4 pav. Deformacijos metu molekulė gali pasiekti sužadintos bei pagrindinės energijos būsenų susikirtimo tašką (CI) ir nespinduliniu būdu grįžti į pagrindinę būseną. Įmanoma ir relaksacija iš lokalios (TS) arba globalaus (S₁(min)) minimumo sužadintos būsenos paviršiuje. Šių procesų santykinę svarbą gali lemti aplinkos poveikis molekulei.

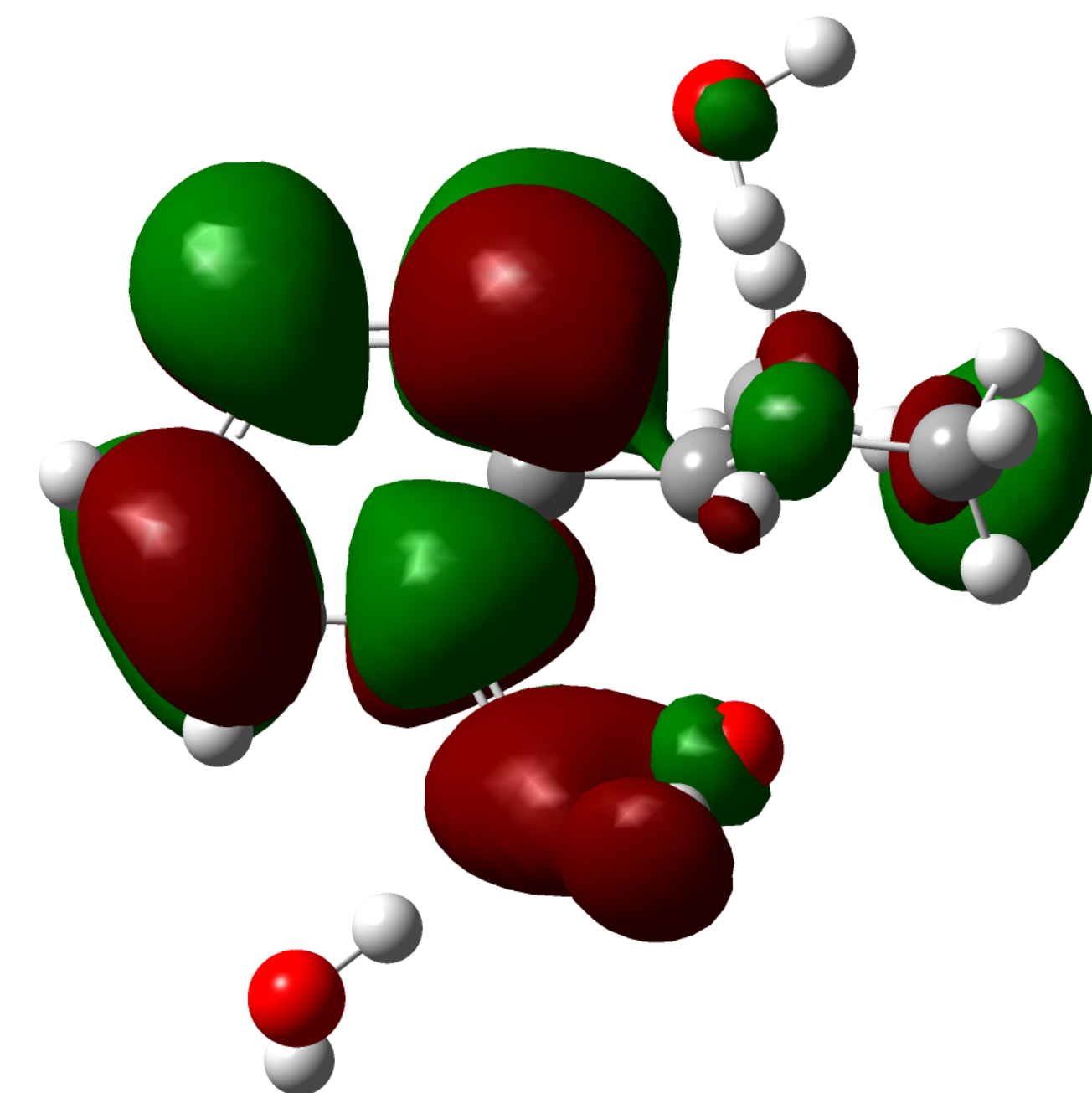


3 pav. MIEP molekulės deformacija po sužadavimo. Svarbiausi taškai sužadintos būsenos S₁ potencinės energijos paviršiuje kokybiškai atitinka vidurinę paveikslą struktūrą



4 pav. MIEP molekulės potencinės energijos paviršiai (vakuume), kintant kampui d tarp fenolio grupės ir Šifo bazės. Žymėjimai: OH/ NH – skirtingą protono padėtį atitinkančios struktūros. Išsiline linija pažymėtas reakcijos kelias per balno tašką (TS), punktyrine linija – kelias per susikirtimo tašką (CI). Žvaigždute pažymėta sužadintos būsenos S₁ minimumo padėtis.

Tirpiklio modeliai sumažina pagrindinės būsenos potencinę energiją pereinamosioms struktūroms. Tačiau sužadintos būsenos S₁ energijos vertės paveikiamos skirtingai: C-PCM modelio atveju jos beveik nesikeičia, o supermolekulės atveju vertės sumažėja. Lokali sąveika su tirpikliu matoma ir nagrinėjant bangines funkcijas: kai kurioms sužadintoms būsenoms jos yra išplitusios į vandens molekules (5 pav.)



5 pav. MIEP-3H₂O junginio molekulinė orbitalė LUMO+3

Literatūra

- [1] M. Macernis, B. P. Kietis, S. H. Lin, M. Hayashi, L. Valkunas, *Chem. Phys. Lett.* **466**, 233 (2008).
- [2] A. Koll, *Int. J. Mol. Sci.* **4**, 434 (2003).
- [3] S. Hayashi, I. Ohmine, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10678 (2000).