

8-vinil-BODIPY molekūlės darinių modeliavimas tankio funkcionalo metodais

Modelling of 8-Vinyl-BODIPY Derivatives Using Density Functional Theory

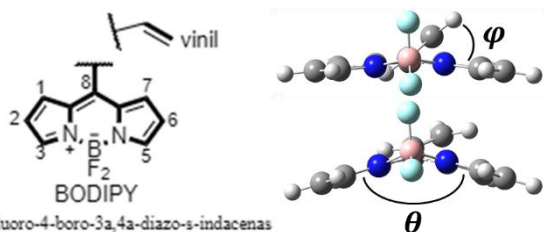
Delianas Palinauskas¹, Stepas Toliautas²

¹Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, 03225 Vilnius

²Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, 10222 Vilnius

delianas.palinauskas@chgf.vu.lt

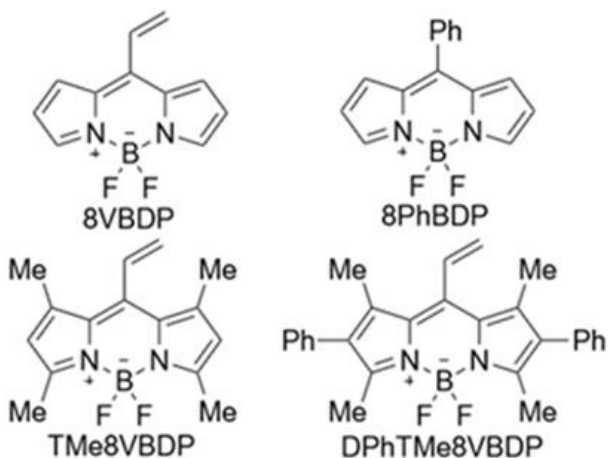
Molekulės, turinčios BODIPY (1 pav.) struktūrinį elementą gali būti naudojamos kaip fluorescuojantys dažikliai, kurie atlieka molekulinio zondo paskirtį. Šie molekuliniai zondai gali matuoti mikroskopinę klampą ląstelės aplinkoje. Klampa yra svarbus rodiklis, kuris leidžia tirti ląstelės gyvybinius procesus ir gali indikuoti patologinius pokyčius [1]. Sužadinta molekulinio rotoriaus molekulė paprastai išspinduliuoja fotoną, tačiau priklausomai nuo rotoriaus grupės pasisukimo sužadinta molekulė gali pereiti į nespinduliuojančią būseną. Jei dėl didesnės klamos rotoriaus grupės sukimasis apribojamas, vidutinė spinduliuojimo trukmė padidėja [2]. Toks principas panaudojamas klamos matavimui.



4,4-difluoro-4-boro-3a,4a-diazo-s-indacenas

1 pav. Kairėje – BODIPY molekūlės struktūra su pakaitu pozicijomis. Dešinėje – BODIPY molekūlės struktūra su nagrinėjamais dvisieniais kampais

Šiame darbe buvo teoriškai nagrinėjamos 8VBDP, 8FeBDP, TMe8VBDP, DPhTMe8VBDP (2 pav.) molekūlės, turinčios 8-vinil-BODIPY fragmentą, kurio 8 (*mezo*) padėtyje esanti vinilo grupė atlieka rotoriaus vaidmenį.



2 pav. Tyrimo metu nagrinėjamos molekūlės ir jų pavadinimų sutrumpinimai

Atlikus 8VBDP molekūlės pagrindinės būsenos (S0)

ir sužadintos būsenos (S1) energijos priklausomybės nuo kampo tarp *mezo* vinilo grupės ir BODIPY plokštumos skaičiavimus paaiškėjo, kad sužadintos būsenos BODIPY fragmento lenkimasis sumažina vinilo grupės sukimosi energetinį barjerą. Taip pat iš šios molekūlės sužadintos būsenos energetinio minimumo (S1m) vyksta efektyvi nespindulinė relaksacija, t. y. šis minimumas yra artimas kūginei sąnaktai. Nagrinėjant TMe8VBDP (2 pav.) molekūlės sužadintos būsenos minimumo struktūrą paaiškėjo, kad metilo grupių sterinė sąveika neturi įtakos BODIPY plokštumos susilenkimo kampui (θ) bei vinilo grupės pasisukimui (φ), todėl ši molekulė relaksuoja nespinduliniu keliu. DFeTMe8VBDP molekūlė sudaro tris rotamerus (P1, P2, P3), kurie tarpusavyje skiriasi ties 2 ir 6 BODIPY molekūlės pozicijomis esančių fenilo grupių tarpusavio orientacija. P1 ir P3 rotamerų BODIPY plokštumos susilenkimo kampai (θ) bei vinilo grupės pasisukimo kampai (φ) labiau panašesni į 8VBDP molekūlės nei į 8FeBDP molekūlės (1 lentelė), todėl fenilo grupės neturi įtakos sužadintos būsenos molekūlės deformacijai, kuri skatina nespindulinę relaksaciją. P2 molekūlės BODIPY plokštumos susilenkimo kampai (θ) bei vinilo grupės pasisukimo kampai (φ) panašesni į 8FeBDP molekūlės nei į 8VBDP, todėl galima daryti prielaidą, kad ši molekulė turi antrąjį sužadintos būsenos energetinį minimumą (S1r).

1 lentelė. Nagrinėjamų dvisienių kampų reikšmės

Kampas	8VBDP			DFeTMe8VBDP1		DFeTMe8VBDP3	
	S0	S1m	S1r	S0	S1m	S0	S1m
φ	-39,20	-15,09	-	-59,69	-16,45	-57,32	-17,89
θ	151,31	139,58	-	156,58	144,25	157,03	143,79
Kampas	8FeBDP			TMe8VBDP		DFeTMe8VBDP2	
	S0	S1m	S1r	S0	S1m	S0	S1m
φ	-53,19	-48,05	-5,61	-60,21	-13,46	-62,69	-45,56
θ	154,74	150,78	128,98	156,87	140,11	157,25	157,45

Reikšminiai žodžiai: tankio funkcionalo teorija, M06-2X, cc-pVDZ, BODIPY, molekuliniai rotoriai, klampa

Literatūra

- [1] A. Vyšniauskas, M.K. Kuimova, A twisted tale: measuring viscosity and temperature of microenvironments using molecular rotors, *International Reviews in Physical Chemistry*. 37 (2018) 259–285.
- [2] S. Toliautas, J. Dodonova, A. Žvirblis, I. Čiplies, A. Polita, A. Devižis, S. Tumkevičius, J. Šulskus, A. Vyšniauskas, Enhancing the Viscosity-Sensitive Range of a BODIPY Molecular Rotor by Two Orders of Magnitude, *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 10342–10349.