

Delianas Palinauskas<sup>1</sup>, Stepas Toliautas<sup>2</sup>

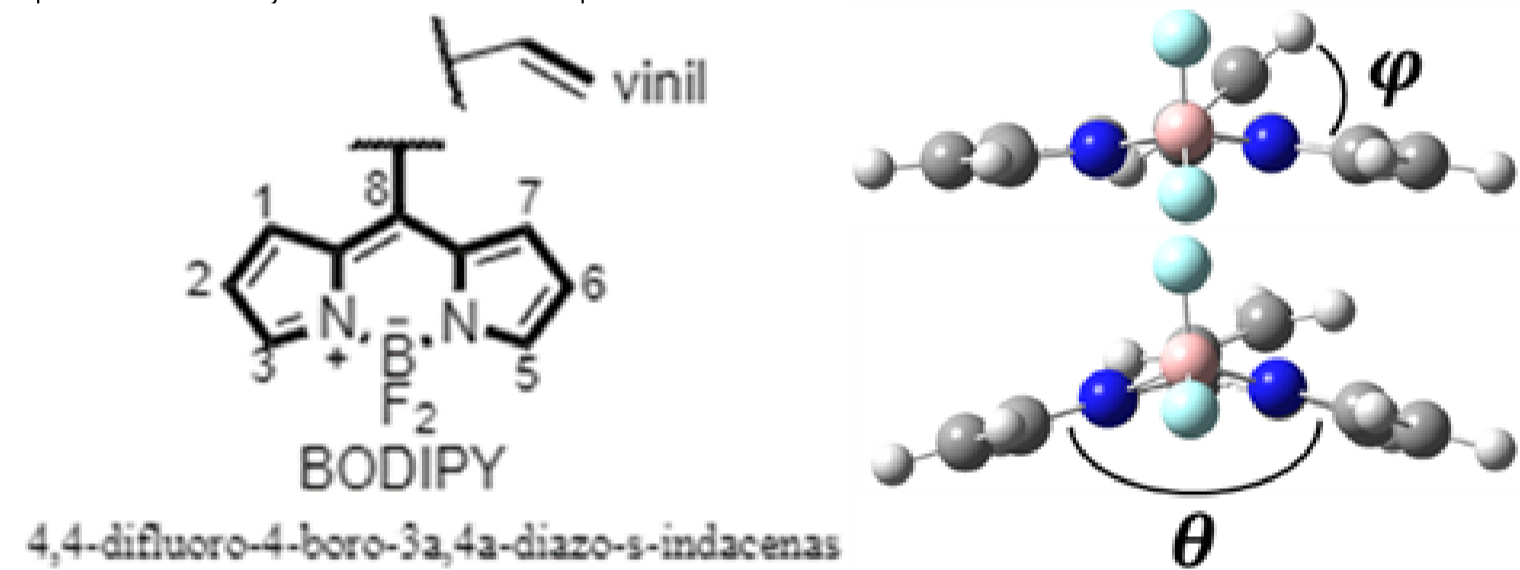
<sup>1</sup>Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, 03225 Vilnius

<sup>2</sup>Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, 10222 Vilnius

delianas.palinauskas@chgf.vu.lt

## Įžanga

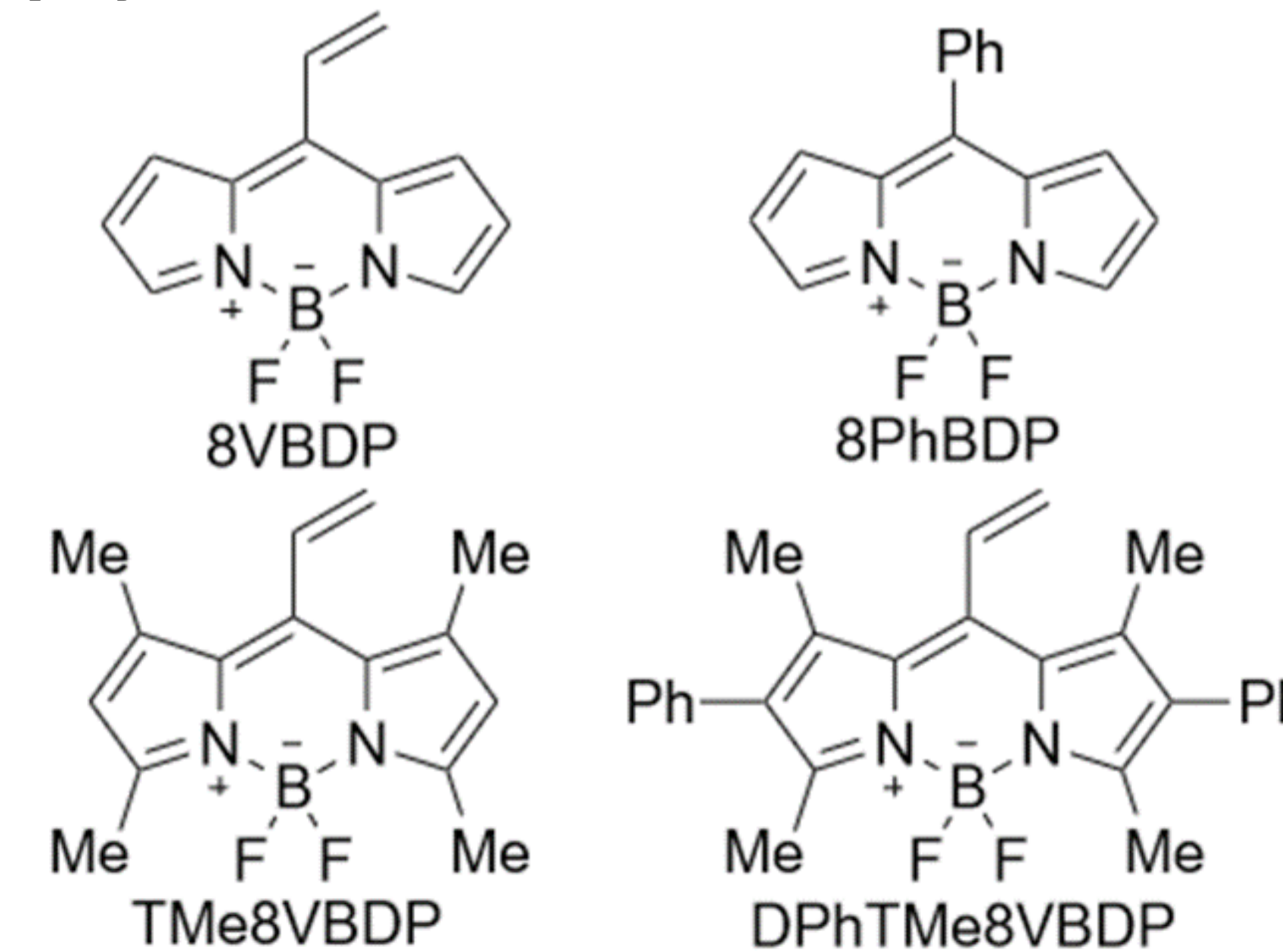
Molekulės, turinčios BODIPY (1 pav.) struktūrinį elementą, gali būti naudojamos kaip fluorescuojantys dažikliai, kurie atlieka molekulinio zondo paskirtį. Šie molekuliniai zondai gali matuoti mikroskopinę klampą ląstelės aplinkoje. Klampa yra svarbus rodiklis, kuris leidžia tirti ląstelės gyvybinius 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 klampos rotoriaus grupės sukimasis apribojamas, vidutinė spinduliavimo trukmė padidėja [2]. Toks principas panaudojamas klampos matavimui.



1 pav. Kairėje - BODIPY molekulės struktūra su pakaitų pozicijomis. Dešinėje - BODIPY molekulės struktūra su nagrinėjama dvisieniais kampais

## Skaičiavimo metodai

Visi molekuliniai skaičiavimai atlikti naudojant Gaussian09 programinę įrangą. Molekulinės struktūros nupieštos GaussView 5 programa.



2 pav. Tyrimo metu nagrinėjamos molekulės ir jų pavadinimų sutrumpinimai

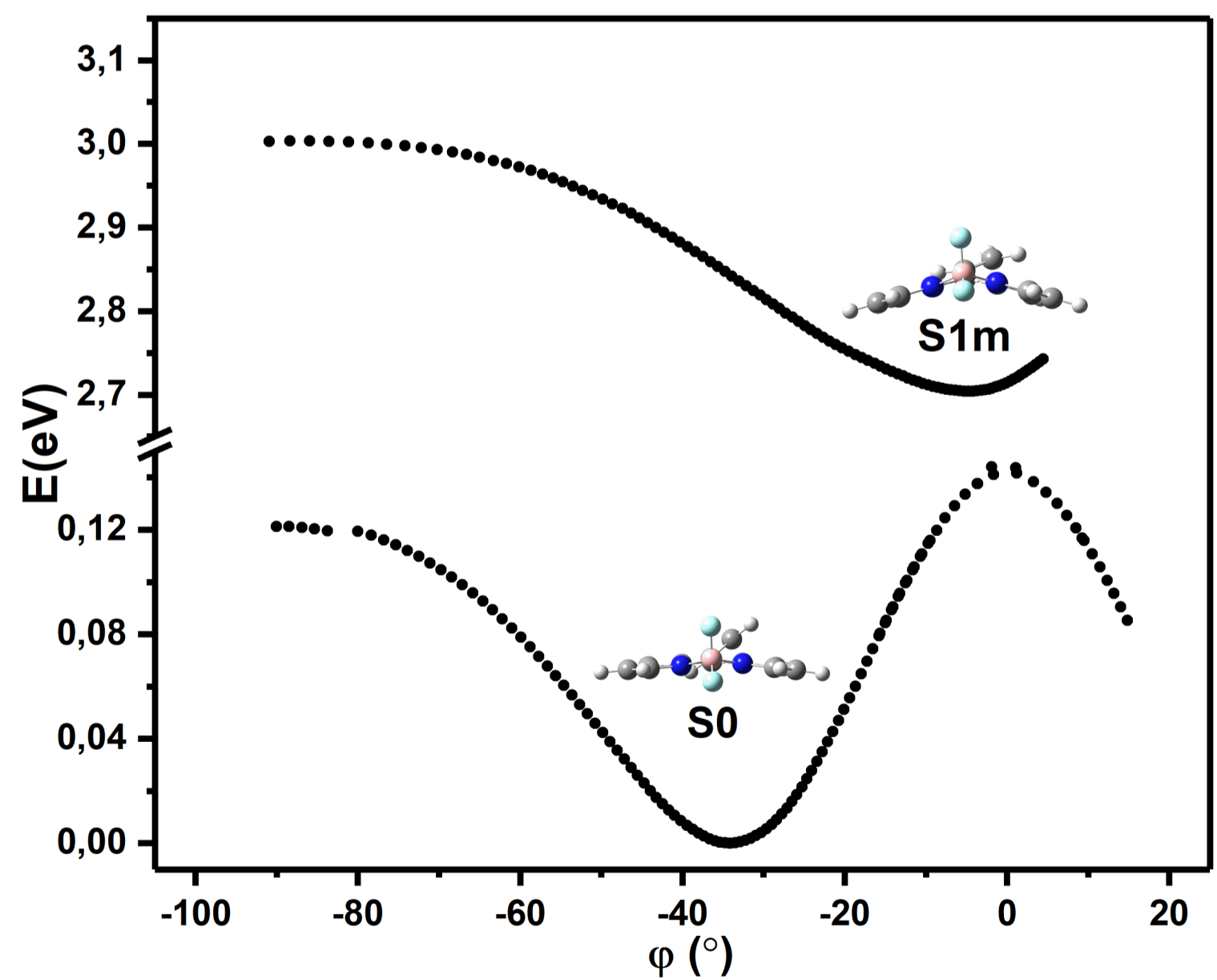
Tankio funkcionalo teorijos skaičiavimai atlikti naudojantis Minesotos klasės M06-2X

funkcionalu ir cc-pVDZ bazinių funkcijų rinkiniu. Tirpiklio įtaka molekulinėms savybėms buvo įvertinta naudojantis poliarizuojamo kontinuumo modeli. Skaičiavimai atlikti naudojant tolueno tirpiklio parametrus. Sužadintos būsenos savybės buvo skaičiuojamos remiantis nestacionariąja tankio funkcionalo teorija. Struktūros optimizacija buvo atlikta kartu su virpesinių modų paieška. Minimalios energijos struktūra buvo patvirtinta, neradus menamų virpesinių dažnių.

Šiame darbe buvo teoriškai nagrinėjamos 8VBBDP, 8FeBBDP, TMe8VBBDP, DPhTMe8VBBDP (2 pav.) molekulės, turinčios 8-vinil-BODIPY fragmentą, kurio 8 (mezo) padėtyje esanti vinilo grupė atlieka rotoriaus vaidmenį.

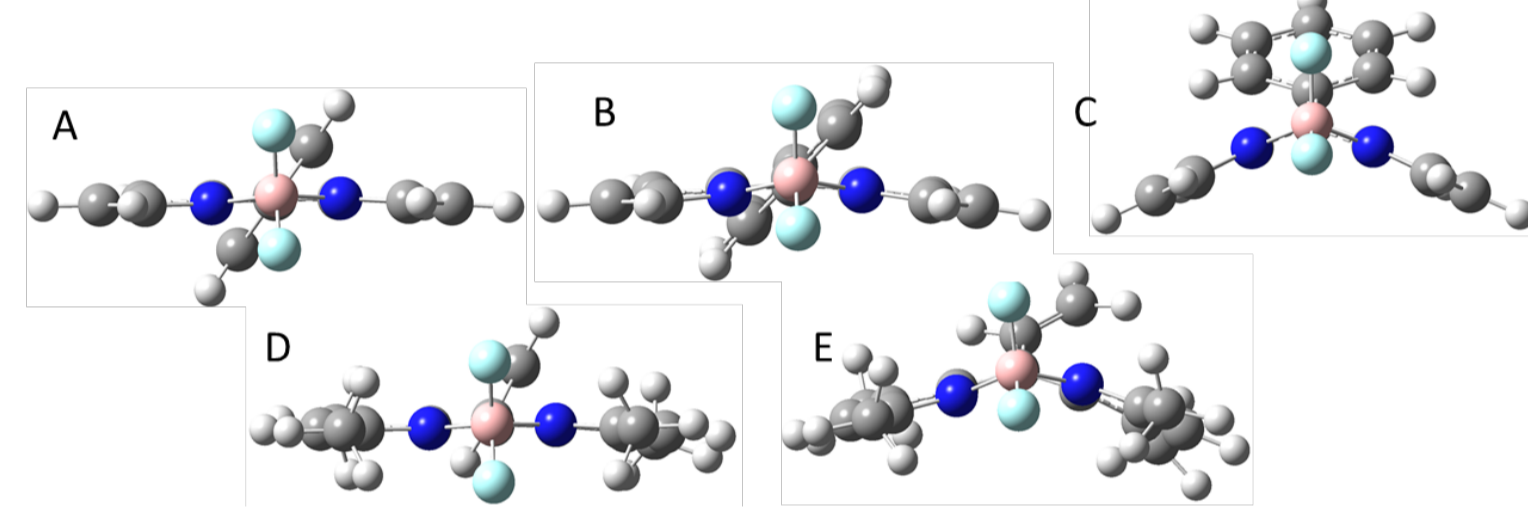
## Rezultatai

Tiriant sužadintos būsenos relaksacinius vyksmus galima išskirti tokias svarbias koordinatas: dvisienis kampas -  $\varphi$ , BODIPY plokštumos susilenkimo kampas -  $\theta$  (1 pav.). Buvo atliktas neapribotas (*angl.* relaxed) pagrindinės (S0) ir sužadintos (S1) būsenų energijos priklausomybės nuo dvisienio kampo ( $\varphi$ ) skenavimas (3 pav.).



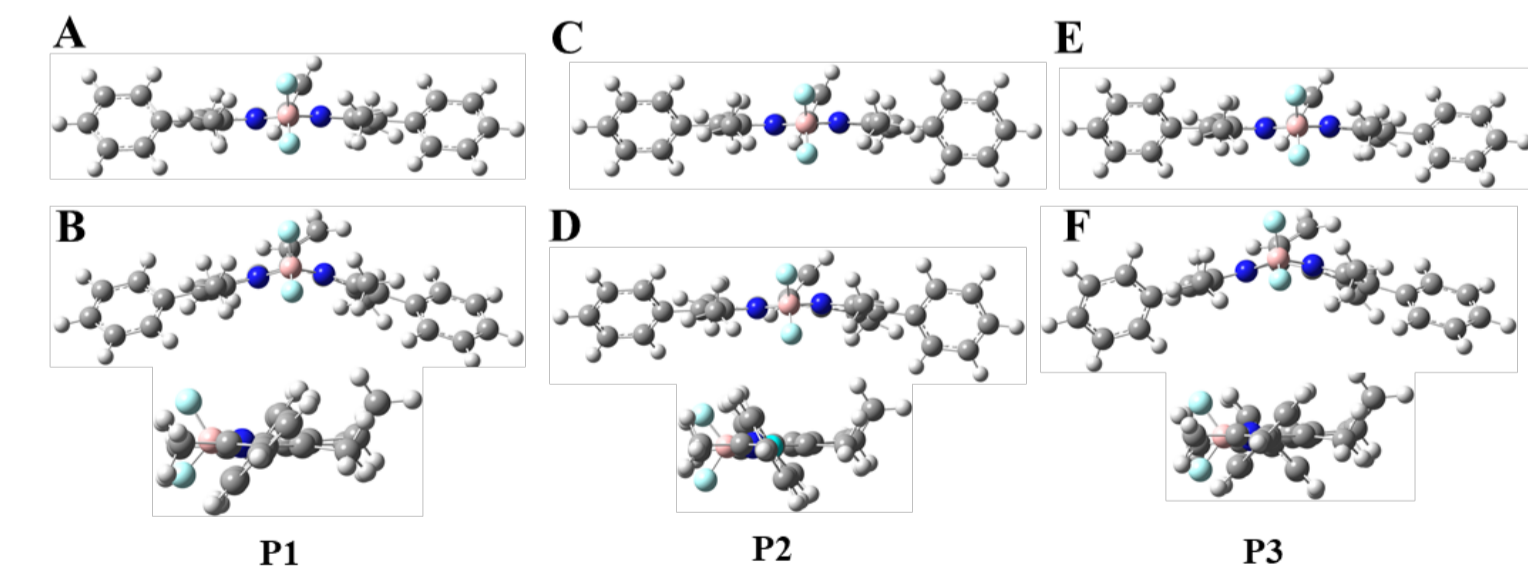
3 pav. 8-vinil-BODIPY molekulės energijos sužadintoje būsenoje (S1) ir nesužadintoje būsenoje (S0) priklausomybė nuo dvisienio kampo ( $\varphi$ ) 3 pav. yra pastebimi du nesužadintos būsenos kreivės maksimumai ties 0° ir -90° kampais. Energijos maksimumas ties 0° kampu atsiranda dėl sterinės sąveikos tarp ties 7 pozicija esančio vandenilio atomo ir vinilo grupės vandenilio atomo. Energijos barjero, kurio maksimumas ties 0°, dydis yra 0,14 eV. Ties -90° sterinės sąveikos energija tarp vinilo grupės ir BODIPY plokštumos yra

mažiausia. Tad barjeras, kurio maksimumas yra ties -90°, yra susijęs su konjugacijos tarp pakaito ir BODIPY fragmento nutrūkimu. Šio barjero dydis yra lygus 0,12 eV. Pusiausvyra tarp konjugacijos ir sterinės sąveikos lemia žemiausios energijos struktūrą (S0), atitinkančią -39,20° dvisienį kampą tarp vinilo grupės ir BODIPY plokštumos. Iš šios molekulės sužadintos būsenos energetinio minimumo (S1m) vyksta efektyvi nespindulinė relaksacija, t. y. šis minimumas yra artimas kūginei sankirtai, todėl ši molekulė pasižymi kvantiniu našumu, artimu nuliui.



4 pav. 8PhBBDP molekulės struktūros: A - nesužadintos būsenos (S0) mažiausios energijos struktūra, B - struktūra (S1m), kuri atitinka sužadintos būsenos lokalųjį energetinį minimumą, C - sužadintos būsenos antrojo energetinio minimumo (S1r) struktūra. Žemiau optimizuotos TMe8VBBDP molekulės struktūros: D - S0 struktūra, E - S1m struktūra.

Nagrinėjant 8VBBDP, 8FeBBDP, TMe8VBBDP ir DPhTMe8VBBDP rotamerų sužadintos būsenos pirmojo energijos minimumo struktūras, pastebėta, kad BODIPY plokštuma lenkiasi po sužadinimo ( $\theta$  kampas mažėja). Šis lenkiamasis yra galimas dėl krūvio pernašos iš BODIPY plokštumos link vinilo grupės.



5 pav. DPhTMe8VBBDP molekulės rotamerų struktūros: A, C, E - pagrindinėje būsenoje (S0), B, D, F - sužadintoje būsenoje (S1m). Apačioje yra pavaizduotos atitinkamų rotamerų A, C ir E struktūros iš šono bei tekste naudojami jų sutrumpinimai.

Nagrinėjant TMe8VBBDP (4 pav., E) molekulės sužadintos būsenos minimumo struktūrą paaikškėjo, kad metilo grupių sterinė sąveika neturi įtakos BODIPY plokštumos susilenkimo kampui ( $\theta$ ) bei vinilo grupės pasisukimui ( $\varphi$ ) (1 lentelė), todėl ši molekulė relaksuoja nespinduliniu keliu.

DFeTMe8VBBDP molekulė sudaro tris rotamerus (P1, P2, P3), kurie tarpusavyje skiriasi ties 2 ir 6 BODIPY molekulės pozicijomis esančių fenilo grupių tarpusavio orientacija. P2 molekulės nagrinėjami S1m struktūros dvisieniai kampai panašesni į 8FeBBDP molekulės S1m struktūrą, todėl galima daryti prielaidą, kad ši molekulė turi antrąjį sužadintos būsenos energetinį minimumą (S1r).

1 lentelė. Nagrinėjamų dvisienių kampų reikšmės

Kampas	8VBBDP			P1		P3	
	S0	S1m	S1r	S0	S1m	S0	S1m
$\varphi$	-39,20	-15,09	-	-59,69	-16,45	-57,32	-17,89
$\theta$	151,31	139,58	-	156,58	144,25	157,03	143,79
Kampas	8FeBBDP			TMe8VBBDP		P2	
	S0	S1m	S1r	S0	S1m	S0	S1m
$\varphi$	-53,19	-48,05	-5,61	-60,21	-13,46	-62,69	-45,56
$\theta$	154,74	150,78	128,98	156,87	140,11	157,25	157,45

## Išvados

- Iš 8VBBDP molekulės pagrindinės būsenos (S0) energijos priklausomybės nuo dvisienio kampo  $\varphi$  skenavimo rezultatų paaikškėjo, kad minimalios energijos būseną atitinka 39,20° laipsnių dvisienį kampą. Vinilo grupės sukimasis pagrindinėje būsenoje yra apribotas dėl aukštų energetinių barjerų (~ 0,13 eV). 8VBBDP molekulės sužadintos būsenos (S1) potencinio paviršiaus pjūvis turi vienintelį minimumą, kuris sutampa su kūgine sankirta. Dėl šios priežasties ši molekulė negali būti panaudojama klampos matavimui.
- Metilo grupės TMe8VBBDP molekulėje beveik neturi įtakos sužadintos būsenos deformacijai, todėl ši molekulė, kaip ir 8VBBDP molekulė, turėtų relaksuoti nespinduliniu keliu.
- DFeTMe8VBBDP molekulės P2 rotamero sužadintos būsenos pirmojo energijos minimumo struktūra (5 pav., D) pastebimai skiriasi nuo P1 ir P3 struktūrų (5 pav. B ir F). 5 pav. D pavaizduota struktūra yra panašesnė į 8FeBBDP (4 pav., B), todėl galima daryti prielaidą, kad P2 rotameras turi struktūrą, atitinkančią sužadintos būsenos antrąjį minimumą.

## Padėka

Darbe buvo naudotas Vilniaus universiteto aukšto našumo superkompiuteris „VU HPC“ Fizikos fakulteto dalyje.

## 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.