

Fotochrominių junginių modeliavimas kvantinės chemijos metodais

Modelling of photochromic compounds by means of quantum chemical methods

Stepas Toliautas¹, Juozas Šulskus¹, Leonas Valkūnas^{1,3}, Mikas Vengris²

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Teorinės fizikos katedra, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius;

²Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Kvantinės elektronikos katedra, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius;

³Fizikos institutas, Savanorių 329, LT-10090, Vilnius. Elektroninis paštas susirašinėjimui: stepas.toliautas@ff.vu.lt

Fotochrominiai junginiai vadinami molekuliniai dariniai, kuriuos veikiant šviesa keičiasi jų sugerties savybės. Tokie reiškiniai rodo, kad sistemoje vyksta virsmai, sietini su su molekulinės struktūros transformacija bei energijos relaksacija.

Darbo tikslas:

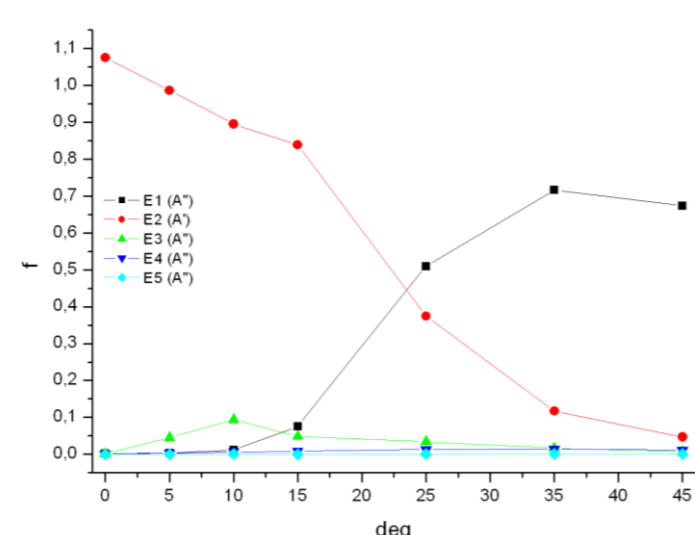
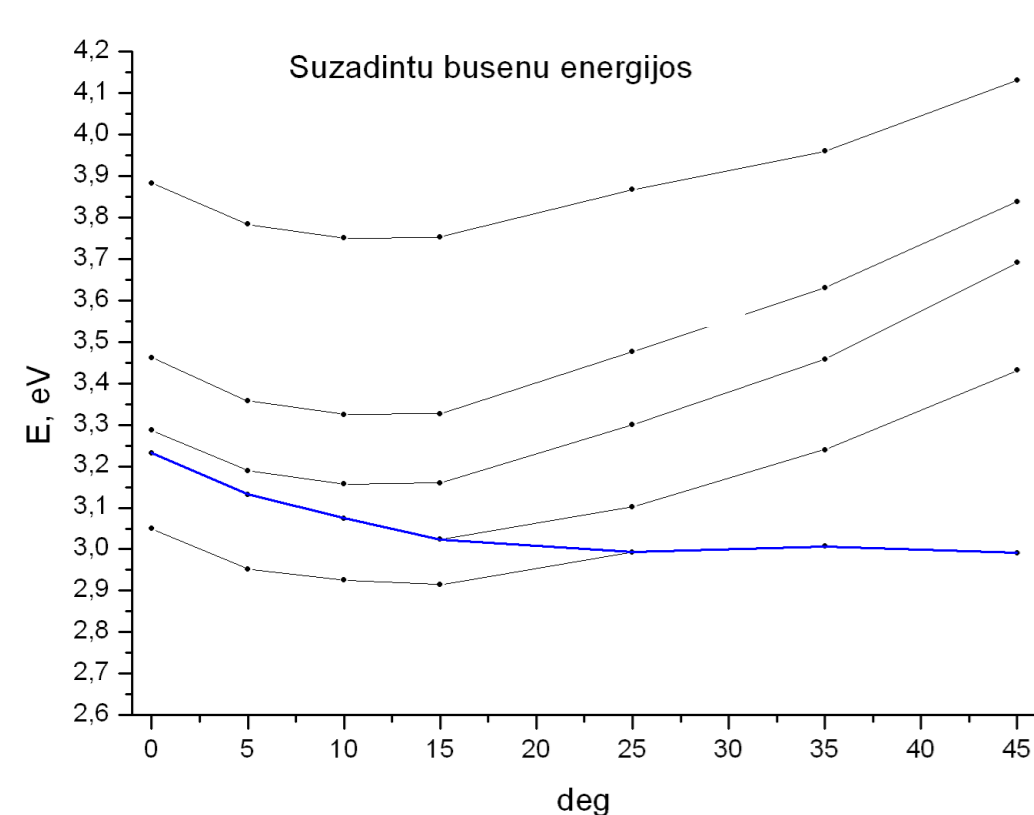
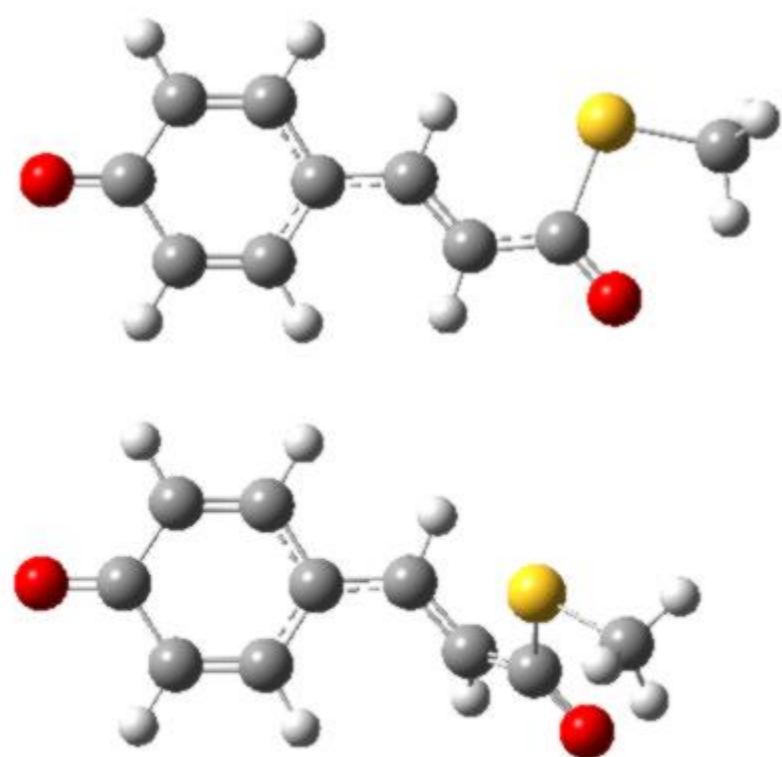
kvantinės chemijos metodais ištirti dviejų junginių, pasižyminčių fotochrominėmis savybėmis (tiometilo p-kumaro (TMpC) rūgšties ir indolo-benzoksazino) sužadintas elektronines būsenas ir jų galimą kitimą laikui bėgant.

Eksperimentiniai šių sistemų tyrimai leidžia daryti prielaidą, kad po sužadavimo molekulės deformuojasi, t.y. dalis fotono energijos virsta mechanine energija. Praėjus kuriam laikui po reakcijos sistema grįžta į pradinę būseną.

Molekulinės sistemos nagrinėjamos konfigūracijų superpozicijos CIS bei SAC-CI metodais bei nestacionaraus tankio funkcionalo (TDDFT) metodu. Šiais metodais gauti sistemų elektroniniai spektrai, jų priklausomybė nuo molekulių konformacijos ir aplinkos. Modeliavimui naudoti kvantinės chemijos paketai *Gaussian03* ir *Gamess-US*; skaičiavimai atlikti naudojant Fizikos fakulteto Teorinės fizikos katedros kompiuterius.

p-kumaro rūgštis

- Atsakinga už šviesos sugertį geltonajame fotoaktyviajame baltyme (PYP), kuriame stebimas sudėtingas fotociklas [1,2]
- Populiarus eksperimentinių ir teorinių tyrimų modelis – tiometilo p-kumaro (TMpC) rūgštis [3-5]
- Tarp molekulių konformacijų pereinama posūkiu apie dvigubą anglies jungtį (dešinėje) [6]



1 pav. TMpC rūgšties molekulės sužadintų energijos būsenų spektras (kairėje) ir būsenų osciliatorių stipriai (viršuje) įvairioms sukimo kampo vertėms (SAC-CI)

1 pav. pateiktas TMpC rūgšties molekulės sužadintų energijos būsenų spektras įvairiose molekulės padėtyse. Mėlynai pažymėtas sužadėjimas, kurio osciliatorių stipris didžiausias. Didėjant kampui, šio sužadėjimo energija mažėja.

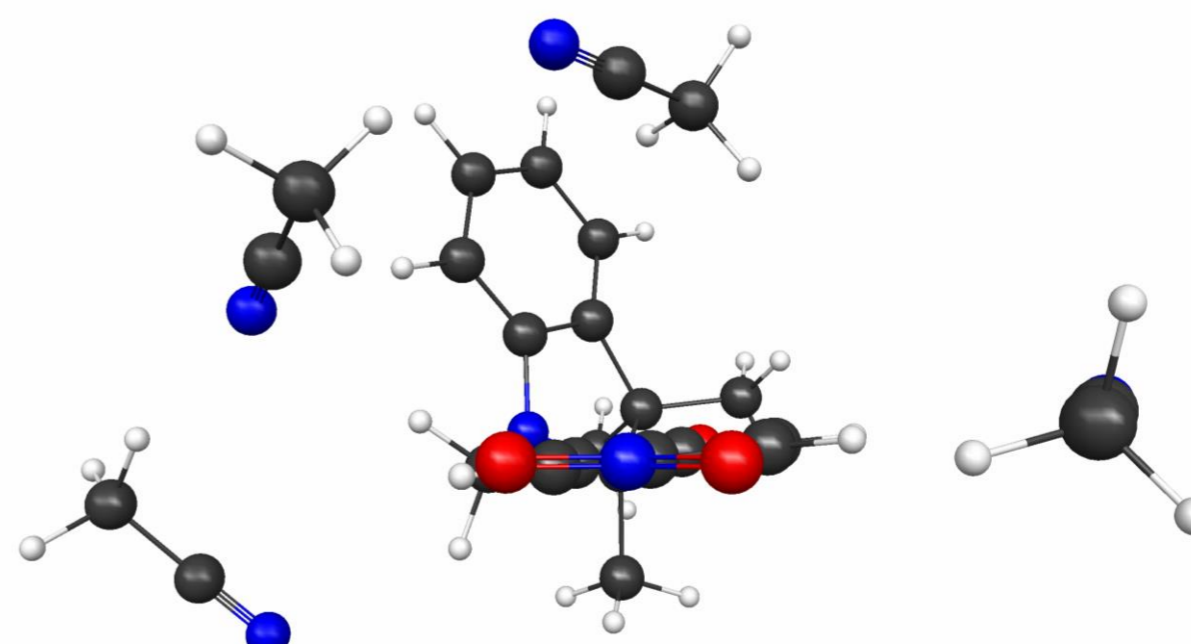
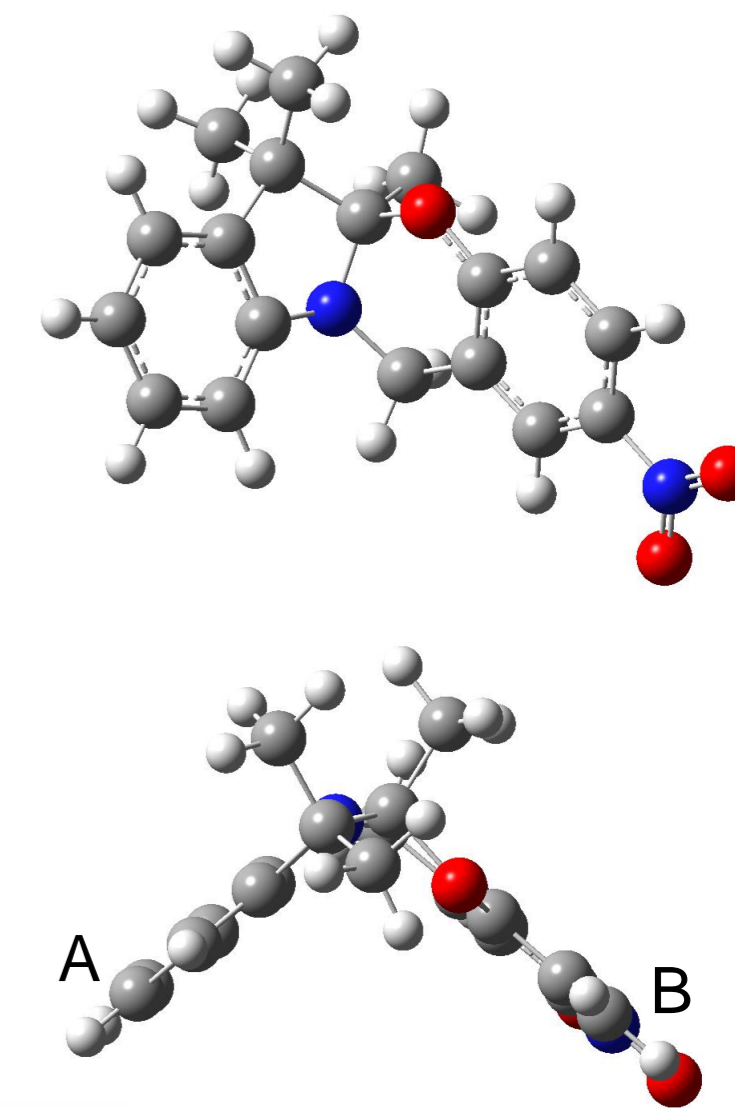
Todėl galima daryti prielaidą, kad sužadinta į S₂ būseną molekulė turi deformuotis judėdama mažiausios sistemos energijos kryptimi.

Literatūra:

- [1] W. D. Hoff, P. Dux, K. Hard, *Biochemistry* **33**, 13959 (1994)
- [2] T. E. Meyer, E. Yakali, M. Cusanovich, G. Tollin, *Biochemistry* **26**, 418 (1987)
- [3] D. S. Larsen, M. Vengris, I. H. M. van Stokkum, R. van Grondelle, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 563 (2003)
- [4] C. Ko, H.-J. Werner, T. J. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12710 (2003)
- [5] L. L. Premvardhan, F. Buda, R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **108**, 5138 (2004)
- [6] U. K. Genick, G. E. O. Borgstahl, K. Ng, Z. Ren, *Science* **275**, 1471 (1997)

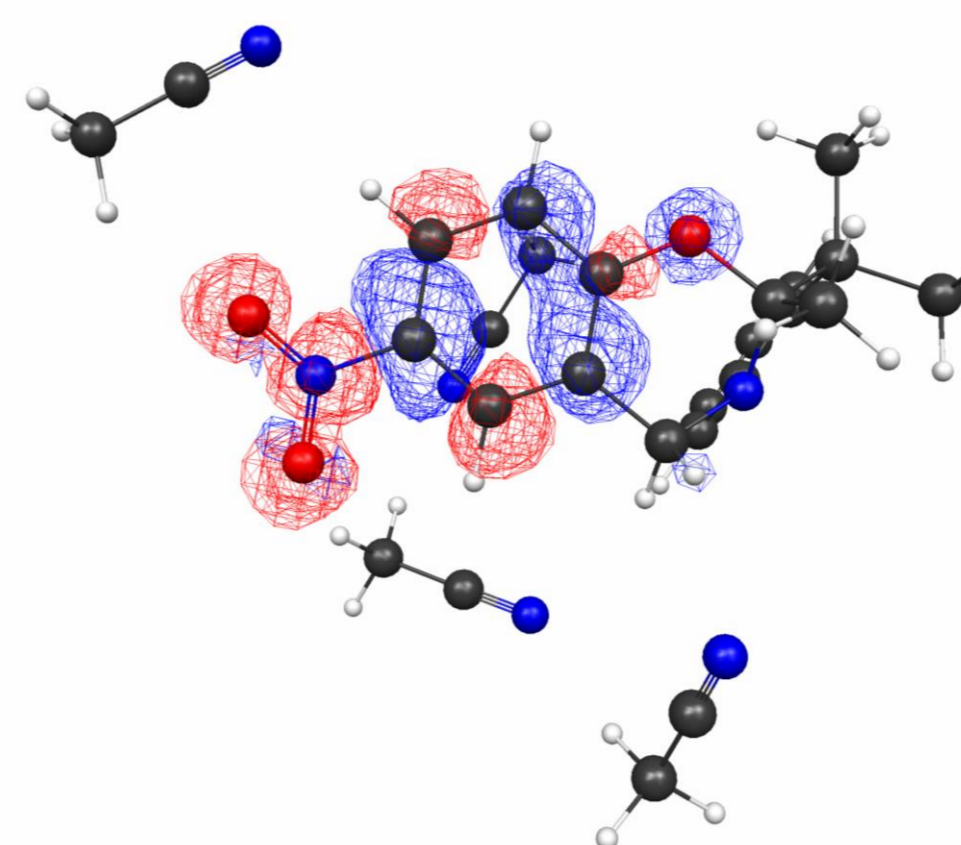
Indolo-benzoksazino junginys

- Susintetintas 2006 m. [7]
- Sudarytas iš dviejų skirtingose plokštumose esančių dalių (dešinėje)
- Spektroiniai tyrimai [8,9] rodo, kad po sužadavimo junginio dalys prasiskiria ir tampa priešingo krūvio
- Panašūs reiškiniai stebimi spiropiranų molekulėse [10]
- Eksperimentų metu junginys ištirpintas acetonitrile



2 pav. Indolo-benzoksazino molekulė: laisva ir acetonitrilo molekulių aplinkoje

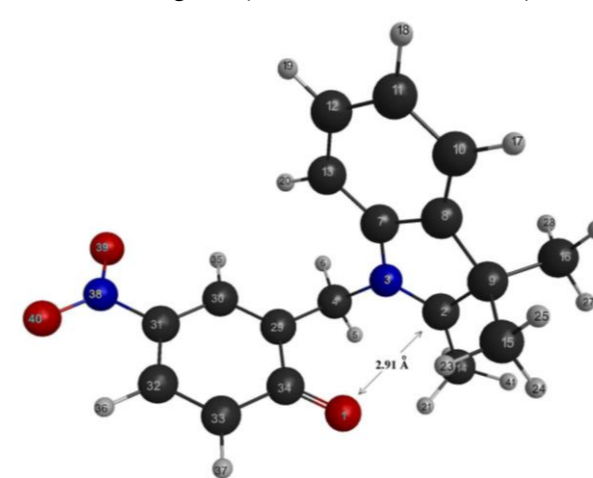
Siekiant įskaityti tirpiklio įtaką, sukurtas indolo-benzoksazino junginio acetonitrilo aplinkoje modelis. Gauta, kad junginys sudaro vandenilinių jungčių tinklą su 4 tirpiklio molekulėmis (2 pav.); daugiau tirpiklio molekulių prie šio darinio jungiasi silpnai.



1 lentelė. Indolo-benzoksazino junginio dalių krūviai po S₀-S₂ sužadavimo

Grupė	S0	S2	Atskirta
Ind (A)	0,012	0,525	0,700
pNph (B)	-0,032	-0,509	-0,700
CH ₃ -CN	0,020	-0,016	--

3 pav. Krūvio tankio pokytis indolo-benzoksazino junginyje žemiausio aktyvaus sužadavimo metu; raudonai pažymėtose srityse krūvio tankis padidėjo, mėlynose srityse sumažėjo (CIS metodas)



Apskaičiavome, kad pagrindinėje elektroninėje būsenoje elektroninio sužadavimo metu “nutrūkstanti” jungtis C-O pailgėja iki 2,91 Å . Tai artima stebimai eksperimente vertei – 3,01 Å [8].

Didžiausi elektroninio tankio pokyčiai žemiausio aktyvaus sužadavimo metu įvyksta B grupėje. Sužadavimo metu elektroninis krūvis pernešamas iš A dalies C-O aplinkos.

[7] V. Amankavičienė, W. Holzer, S. J. Asadauskas, A. Šačkus, *Theses from International Conference on Organic Synthesis*, 58 (2006)

[8] M. Barkauskas, V. Martynaitis, M. Vengris, *Lit. J. Phys.* **48**, 231 (2008)

[9] M. Tomasulo, S. Sortino, F. M. Raymo, *J. Org. Chem.* **73**(1), 118 (2008)

[10] A. O. Bulanov, L. D. Popov, I. N. Shcherbakov, Yu. N. Tkachenko, *Spectrochimica Acta Part A* **71**, 1146 (2008)