

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 Toliautas¹, Mindaugas Mačernis¹, Juozas Šulskus¹, Leonas Valkūnas^{1,2}

¹ Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

² Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutas, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius

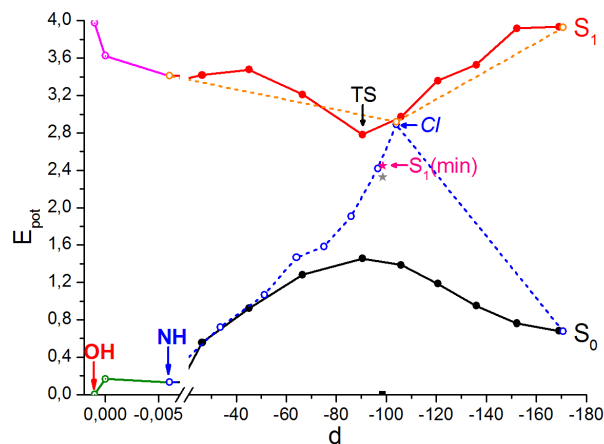
stepas.toliautas@ff.stud.vu.lt

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 [1]. Šifo bazės ir aplinkoje esančių vandens molekulių sąveika yra svarbus veiksnys mėginant paaiškinti eksperimentinius rezultatus [3]. Pranešime 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. Pagrindinės elektroninės būsenos modeliavimas atliktas *Gaussian09* paketu [4] naudojant tankio funkcionalo teoriją (DFT), o sužadintų būsenų spektrai apskaičiuoti nestacionariuoju DFT metodu (TD-DFT). Abiem atvejais pasirinktas B3LYP funkcionalas ir cc-pVTZ bazinių funkcijų rinkinys. Sužadintos būsenos geometrijos optimizavimas bei potencinių paviršių susikirtimo taško paieška atlikti *GAMESS-US* programa [5], naudojant BOP-LC funkcionalą. Skaičiavimams panaudoti atviros prieigos superkompiuteriai „Fizika 1000“ ir „Fizika 100“ [6].

MIEP molekulėje tarp fenolio žiedo deguonies atomo ir Šifo bazės azoto atomo yra protonas. Po elektroninio sužadavimo šis protonas lokalizuojasi prie azoto atomo, o Šifo bazė ima sukintis fenolio grupės atžvilgiu. Potencinės energijos paviršiai, keičiantis posūkio kampui d , pavaizduoti 1 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 minimumų sužadintos būsenos paviršiuje. Tyrimo metu rastos sužadintos būsenos minimumo ($S_1(\text{min})$), balno taško (TS) ir būsenų susikirtimo (CI) struktūros nesutampa. Tai reiškia, kad egzistuoja keli sužadintos molekulės relaksacijos kanalai, kurių santykinė svarba gali smarkiai priklausyti nuo aplinkos poveikio.

Naudojant tirpiklio modelius, atskirų struktūrų energijos būsenų spektras praktiškai nepakinta, tačiau pagrindinėje elektroninėje būsenoje protonas atsiduria arčiau azoto atomo (1 pav., NH padėtis). Šį reiškinį patvirtina anksčiau gauti rezultatai [1].



1 pav. MIEP junginio potencinės energijos paviršiai (vakuume), kintant kampui d tarp Šifo bazės ir fenolio grupės. *Žymėjimai:* OH, NH – skirtingą protono padėtį atitinkančios struktūros. Ištiesine linija pažymėtas reakcijos kelias per balno tašką (TS), punktyrine linija – kelias per susikirtimo tašką (CI). Žvaigždute pažymėta sužadintos būsenos S_1 minimumo padėtis.

Tirpiklio modeliai sumažina pagrindinės būsenos potencinę energiją pereinamosioms struktūroms. Tačiau sužadintos būsenos 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. Tai patvirtina, kad relaksacijos kanalai gali priklausyti nuo konkrečių vandens molekulių įtakos.

Reikšminiai žodžiai: protono pernaša, Šifo bazė, elektrono energijos spektras, potencinės energijos paviršiai.

Literatūra

- [1] M. Macernis, B. P. Kietis, S. H. Lin, M. Hayashi, L. Valkūnas, *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).
- [4] *Gaussian 09*, Revision C.01, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [5] M. W. Schmidt, M. S. Gordon et al., *J. Comp. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [6] <http://supercomputing.ff.vu.lt>