

Fotocheminės reakcijos kelio skaičiavimai molekulėms su sudėtinga sukimo grupe

Estimating photo-chemical reaction path of the molecule with a complex rotating group

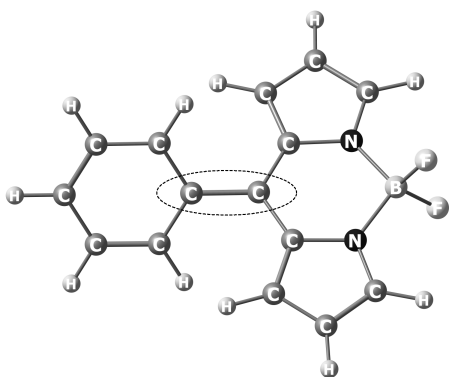
Stepas Toliautas¹, Aurimas Vyšniauskas²

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Cheminės fizikos institutas, Saulėtekio al. 9-III, LT-10222 Vilnius

²Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

stepas.toliautas@ff.vu.lt

Molekulinės grupės posūkis apie cheminę jungtį yra dažnai pasitaikanti šviesai jautrių molekulių reakcija į sužadimą. Molekulės struktūros pokytis gali būti stebimas kaip laikinas spalvos, sugerties ar spinduliuotės spektrų savybių kitimas. Jei ši fotocheminė reakcija priklauso ir nuo žadinamo junginio aplinkos sąlygų, tokią junginį tampa įmanoma naudoti kaip jutiklį, kurio pagrindinis privalumas – mikroskopiniai matmenys, tad ir puiki erdvinė skyra. Būtent tokiu principu yra pagrįsti šiuo metu aktyviai tyrinėjami mikroskopinės klamos jutikliai, sintetinami boro-dipirometeno (BODIPY) su prijungta molekuline sukimo grupe pagrindu (1 pav.).



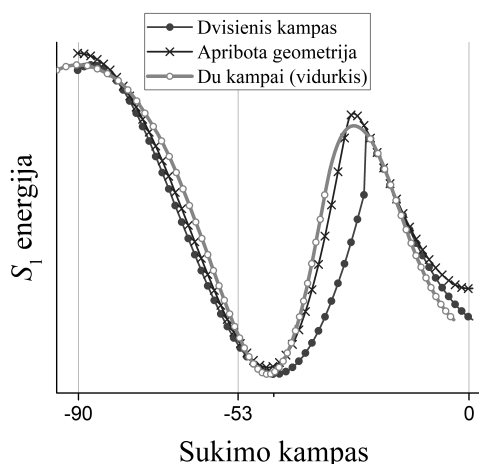
1 pav. BODIPY molekulės su fenilo grupe struktūra. Brūkšnine linija pažymėta sukimo jungtis

Nors populiariausių išvestinių BODIPY junginių eksperimentinės savybės yra žinomos, molekulių teorija grįstos šių savybių priežastys iki šiol nagrinėjamos retai. Svarbiausias sužadinto BODIPY junginio struktūros pokytis yra papildomos molekulinės grupės sukimas apie C–C jungtį, kuris perkelia junginį iš pradinio sužadintos būsenos energijos minimumo S_{IM} į deformuotą molekulę atitinkantį energijos minimumą S_{IR} . Ten junginys grįžta į pagrindinę energijos būseną S_0 ir po kurio laiko atgauna pradinę struktūrą. Viename iš ankstesnių teorinių BODIPY modelių [1] struktūros kitimui po sužadimo aprašyti naudotos dvi reakcijos koordinatės: sukimo apie C–C jungtį kampas bei BODIPY grupės plokštumos lenkimas per simetrijos ašį. Dėl didelių skaičiavimų resursų, reikalingų norint sukonstruoti dvi-matį potencinės energijos paviršių sužadintoje būsenoje, vėlesni tyrimai dažniausiai apsiribojo sukimo kampu.

Pagrindinė problema naudojant sukimo (dvisienį) kampą BODIPY junginių vyksmams aprašyti yra ta, kad šis kampas yra prastai apibrėžtas: deformuojantis BODIPY ir sukimo molekulinėms grupėms, pranyksta

idealizuotų plokštumų atskaitos taškai, tarp kurių nustatoma kampo reikšmė. Problemą galima spręsti dviem būdais: apribojant molekulės parametrų optimizaciją taip, kad reakcijos koordinatė išliktų tinkamai apibrėžta, arba įvertinant struktūros simetrijos elementus iš realistiškomis sąlygomis deformuotos molekulės parametrų sudėtingesniais skaičiavimais.

BODIPY išvestinių junginių palyginamojo tyrimo metu buvo nagrinėti ir sukimo kampo įvertinimo būdai. Nustatyta, kad reakcijos koordinatėi aprašyti naudojant vieną dvisienį kampą gautas S_1 būsenos energijos paviršius neatitinka molekulės simetrijos savybių (t. y. simetriškose padėtyse negaunamas energijos minimumas ar maksimumas), o apribojimus optimizavimą padidėja energijos reikšmės, atitinkančios labiau deformuotas struktūras. Todėl sukimo kampui įvertinti buvo pasirinktas sudėtinis parametras – dvisienių kampų, kurie idealizuotai struktūrai visada vienodi, aritmetinis vidurkis (2 pav.). Tokiu būdu apskaičiuota energijos paviršiaus forma labai gerai atitiko BODIPY junginių su fenilo ir nitrofenilo grupėmis eksperimentų rezultatus bei leido paaikškinti esminius šių junginių savybių skirtumus [2].



2 pav. BODIPY ir fenilo junginio S_1 būsenos potencinės energijos kreivės, gaunamos skirtingai apibrėžiant sužadimo reakcijos koordinatę

Reikšminiai žodžiai: BODIPY, kvantinė chemija, fotoaktyvios molekulės, elektroninio sužadimo relaksacija, potencinės energijos paviršiai.

Literatūra

- [1] F. Li, J. S. Lindsey *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 10001 (1998).
- [2] S. Toliautas, A. Vyšniauskas *et al.*, *Chem. Eur. J.* **25**, 10.1002/chem.201901315 (2019).