

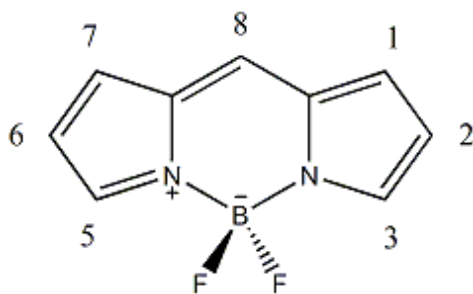
BODIPY molekulių su *mezo*-formilo pakaitais fluorescencijos gyvavimo trukmės priklausomybės nuo tirpiklio sudėties teorinis tyrimas

Theoretical Insights into Solvent Dependent Fluorescence Lifetimes in *Meso*-formyl BODIPY Derivatives

Delianas Palinauskas¹, Stepas Toliautas¹

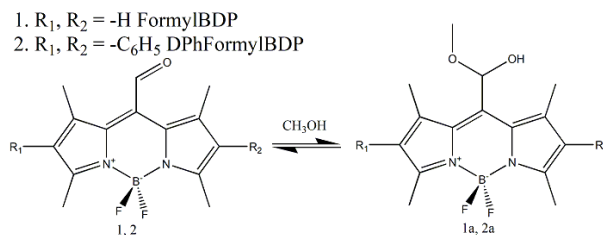
¹Cheminės fizikos institutas, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 9-III, 10222 Vilnius
delianas.palinauskas@ff.stud.lt

BODIPY (Boro dipirometenai) yra fluorescuojančių dažiklių klasė, kuri yra naudojama kaip žymenys įvairių analičių koncentracijos nustatymui bei ląstelių struktūros vaizdinimui. BODIPY (1 pav.) ir jo dariniai pasižymi aukštu spinduliavimo kvantiniu našumu, intensyvia fluorescencija bei aukštu fotostabilumu. Viena iš BODIPY dažiklių pritaikymo sričių yra klamos matavimas. Priklausomai nuo 8 (*mezo*) padėtyje esančio pakaito ir šoninių pakaitų prigimties šios molekulės fluorescencijos savybės kinta keičiantis aplinkinės terpės klampai [1].



1 Pav. BODIPY molekulės struktūra

Situacijose, kai tirpinys tiesiogiai reaguoja su tirpikliu, gali pasikeisti optiškai aktyvios molekulės cheminė sudėtis ir elektroninė struktūra, dėl ko atsiranda optinių parametrų pokyčiai. Šiame darbe nagrinėjamos dvi molekulės FormylBDP (2 pav. 1) ir DPhFormylBDP (2 pav. 2) turi formilo pakaitą 8 BODIPY fragmento padėtyje. Dėl šio pakaito 1 ir 2 molekulės gali reaguoti su metanoliu, sudarant hemiacetalus (1a, 2a). Neseniai atliktų eksperimentų rezultatai rodo [2], kad matuojant 1 molekulės fluorescencijos gesimo kreives glicerolio ir metanolio mišiniuose su vis didėjančia metanolio koncentracija, mažėja sužadintos būsenos gyvavimo trukmė. Padidėjus metanolio koncentracijai nuo 0 iki 100 % 1 molekulės sužadintos būsenos gyvavimo trukmė sumažėja 2 kartus. Tačiau 2 molekulės sužadintos būsenos gyvavimo trukmė beveik nepriklauso nuo metanolio koncentracijos.



2 pav. FormylBDP ir DPhFormylBDP molekulių reakcijos su metanoliu schema

Šiame darbe remiantis kvantinės chemijos skaičiavimais nagrinėjama, kaip galima reakcija su metanoliu daro įtaką sužadintos būsenos gyvavimo trukmei ir kodėl kinta tik 1 molekulės sužadintos būsenos gyvavimo trukmė didėjant metanolio koncentracijai. Pradinės ir reakcijos produktų geometrinės struktūros buvo optimizuotos tankio funkcionalo teorija naudojant PBE0 metodą ir cc-pVDZ funkcijų bazę. Reakcijos mechanizmai nagrinėjami apskaičiuojant mažiausios energijos kelią, jungiantį pradinę ir produktų konfigūracijas. Sužadintos būsenos spindulinės relaksacijos konstantos buvo apskaičiuotos remiantis adiabatine hesiano aproksimacija (angl. Adiabatic hessian). Visi skaičiavimai buvo atlikti su Orca 5.0.3 programiniu paketu. Darbe buvo naudotas Vilniaus universiteto aukšto našumo superkompiuteris „VU HPC“ Fizikos fakulteto dalyje.

Apskaičiuotas 1a ir 1 sužadintos būsenos gyvavimo trukmių santykis yra lygus 2,41. Šis santykis yra artimas eksperimentiškai nustatytam rezultatui, kas rodo, kad susidaręs 1a hemiacetalis lemia sužadintos būsenos gyvavimo trukmės pokytį.

Reikšminiai žodžiai: BODIPY, sužadintos būsenos gyvavimo trukmė, fluorescencija, tankio funkcionalo teorija, adiabatinis hesianas, reakcijos mechanizmas.

Literatūra

- [1] A. Loudet, K. Burgess, BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties, Chem. Rev. 107 (2007) 4891–4932.
- [2] R. Žvirblis, A. Vyšniauskas, J. Dodonova-Vaitkūnienė. (2022, kovo 15–18). Synthesis and investigation of meso-formyl BODIPY modified with phenyl rings at 2,6-positions [Stendinis pranešimas]. Open Readings 2022, Saulėtekio al. 3, Vilnius.