

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Oskaras Balkus

β -ciklodekstrino–apokarotenolio komplekso struktūra ir Ramano spektrinė analizė taikant tankio funkcionalų teoriją

Structure and Raman Spectral Analysis of the β -Cyclodextrin–Apocarotenal Complex Using Density Functional Theory

Magistro studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos studijų programa

Studentas

Oskaras Balkus

Leista ginti

2026-05-18

Darbo vadovas

doc. Mindaugas Mačernis

Instituto direktorius

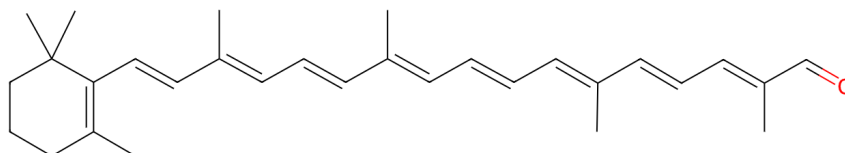
prof. Darius Abramavičius

Vilnius 2026

Turinys

1	Literatūros apžvalga	5
1.1	Karotinoidai	5
1.2	Ciklodekstrinai	8
1.3	Ciklodekstrinų įtaka karotinoidų Ramano spektrams	9
1.4	Darbo metodų apžvalga	12
2	Darbo rezultatai	17
2.1	Apokarotenolio ir ciklodekstrino kompleksų geometrijos paieška	17
2.2	Molekulinių kompleksų Ramano spektrai	22
2.3	Pokyčiai apokarotenolio molekulėje, galintys lemti Ramano spektro pokyčius . . .	24
3	Rezultatų aptarimas	27
4	Darbo išvados	28

Ižanga



1 pav. Trans- β -apo-8'-karotenolio struktūra [1].

Karotinoidai yra plačiai gamtoje paplitę organiniai pigmentai, randami augaluose, dumbliuose, bakterijose ir gyvūnuose, pasižymintys ryškiomis optinėmis savybėmis ir svarbiomis biologinėmis funkcijomis [2, 3]. Šie junginiai atlieka reikšmingą vaidmenį biologiniuose procesuose: dalyvauja šviesos sugertyje, energijos išsklaidyme, fotoapsaugoje bei vitamino A darinių susidaryme [4–6]. Karotinoidų savybės yra jautrios struktūriniais ir aplinkos pokyčiams, todėl skirtingose biologinėse sistemose jie gali atlikti skirtingas funkcijas [2].

Karotinoidų savybės, tokios kaip šviesos sugertis ar sklaida, yra glaudžiai susijusios su jų konjuguotos elektronų sistemos ilgiu ir molekulės geometrija. Keičiantis polieninės grandinės ilgiui, jos erdvinei konformacijai ar šalia jos esančioms funkcinėms grupėms, gali reikšmingai kisti šių junginių optinės ir vibracinės savybės [7, 8]. Karotinoidų duomenų bazėje šiuo metu nurodoma daugiau kaip 1200 skirtingų karotinoidų, kurie skiriasi savo struktūra ir dėl to pasižymi skirtingomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis [9]. Nors dalis karotinoidų, tokių kaip β -karotenas ar likopenas, yra išsamiai ištirti tiek eksperimentiniais, tiek teoriniais metodais, didelė dalis šių junginių vis dar nėra detalai nagrinėti. Siekiant geriau suprasti bendrus karotinoidų savybių dėsningumus ir jų priklausomybę nuo molekulinės struktūros bei aplinkos, tikslinga tirti ir mažiau nagrinėtus karotinoidus.

Šiame darbe tiriamas apokarotinoidas β -apo-8'-karotenolis (paveikslas 1). Apokarotinoidai susidaro skylant karotinoidų polieninei grandinei, o tokios reakcijos gali vykti tiek fermentiniu, tiek nefermentiniu būdu [6]. β -apo-8'-karotenolis yra apokarotinoidas, kurio polieninėje grandinėje yra aštuoni C=C ryšiai, viename molekulės gale yra β -žiedas, o kitame – aldehidinė karbonilo grupė. Dėl šios struktūros jis yra tinkamas modelinis junginys trumpesnės konjuguotos grandinės karotinoidų spektroskopinėms savybėms nagrinėti. Lyginant jo spektrines savybes su kitais panašiais, bet skirtingo grandinės ilgio ar skirtingas funkcinės grupės turinčiais karotinoidais, galima geriau įvertinti polieninės grandinės ilgio ir galinių grupių įtaką karotinoidų spektrinėms savybėms. Šis

junginys taip pat yra naudojamas maisto pramonėje kaip dažiklis E 160e, o jo sauga kaip maisto priedo buvo įvertinta Europos maisto saugos tarnybos [10]. Be to, β -apo-8'-karotenalis yra susijęs su provitamino A junginių metabolizmu, todėl yra svarbus ne tik spektroskopiniu, bet ir praktiniu požiūriu [6].

Taip pat šiame darbe tiriami β -apo-8'-karotenolio kompleksai su β -ciklodekstrinu. Ciklodekstrinai yra cikliniai oligosacharidai, plačiai taikomi farmacijoje ir maisto chemijoje [11]. Dėl nupjauto kūgio formos, hidrofilinio išorinio paviršiaus ir santykinai hidrofobinės vidinės ertmės jie gali į savo vidų įtraukti kitas molekules, sudarydami molekulinis superkompleksus nesudarant kovalentinių cheminių ryšių [11]. Tokių kompleksų susidarymas gali padidinti svečio molekulės stabilumą ir tirpumą vandenyje, todėl yra svarbus tiek teoriniu, tiek praktiniu požiūriu [12, 13]. Daliai karotinoidų parodyta, kad jie gali sudaryti molekulinis superkompleksus su ciklodekstrinais, o kompleksų susidarymą ir jų poveikį karotinoido struktūrai galima tirti lyginant karotinoidų monomerų ir jų kompleksų Ramano spektrus [14–16]. Jeigu ciklodekstrinai gali sudaryti kompleksą su β -apo-8'-karotenaliu, galima tikėtis tam tikrų šio junginio struktūrinių, elektroninių ar vibracinių savybių pokyčių, kurie turėtų atsispindėti Ramano spektre. Tokių kompleksų tyrimas leidžia nustatyti, kaip β -ciklodekstrinas veikia β -apo-8'-karotenolio savybes, ir palyginti, ar šis poveikis panašus į efektus, stebimus kituose karotinoidų ir ciklodekstrinų kompleksuose.

Ramano spektras gaunamas registruojant neelastingai molekulių išsklaidytą šviesą, kurios dažnio pokyčiai yra susiję su molekulių virpesiais. Kadangi Ramano spektras yra glaudžiai susijęs su molekulės struktūra, jis dažnai naudojamas kaip molekulinis „piršto antspaudas“. Karotinoidų Ramano spektruose ypač svarbios polieninės grandinės virpesiai, nes pagrindinės Ramano juostos yra susijusios su konjuguotos C=C ir C–C ryšių sistemos virpesiais [7, 8]. Dėl to Ramano spektras yra jautrus konjuguotos elektronų sistemos ilgiui, polieninės grandinės geometrijai ir karotinoido sąveikai su aplinka [17, 18]. Tokie efektai jau buvo parodyti nagrinėjant kitus karotinoideus bei jų kompleksus su ciklodekstrinais [14–16]. Ramano spektrų skaičiavimas kvantinės chemijos metodais leidžia susieti eksperimentinius rezultatus su teoriniais modeliais ir detaliau paaiškinti stebimų spektro pokyčių kilmę [7, 8].

Šio **darbo tikslas** yra ištirti β -apo-8'-karotenolio ir jo kompleksų su β -ciklodekstrinu Ramano spektrus kvantinės chemijos metodais, palyginti gautus rezultatus ir paaiškinti, nuo ko priklauso β -apo-8'-karotenolio Ramano spektras bei kaip jis yra paveikiamas β -ciklodekstrino.

Šio darbo uždaviniai:

1. Surasti labiausiai tikėtinus β -apo-8'-karotenolio ir β -ciklodekstrino molekulinis superkompleksus.
2. Įvertinti, kaip pasikeičia β -apo-8'-karotenolio Ramano spektras, priklausomai nuo β -ciklodekstrino padėties.
3. Nustatyti galimas Ramano spektro poslinkių priežastis.
4. Palyginti β -apo-8'-karotenolio Ramano spektro pokyčius su panašiais efektais, stebimais kitiems karotinoidams literatūroje.

1 Literatūros apžvalga

1.1 Karotinoidai

Karotinoidų struktūra

Karotinoidai yra organinės molekulės, kurių struktūrai būdinga ilga konjuguota polieninė grandinė, sudaryta iš pakaitomis išsidėsčiusių viengubų ir dvigubų anglies–anglies ryšių [2, 3]. Išilgai šios grandinės susidaro nelokaluota π -elektronų sistema, lemianti svarbiausias karotinoidų optines, fotofizikines ir chemines savybes [2, 18]. Karotinoidų struktūra gali būti modifikuota įvairiais būdais: keičiantis polieninės grandinės ilgiui, galinių grupių sandarai, jų orientacijai erdvėje [3]. Šie struktūriniai skirtumai keičia efektyvų konjugacijos ilgį ir dėl to gali paveikti karotinoidų sugerties, Ramano sklaidos ir kitas spektroskopines savybes [7, 19].

Pagal cheminę sudėtį karotinoidai dažniausiai skirstomi į dvi pagrindines grupes: karotenus ir ksantofilus. Karotenai yra angliavandeniliniai karotinoidai, sudaryti tik iš anglies ir vandenilio atomų, o ksantofilai turi deguonies atomų, pavyzdžiui, hidroksilo, karbonilo ar epoksido grupių [3]. Galinės karotinoidų grupės gali būti ciklinės arba neciklinės, o jų orientacija polieninės grandinės atžvilgiu gali keisti π -elektronų sistemos delokalizaciją [19].

Šiame darbe tiriamas junginys – trans- β -apo-8'-karotenalis – yra deguonies turintis apokarotinoidas, turintis aldehydinę grupę viename polieninės grandinės gale ir β -žiedą kitame gale. Jo konjuguotoje polieninėje grandinėje yra aštuoni C=C ryšiai, o karbonilinė C=O grupė taip pat gali prisidėti prie efektyvios konjugacijos ir spektroskopinių savybių pokyčių [20, 21].

Karotinoidų svarba

Karotinoidai yra svarbūs įvairiems fizikiniams, cheminiams ir biologiniams procesams. Fotosintezę vykdančiuose organizmuose jie dalyvauja šviesos sugertyje, energijos perdavime chlorofilams, fotoapsaugoje ir pigmentinių kompleksų stabilizavime [4, 5]. Dėl ryškių spalvų ir biologinio aktyvumo karotinoidai taip pat yra svarbūs maisto, pašarų, kosmetikos ir farmacijos srityse [3, 22].

Fotosintezę vykdančiuose organizmuose karotinoidai atlieka kelias tarpusavyje susijusias funkcijas. Pirmiausia, dėl savo elektroninių lygmenų struktūros jie sugeria šviesą mėlynai žalioje spektro srityje, kurioje chlorofilų sugertis yra silpnesnė, todėl gali papildyti chlorofilų šviesos sugertį fotosintetiniuose kompleksuose [4, 5]. Be to, karotinoidai dalyvauja fotoapsaugoje: jie gali slopinti sužadintas chlorofilų būsenas ir reaktyviasias deguonies formas, taip apsaugodami fotosintezę vykdančius kompleksus nuo fotooksidacinės pažaidos [4, 23, 24]. Šios savybės glaudžiai susijusios su karotinoidų konjuguota polienine grandine, kuri lemia tiek jų šviesos sugertį, tiek energijos išsklaidymo galimybes.

Žmogaus organizmui karotinoidai svarbūs keliais aspektais. Kai kurie karotinoidai, turintys tinkamą struktūrą, gali veikti kaip provitamino A junginiai ir būti fermentiškai skaidomi iki retinalio, iš kurio susidaro kiti vitamino A dariniai [6, 25]. Vitaminas A ir jo dariniai yra svarbūs regėjimui, imuninės sistemos veiklai, ląstelių dalijimaisiu ir kitiems biologiniams procesams [26, 27]. Karotinoidai taip pat gali dalyvauti antioksidaciniuose procesuose, nes jų elektronais turtinga polieninė

grandinė leidžia sąveikauti su reaktyviosiomis deguonies formomis ir laisvaisiais radikalais [2,22,28]. Vis dėlto antioksidacinis karotinoidų poveikis priklauso nuo molekulės struktūros, koncentracijos, aplinkos ir oksidacijos sąlygų, todėl jis negali būti apibūdinamas vienareikšmiškai [28].

Karotinoidai dažnai siejami su geltona, oranžine ir raudona biologinių audinių spalva, nes jų konjuguota sistema sugeria bangas mėlynoje–žalioje regimosios šviesos srityje, o raudonoje–geltonoje srityje atspindi [3,29]. Dėl šių optinių savybių dalis karotinoidų naudojami kaip natūralūs maisto dažikliai. Kai kurie karotinoidų skilimo produktai ir apokarotinoidai taip pat yra svarbūs kaip kvapiosios ar biologiškai aktyvios medžiagos [25,30].

Karotinoidų savybių priklausomybė nuo struktūros

Karotinoidų optinės ir virpesinės savybės glaudžiai susijusios su konjuguotos polieninės grandinės ilgiu, jos planariškumu ir galinių grupių struktūra [7, 18]. Didėjant efektyviam konjugacijos ilgiui, paprastai mažėja elektroninių perėjimų energija, todėl sugerties maksimumai pasislenka į ilgesnių bangų pusę [18, 19]. Tuo pačiu keičiasi ir Ramano spektro juostų padėtys, ypač ν_1 juostos, susijusios su C=C ryšių tempimo virpesiais [7, 8].

Struktūriniai pokyčiai, tokie kaip cis–trans izomerizacija, β -žiedo pasisukimas polieninės grandinės atžvilgiu ar karbonilinės grupės įtraukimas į konjuguotą sistemą, gali pakeisti efektyvų konjugacijos ilgį [19–21]. Dėl šios priežasties net ir nedideli molekulės geometrijos arba aplinkos pokyčiai gali atsispindėti karotinoidų sugerties ir Ramano spektruose. Tai ypač svarbu tiriant karotinoidų kompleksus su kitomis molekulėmis, nes kompleksacija gali lokaliai pakeisti karotinoido geometriją, elektronų delokalizaciją arba virpesinių modų pobūdį [14–16].

Karotinoidų Ramano spektrai

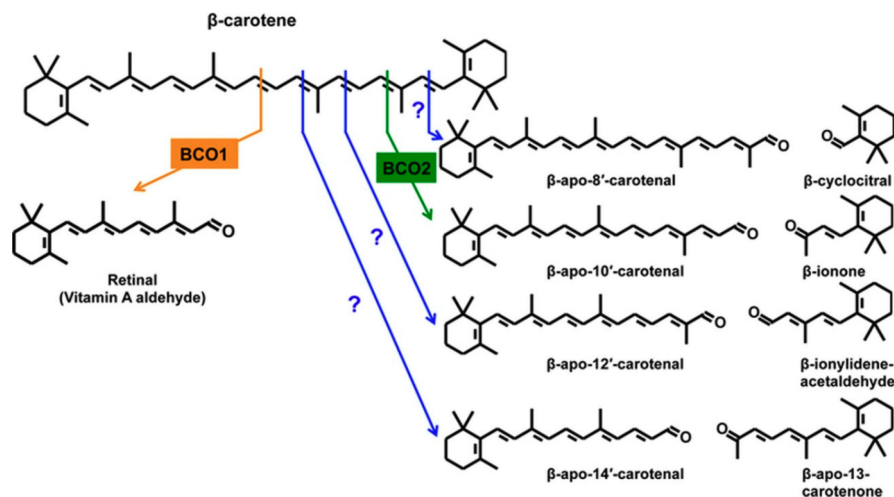
Karotinoidų Ramano spektruose dažniausiai išskiriamos trys pagrindinės juostos, žymimos ν_1 , ν_2 ir ν_3 [7, 18]. Visos jos yra susijusios su virpesiais, vykstančiais konjuguotoje polieninėje grandinėje arba su ja susijusiose grupėse, todėl Ramano spektroskopija yra vienas iš svarbiausių metodų karotinoidų struktūriniams pokyčiams tirti.

Intensyviausia Ramano spektro juosta ν_1 paprastai siejama su C=C ryšių tempimo virpesiais polieninėje grandinėje ir dažniausiai stebima maždaug $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ srityje [7,8]. Juosta ν_2 , esanti apie 1150 cm^{-1} , siejama su C–C ryšių tempimo virpesiais ir C–H lenkimo virpesių indėliu [8, 18]. Trečioji pagrindinė juosta ν_3 , stebima apie 1000 cm^{-1} , siejama su metilo grupių virpesiais, susietais su polieninės grandinės C–H virpesiais [8, 18]. Kadangi šių juostų padėtys ir intensyvumai priklauso nuo molekulės struktūros, karotinoidų Ramano spektrai yra jautrūs polieninės grandinės ilgiui, izomerinei būsenai, galinių grupių orientacijai ir sąveikai su aplinka [7, 17].

Eksperimentiniai ir teoriniai tyrimai rodo, kad karotinoidams sąveikaujant su aplinka jų Ramano spektro juostos gali pasislinkti, išplatėti arba pakeisti santykinius intensyvumus [14,17]. Tokie efektai buvo stebėti, pavyzdžiui, karotinoidų biologiniuose aplinkose, baltyminėje aplinkoje ir kompleksuose su ciklodekstrinais [15–17,31]. Vis dėlto skirtingų karotinoidų Ramano juostų poslinkiai gali būti nevienodi, nes juos lemia ne tik konjuguotos grandinės ilgis, bet ir molekulės simetrija, galinių grupių struktūra, efektyvi konjugacija bei virpesinių modų sąryšiai [20,21]. Dėl šios priežasties,

jeigu norima paaiškinti Ramano spektro pokyčius, dažnai reikia derinti eksperimentinius duomenis su kvantinės chemijos skaičiavimais ir normalinių virpesių analize [7, 8].

Apokarotinoidai ir trans- β -apo-8'-karotenalis



2 pav. β -karoteno fermentinio skilimo reakcijų schema. BCO1 katalizuoja centrinį skilimą, kurio metu susidaro retinalis, o BCO2 katalizuoja ekscentrinį skilimą ties 9',10' ryšiu [25].

Apokarotinoidai yra karotinoidų skilimo ties polienine grandine produktai. Jie gali susidaryti fermentiniu būdu, dalyvaujant karotinoidų oksigenazėms, arba nefermentiniu būdu, karotinoidams reaguojant su reaktyviosiomis deguonies formomis [25, 30]. Dėl trumpesnės konjuguotos grandinės ir dažnai esančių karbonilinių arba karboksilinių grupių apokarotinoidai pasižymi kitokiomis fizikinėmis, cheminėmis ir biologinėmis savybėmis nei jų pirminiai karotinoidai [25].

Žmogaus organizme žinomi du fermentai, galintys katalizuoti specifinius karotinoidų C=C ryšių skilimus: β -karoteno 15,15'-dioksigenazė (BCO1) ir β -karoteno 9',10'-dioksigenazė (BCO2) [25]. BCO1 katalizuoja centrinį provitamino A karotinoidų skilimą ir gali sudaryti retinalį, todėl šis fermentas yra svarbus vitamino A darinių susidarymui [6, 25]. BCO2 katalizuoja ekscentrinį karotinoidų skilimą, kurio metu susidaro trumpesni apokarotinoidai, tačiau retinalis nėra pagrindinis šios reakcijos produktas [25]. Šių fermentų galimos skilimo vietos schematiškai pavaizduotos 2 paveiksle.

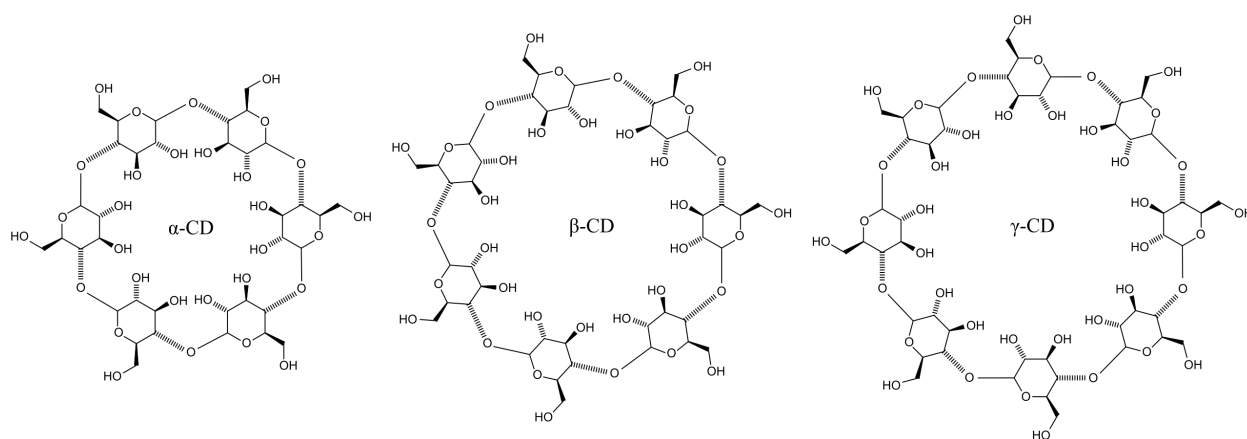
Trans- β -apo-8'-karotenalis yra apokarotinoidas, randamas kai kuriuose augaliniuose produktuose, įskaitant špinatus ir citrusinius vaisius [30]. Jis pasižymi oranžine arba raudonai oranžine spalva ir yra naudojamas kaip maisto dažiklis E 160e [10]. Europos maisto saugos tarnyba yra atlikusi šio junginio, kaip maisto priedo, saugos vertinimą ir buvo patvirtintas kaip saugus vartojimui [10]. Kadangi β -apo-8'-karotenalis turi β -žiedą ir konjuguotą karbonilinę grupę, jis taip pat yra įdomus kaip modelinis junginys tiriant, kaip trumpesnė polieninė grandinė ir karbonilinė grupė veikia karotinoidų spektroskopines savybes.

β -apokarotenaliai dažniausiai siejami su β -karoteno skilimo reakcijomis. Priklausomai nuo galinės žiedinės grupės tipo, gali būti skiriami α - ir β -apokarotenaliai: α -apokarotenaliai turi α -žiedą, o β -apokarotenaliai – β -žiedą [25, 32]. Tokie junginiai yra naudingi tiriant struktūros ir

savybių ryšius, nes jų polieninė grandinė yra trumpesnė nei daugumos simetrinių C_{40} karotinoidų, tačiau išlaiko pagrindinius konjuguotos sistemos spektroskopinius bruožus.

Trans- β -apo-8'-karotenolio spektrinės savybės panašios į kitų konjuguotų karotinoidų, tačiau dėl molekulės asimetrijos ir karbonilinės grupės jos turi savitų bruožų. All-trans izomero atveju ryški Ramano spektro ν_1 juosta stebima apie 1530 cm^{-1} , o pagrindinis sugerties maksimumas yra apie 480 nm [20]. Skirtingų izomerų spektrai gali kisti: Ramano C=C tempimo juosta gali pasislinkti iki maždaug $+18\text{ cm}^{-1}$, o sugerties maksimumas – iki maždaug 10 nm į mėlynąją sritį [20]. Šie pokyčiai rodo, kad β -apo-8'-karotenolio spektroskopinės savybės jautriai priklauso nuo konjuguotos grandinės geometrijos, izomerinės būsenos ir karbonilinės grupės indėlio į efektyvią konjugaciją [20, 21].

1.2 Ciklodekstrinai



3 pav. α -, β - ir γ -ciklodekstrinų struktūros.

Ciklodekstrinai yra cikliniai oligosacharidai, sudaryti iš α -D-gliukopiranozės vienetų, sujungtų α -(1 $\rightarrow$ 4) glikozidiniais ryšiais [11]. Šios molekulės susidaro fermentinės krakmolo degradacijos metu ir pasižymi gerai apibrėžta trimatine struktūra. Dėl ciklinės sandaros ciklodekstrinai įgauna nupjauto kūgio formą, kurios išorinis paviršius yra hidrofilinis, o vidinė ertmė – santykinai hidrofobinė [11, 33]. Išorinį paviršių formuoja hidroksilo grupės, todėl ciklodekstrinai gali sąveikauti su vandeniu, o vidinė ertmė, sudaryta iš gliukozės žiedų angliavandenilinių fragmentų ir glikozidinių deguonies atomų, sudaro palankią aplinką hidrofobinėms molekulių dalims įsiterpti [11].

Dėl šios amfipatinės prigimties ciklodekstrinai geba sudaryti nekovalentinius kompleksus su įvairiomis mažamolekulinėmis ir vidutinio dydžio organinėmis molekulėmis [11]. Tokie kompleksai dažnai apibūdinami kaip „šeimininko–svečio“ (angl. *host–guest*) tipo sąveikos, kuriose ciklodekstrinas veikia kaip šeimininkas, o į jo ertmę įsiterpianti molekulė – kaip svečias. Kompleksų susidarymą lemia keli veiksniai: hidrofobinės sąveikos, van der Waals jėgos, vandeniliniai ryšiai, elektrostatinės sąveikos ir entropiniai efektai, susiję su vandens molekulių išstūmimu iš ciklodekstrino ertmės [11, 34]. Kadangi šios sąveikos yra nekovalentinės, susidarę kompleksai yra dinamiški ir grįžtami, o jų stabilumas priklauso nuo svečio molekulės dydžio, formos, poliškumo ir suderinamumo su ciklodekstrino ertme [11, 35].

Dažniausiai nagrinėjamos trys pagrindinės natūralių ciklodekstrinų rūšys: α -, β - ir γ -ciklodekstrinai, sudaryti atitinkamai iš 6, 7 ir 8 gliukozės vienetų [11]. Šie homologai skiriasi vidinės ertmės dydžiu, kuris yra vienas svarbiausių veiksnių, lemiančių jų kompleksavimo savybes [35]. α -ciklodekstrinas turi mažiausią ertmę ir yra tinkamesnis mažesnėms molekulėms arba jų fragmentams įtraukti, β -ciklodekstrinas pasižymi vidutinio dydžio ertme ir yra plačiai naudojamas dėl tinkamo dydžio, prieinamumo bei pritaikomumo, o γ -ciklodekstrinas turi didžiausią ertmę, leidžiančią kompleksuoti stambesnes ar erdviškai labiau išsiplėtusias molekules [11, 35]. Šių ciklodekstrinų struktūros pateiktos 3 paveiksle.

Svarbi ciklodekstrinų savybė yra jų gebėjimas modifikuoti įtrauktų molekulių fizikines ir chemines savybes. Superkompleksų susidarymas gali reikšmingai padidinti hidrofobinių junginių tirpumą vandenyje, apsaugoti juos nuo oksidacijos, pakytimų dėl sąveikos su šviesa ar kitų išorinių veiksnių, taip pat pakeisti jų reaktyvumą ir spektroskopines charakteristikas [11, 13]. Dėl šių savybių ciklodekstrinai plačiai taikomi farmacijoje, maisto chemijoje, kosmetikoje, analitinėje chemijoje ir medžiagų moksle [11].

Karotinoidų atveju ciklodekstrinai yra ypač svarbūs dėl šių junginių hidrofobinės prigimties ir jautrumo aplinkos poveikiui. Karotinoidai turi ilgą konjuguotą π -elektronų sistemą, tačiau jų tirpumas vandenyje yra labai ribotas, o stabilumas priklauso nuo šviesos, deguonies, temperatūros ir oksiduojančių medžiagų poveikio [13, 34]. Ciklodekstrinų sudaromi molekuliniai superkompleksai gali padidinti karotinoidų tirpumą polinėse terpėse ir sumažinti jų degradaciją, izoliuodami hidrofobines ar reaktyvias molekules dalis nuo aplinkos [12, 13]. Be to, ciklodekstrino ertmė sudaro specifinę mikroaplinką, kuri gali paveikti karotinoido geometriją, efektyvų konjugacijos ilgį ir vibracines savybes, todėl kompleksacija gali atsispindėti UV–Vis sugerties ir Ramano spektruose [14–16].

Literatūroje aprašyta įvairių ciklodekstrinų ir karotinoidų kompleksų sudarymo pavyzdžių, apimančių tiek eksperimentinius, tiek teorinius tyrimus. Eksperimentiniuose darbuose kompleksų susidarymui ir jų poveikiui karotinoidų savybėms tirti dažnai naudojama UV–Vis sugerties, FTIR, NMR ir Ramano spektroskopija [12, 14]. Tuo tarpu kvantinės chemijos ir molekulių dinamikos metodai leidžia detaliau nagrinėti kompleksų struktūrą, stabilumą bei sąveikos pobūdį molekuliniu lygmeniu [14, 16, 34]. Vis dėlto dėl didelės karotinoidų struktūrinės įvairovės, konformacinio lanktumo ir skirtingų galimų ciklodekstrino padėčių svečio molekulės atžvilgiu daugelio karotinoidų ir ciklodekstrinų sistemų sąveikos mechanizmai vis dar nėra iki galo supracasti.

Atsižvelgiant į tai, ciklodekstrinų ir karotinoidų molekuliniai superkompleksai išlieka aktualus tyrimų objektas. Jų analizė leidžia geriau suprasti struktūros ir savybių ryšius, ypač kalbant apie optines ir spektroskopines charakteristikas, kurios yra svarbios tiek fundamentiniuose, tiek taikomuosiuose karotinoidų tyrimuose.

1.3 Ciklodekstrinų įtaka karotinoidų Ramano spektrams

Kaip aptarta ankstesniuose poskyriuose, karotinoidų Ramano spektrai yra jautrūs konjuguotos polieninės grandinės struktūrai, efektyviam konjugacijos ilgiui, galinių grupių orientacijai ir molekulės sąveikai su aplinka [7, 8, 18]. Dėl šios priežasties ciklodekstrinų ir karotinoidų kompleksų susidarymas gali pasireikšti Ramano juostų poslinkiais, intensyvumų pokyčiais arba juostų formos

pakitimais [14–16]. Šiame poskyryje trumpai aptariami literatūroje aprašyti mechanizmai, kurie gali lemti karotinoidų Ramano spektro pokyčius sąveikaujant su ciklodekstrinais arba keičiantis molekulės konformacijai. Ypatingas dėmesys skiriamas tiems veiksniams, kurie gali būti aktualūs šiame darbe tiriamam β -apo-8'-karotenaliui: β -žiedo orientacijai, polieninės grandinės geometrijai ir karbonilinės grupės poveikiui.

β -žiedo įtaka karotinoidų Ramano spektrams

β -apo-8'-karotenalis yra apokarotinoidas, struktūriškai susijęs su β -karotenu ir turintis vieną β -žiedą. Todėl, nagrinėjant jo kompleksus su β -ciklodekstrinu, svarbu atsižvelgti į tai, kaip β -žiedo padėtis gali paveikti karotinoidų Ramano spektrus. Literatūroje parodyta, kad β -žiedo C=C ryšys tik iš dalies dalyvauja bendroje konjuguotoje sistemoje, nes žiedo plokštuma nėra sutapusi su polieninės grandinės plokštuma [19]. Dėl to β -žiedo orientacijos pokyčiai gali keisti efektyvų konjugacijos ilgį ir atsispindėti Ramano ν_1 juostos padėtyje.

Tiriant β -karoteno kompleksus su ciklodekstrinais ir chitooligosacharidais, Mačernis ir bendra- autoriai parodė, kad ν_1 juostos poslinkiai gali būti siejami su β -žiedų dvisienių kampų pokyčiais ir skirtingais all-trans- β -karoteno konformerais [15]. Šiame darbe nustatyti trans–trans, trans–cis ir cis–cis tipo konformeriai pasižymi skirtingomis ν_1 juostos padėtimis, o skirtumas tarp jų siekia kelis cm^{-1} [15]. Tai rodo, kad aplinka, galinti paveikti β -žiedo orientaciją arba konformerų santykį, gali lemti ir Ramano spektro pokyčius.

Vis dėlto toks mechanizmas nėra universalus visiems karotinoidų ir ciklodekstrinų kompleksams. Likopenas neturi β -žiedų, tačiau jo kompleksuose su β -ciklodekstrinu taip pat stebimi ν_1 juostos poslinkiai [16]. Todėl ciklodekstrinų poveikis karotinoidų Ramano spektrams negali būti aiškinamas vien galinių β -žiedų orientacijos pokyčiais. β -žiedo analizė yra ypač svarbi molekulėms, turinčioms tokį struktūrinį fragmentą, tačiau kitų veiksnių – polieninės grandinės geometrijos, aplinkos poveikio ir funkcinių grupių – indėlis taip pat turi būti įvertintas.

Polieninės grandinės geometrijos įtaka Ramano juostų poslinkiams

Karotinoidų ν_1 juosta, priskiriama C=C ryšių tempimo virpesiams, glaudžiai susijusi su polieninės grandinės efektyviu konjugacijos ilgiu [7, 8, 18]. Didėjant efektyviam konjugacijos ilgiui, C=C tempimo juosta paprastai pasislenka į mažesnių banginių skaičių pusę, o konjugacijai trumpėjant – į didesnių banginių skaičių pusę [7, 8]. Efektyvus konjugacijos ilgis priklauso ne tik nuo formalaus C=C ryšių skaičiaus, bet ir nuo molekulės planariškumo, cis–trans izomerijos, galinių grupių orientacijos ir sąveikos su aplinka [18, 19].

Karotinoidų sąveika su ciklodekstrinais gali pakeisti polieninės grandinės konformaciją. De Oliveira ir bendraautoriai, tirdami β -karoteno, likopeno, astaksantino ir norbiksino kompleksus su β -ciklodekstrinu, nustatė, kad ν_1 juosta yra jautri kompleksacijos poveikiui [14]. Autoriai šiuos poslinkius siejo su karotinoido konformacijos pokyčiais ir C=C bei C–C ryšių lokalizacijos pakitimais kompleksui susidarius [14]. Ši interpretacija rodo, kad ciklodekstrino poveikis gali pasireikšti ne tik kaip tiesioginis konkrečios funkcinės grupės perturbavimas, bet ir kaip visos polieninės grandinės vibracinio atsako pokytis.

Aplinkos poveikis karotinoidų virpesiams

Karotinoidų Ramano juostų poslinkiai nebūtinai turi būti susiję tik su dideliais statinės molekulės geometrijos pokyčiais. Jie taip pat gali atsirasti dėl pasikeitusios molekulės mikroaplinkos, tarpmolekulinių sąveikų arba virpesių amplitudžių apribojimo. Tai ypač svarbu tiriant karotinoideus kietoje fazėje arba kompleksuose, kuriuose gali keistis karotinoide sąveika su kitomis molekulėmis.

Likopeno ir β -ciklodekstrino kompleksų tyrimai parodė, kad Ramano juostų poslinkiai gali būti susiję su karotinoide aplinkos ir agregacijos būsenos pokyčiais [16]. Diska ir bendraautorai likopeno ν_1 poslinkį siejo su sumažėjusiomis likopeno–likopeno sąveikomis, monomerinei būsenai artimesne aplinka ir metilo grupių virpesių apribojimu [16]. Šis pavyzdys rodo, kad ciklodekstrino sukeltas Ramano poslinkis gali atsirasti ir be didelių statinės geometrijos pokyčių arba β -žiedo orientacijos efekto.

Funkcinių grupių įtaka karotinoidų Ramano spektrams

Funkcinės grupės gali reikšmingai pakeisti karotinoidų elektronines ir vibracines savybes, ypač tada, kai jos yra susijusios su konjuguota polienine grandine. Karotinoiduose hidroksilo grupės dažnai daro santykinai nedidelę įtaką pagrindinėms Ramano juostų padėtimis, tuo tarpu karbonilinės grupės gali stipriau paveikti efektyvią konjugaciją ir vibracinių modų pobūdį [21]. Takaya ir bendraautorai parodė, kad karboniliniai pakaitai β -karoteno dariniuose gali keisti efektyvų konjugacijos ilgį ir vibracinės relaksacijos dinamiką, o hidroksilo grupės poveikis yra gerokai silpnesnis [21].

Karbonilinės grupės poveikis ypač svarbus asimetriškiems karotinoidams, tokiems kaip β -apo-8'-karotenalis. Fujii ir bendraautorai, lygindami simetriškus ir asimetriškus karotinoideus, parodė, kad jų spektrines savybes reikia aiškinti atsižvelgiant ne tik į C=C grandinės ilgį, bet ir į C=O ryšio indėlį bei konjuguotos sistemos asimetriją [20]. Autoriai terminalinės karbonilinės grupės poveikį įvardijo kaip karbonilo efektą, kuris gali pakeisti efektyvios konjugacijos pasiskirstymą molekulėje [20]. Jų pateikti β -apo-8'-karotenolio izomerų rezonansinio Ramano duomenys rodo, kad C=C tempimo juostos padėtis gali kisti keliolikos cm^{-1} intervale, priklausomai nuo izomerinės būsenos [20].

Todėl, nagrinėjant β -apo-8'-karotenolio kompleksus su β -ciklodekstrinu, svarbu atsižvelgti ne tik į β -žiedo orientaciją ar polieninės grandinės geometriją, bet ir į aldehydinės C=O grupės mikroaplinką. Jeigu ciklodekstrinas sąveikauja su karboniline molekulės puse, tokia sąveika gali pakeisti karbonilinės grupės dalyvavimą konjuguotos sistemos virpesiuose ir taip atspindėti Ramano spektro ν_1 juostos padėtyje.

1.4 Darbo metodų apžvalga

Suderintinio lauko metodas (SCF)

Kvantinės chemijos metoduose elektroninės struktūros uždavinys yra dažnai suvedamas į tikrinių verčių lygčių sprendimą. Daugiaelektronėms sistemoms šių lygčių analiziniai sprendiniai paprastai neegzistuoja, todėl taikomi skaitmeniniai artiniai metodai. Vienas iš svarbiausių tokių metodų yra suderintinio lauko metodas (angl. *self-consistent field*, SCF), naudojamas Hartree–Focko ir Kohn–Sham DFT lygčių sprendimui [36].

SCF metodo esmė yra ta, kad sprendžiamas operatorius priklauso nuo ieškomų orbitalių arba elektronų tankio, todėl lygtis tampa netiesinė. Pradžioje pasirenkama pradinė orbitalių arba elektronų tankio aproksimacija, pagal ją sudaromas operatorius, išsprendžiama tikrinių verčių lygtis, o gauti sprendiniai naudojami naujam operatoriui sudaryti. Procedūra kartojama tol, kol pasiekama nustatyta energijos, orbitalių arba tankio konvergencija [36].

Bazinėmis funkcijomis išskleidus molekulinės orbitales, SCF uždavinys gali būti užrašytas kaip apibendrinta matricinė tikrinių verčių lygtis:

$$FC = SC\epsilon, \quad (1)$$

kur F yra Focko arba Kohn–Sham matrica, C – molekulinė orbitalių koeficientų matrica, S – bazinių funkcijų persidengimo matrica, o ϵ – orbitalių energijų matrica. Kadangi matrica F priklauso nuo elektronų tankio, kuris savo ruožtu apskaičiuojamas iš koeficientų C , lygtis 1 sprendžiama iteratyviai.

Tipinė SCF procedūros eiga yra tokia:

1. Pasirenkama pradinė orbitalių koeficientų arba elektronų tankio aproksimacija.
2. Pagal pasirinktą aproksimaciją apskaičiuojama matrica F ir sudaroma lygtis 1.
3. Kadangi bazinės funkcijos paprastai nėra ortogonalios, atliekama bazės ortogonalizacija. Tam diagonalizuojama persidengimo matrica S ir randama transformacijos matrica X , tenkinanti sąlygą:

$$X^\dagger SX = I. \quad (2)$$

4. Naudojant transformacijos matricą X , koeficientų ir operatoriaus matricos transformuojamos į ortogonalizuotą bazę:

$$C' = X^{-1}C, \quad (3)$$

$$F' = X^\dagger FX. \quad (4)$$

5. Ortogonalizuotoje bazėje sprendžiama standartinė tikrinių verčių lygtis:

$$F'C' = C'\epsilon. \quad (5)$$

Diagonalizavus lygtį 5, gaunami nauji orbitalių koeficientai C' ir orbitalių energijos ϵ .

6. Nauji koeficientai transformuojami atgal į pradinę bazę pagal ryšį $C = XC'$. Iš jų sudaromas naujas elektronų tankis, kuris palyginamas su ankstesnės iteracijos rezultatu. Jei konvergencija nepasiekta, procedūra kartojama.

SCF procedūra laikoma konvergavusia tada, kai energijos, elektronų tankio arba orbitalių koeficientų pokyčiai tarp dviejų gretimų iteracijų tampa mažesni už pasirinktą ribinę vertę. Praktiniuose kvantinės chemijos skaičiavimuose SCF konvergencija yra būtina sąlyga tolimesniems energijos, geometrijos optimizacijos, virpesių dažnių ar spektroskopinių savybių skaičiavimams [36].

Elektronų tankio funkcionalo metodas (DFT)

Elektronų tankio funkcionalo metodas (angl. *density functional theory*, DFT) yra vienas plačiausiai taikomų kvantinės chemijos metodų daugiaelektronėms sistemoms tirti. Šio metodo pagrindas yra Hohenbergo–Kohno teoremos, pagal kurias pagrindinės būsenos elektronų tankis $\rho(\mathbf{r})$ viena-reikšmiškai apibrėžia sistemos išorinį potencialą, o kartu ir pagrindinės būsenos savybes [37]. Tai leidžia sistemos energiją nagrinėti ne kaip daugiaelektronės banginės funkcijos, o kaip elektronų tankio funkcionalą.

Praktiniuose skaičiavimuose dažniausiai naudojamas Kohn–Sham formalizmas, kuriame reali sąveikaujančių elektronų sistema pakeičiama pagalbine nesąveikaujančių elektronų sistema, turinčia tokį patį elektronų tankį kaip ir reali sistema [38]. Tokiu atveju bendras sistemos energijos funkcionalas gali būti užrašytas kaip:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (6)$$

kur $T_s[\rho]$ yra nesąveikaujančios Kohn–Sham sistemos kinetinės energijos funkcionalas, $V_{ne}[\rho]$ – branduolių ir elektronų sąveikos energija, $J[\rho]$ – klasikinė elektronų–elektronų Kulono sąveikos energija, o $E_{xc}[\rho]$ – mainų ir koreliacijos energijos funkcionalas.

Kohn–Sham orbitalėmis χ_i užpildytos sistemos elektronų tankis išreiškiamas:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\chi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (7)$$

čia suma imama per užimtas orbitales. Naudojant šias orbitales, energijos funkcionalas gali būti užrašytas taip:

$$E[\rho] = \sum_i^{occ} \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle - \sum_A Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho]. \quad (8)$$

Pirmasis narys aprašo nesąveikaujančių elektronų kinetinę energiją, antrasis – elektronų sąveiką su branduoliais, trečiasis – klasikinę elektronų tarpusavio Kulono stūmą, o likę neklasikiniai mainų ir koreliacijos efektai įtraukiami per funkcionalą $E_{xc}[\rho]$.

Jeigu mainų ir koreliacijos funkcionalas $E_{xc}[\rho]$ būtų žinomas tiksliai, DFT metodas leistų tiksliai apskaičiuoti pagrindinės būsenos energiją. Tačiau tiksli šio funkcionalo analizinė išraiška nėra žinoma, todėl praktiniuose skaičiavimuose naudojami įvairūs artiniai. Skirtingi E_{xc} artiniai

apibrėžia skirtingus DFT funkcionalus, kurie gali būti paremti teoriniais samprotavimais, empiriniais parametrais arba abiejų požiūrių deriniu [39].

Minimizuojant energijos funkcionalą pagal elektronų tankį, gaunamos Kohn–Sham lygtys:

$$\hat{h}^{KS} \chi_i = \epsilon_i \chi_i, \quad (9)$$

kur Kohn–Sham operatorius yra:

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (10)$$

Čia pirmasis narys yra kinetinės energijos operatorius, antrasis aprašo elektronų ir branduolių trauką, trečiasis – klasikinį Hartree potencialą, o $V_{xc}(\mathbf{r})$ yra mainų ir koreliacijos potencialas:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (11)$$

Skleidžiant Kohn–Sham orbitales baigtiniu bazinių funkcijų rinkiniu, gaunama algebrinių lygčių sistema, kuri, kaip ir Hartree–Focko metodo atveju, sprendžiama suderintinio lauko metodu [39].

Bazinių funkcijų superpozicijos paklaida (BSSE)

Skaičiuojant molekulinis kompleksus kvantinės chemijos metodais dažnai reikia palyginti komplekso energiją su atskirų monomerų energijomis. Tačiau net ir naudojant tą patį skaičiavimo metodą bei bazinių funkcijų rinkinį, toks palyginimas ne visada yra tiesiogiai korektiškas. Komplekse vienos molekulės bazinės funkcijos gali būti panaudojamos kitos molekulės elektroninei struktūrai aprašyti. Tokiu atveju kiekvienas komplekso fragmentas efektyviai aprašomas didesne baze negu izoliuotas monomeras, todėl komplekso energija gali būti dirbtinai sumažinta, o sąveikos energija – pervertinta. Ši paklaida vadinama bazinių funkcijų superpozicijos paklaida (angl. *basis set superposition error*, BSSE) [40].

Vienas dažniausiai naudojamų būdų BSSE įvertinti yra *counterpoise* korekcija. Tarkime, kad kompleksas sudarytas iš dviejų fragmentų A ir B , kurių bazinės funkcijos atitinkamai žymimos a ir b . Tuomet fragmento A energija gali būti apskaičiuota tiek naudojant tik jo paties bazę a , tiek naudojant bendrą komplekso bazę ab , kai fragmento B branduoliai ir elektronai pašalinami, bet jo bazinės funkcijos paliekamos kaip vadinamosios vaiduoklinės funkcijos. Analogiškai apskaičiuojama ir fragmento B energija. Tokiu atveju BSSE korekcija gali būti užrašyta:

$$\Delta E_{CP} = [E_A^{ab} - E_A^a] + [E_B^{ab} - E_B^b], \quad (12)$$

kur E_A^a ir E_B^b yra izoliuotų fragmentų energijos, apskaičiuotos jų pačių bazėse, o E_A^{ab} ir E_B^{ab} – tų pačių fragmentų energijos, apskaičiuotos naudojant bendrą komplekso bazę.

Įvertinus BSSE, kompleksacijos arba sąveikos energija gali būti koreguojama pagal:

$$\Delta E_{\text{int}}^{CP} = E_{AB}^{ab} - E_A^{ab} - E_B^{ab}, \quad (13)$$

kur E_{AB}^{ab} yra viso komplekso energija, apskaičiuota bendroje bazėje. Tokia korekcija leidžia sumažinti dirbtinį sąveikos energijos padidėjimą, atsirandantį dėl bazinių funkcijų persidengimo tarp komplekso fragmentų [40].

Norint įvertinti komplekso BSSE yra suoptimizuojamas molekulinis kompleksas ir paskaičiuojama kiekvienos molekulės energija atskirai panaudojus tik jų pačių bazines funkcijas (lygtyje 12 tai atitinka narius $E(A)_a^*$ ir $E(B)_b^*$). Tuomet abiejų molekulių energijos yra paskaičiuotos atskirai, bet pagerintoje bazėje, kai kita molekulė yra pašalinama, bet jos bazinės funkcijos skaičiavimuose yra paliekamos (šitie rezultatai lygtyje atitinka narius $E(A)_{ab}^*$ ir $E(B)_{ab}^*$). Atlikus šiuos skaičiavimus atimdami atitinkamas energijas galime gauti vertes, kiek kiekvienos molekulės energija pamažėjo dėl BSSE paklaidos. [41]

Hibridiniai funkcionalai: B3LYP ir BHandHLYP

DFT skaičiavimo rezultatai reikšmingai priklauso nuo pasirinkto mainų ir koreliacijos funkcionalo. Kadangi tiksli mainų ir koreliacijos energijos funkcionalo išraiška nėra žinoma, praktiniuose skaičiavimuose naudojami įvairūs artiniai, kurių tikslumas gali priklausyti nuo nagrinėjamos sistemos tipo ir skaičiuojamos savybės [39]. Dėl šios priežasties skirtingiems uždaviniams gali būti tinkamesni skirtingi funkcionalai.

Vienas svarbus DFT funkcionalų raidos etapas buvo hibridinių funkcionalų įvedimas. Hibridiniuose funkcionaluose mainų energija aprašoma derinant tankio funkcionalo mainų narius su tam tikra Hartree–Foko tikslųjų mainų dalimi [42]. Toks požiūris leidžia pagerinti daugelio molekulinų sistemų energijų ir struktūrinių parametrų aprašymą, palyginti su gryniais lokaliais arba gradientiniais funkcionalais.

Vienas plačiausiai naudojamų hibridinių funkcionalų yra B3LYP. Šio funkcionalo pavadinimas siejamas su Becke trijų parametrų mainų funkcionalu ir Lee–Yang–Parr koreliacijos funkcionalu [42, 43]. B3LYP mainų–koreliacijos energija gali būti užrašyta taip:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}, \quad (14)$$

kur E_x^{LSDA} yra lokalaus tankio artinio mainų energija, E_x^{HF} – Hartree–Foko mainų energija, ΔE_x^B – Becke gradientinė mainų pataisa, o E_c^{LYP} – Lee–Yang–Parr koreliacijos energija. B3LYP funkcionalui Hartree–Foko mainų dalį nusakantis parametras yra $a = 0,20$, t. y. 20 % mainų energijos sudaro Hartree–Foko mainų narys [42]. Dėl gero tikslo ir palyginti nedidelių skaičiavimo sąnaudų B3LYP tapo vienu dažniausiai naudojamų funkcionalų molekulių struktūros ir virpesių skaičiavimuose. Vis dėlto kai kurioms sistemoms ir savybėms, ypač kai svarbios delokalizotos elektroninės būsenos, krūvio pernaša arba ilgesnio nuotolio elektroninės sąveikos, B3LYP gali būti nepakankamas, todėl tokiais atvejais naudojami ir kiti hibridiniai funkcionalai [39].

BHandHLYP funkcionalas taip pat yra hibridinis funkcionalas, tačiau jame Hartree–Foko mainų dalis yra didesnė ir sudaro 50 %. Didesnis tikslųjų mainų indėlis gali būti naudingas sistemoms, kuriose svarbus tikslesnis mainų sąveikos aprašymas, tačiau kartu gali pabloginti kitų dydžių, pavyzdžiui, kai kurių termocheminių parametrų, atkūrimą. Todėl BHandHLYP funkcionalo tinkamumas turi būti vertinamas atsižvelgiant į konkretų uždavinį.

Literatūroje parodyta, kad BHandHLYP kai kuriose sistemose gali pateikti geresnius rezultatus nei kiti dažnai naudojami DFT funkcionalai. Pavyzdžiui, lyginant skirtingus DFT ir banginės funkcijos metodus aminorūgščių sistemoms, turinčioms įvairių intramolekulinių vandenilinių ryšių, BHandHLYP buvo vienas geriausiai pasirodžiusių funkcionalų pagal santykinę energijų tikslumą [44]. Taip pat literatūroje aptariami atvejai, kai didesnė Hartree–Foko mainų dalis gali būti svarbi skaičiuojant kai kurias sužadintas būsenas arba sistemas, kuriose reikšminga elektronų delokalizacija [44].

Karotinoidų atveju funkcionalo pasirinkimas yra ypač svarbus, nes jų optinės ir vibracinės savybės glaudžiai susijusios su ilga konjuguota π -elektronų sistema. B3LYP funkcionalas dažnai naudojamas geometrijos optimizacijoms ir virpesių dažnių skaičiavimams, tačiau elektroninių sužadinimų ir sugerties spektrų atveju jo tikslumas gali būti ribotas [7, 18]. Ankstesniuose šio darbo autoriaus skaičiavimuose buvo parodyta, kad B3LYP ir BHandHLYP funkcionalai gali būti taikomi karotinoidų ir jų kompleksų su ciklodekstrinais Ramano bei sugerties spektrų kokybinei analizei [45]. Todėl šiame darbe BHandHLYP funkcionalas naudojamas kaip tinkamas kompromisas tarp skaičiavimo sąnaudų ir galimybės aprašyti karotinoidų bei jų kompleksų spektroskopinių savybių pokyčius.

2 Darbo rezultatai

Panaudoti metodai ir priemonės

Šiame darbe kvantinės chemijos skaičiavimai daugiausia atlikti taikant DFT metodą su BHandHLYP elektronų tankio funkcionalu ir cc-pVDZ [46] bazinių funkcijų rinkiniu. Šis bazinių funkcijų rinkinys pasirinktas kaip kompromisas tarp skaičiavimo tikslumo ir skaičiavimo sąnaudų, nes nagrinėjami karotinoidų ir β -ciklodekstrino kompleksai yra gana didelės molekulinės sistemos. BHandHLYP funkcionalas pasirinktas dėl didesnės Hartree–Foko mainų dalies ir ankstesniuose karotinoidų bei jų kompleksų skaičiavimuose parodyto tinkamumo kokybinei spektroskopinių pokyčių analizei. Šis metodikos pasirinkimas plačiau pagrindžiamas literatūros apžvalgos dalyje.

Jeigu konkrečiame skaičiavimų etape buvo naudojamas kitas funkcionalas ar kitoks skaičiavimo metodas, tai nurodoma atitinkamoje rezultatų dalyje. Tais atvejais, kai papildomas metodikos patikslinimas nepateikiamas, skaičiavimai atlikti naudojant BHandHLYP/cc-pVDZ metodiką.

Skaičiavimai atlikti dujų fazės artinyje, neįtraukiant tirpiklio ar kitų išorinės aplinkos poveikių. Toks pasirinkimas taikytas todėl, kad šiame darbe daugiausia dėmesio skiriama tiesioginei karotino-ido ir β -ciklodekstrino sąveikai bei jos poveikiui karotino-ido vibracinėms savybėms.

Apskaičiuotoms Ramano juostų padėtimis dažnių mastelio daugiklis nebuvo taikytas. Taip pasirinkta todėl, kad šiame darbe siekiama kokybiškai palyginti skirtingų teorinių struktūrų spektrinius pokyčius, o ne tiesiogiai atkurti konkretų eksperimentinį spektrą. Norint šiuos rezultatus kiekybiškai palyginti su eksperimentiniais duomenimis, apskaičiuotoms virpesių dažnių vertėms greičiausiai reiktų taikyti atitinkamą mastelio daugiklį.

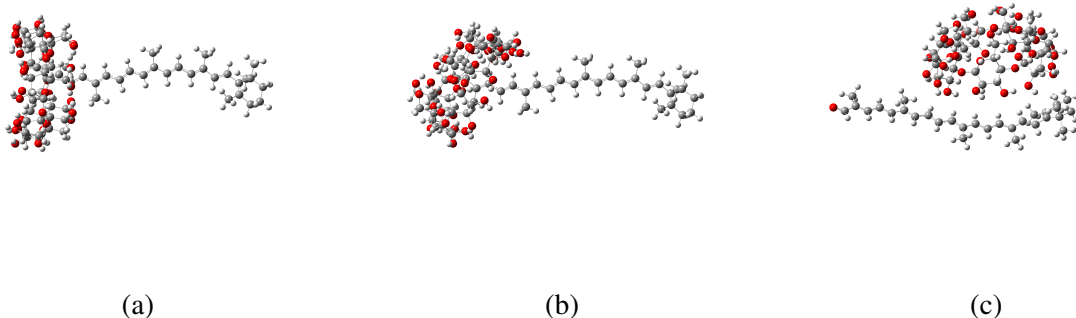
Visoms nagrinėtoms optimizuotoms struktūroms atlikti virpesių dažnių skaičiavimai. Menamų dažnių šiose struktūrose nenustatyta, todėl dujų fazės artinyje jos laikomos lokaliais potencialiosios energijos paviršiaus minimumais.

Skaičiuojant ryšio energijas buvo atsižvelgiama į bazinių funkcijų rinkinio superpozicijos paklaidą, taikant counterpoise korekciją. Vis dėlto geometrijos optimizacijos metu ši paklaida nebuvo įtraukiama, todėl BSSE korekcija naudota tik galutiniam ryšio energijų įvertinimui.

Molekulinių struktūrų paruošimui, rezultatų peržiūrai ir pradinei analizei naudota programa GaussView, o kvantinės chemijos skaičiavimai atlikti naudojant Gaussian 16 programinį paketą. Skaičiavimai vykdyti Vilniaus universiteto aukšto našumo skaičiavimų ištekliuose, naudojant superkompiuterį „HPC Saulėtekis“ [47].

2.1 Apokarotenolio ir ciklodekstrino kompleksų geometrijos paieška

Norint tirti β -apo-8'-karotenolio ir β -ciklodekstrino molekulinis kompleksus, pirmiausia reikia nustatyti galimas energetiškai palankias jų geometrijas. Pradžioje buvo optimizuota izoliuoto β -apo-8'-karotenolio struktūra. β -ciklodekstrino pradinei geometrijai naudota žinoma žemos energijos struktūra.



4 pav. Optimizuotos kompleksų struktūros: (a) „CF C2“, (b) „OF C1“, (c) „NB“.

β -ciklodekstrino padėties paieška apokarotenolio atžvilgiu

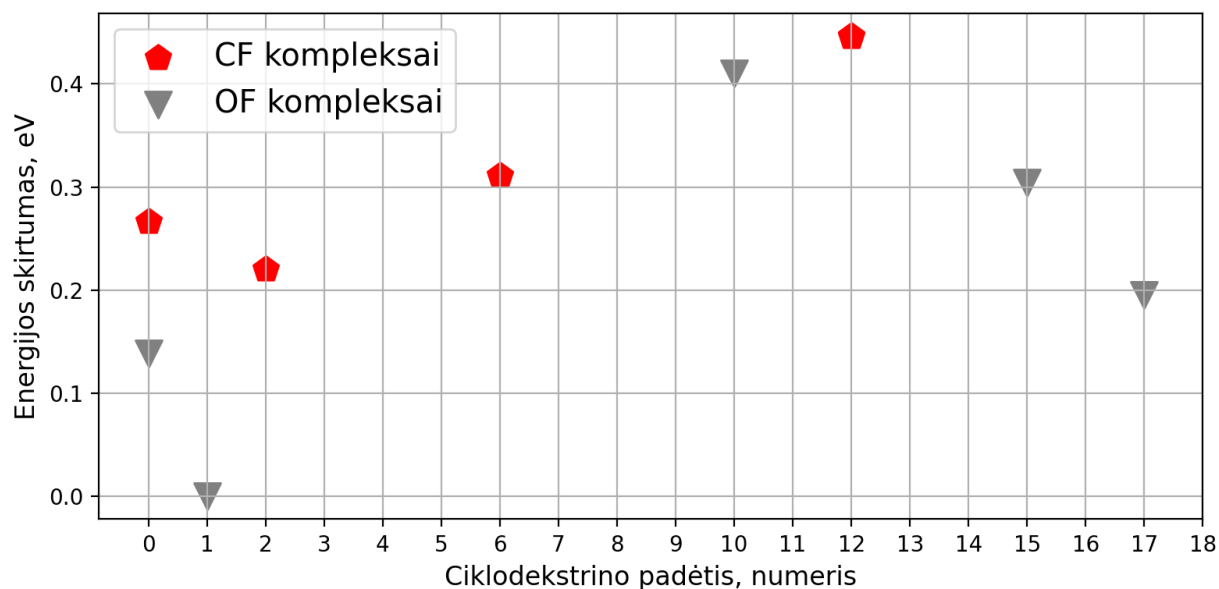
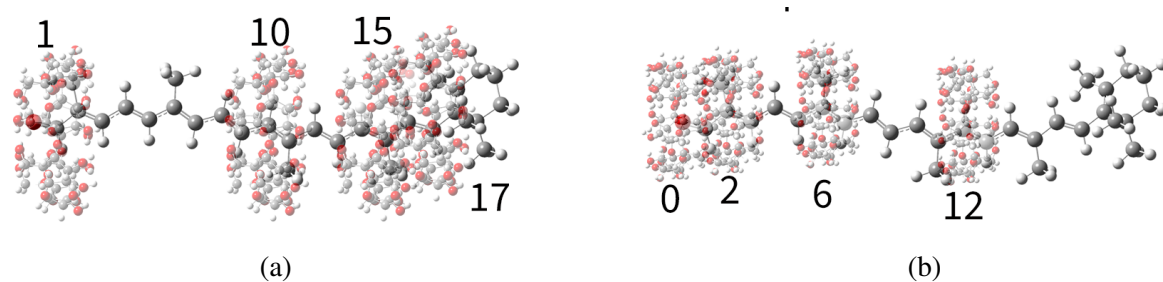
Naudojant optimizuotą β -apo-8'-karotenolio struktūrą, buvo optimizuotos skirtingos jo kompleksų su β -ciklodekstrinu geometrijos. Kadangi nei apokarotenolis, nei ciklodekstrinas nėra visiškai simetriškos molekulės visomis kryptimis, galimų kompleksacijos variantų yra daug. Buvo nagrinėti kompleksai, kuriuose apokarotenolis įsiterpia į ciklodekstrino ertmę, ir kompleksai, kuriuose karotinoidas yra šalia ciklodekstrino, bet nėra įsiterpęs į jo ertmę. Pastarasis atvejis šiame darbe žymimas „NB“ (angl. *nearby*).

Kompleksai, kuriuose apokarotenolis įsiterpia į ciklodekstrino ertmę, suskirstyti į du pogrupius pagal ciklodekstrino orientaciją apokarotenolio aldehydinės grupės atžvilgiu. Kadangi ciklodekstrino plačioji ir siauroji angos nėra ekvivalentiškos, jo orientacija gali turėti įtakos komplekso stabilumui ir karotinoido savybėms. Šiame darbe naudojami tokie žymėjimai:

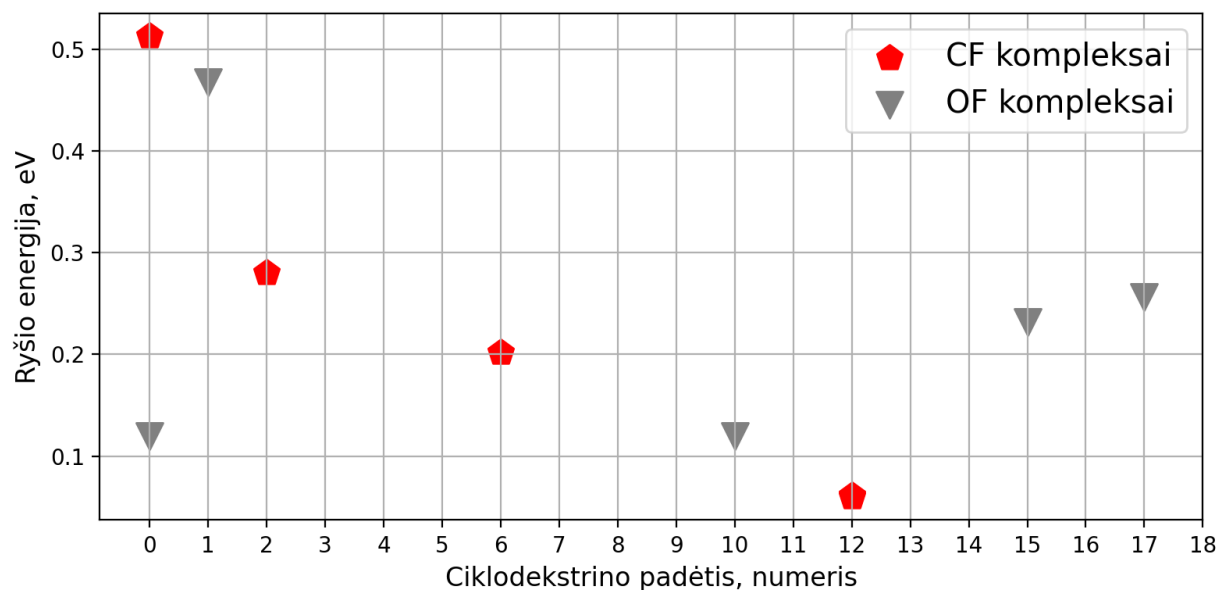
1. jeigu apokarotenolio aldehydinė grupė pirmiausia patenka į plačiąją ciklodekstrino angą, tokie kompleksai žymimi „OF“ (angl. *open first*; pavyzdys pateiktas 4b pav.);
2. jeigu apokarotenolio aldehydinė grupė pirmiausia patenka į siaurąją ciklodekstrino angą, tokie kompleksai žymimi „CF“ (angl. *closed first*; pavyzdys pateiktas 4a pav.).

OF ir CF tipo kompleksams buvo paruošta ir optimizuota po penkias pradines struktūras. Ruošiant pradines geometrijas, β -ciklodekstrinas buvo išdėstytas skirtingose padėtyse išilgai β -apo-8'-karotenolio molekulės tiek OF, tiek CF orientacijų atvejais. Atlikus geometrijos optimizacijas nustatyta, kad OF tipo kompleksuose β -ciklodekstrinui energetiškai nepalanku išlikti tarpinėse C2–C9 padėtyse. Dėl to optimizacijos metu šios pradinės struktūros pasislenka arba į „OF C1“ padėtį, arba priešinga kryptimi – link β -žiedo. Dėl šios priežasties OF tipo kompleksų energijų grafike nėra atskirų duomenų taškų visoms tarpinėms padėtimis. CF tipo kompleksuose stebima kiek kitokia tendencija: β -ciklodekstrinas gali išlikti keliose skirtingose padėtyse išilgai polieninės grandinės, tačiau optimizacijos metu neišlaiko tokių artimų β -žiedui padėčių kaip OF orientacijos atveju.

Taip pat buvo optimizuota 12 struktūrų, kuriose karotinoidas nebuvo įsiterpęs į ciklodekstrino ertmę. Optimizuotos įsiterpimo struktūros suskirstytos pagal tai, ties kuriuo apokarotenolio atomu



5 pav. (a) β -ciklodekstrino padėtys apokarotenolio atžvilgiu OF kompleksų atveju. (b) β -ciklodekstrino padėtys apokarotenolio atžvilgiu CF kompleksų atveju. (c) CF ir OF kompleksų santykinų energijų palyginimas.



6 pav. β -ciklodekstrino ir apokarotenolio kompleksų ryšio energijos esant skirtingoms β -ciklodekstrino padėtimis apokarotenolio atžvilgiu. CF ir OF žymėjimai nurodo skirtingą ciklodekstrino orientaciją karotinoido aldehydinės grupės atžvilgiu.

yra ciklodekstrino geometrinis centras. Žymėjime skaičius 0 reiškia, kad ciklodekstrino centras yra arti aldehydinės grupės deguonies atomo, o skaičius 1 reiškia, kad ciklodekstrino centras yra arti pirmojo polieninės grandinės anglies atomo. Kiti kompleksai žymimi analogiškai, didėjant ciklodekstrino centro atstumui nuo aldehydinės grupės.

Iš santykinų energijų analizės nustatyta, kad OF tipo kompleksams būdingos mažesnės energijos nei atitinkamiems CF tipo kompleksams (5c pav.). Mažiausios energijos struktūra buvo „OF C1“ kompleksas, kuriame ciklodekstrinas yra ties pirmuoju polieninės grandinės anglies atomu. Panaši tendencija pastebėta ir CF kompleksų grupėje: mažiausia energija gauta tada, kai ciklodekstrinas yra netoli karotino aldehydinės pusės, šiuo atveju ties C2 atomu. Abiejų orientacijų atveju ciklodekstrinui tolstant nuo aldehydinės grupės ir artėjant prie β -žiedo, komplekso energija dažniausiai didėja (5c pav.).

Vis dėlto tarp OF ir CF kompleksų matomas vienas skirtumas. CF kompleksų energija didėja gana nuosekliai, o OF kompleksų atveju stebimas papildomas lokalus minimumas ties struktūra „OF C17“. Kadangi ši struktūra yra nutolusi nuo žemiausios energijos „OF C1“ struktūros, o tarp šių padėčių yra santykinai didelis energijos skirtumas, apie 0,4 eV, šiame darbe „OF C17“ kompleksas nebuvo laikomas vienu iš labiausiai tikėtinų ir toliau detaliau neanalizuotas.

Ryšio energijų analizė taip pat rodo, kad β -apo-8'-karotenalis gali sudaryti energetiškai palankius kompleksus su β -ciklodekstrinu tiek OF, tiek CF orientacijose. Apskaičiavus kompleksų energijas ir įvertinus bazinių funkcijų superpozicijos paklaidą (BSSE), nustatyta, kad didžiausios ryšio energijos gaunamos tada, kai ciklodekstrinas yra ties apokarotenolio aldehydine grupe. Tai atitinka santykinų energijų analizėje pastebėtą tendenciją, kad energetiškai palankiausios ciklodekstrino padėtys yra arti aldehydinės molekulės pusės.

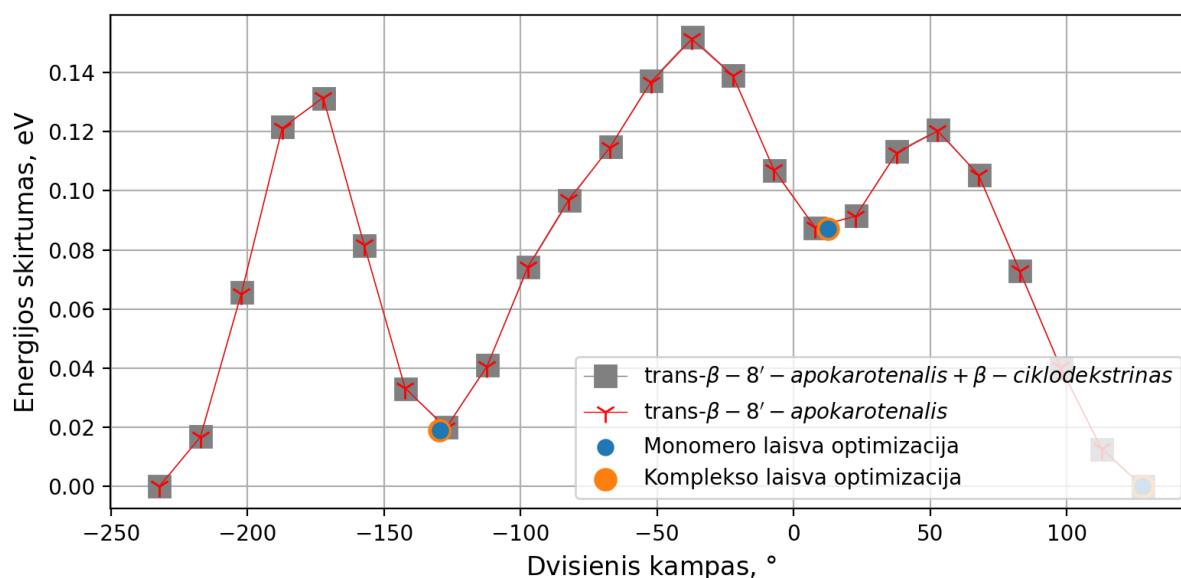
Didžiausia ryšio energija gauta „CF 0“ kompleksui, kuriame siauroji ciklodekstrino anga yra ties apokarotenolio aldehydinės grupės deguonies atomu. Šio komplekso ryšio energija yra 0,5125 eV, o „OF C1“ komplekso – 0,4678 eV. „OF C1“ komplekso atveju didžiausia ryšio energija sutampa su mažiausia santykinė komplekso energija, todėl ši struktūra iš abiejų vertinimo kriterijų išlieka energetiškai palankiausia OF tipo kompleksų grupėje. Tačiau CF tipo kompleksams šie kriterijai nesutampa: didžiausia ryšio energija gauta „CF 0“ struktūrai, o mažiausia santykinė komplekso energija – „CF C2“ struktūrai. Toks skirtumas gali būti susijęs su tuo, kad bendroji energija priklauso ne tik nuo tarpmolekulinės sąveikos stiprumo, bet ir nuo kiekvienos molekulės deformacijos komplekse.

Tolstant ciklodekstrinui nuo aldehydinės grupės ir artėjant prie β -žiedo, CF kompleksų ryšio energija nuosekliai mažėja ir minimumą pasiekia maždaug ties dvylaktu polieninės grandinės anglies atomu (6 pav.). OF kompleksų atveju ryšio energija, išskyrus „OF C1“ struktūrą, kinta maždaug nuo 0,12 eV iki 0,26 eV ir visais šiais atvejais išlieka gerokai mažesnė nei „OF C1“ komplekso ryšio energija.

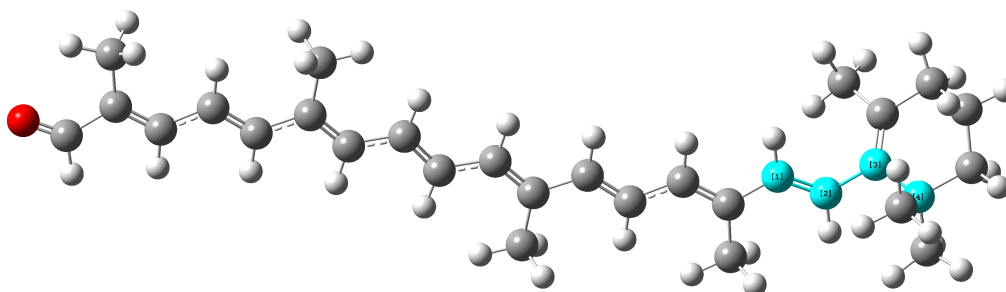
Apibendrinant galima teigti, kad tiek santykinų kompleksų energijų, tiek ryšio energijų analizė rodo, jog labiausiai tikėtinos β -ciklodekstrino padėtys yra ties apokarotenolio aldehydine puse. Tolimesnei analizei šiame darbe pasirinktos struktūros „OF C1“, „CF 0“ ir „CF C2“, nes jos pasižymi maža bendra energija arba didele ryšio energija.

Dauguma optimizuotų struktūrų, kuriose karotinoidas nėra įsiterpęs į ciklodekstrino ertmę, turėjo gerokai didesnes energijas nei „OF C1“ struktūra. Jų energijos nuo „OF C1“ skyrėsi maždaug 0,15–0,42 eV. Išimtis buvo viena struktūra, šiame darbe žymima „NB“ (angl. *nearby*; 4c pav.), kurios energija nuo „OF C1“ skyrėsi apie 0,09 eV. Ši struktūra yra energetiškai palankiausia tarp kompleksų, kuriuose ciklodekstrinas yra šalia apokarotenolio, bet karotinoidas nėra įsiterpęs į jo ertmę. Tačiau jos ryšio energija yra santykinai nedidelė, apie 0,1 eV, todėl, atsižvelgiant į mažesnę sąveikos stiprumą ir didesnę bendrąją energiją, NB kompleksas šiame darbe toliau detaliosi nenagrinėtas.

Apokarotenolio β -žiedo sukimo energijos paviršius



(a) Apokarotenolio ir jo komplekso su β -ciklodekstrinu energijos priklausomybė nuo dvisienio kampo tarp polieninės grandinės ir β -žiedo. Apvalūs taškai nurodo struktūrų, papildomai optimizuotų be dvisienio kampo fiksavimo, energijas.



(b) Dvisienis kampas, kuris buvo keičiamas apokarotenolio monomere ir komplekse su β -ciklodekstrinu, siekiant rasti energetiškai stabilias konformacijas ir įvertinti jų energijų skirtumus.

7 pav. Apokarotenolio β -žiedo sukimo analizė.

Šioje darbo dalyje siekta nustatyti, kokią įtaką apokarotenolio konformacijoms daro β -žiedo padėtis polieninės grandinės atžvilgiu ir ar šią padėtį gali paveikti kompleksacija su β -ciklodekstrinu. Literatūroje parodyta, kad β -žiedo orientacija polieninės grandinės atžvilgiu gali daryti reikšmingą įtaką karotinoidų efektyviam konjugacijos ilgiui, elektroninėms savybėms ir Ramano spektro juostų padėtimis [15, 19]. Todėl buvo atlikta dvisienio kampo skenavimo ir optimizavimo procedūra.

Skenavimo metu buvo keičiamas dvisienis kampas tarp dviejų polieninės grandinės anglies atomų ir dviejų β -žiedą sudarančių anglies atomų, kaip parodyta 7b paveiksle. Pirmiausia skenavimas atliktas izoliuotam apokarotenaliui, naudojant prieš tai optimizuotą struktūrą. Dvisienis kampas buvo keičiamas kas 15 laipsnių, o kiekviename taške atlikta geometrijos optimizacija fiksuojant pasirinktą dvisienį kampą. Tokiu būdu buvo rasti trys energijos minimumai: du s-cis tipo ir vienas s-trans tipo konformeris. Analogiška skenavimo ir optimizavimo procedūra atlikta ir „OF C1“ kompleksui; gautas energijos paviršius buvo panašus į izoliuoto apokarotenolio atvejį.

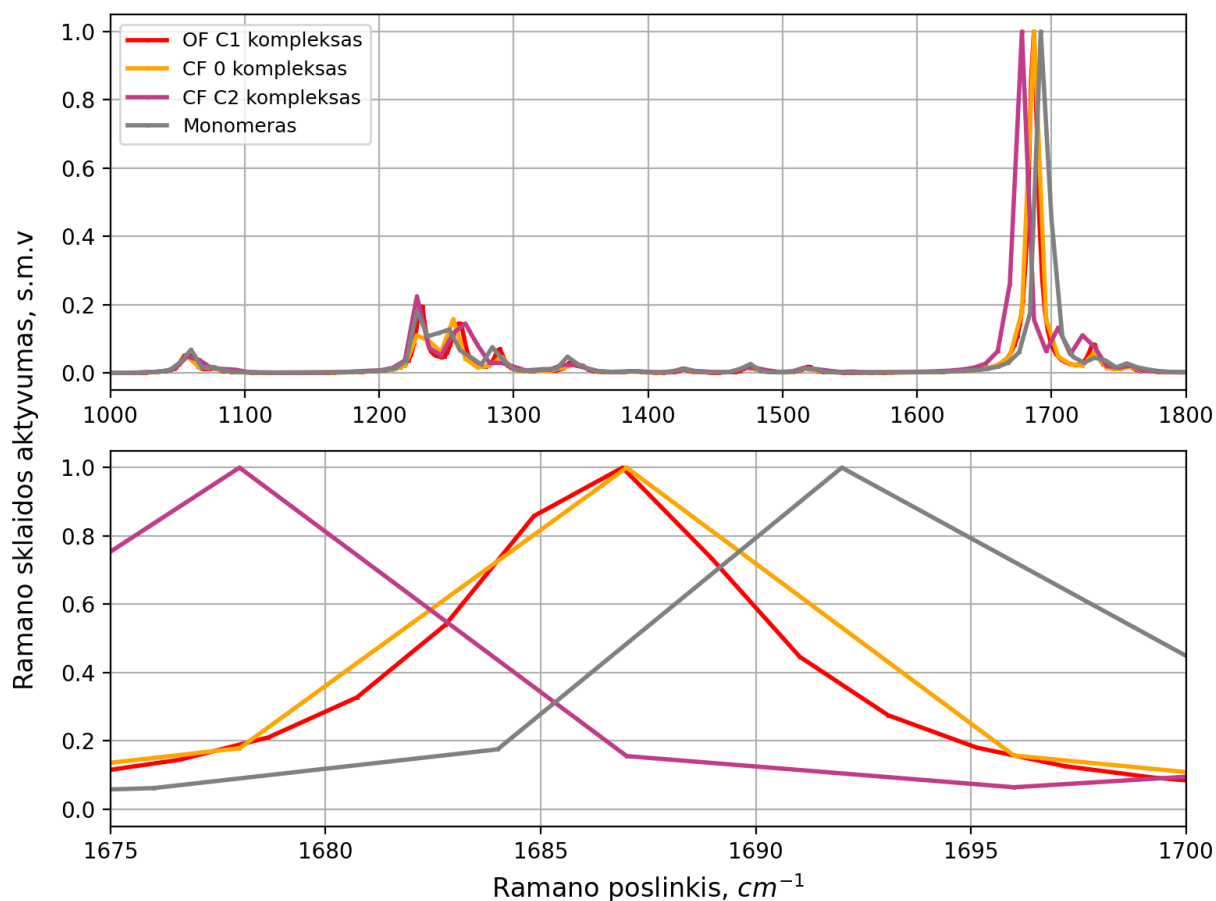
Siekiant įvertinti β -žiedo pasisukimo energijos barjerus, skenavimo metu gautos minimalių energijų struktūros buvo papildomai optimizuotos be fiksuoto dvisienio kampo apribojimo. Ši procedūra leidžia įvertinti stabiliausių konformacijų santykinės energijas ir apytiksliai nustatyti energijos skirtumus tarp s-cis ir s-trans tipo struktūrų. Nustatyta, kad apokarotenolio konformerių energijos minimumai tarpusavyje skiriasi iki 0,087 eV, o juos skiriantys energijos barjerai siekia iki 0,13 eV. Atlikus analogišką analizę apokarotenolio ir β -ciklodekstrino kompleksui „OF C1“, esminių skirtumų tarp energijos paviršių nenustatyta (7a pav.). Energijos minimumų padėtys, jų santykinės energijos ir barjerų dydžiai išlieka panašūs, todėl galima daryti išvadą, kad šiame komplekse β -ciklodekstrinas reikšmingai nepakeičia apokarotenolio β -žiedo orientacijos polieninės grandinės atžvilgiu.

2.2 Molekulinių kompleksų Ramano spektrai

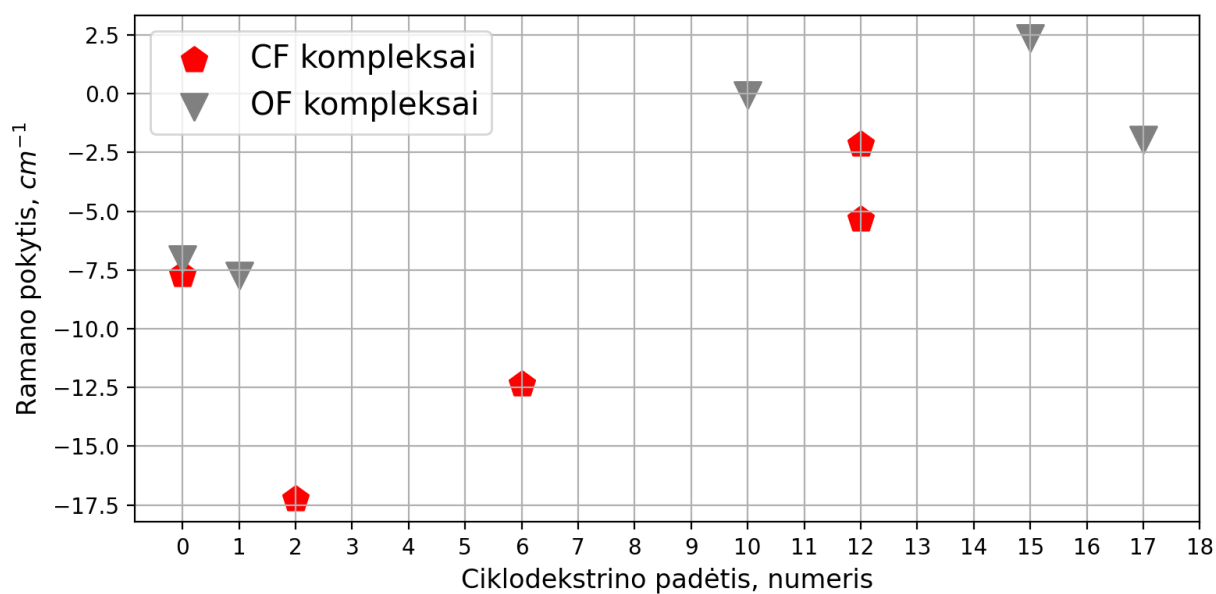
Apskaičiuotas apokarotenolio monomero Ramano spektras pateiktas 8 paveiksle. Monomero spektre aiškiai išskiriamos trys pagrindinės juostos, kurių maksimumai yra ties $\nu_1 = 1694 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1223 \text{ cm}^{-1}$ ir $\nu_3 = 1067 \text{ cm}^{-1}$. Kadangi šiame darbe daugiausia nagrinėjama β -ciklodekstrino įtaka apokarotenolio Ramano spektrui, toliau analizuojami ne absoliutūs juostų dažniai, o jų poslinkiai lyginant monomerą su kompleksais.

Ramano spektrai buvo apskaičiuoti CF ir OF tipo kompleksams. Gauti kompleksų spektrai palyginti su monomero Ramano spektru, daugiausia dėmesio skiriant energetiškai palankiausioms struktūroms, nustatytoms ankstesnėje energijų analizėje. Nustatyta, kad apokarotenaliui sąveikaujant su β -ciklodekstrinu jo Ramano spektras pasikeičia. Daugumai nagrinėtų struktūrų ν_1 juosta pasislenka į mažesnių banginių skaičių pusę, tačiau kelioms struktūroms stebimas ir poslinkis į didesnių banginių skaičių pusę. ν_2 ir ν_3 juostų poslinkiai, kai jie stebimi, visais atvejais yra nukreipti į mažesnių banginių skaičių pusę. Toliau pateikiama atskira ν_1 , ν_2 ir ν_3 juostų analizė.

Daugiausia dėmesio skiriama intensyviausiai Ramano spektro juostai ν_1 . Nustatyta, kad ši juosta dažniausiai pasislenka į mažesnių banginių skaičių pusę. Lyginant CF ir OF kompleksus pastebėta, kad CF tipo kompleksams paprastai būdingas didesnis ν_1 juostos poslinkis nei OF tipo kompleksams. CF kompleksams ν_1 poslinkis kinta nuo -2 iki $-17,2 \text{ cm}^{-1}$, tuo tarpu OF kompleksams jis



8 pav. Apokarotenolio monomero ir energetiškai palankiausių kompleksų su β -ciklodekstrinu apskaičiuoti Ramano spektrai. Apatinėje paveikslo dalyje priartinta ν_1 juostos sritis, kurioje matomas linijų poslinkis.



9 pav. Ramano ν_1 juostos poslinkis priklausomai nuo β -ciklodekstrino padėties komplekse.

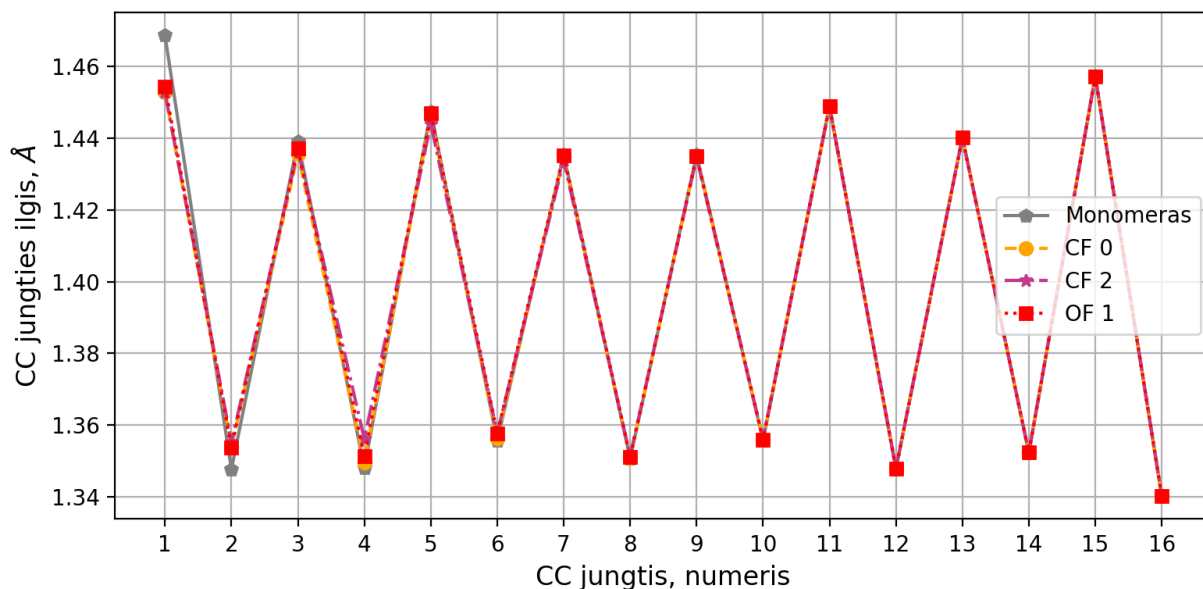
neviršija maždaug -7 cm^{-1} . Kai kuriais atvejais, pavyzdžiui, „OF C17“ komplekse, poslinkis beveik nestebimas – apskaičiuotas tik $0,05\text{ cm}^{-1}$ pokytis.

Energetiškai palankiausiems kompleksams („OF C1“, „CF 0“, „CF C2“) visais atvejais stebimas aiškus ν_1 juostos poslinkis (8 ir 9 pav.). „OF C1“ ir „CF 0“ kompleksams būdingas maždaug $-7,7\text{ cm}^{-1}$ ν_1 juostos poslinkis, o „CF C2“ komplekse poslinkis siekia $-17,2\text{ cm}^{-1}$.

Be ν_1 juostos, kompleksų susidarymo metu kinta ir ν_2 juostos padėtis. Monomero ν_2 juosta yra ties 1223 cm^{-1} ; spektre ji matoma kaip viena juosta, turinti petį didesnių banginių skaičių srityje. Apskaičiavus kompleksų su ciklodekstrinu spektrus, „OF C1“, „CF 0“ ir „CF C2“ struktūrose ši juosta skyla į dvi dalis. „OF C1“ komplekse ν_2 juostos komponentai yra ties 1231 cm^{-1} ir 1260 cm^{-1} . „CF 0“ komplekse jie yra ties 1231 cm^{-1} ir 1256 cm^{-1} , o „CF C2“ komplekse – ties 1229 cm^{-1} ir 1261 cm^{-1} . Naudojant B3LYP funkcionalą ν_2 juostos skilimas nebestebimas, nors bendras šios srities poslinkis išlieka.

Juosta ν_3 taip pat pasislenka, tačiau jos poslinkiai yra mažesni ir siekia iki maždaug -7 cm^{-1} . Visi ν_3 juostos pokyčiai nukreipti į mažesnių banginių skaičių pusę. Nors toks poslinkis nėra labai mažas, dėl didesnio juostos pločio jis spektre nėra toks ryškus kaip ν_1 juostos pokytis. Papildomų efektų, tokių kaip aiškus juostos formos pokytis ar skilimas, ν_3 srityje nepastebėta.

2.3 Pokyčiai apokarotenolio molekulėje, galintys lemti Ramano spektro pokyčius



10 pav. Anglies atomų ryšių ilgiai apokarotenolio polieninėje grandinėje monomero ir energetiškai palankiausių kompleksų atvejais.

Norint paaiškinti apskaičiuotus Ramano spektrų pokyčius tarp apokarotenolio monomero ir žemiausios energijos kompleksų „OF C1“, „CF 0“ ir „CF C2“, svarbu išnagrinėti, kaip keičiasi apokarotenolio struktūra sąveikaujant su ciklodekstrinu. Spektro pokyčiai gali būti susiję su statiniais struktūriniais pokyčiais, pavyzdžiui, polieninės grandinės ryšių ilgių pokyčiais arba molekulės

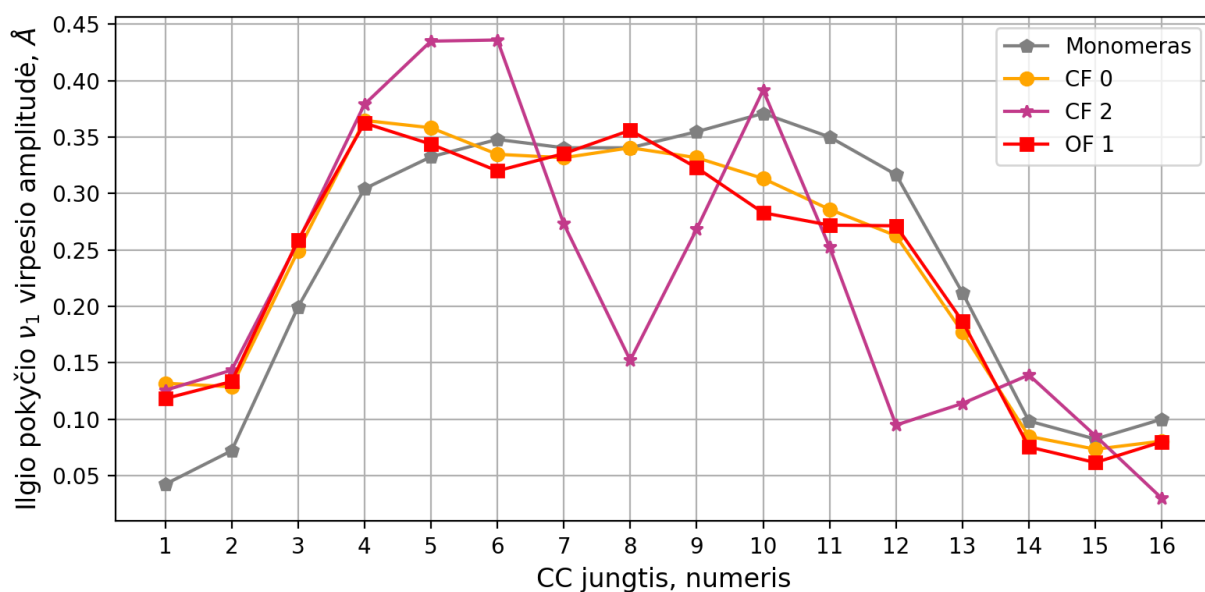
fragmentų tarpusavio orientacijos kitimu. Taip pat spektras gali kisti dėl normalinių virpesių pobūdžio pasikeitimo, kai kompleksacijos metu pakinta virpesio amplitudžių pasiskirstymas išilgai polieninės grandinės. Šioje darbo dalyje siekiama nustatyti, kurie iš šių pokyčių gali būti susiję su apskaičiuotais Ramano spektro poslinkiais.

Ryšių ilgių pokyčiai ir apokarotenolio β -žiedo orientacija polieninės grandinės atžvilgiu

Žinoma, kad ryšių ilgiai polieninėje grandinėje yra susiję su efektyviu konjugacijos ilgiu. Ryšių ilgiai tarp anglies atomų nagrinėjamiems kompleksams pateikti 10 paveiksle. Nustatyta, kad viengubų ryšių ilgiai polieninėje grandinėje kinta nežymiai – skirtumai neviršija maždaug 0,005 Å. Ilgiausi viengubi ryšiai dažniausiai stebimi apokarotenolio monomere. Išanalizavus dvigubų ryšių ilgius pastebėta, kad ilgiausi dvigubi ryšiai būdingi „OF C1“ kompleksui, tačiau ir šiuo atveju skirtumai tarp monomero ir kompleksų išlieka labai maži.

Kita struktūriškai svarbi molekulės dalis yra β -žiedo orientacija polieninės grandinės atžvilgiu (7b pav.). Optimizuotam monomerui šis kampas yra 127,74°. „CF 0“ ir „CF C2“ kompleksuose šis kampas padidėja atitinkamai 0,10° ir 0,14°, o „OF C1“ komplekse – 0,23°. Tokie pokyčiai yra labai maži, todėl vien β -žiedo orientacijos pokyčiais negalima paaiškinti didesnių ν_1 juostos poslinkių.

Virpesių pokyčiai apokarotenolio ir β -ciklodekstrino kompleksuose



11 pav. Ryšių ilgių pokyčiai apokarotenolio polieninėje grandinėje ν_1 virpesio metu.

Monomero ir kompleksų ν_1 virpesiai buvo palyginti analizuojant, kaip šio virpesio metu kinta ryšių ilgiai tarp anglies atomų polieninėje grandinėje (11 pav.). Rezultatai rodo, kad kompleksacija su β -ciklodekstrinu pakeičia ν_1 virpesio amplitudžių pasiskirstymą. Monomero atveju virpesių amplitudės yra mažos polieninės grandinės kraštuose ir siekia iki maždaug 0,1 Å, o tarp 4 ir 12 ryšio stebimos beveik vienodo dydžio amplitudės, maždaug 0,30–0,35 Å.

1 lentelė Karbonilo grupės deguonies atomo poslinkio amplitudė ν_1 virpesyje.

Junginys	Deguonies atomo "O" virpesių amplitudė, Å
β -apo-8'-karotenalis (monomeras)	0,014
Kompleksas „CF 0“	0,0412
Kompleksas „CF C2“	0,0412
Kompleksas „OF C1“	0,045

„CF 0“ ir „OF C1“ kompleksų atvejais virpesiai pakinta gana panašiai. Polieninės grandinės pradžioje, ties 1–4 ryšiais, virpesių amplitudės padidėja maždaug 0,05–0,07 Å, palyginti su monomeru. Ties 5–8 ryšiais didelių skirtumų nepastebėta. Nuo 9 iki 16 ryšio šių kompleksų virpesių amplitudės yra mažesnės nei monomero atveju.

Ryškiausi pokyčiai stebimi „CF C2“ komplekso ν_1 virpesiuose. Šiame komplekse ties 1–4 ryšiais virpesių amplitudės taip pat yra maždaug 0,05–0,07 Å didesnės nei monomere, tačiau papildomas padidėjimas matomas ir ties 5 bei 6 ryšiais. Tuo tarpu grandinės vidurinėje dalyje, ties 7–9 ir 11–13 ryšiais, virpesių amplitudės ryškiai sumažėja, kai kuriais atvejais iki maždaug 0,2 Å mažiau nei monomere.

Siekiant atkreipti dėmesį į ciklodekstrino daroma įtaką karbonilo grupei esančiai ties polieninės grandinės pradžia, iš Ramano spektro skaičiavimų patikrinta kaip ν_1 poslinkį sukelenčiuose virpesiuose dalyvauja karbonilo funkcinės grupės deguonis. Pastebėta, kad monomero atveju šis atomas virpa labai nežymiai, o ciklodekstrinui esant šalia aldehydinės grupės, karbonilo deguonies atomo dalyvavimas ν_1 virpesyje padidėja maždaug tris kartus.

Šie rezultatai rodo, kad „CF 0“ ir „OF C1“ kompleksuose ν_1 virpesio amplitudžių pasiskirstymas pasikeičia, tačiau bendras virpesio pobūdis išlieka panašus į monomero. Tuo tarpu „CF C2“ komplekse stebimi ne tik ryškesni amplitudžių pokyčiai, bet ir pakitęs virpesio pasiskirstymas išilgai polieninės grandinės. Tai gali būti viena iš priežasčių, kodėl būtent „CF C2“ komplekse apskaičiuotas didžiausias ν_1 juostos poslinkis.

3 Rezultatų aptarimas

Ramano spektro pokyčių kilmė

Apskaičiuoti Ramano spektrai rodo, kad β -ciklodekstrino kompleksacija reikšmingai paveikia β -apo-8'-karotenolio ν_1 juostos padėtį. Didžiausias poslinkis gautas „CF C2“ kompleksui, o „OF C1“ ir „CF 0“ struktūrose poslinkiai yra mažesni, tačiau taip pat aiškiai matomi. Kadangi ν_1 juosta karotinoiduose priskiriama C=C ryšių tempimo virpesiams, šie rezultatai rodo, kad ciklodekstrino sąveika pakeičia apokarotenolio konjuguotos grandinės vibracinį atsaką.

Pirmiausia buvo įvertinta, ar šį pokytį galima paaiškinti statiniais molekulės geometrijos pokyčiais. Ryšių ilgių analizė parodė, kad polieninės grandinės C–C ir C=C ryšiai kompleksuose pakinta tik nežymiai. Taip pat nenustatyta reikšmingų β -žiedo orientacijos pokyčių, o β -žiedo sukimo energijos paviršius monomere ir komplekse išlieka labai panašus. Todėl vien statinės geometrijos pokyčiai nėra pakankami paaiškinti apskaičiuotus ν_1 poslinkius.

Šis rezultatas ypač svarbus lyginant su β -karoteno kompleksų tyrimais, kuriuose Ramano pokyčiai gali būti siejami su β -žiedų padėtimi [15]. Nors β -apo-8'-karotenalis taip pat turi β -žiedą, šiame darbe jo orientacija kompleksuose beveik nekinta. Todėl tikėtina, kad pagrindinė ν_1 poslinkių priežastis šiuo atveju yra ne β -žiedo padėties pokytis, o kitas kompleksacijos sukeltas efektas.

Karbonilinės grupės ir virpesių persiskirstymo vaidmuo

Normalinių virpesių analizė parodė, kad kompleksacija pakeičia ν_1 virpesio amplitudžių pasiskirstymą išilgai polieninės grandinės. Monomere šis virpesys daugiausia pasiskirstęs centrinėje grandinės dalyje, o kompleksuose didesnis indėlis atsiranda karbonilinei grupei artimesnėje molekulės pusėje. Taip pat padidėja karbonilinės grupės deguonies atomo dalyvavimas ν_1 virpesyje. Tai leidžia manyti, kad ν_1 poslinkiai susiję ne tik su C=C ryšių ilgių pokyčiais, bet ir su normalinio virpesio pobūdžio pasikeitimu.

Tokia interpretacija dera su tuo, kad β -apo-8'-karotenalis yra asimetriškas karbonilinis karotinoidas. Literatūroje parodyta, kad šio tipo karotinoidų spektrinės savybės gali būti jautrios karbonilinės grupės indėliui į konjuguotą sistemą [20, 21]. Šiame darbe tai svarbu todėl, kad energetiškai palankiausios kompleksų geometrijos susidaro ties aldehidine apokarotenolio puse. Todėl ciklodekstrino sąveika su šia molekulės dalimi gali lokaliai paveikti karbonilinės grupės aplinką ir per ją pakeisti visos konjuguotos grandinės vibracinį atsaką.

Atsižvelgiant į ryšių ilgių, β -žiedo orientacijos ir normalinių virpesių analizę, labiausiai tikėtina, kad pagrindinis ν_1 poslinkių mechanizmas yra susijęs su virpesio amplitudžių persiskirstymu, o ne su dideliu statiniu molekulės deformavimu.

Skirtingų kompleksų geometrijų reikšmė

Geometrijos paieškos rezultatai rodo, kad β -apo-8'-karotenalis gali sudaryti kelias energetiškai palankias kompleksų geometrijas su β -ciklodekstrinu. Stabiliausios struktūros yra susijusios su ciklodekstrino padėtimi ties aldehidine molekulės puse, tačiau OF ir CF orientacijos skiriasi pagal

santykines kompleksų energijas ir ryšio energijas. Todėl realioje sistemoje galimas daugiau nei vienos kompleksų geometrijos egzistavimas.

Skirtingos geometrijos duoda skirtingus Ramano ν_1 poslinkius. „OF C1“ ir „CF 0“ kompleksuose poslinkiai yra panašūs, o „CF C2“ struktūroje poslinkis yra gerokai didesnis. Jeigu eksperimentiškai susidarytų kelių geometrijų mišinys, Ramano spektre tai galėtų pasireikšti ne tik kaip vienos juostos poslinkis, bet ir kaip jos išplitimas, asimetrija arba kelių komponentų persidengimas.

Ši interpretacija turėtų būti vertinama atsargiai, nes šiame darbe nagrinėtos optimizuotos izoliuotų kompleksų struktūros. Skaičiavimuose nebuvo įtrauktas tirpiklio poveikis, temperatūrinis vidurkinimas ir pilna molekulinė dinamika, todėl kelių geometrijų koegzistavimas išlieka tikėtina, bet tiesiogiai nepatvirtinta galimybė.

Bendras rezultatų vertinimas

Apibendrinant, β -ciklodekstrino kompleksacija aiškiai paveikia β -apo-8'-karotenolio Ramano spektrą, tačiau šis poveikis nėra paprastai paaiškinamas vien optimizuotos geometrijos pokyčiais. Polieninės grandinės ryšių ilgiai ir β -žiedo orientacija kompleksuose kinta nežymiai, o didžiausi pokyčiai stebimi normalinio ν_1 virpesio amplitudžių pasiskirstyme.

Todėl šiame darbe gauti rezultatai leidžia manyti, kad ciklodekstrino poveikis β -apo-8'-karotenaliui daugiausia pasireiškia per vibracinio atsako persiskirstymą asimetriškoje karbonilinėje konjuguotoje sistemoje. Karbonilinei grupei artimos molekulės dalies sąveika su ciklodekstrinu gali pakeisti ν_1 virpesio pobūdį ir taip lemti Ramano juostos poslinkį. Tikslesniam šio mechanizmo patikrinimui ateityje reiktų papildomų skaičiavimų, įtraukiant tirpiklio, temperatūros ir molekulinės dinamikos efektus.

4 Darbo išvados

1. Nustatyta, kad β -ciklodekstrino kompleksacija reikšmingai paveikia β -apo-8'-karotenolio Ramano spektrą. Didžiausi pokyčiai stebimi ν_1 juostoje: energetiškai palankiausiose struktūrose jos poslinkis siekia nuo maždaug $-7,7$ iki $-17,2 \text{ cm}^{-1}$.
2. Parodyta, kad kompleksacijos metu statiniai β -apo-8'-karotenolio geometriniai parametrai pakinta nežymiai: polieninės grandinės ryšių ilgiai ir β -žiedo orientacija išlieka panašūs į monomero. Vis dėlto normalinių virpesių analizė rodo, kad kompleksuose reikšmingai pasikeičia ν_1 virpesio amplitudžių pasiskirstymas išilgai polieninės grandinės.
3. Remiantis gautais skaičiavimų rezultatais ir literatūros palyginimu, tikėtina, kad Ramano spektro pokyčiai labiau susiję su karbonilinės grupės aplinkos perturbacija ir virpesių persiskirstymu asimetriškoje konjuguotoje sistemoje, o ne su β -žiedo orientacijos pokyčiais.

Summary

Structure and Raman Spectral Analysis of the β -Cyclodextrin–Apocarotenal Complex Using Density Functional Theory

The aim of this work is to investigate Raman spectral shifts induced by the complexation of the apocarotenoid β -apo-8'-carotenal with β -cyclodextrin. The calculations were performed using density functional theory (DFT) with the BHandHLYP functional and the cc-pVDZ basis set. The main objectives were to identify probable molecular complex geometries, calculate Raman spectra of the monomer and its complexes, determine the possible origin of the observed spectral shifts, and compare the results with related effects reported in the literature.

Several initial configurations were tested by placing β -cyclodextrin at different positions relative to the apocarotenoid molecule. The inclusion complexes were divided into two groups, denoted as “OF” and “CF”, depending on the orientation of β -cyclodextrin relative to the carbonyl-containing end of β -apo-8'-carotenal. Additional non-inclusion structures were also considered. All candidate structures were optimized, and their binding energies were evaluated using the basis set superposition error (BSSE) correction.

The calculated Raman spectra show that complexation with β -cyclodextrin clearly affects the Raman spectrum of β -apo-8'-carotenal. The most pronounced changes are observed in the ν_1 band, which is mainly associated with C=C stretching vibrations in the conjugated polyene chain. For the most important structures, the ν_1 band shift ranges from approximately -7.7 to -17.2 cm^{-1} .

The analysis of optimized structures shows that the main static geometrical parameters of β -apo-8'-carotenal, such as bond lengths and β -ring orientation, change only slightly upon complexation. Therefore, these structural changes alone cannot explain the calculated Raman shifts. However, complexation changes the distribution of the ν_1 vibrational mode along the polyene chain. The vibrational contribution near the carbonyl-containing end of the molecule becomes more pronounced, indicating that the Raman spectral changes are most likely related to perturbation of this molecular region and redistribution of the ν_1 vibrational mode.

The main conclusions of this work are:

1. Complexation with β -cyclodextrin significantly affects the calculated Raman spectrum of β -apo-8'-carotenal, especially the ν_1 band.
2. β -Cyclodextrin does not significantly change the equilibrium geometry of β -apo-8'-carotenal, but it affects the distribution of the ν_1 vibrational mode along the polyene chain.
3. The calculated Raman spectral changes are most likely related to perturbation of the carbonyl-containing end of β -apo-8'-carotenal and to redistribution of the ν_1 vibrational mode caused by interaction with β -cyclodextrin.

Literatūra

- [1] ChemSpider. Chemical structure 4585625, 2025. Accessed: 2025-06-21 02:40.
- [2] George Britton. Structure and properties of carotenoids in relation to function. *The FASEB Journal*, 9(15):1551–1558, 1995.
- [3] Takashi Maoka. Carotenoids: Distribution, function in nature, and analysis using lc-photodiode array detector (dad)-ms and ms/ms system. *Mass Spectrometry*, 12(1):A0133–A0133, 2023.
- [4] Hideki Hashimoto, Yuko Sugai, Chiasa Uragami, Alastair T. Gardiner, and Richard J. Cogdell. Natural and artificial light-harvesting systems utilizing the functions of carotenoids. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25:46–70, 2015.
- [5] H. Hashimoto, C. Uragami, and R.J. Cogdell. Carotenoids and photosynthesis. In *Carotenoids in Nature*, volume 79, pages 111–139. 2016.
- [6] Earl H. Harrison. Mechanisms involved in the intestinal absorption of dietary vitamin a and provitamin a carotenoids. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids*, 1821(1):70–77, 2012. Retinoid and Lipid Metabolism.
- [7] Mindaugas Macernis, Juozas Sulskus, Svetlana Malickaja, Bruno Robert, and Leonas Valkunas. Resonance raman spectra and electronic transitions in carotenoids: A density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(10):1817–1825, Mar 2014.
- [8] V. S. Novikov, V. V. Kuzmin, M. E. Darvin, J. Lademann, E. A. Sagitova, K. A. Prokhorov, L. Y. Ustynyuk, and G. Y. Nikolaeva. Relations between the raman spectra and molecular structure of selected carotenoids: DFT study of α -carotene, β -carotene, γ -carotene and lycopene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 270:120755, 2022.
- [9] Junko Yabuzaki. Caratenoid Database. <http://carotenoiddb.jp/>. [Accessed 21-06-2025].
- [10] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS). Scientific opinion on the re-evaluation of β -apo-8'-carotenal (e 160e) as a food additive. *EFSA Journal*, 10(3):2499, 2012.
- [11] József Szejtli. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chemical reviews*, 98(5):1743–1754, 1998.
- [12] Minni Singh. Beta carotene - beta cyclodextrin inclusion complex: towards enhanced aqueous solubility. *Journal of Global Biosciences*, 5:3665, 01 2016.
- [13] Elisabet Fernández-García and Antonio Pérez-Gálvez. Carotenoid: β -cyclodextrin stability is independent of pigment structure. *Food Chemistry*, 221:1317–1321, 2017.

- [14] Vanessa E. de Oliveira, Eduardo W. C. Almeida, Harlem V. Castro, Howell G. M. Edwards, Hélio F. Dos Santos, and Luiz Fernando C. de Oliveira. Carotenoids and β -cyclodextrin inclusion complexes: Raman spectroscopy and theoretical investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(30):8511–8519, 08 2011.
- [15] Mindaugas Macernis, Alma Bockuviene, Ruta Gruskiene, Tatjana Krivorotova, and Jolanta Sereikaite. Raman study for β -ring positioning in β -carotene complexes with cyclodextrins and chitooligosaccharides. *Journal of Molecular Structure*, 1226:129362, 2021.
- [16] Laurynas Diska, Alma Bockuviene, Rūta Gruskiene, Tatjana Kavleiskaja, Jolanta Sereikaite, Goda Bankovskaite, and Mindaugas Macernis. Interactions of lycopene with β -cyclodextrins: Raman spectroscopy and theoretical investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 27:7874–7881, 2025.
- [17] Vanessa E de Oliveira, Harlem V Castro, Howell GM Edwards, and Luiz Fernando C de Oliveira. Carotenes and carotenoids in natural biological samples: a raman spectroscopic analysis. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(6):642–650, 2010.
- [18] Manuel J Llansola-Portoles, Andrew A Pascal, and Bruno Robert. Electronic and vibrational properties of carotenoids: from in vitro to in vivo. *Journal of the royal society interface*, 14(135):20170504, 2017.
- [19] E.I. Finkelshtein and R.S. Shamsiev. Estimation of conjugated c=c bonds effective number and conjugation energy of carotenoids. *Journal of Molecular Modeling*, 27(10):281, 2021.
- [20] Ritsuko Fujii, Chun-Hai Chen, Tadashi Mizoguchi, and Yasushi Koyama. 1h nmr, electronic-absorption and resonance-raman spectra of isomeric okenone as compared with those of isomeric β -carotene, canthaxanthin, β -apo-8'-carotenal and spheroidene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54(5):727–743, 1998.
- [21] Tomohisa Takaya, Masato Anan, and Koichi Iwata. Vibrational relaxation dynamics of β -carotene and its derivatives with substituents on terminal rings in electronically excited states as studied by femtosecond time-resolved stimulated raman spectroscopy in the near-ir region. *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, 20(5):3320–3327, FEB 7 2018.
- [22] Pasquale Crupi, Maria Felicia Faienza, Muhammad Yaseen Naeem, Filomena Corbo, Maria Lisa Clodoveo, and Mariangela Muraglia. Overview of the potential beneficial effects of carotenoids on consumer health and well-being. *Antioxidants*, 12(5):1069, 2023.
- [23] Stefano Cazzaniga, Mauro Bressan, Donatella Carbonera, Alessandro Agostini, and Luca Dall'Osto. Differential roles of carotenes and xanthophylls in photosystem i photoprotection. *Biochemistry*, 55(26):3636–3649, 2016.
- [24] Dariusz M. Niedzwiedzki, David J. K. Swainsbury, Daniel P. Canniffe, C. Neil Hunter, and Andrew Hitchcock. A photosynthetic antenna complex foregoes unity carotenoid-to-

- bacteriochlorophyll energy transfer efficiency to ensure photoprotection. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(12):6502–6508, 2020.
- [25] Earl H Harrison. Carotenoids, β -apocarotenoids, and retinoids: the long and the short of it. *Nutrients*, 14(7):1411, 2022.
 - [26] Jason A. Hall, John R. Grainger, Sean P. Spencer, and Yasmine Belkaid. The role of retinoic acid in tolerance and immunity. *Immunity*, 35(1):13–22, 2011.
 - [27] Philip D. Kiser, Marcin Golczak, and Krzysztof Palczewski. Chemistry of the retinoid (visual) cycle. *Chemical Reviews*, 114(1):194–232, 2014.
 - [28] Debora Luana Monego, Marcelo Barcellos da Rosa, and Paulo Cícero do Nascimento. Applications of computational chemistry to the study of the antiradical activity of carotenoids: A review. *Food Chemistry*, 217:37–44, 2017.
 - [29] Antonio J. Meléndez-Martínez, George Britton, Isabel M. Vicario, and Francisco J. Heredia. Relationship between the colour and the chemical structure of carotenoid pigments. *Food Chemistry*, 101(3):1145–1150, 2007.
 - [30] MC Seba, Anatt Treasa Mathew, Sheeja Rekha, and GR Prasobh. Apocarotenoids: A brief review. *International Journal of Research and Review*, 7(12):252–256, 2020.
 - [31] Manuel J. Llansola-Portoles, Roman Sobotka, Elizabeth Kish, Mahendra Kumar Shukla, Andrew A. Pascal, Tomáš Polívka, and Bruno Robert. Twisting a β -carotene, an adaptive trick from nature for dissipating energy during photoprotection. *Journal of Biological Chemistry*, 292(4):1396–1403, 2017.
 - [32] G Drikos, H Dietrich, and H Rüppel. The polarized uv-absorption spectra and the crystal structure of two different monoclinic crystal forms of the retinal homologue β -8'-apocarotenal. *European Biophysics Journal*, 16(4):193–205, 1988.
 - [33] Walter Snor, Elisabeth Liedl, Petra Weiss-Greiler, Alfred Karpfen, Helmut Viernstein, and Peter Wolschann. On the structure of anhydrous β -cyclodextrin. *Chemical Physics Letters*, 441(1):159–162, 2007.
 - [34] Zsolt Bikádi, Róbert Kurdi, Sándor Balogh, Julianna Szemán, and Eszter Hazai. Aggregation of cyclodextrins as an important factor to determine their complexation behavior. *Chemistry & biodiversity*, 3(11):1266–1278, 2006.
 - [35] Lajos Szenté and Éva Fenyvesi. Cyclodextrin-lipid complexes: Cavity size matters. *Structural Chemistry*, 28(2):479–492, Apr 2017.
 - [36] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 1996.

- [37] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [38] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [39] Christopher J Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, 2013.
- [40] S.F. Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4):553–566, 1970.
- [41] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 2017.
- [42] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [43] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785–789, 1988.
- [44] Wenbo Yu, Lei Liang, Zijing Lin, Sanliang Ling, Maciej Haranczyk, and Maciej Gutowski. Comparison of some representative density functional theory and wave function theory methods for the studies of amino acids. *Journal of computational chemistry*, 30(4):589–600, 2009.
- [45] Oskaras Balkus. Beta-ciklodekstrinų ir karotinoidų kompleksų modeliavimas naudojant molekulių dinamikos ir tankio funkcionalo teorijos metodus. Mokslo tiriamojo darbo ataskaita, Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Cheminės fizikos institutas, Vilnius, 2026.
- [46] Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, 90(2):1007–1023, 1989.
- [47] Supercomputing - Pradžia — supercomputing.ff.vu.lt. <https://www.supercomputing.ff.vu.lt/>. [Accessed 10-05-2026].