

ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ СИНГЛЕТНОГО ТА ТРИПЛЕТНОГО КИСНЮ З АНТРАЦЕНОМ

Діана Мусієнко, Борис Мінаєв

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

e-mail: dmusienko446@gmail.com

Молекулярний кисень бере участь у безлічі хімічних та біологічних процесів. Попри свій простий хімічний склад, молекула O_2 має незвичайні електронні властивості, які визначають її унікальну реакційну здатність. Основний електронний стан O_2 – триплетний, тоді як більшість стабільних сполук, у тому числі органічних, існують у синглетному стані (спарені електрони з протилежними спінами). Як наслідок, прямі реакції триплетного кисню з органічними молекулами заборонені за спіном. Багато фотофізичних і фотохімічних процесів за участю кисню відбуваються за рахунок утворення його активних форм [1].

Активні форми кисню – це група взаємоперетворюваних, високореактивних форм O_2 , більшість із яких існують лише протягом короткого часу. Серед них виділяють вільні радикали – супероксид-іон ($O_2^{\bullet-}$), гідроксильний радикал ($OH^{\bullet}$), пероксидні радикали ($RO_2^{\bullet}$ тощо), а також нейтральні молекули, такі як перекис водню (H_2O_2), синглетний кисень (1O_2) та інші. Синглетний кисень – найнижчий збуджений електронний стан O_2 – відомий науковій спільноті вже майже сто років. Збудження молекули кисню до синглетного стану знімає заборону за спіном, і O_2 може швидко реагувати з органічними сполуками [2].

Синглетний кисень використовують у промисловості, органічному синтезі, екології та медицині, зокрема у фотодинамічній терапії (ФДТ), де він діє як основний цитотоксичний агент, що пошкоджує клітини пухлин. Однак обмежений вміст кисню в гіпоксичних пухлинах знижує ефективність утворення синглетного кисню. Щоб вирішити цю проблему, вчені шукають молекулярні системи, здатні уловлювати, зберігати та контролювано вивільняти синглетний кисень [4].

Серед ароматичних вуглеводнів антрацен є одним із найбільш досліджених у взаємодії з синглетним киснем: відомо, що в результаті реакції циклоприсєднання [4+2] утворюється антрацен-9,10-ендопероксид. Реакція оборотна, тобто антрацен та його похідні здатні захоплювати, накопичувати та вивільняти синглетний кисень, завдяки чому їх називають «акумуляторами» синглетного кисню. Цю властивість використовують у молекулярній електроніці (в сенсорних технологіях), а також у медицині для лікування раку (як утримувач синглетного кисню для ФДТ). З огляду на це предметом дослідження обрано взаємодію синглетного та триплетного кисню з антраценом.

Побудований комплекс антрацен- O_2 оптимізовано за допомогою теорії функціоналу густини (DFT) на рівні B3LYP/6-31G(d,p) у вакуумі та в розчині тетрагідрофурану. Для обчислень обрано гібридний обмінно-кореляційний функціонал B3LYP, оскільки він забезпечує прийнятний баланс між складністю обчислень та точністю для органічних π-спряжених систем і широко використовується в дослідженнях ароматичних вуглеводнів, кисневмісних сполук та їхніх збуджених станів.

Розрахована частота коливань $O=O$ ($1587,85\text{ см}^{-1}$) добре погоджується з експериментальним значенням $1580,16\text{ см}^{-1}$ [5], це показує, що обрана методологія досить точно відтворює коливальні властивості молекулярного кисню. Між синглетним і триплетним станами виявлено суттєві відмінності. Дипольний момент синглету ($2,5506\text{ Д}$) перевищує дипольний момент триплету ($0,0944\text{ Д}$) більш ніж на порядок, це вказує на

сильнішу поляризацію та перерозподіл електронної густини в присутності синглетного кисню.

Розрахунок збуджених станів проведено методом теорії функціоналу густини, що залежить від часу (TDDFT). Основні визначені переходи, їхні енергії збудження, довжини хвиль, сили осциляторів та записи хвильових функцій, що відображають домінуючі внески орбіталей, наведено в таблиці. Найнижчий триплетний збуджений стан (T_1) отримано при 779,9 нм, вінописується основному переходом $54 \rightarrow 56$. Найнижче синглетне збудження (S_1) з'являється при 765,2 нм і відповідає збудженню $HOMO \rightarrow LUMO$ ($55 \rightarrow 56$). Обидва переходи мають нульову силу осцилятора і тому мало впливають на спектр поглинання.

Таблиця.

Основні розраховані електронні переходи для збуджених електронних станів комплексу антрацен- O_2

Стан	E , eV	λ , нм	f	Хвильова функція
T_1	1,5899	779,9233	0	$0,87(55-56)+0,52(56-55)$
S_1	1,6204	765,2431	0	$-0,86(54-56)-0,49(56-54)$
S_2	2,8545	434,4018	0,0806	$0,74(55-56)-0,22(56-55)$
S_5	4,5812	270,6714	0,0598	$0,69(55-57)+0,14(50-56)$
S_6	4,5964	269,7763	0,0170	$0,70(54-57)$
S_7	5,0377	246,1441	0,0374	$0,70(51-56)$
S_8	5,138	241,3390	0,0210	$0,69(50-56)-0,14(55-57)$

Перший оптично дозволений перехід спостерігається при 434,4 нм ($f = 0,0806$). Додаткові смуги поглинання спостерігаються при 270,7; 269,8; 246,1 та 241,3 нм. Спектр поглинання, побудований на основі розрахункових даних, представлений на рис 1. Добре видно, що у спектрі переважають синглетні збуджені стани, тоді як триплетні залишаються переважно «темними».

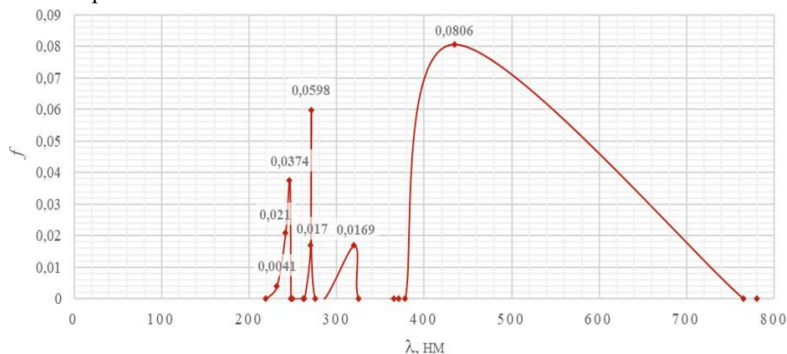


Рис. 1. Спектр поглинання в УФ/видимому діапазоні, розрахований методом TD-DFT

Аналіз молекулярних орбіталей показує, що найнижче триплетне збудження локалізоване переважно на молекулі кисню. Натомість оптично активні переходи пов'язані з заповненням $LUMO$ та $LUMO+1$ і характеризуються перерозподілом електронної густини між π -системою антрацену та $\pi(g)$ -МО O_2 . Основні молекулярні орбіталі, між якими переходять електрони в цих станах, наведено на рис. 2.

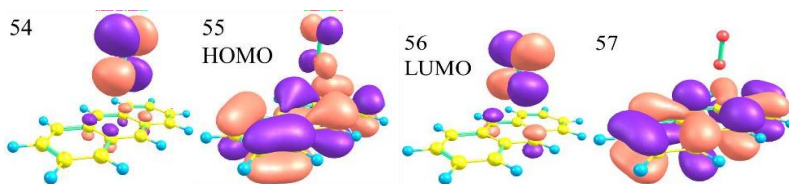


Рис. 2. Граничні молекулярні орбіталі комплексу O_2 –антрацен

Отже, переходи, що відповідають виявленим смугам поглинання, можна інтерпретувати як перенесення заряду та збудження $\pi \rightarrow \pi^*$ в комплексі антрацен– O_2 . Збудження, що йдуть переважно на π -системі антрацену (55 $\rightarrow$ 57), відповідають синглетним станам, тому, що це основний стан молекули антрацену. Інші переходи пояснюються тим, що наявність молекулярного кисню поблизу ароматичного кільця зумовлює перенесення заряду: електрон тимчасово переходить з антрацену до O_2 . Ці стани можуть мати змішаний характер.

Інтеркомбінаційна конверсія (перехід без випромінювання між станами різної мультиплетності) посилюється парамагнетизмом молекулярного кисню, при зіткненні з молекулою антрацену відбувається спін-орбітальна взаємодія, і магнітний момент кисню порушує заборону за спіном [6]. Як наслідок, спочатку утворені синглетні стани гасяться, що призводить до утворення триплетних станів. Дійсно, перший (T_1) і нульовий (T_0) розраховані стани є триплетними. Таким чином іде гасіння характерних смуг флуоресценції антрацену (довгі УФ-хвилі близько 320–370 нм), що можна побачити на спектрі. В подальшому буде детальніше досліджено вплив згаданих вище фотофізичних процесів на характер збуджених станіву взаємодії O_2 та ароматичних сполук.

Список використаних джерел

1. B. Minaev, *Biomed J. Sci & Tech Res*, 2021, 38(4), 30462–30472.
2. P. R. Ogilby, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 3181–3209.
3. J. Al-Nu'airat, M. Altarawneh, I. Oluwoye, X. Gao, B. Z. Dlugogorski, *Energy Fuels* 2018, 32(12), 12851–12860.
4. Y.-Q. He, J.-H. Tang, *Adv. Healthcare Mater.*, 2025, 14, 2403009.
5. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, URL: <https://cccbdb.nist.gov/exp2.asp?casno=7782447>
6. N. J. Turro, *Tetrahedron*, 1985, 41(11), 2089–2098.

ГЕНЕРАТИВНИЙ ШТУЧНИЙ ІНТЕЛЕКТ У DE NOVO ДИЗАЙНІ ФЕРМЕНТІВ: СУЧАСНІ ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

Вероніка Панашенко, Богдана Валішкевич

Івано-Франківський національний медичний університет

м. Івано-Франківськ, Україна

email: veronikapan13@gmail.com

Актуальність. Створення ферментів із запрограмованими властивостями є фундаментальним завданням біохімії. Традиційна інженерія білків вимагала ресурсозатратних