

Równowaga rotameryczna w układzie *trans* 1,2-di(2-antrylo)etenu

Łukasz J. Witek, Mateusz Z. Brela, Andrzej M. Turek



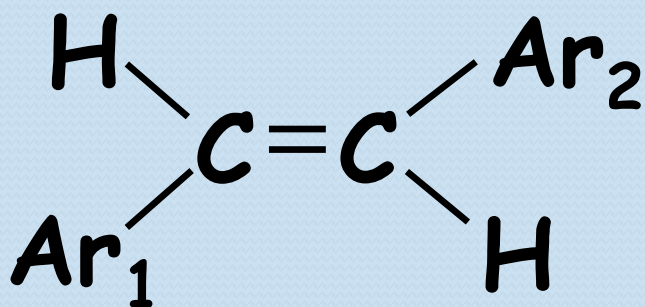
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie



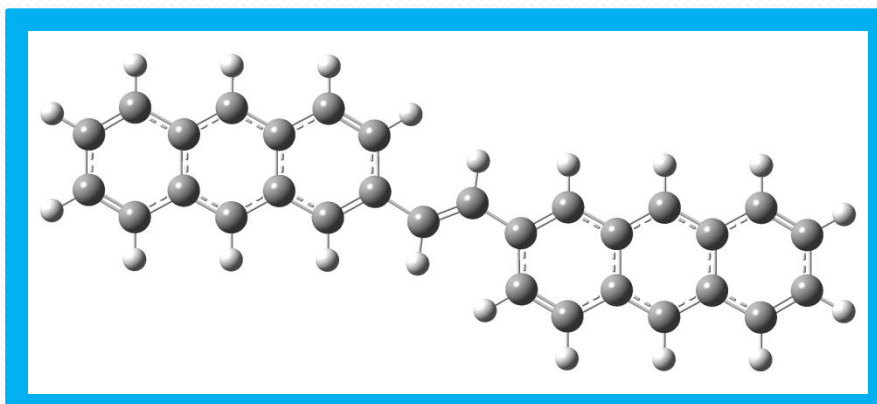
**Konferencja Użytkowników
Komputerów Dużej Mocy**

Zakopane, 8-10 marca 2017 r.

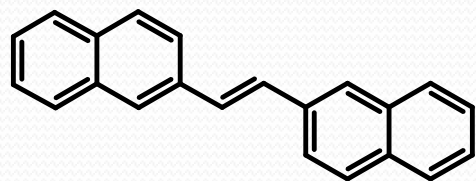
trans-1,2-diaryloeteny



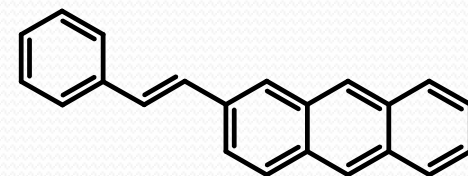
Ar_1 i Ar_2 to różne lub te same grupy aromatyczne (fenylova, naftylova, antrylova)



***trans*-1,2-di(2-antrylo)eten**

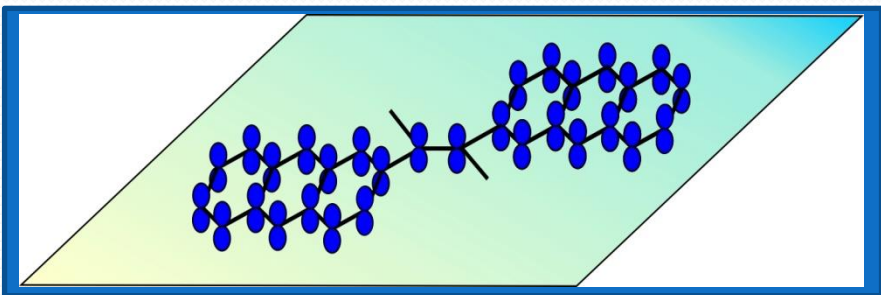


trans-1,2-di(2-naftylo)eten

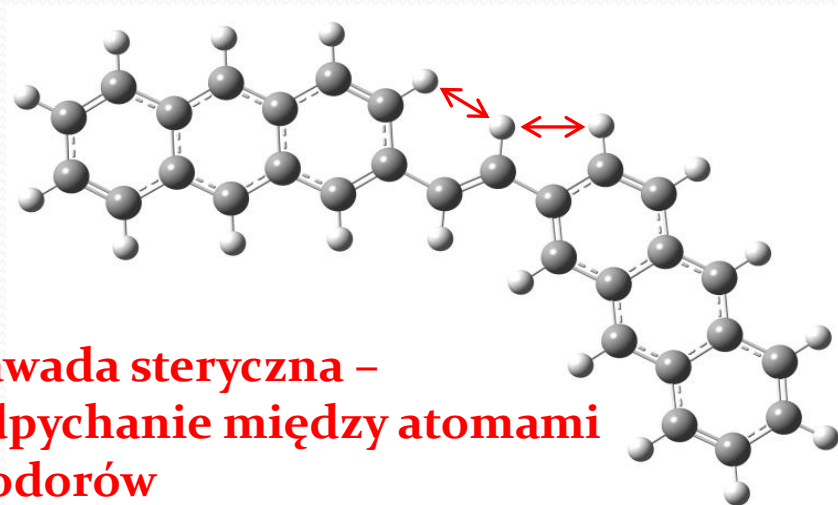


trans-1-(2-antrylo)-2-(fenylo)eten

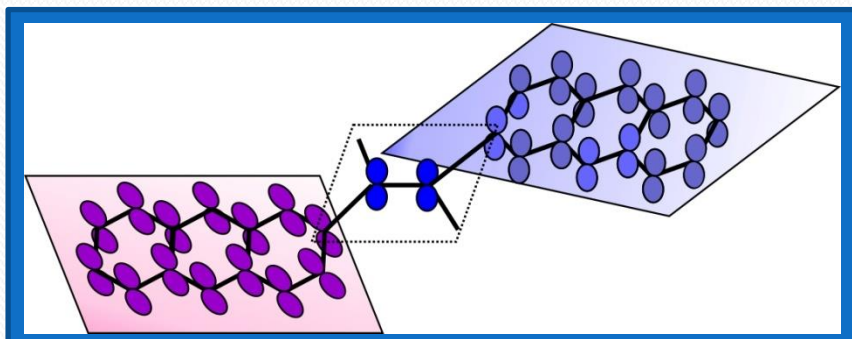
Czynniki determinujące stabilne konformacje *trans*-1,2-di(2-arylo)etenów



Wszystkie atomy węgla leżą na jednej płaszczyźnie – delokalizacja elektronów π



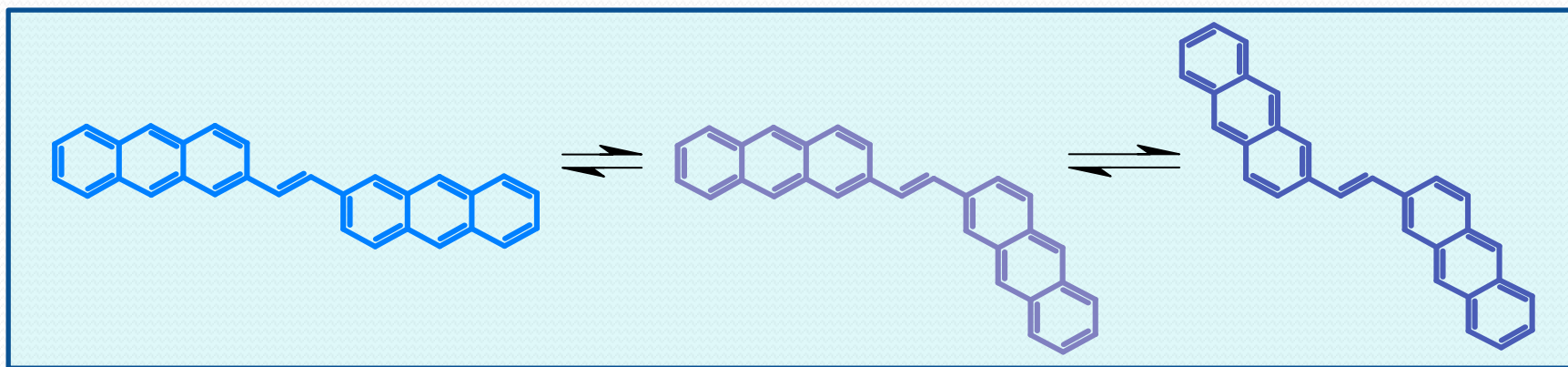
Zawada steryczna – odpychanie między atomami wodorów



Grupy arylowe leżą na różnych płaszczyznach niż atomy węgla tworzące wiązanie podwójne

Równowaga rotameryczna w układach *trans*-1,2-diaryloetenów

- ❖ W roztworach *trans*-1,2-diaryloetenów istnieje termodynamiczna równowaga pomiędzy najtrwalszymi energetycznie konformerami (rotamerami).



- ❖ Rotamery charakteryzują się różnymi własnościami spektralnymi (widmami absorpcji i fluorescencji) oraz czasami życia fluorescencji.

Szczegóły obliczeniowe

Wyznaczenie Powierzchni Energii Potencjalnej

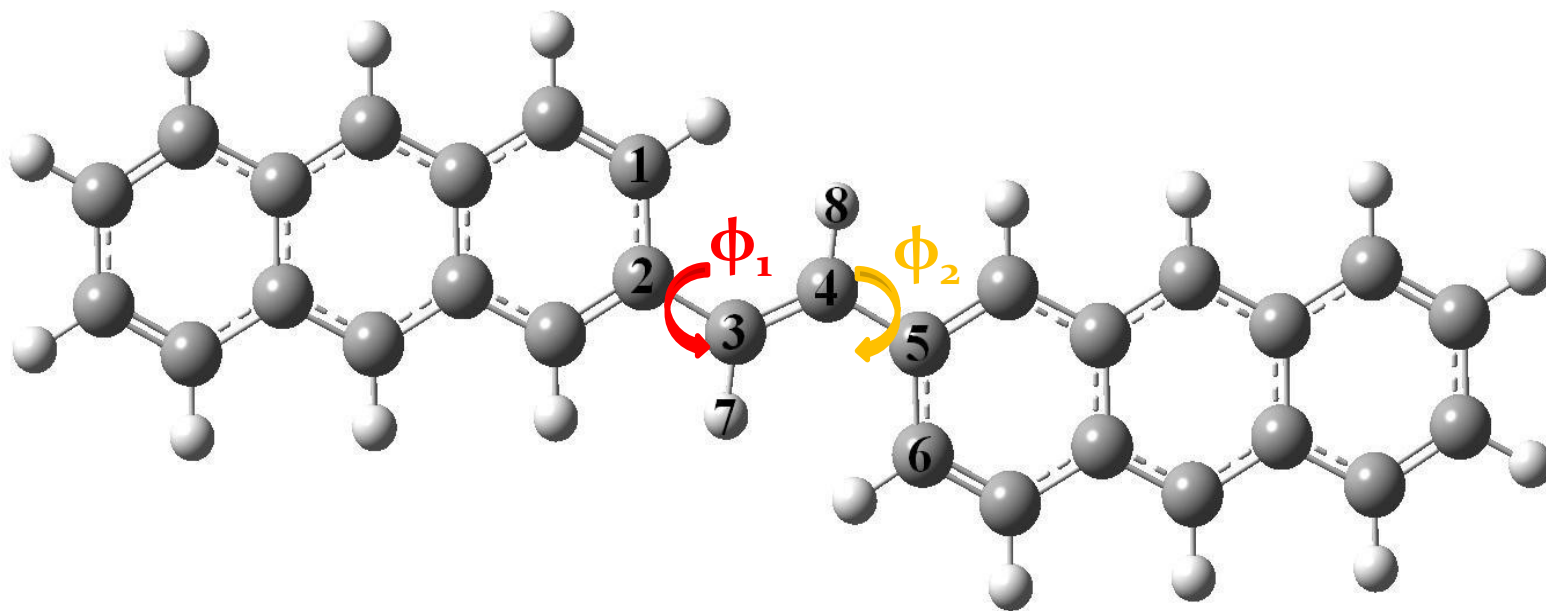
□ **DFT B3LYP/6-31G***

Optymalizacje Geometrii

- **MP2/6-311G****
- **DFT B3LYP/(6-31G, 6-31G*, 6-311G, 6-311G**)**
- **SCRF (IEFPCM): Toluen B3LYP/6-311G****

Obliczenia wykonano w programie Gaussian

Wyznaczenie powierzchni energii potencjalnej dla *t*-DAE

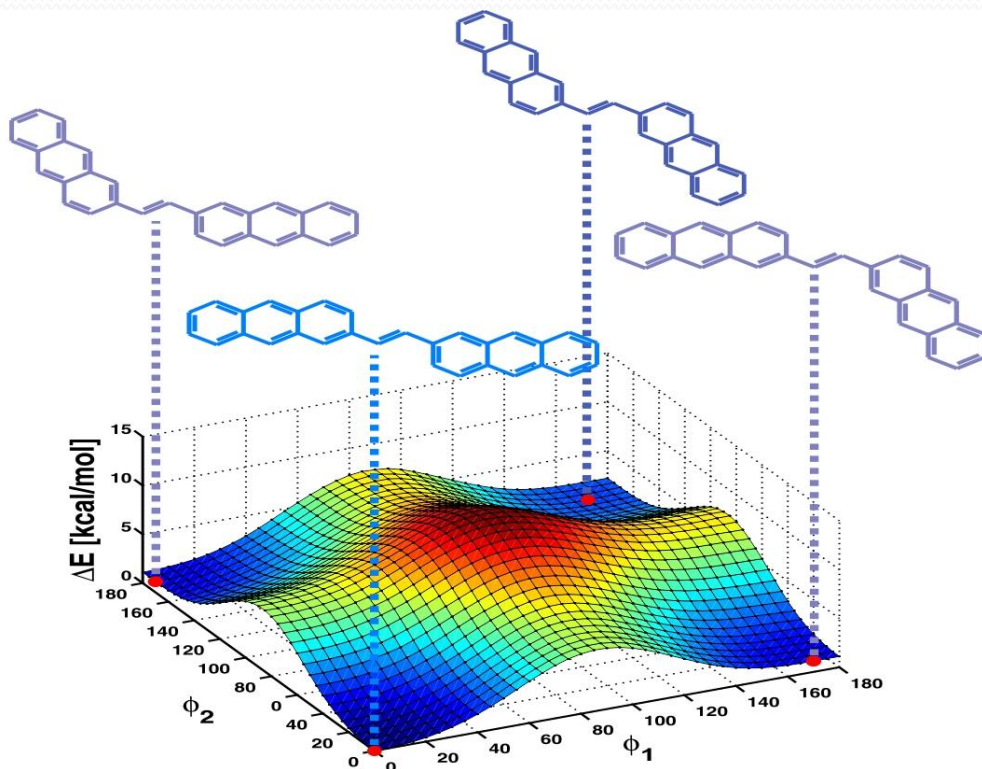


Dwuwymiarowy skan energii potencjalnej przy zmianie kątów: ϕ_1 i ϕ_2 w zakresie 0° - 180° . Wyznaczono 1369 konformacji.

Powierzchnia energii potencjalnej dla *t*-DAE

Wartości kątów dwuściennych i energii dla konformacji odpowiadających minimom lokalnym

ϕ_1 [°]	ϕ_2 [°]	ΔE [kcal/mol]
0	0	0,00
170	0	1,11
0	170	1,11
165	165	2,11



PES wyznaczona dla *trans*-1,2-di(2-antrylo)etenu (B3LYP/6-31G*)

Optymalizacja geometrii rotamerów *t*-DAE

	ϕ_1	ϕ_2	C2-C3	C3=C4	C3-H8	C4-C5	C4-H8	ΔE [kcal/mol]
B3LYP/6-31G	0,0	0,0	1,462	1,355	1,088	1,462	1,088	0,00
	-0,3	179,1	1,462	1,354	1,089	1,466	1,088	1,02
	180,0	180,0	1,465	1,354	1,089	1,465	1,089	2,00
B3LYP/6-31G*	0,0	0,0	1,460	1,352	1,089	1,460	1,089	0,00
	-3,9	167,2	1,460	1,351	1,089	1,464	1,089	1,10
	-178,8	178,8	1,464	1,351	1,089	1,464	1,089	2,19
B3LYP/6-311G	0,0	0,0	1,462	1,352	1,085	1,462	1,085	0,00
	-0,4	179,0	1,462	1,351	1,086	1,466	1,085	1,12
	180,0	180,0	1,466	1,350	1,086	1,466	1,086	2,16
B3LYP/6-311G**	0,0	0,0	1,459	1,348	1,086	1,459	1,086	0,00
	-2,6	172,4	1,459	1,348	1,087	1,464	1,086	1,24
	-174,3	174,2	1,463	1,347	1,087	1,463	1,087	2,44
MP2/6-311G**	13,0	13,0	1,460	1,358	1,090	1,460	1,090	0,00
	-8,8	149,1	1,460	1,358	1,091	1,464	1,090	0,52
	-153,9	152,6	1,465	1,355	1,091	1,466	1,091	1,31

Optymalizacja geometrii rotamerów *t*-DAE

	ϕ_1	ϕ_2	ΔE [kcal/mol]
B3LYP/6-31G	0,0	0,0	0,00
	- 0,3	179,1	1,02
	180,0	180,0	2,00
B3LYP/6-31G*	0,0	0,0	0,00
	- 3,9	167,2	1,10
	-178,8	178,8	2,19
B3LYP/6-311G	0,0	0,0	0,00
	-0,4	179,0	1,12
	180,0	180,0	2,16
B3LYP/6-311G**	0,0	0,0	0,00
	-2,6	172,4	1,24
	-174,3	174,2	2,44
MP2/6-311G**	13,0	13,0	0,00
	- 8,9	149,1	0,52
	-153,9	152,6	1,31

Równowaga termodynamiczna

- Na podstawie **wzoru Boltzmann** (1) możliwe jest wyznaczanie względnych udziałów rotamerów w układzie.

$$p_i = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}} \quad (1)$$

Gdzie:

p_i - prawdopodobieństwo wystąpienia i -tej struktury,

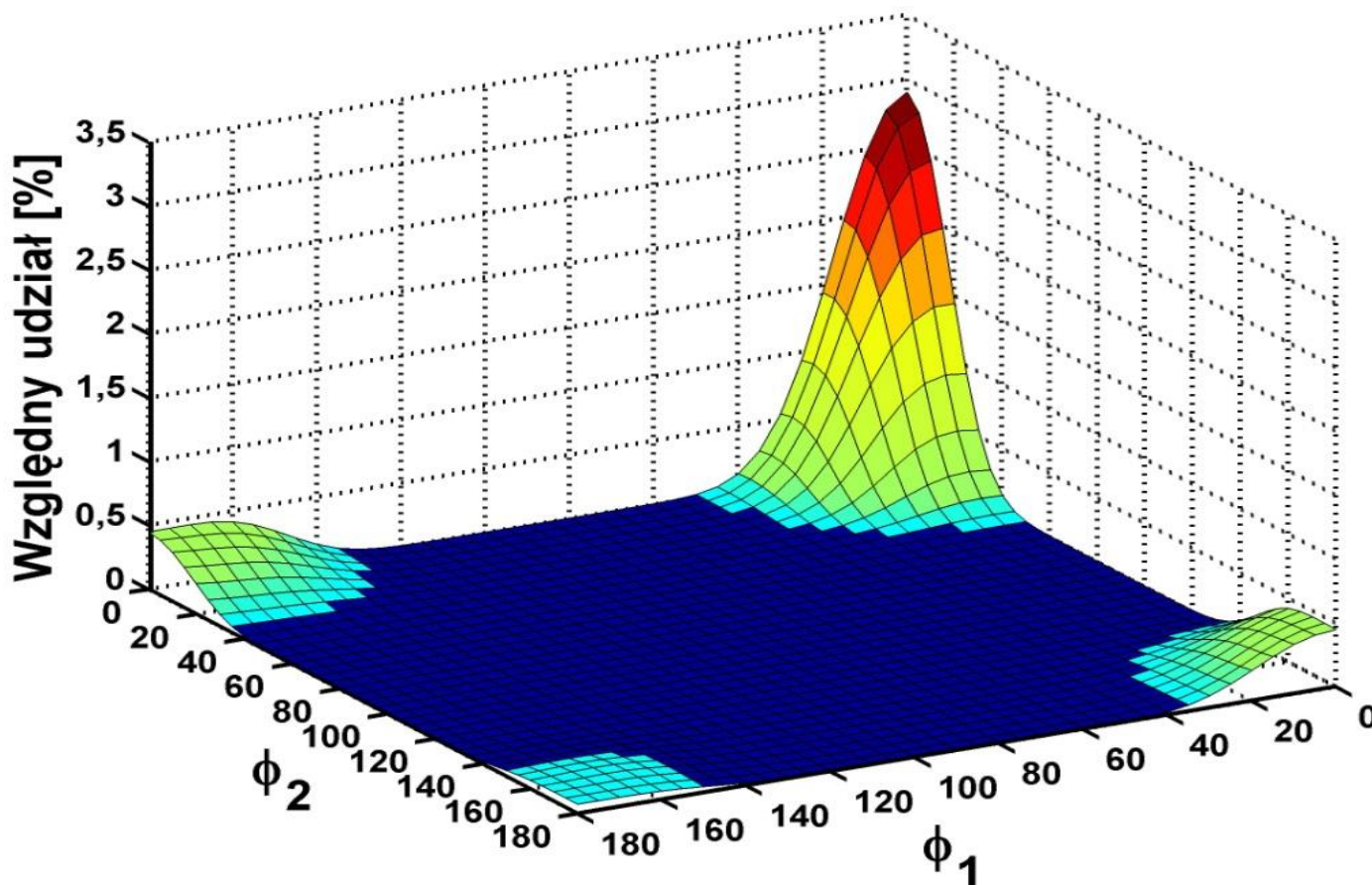
k - stała Boltzmann,

T - temperatura (K),

ε_i - energia i -tego konformera,

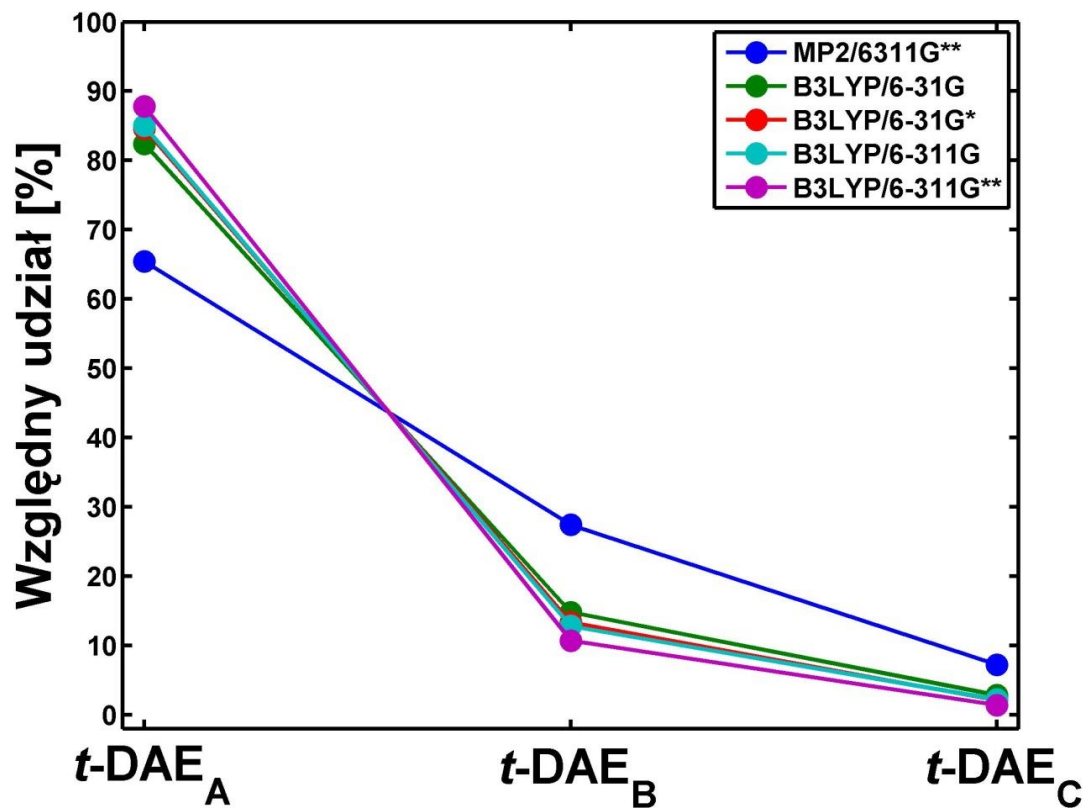
ε_j - energia j -tego konformera.

Równowaga termodynamiczna



Wartości względnych udziałów konformerów wyznaczone na podstawie wzoru Boltzmann'a i wartości energii elektronowej (B3LYP/6-31G*).

Równowaga termodynamiczna pomiędzy trzema rotamerami



$T = 298 \text{ K}$

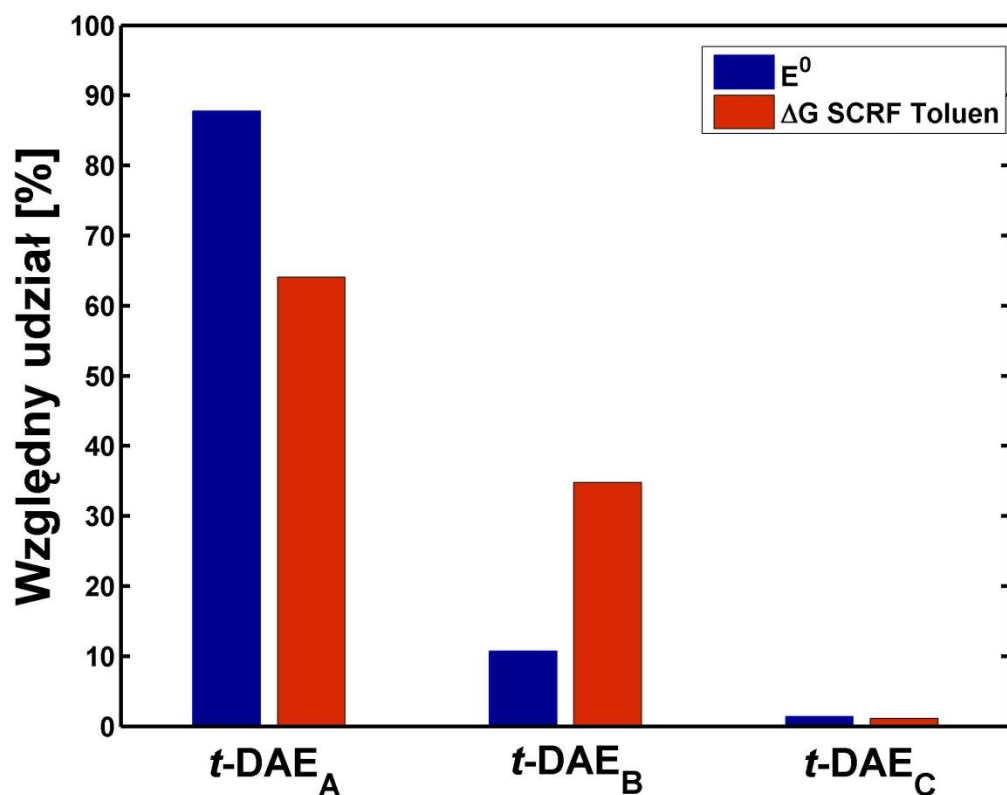
$t\text{-DAE}_A$ (65,4-87,8%)

$t\text{-DAE}_B$ (10,7-27,4%)

$t\text{-DAE}_C$ (1,4-7,2%)

- ❑ W obliczeniach uwzględniono wyłącznie energię elektronową.
- ❑ Użyto różnych metod oraz różnych baz funkcyjnych.

Równowaga termodynamiczna pomiędzy trzema rotamerami



T = 298 K

$t\text{-DAE}_A$ (64,1-87,8%)

$t\text{-DAE}_B$ (10,7-34,8%)

$t\text{-DAE}_C$ (1,1-1,5%)

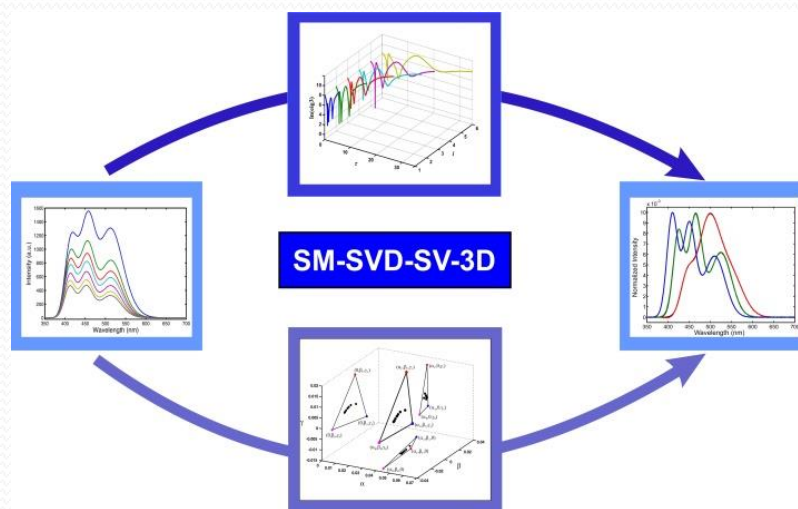
□ Użyto tej samej bazy funkcyjnej (6-311G**).

Wnioski

- ❑ Wśród wszystkich konformerów *trans*-1,2-di(2-antrylo)etenu trzy z nich ($t\text{-DAE}_A$, $t\text{-DAE}_B$ oraz $t\text{-DAE}_C$) są uprzywilejowane energetycznie (PES).
- ❑ Optymalizacje geometrii wybranych struktur trzech rotamerów, pokazują, że nie są one idealnie płaskimi strukturami.
- ❑ Ze względu na dominujące udziały dwóch rotamerów ($t\text{-DAE}_A$ oraz $t\text{-DAE}_B$) $t\text{-DAE}$ można uznać za układ dwuskładnikowy.

Perspektywy:

- ❑ Optymalizacje geometrii metodami wieloreferencyjnymi (CC, CI, CAS SCF).
- ❑ Symulacje widm fluorescencji rotamerów.



➤ Łukasz J. Witek, Andrzej M. Turek, A novel algorithm for resolution of three-component mixtures of fluorophores by fluorescence quenching, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 160 (2017) 77-90

Podziękowania



Domain-Oriented Services and Resources
of Polish Infrastructure
for Supporting Computational Science
in the European Research Space

PLGrid Plus





Dziękuję za uwagę