

Szimmetrikus kurkumin analógok BF₂-komplexeinek a fotofizikai tulajdonságainak a tanulmányozása, a DFT elmélettel alátámasztva

Investigation of the photophysical properties of symmetrical curcuminoid BF₂-complexes by using DFT theory

VASS David-Jozsef, GÁL Emese, NAGY Levente-Csaba

Babes-Bolyai Tudományegyetem, Magyar Kémia és Vegyészmérnöki Intézet;
Kolozsvár (400028), Arany János 11.;

david.vass@stud.ubbcluj.ro; emese.gal@ubbcluj.ro; levente.nagy@ubbcluj.ro;

ABSTRACT

In this research work, we synthesized methoxy- and chloro-substituted symmetrical curcuminoid BF₂-complexes, and we investigated the solvatochromic and the substituent effects on their photophysical properties by absorbance and fluorescence measures and by DFT calculations as well. The effect of substituent on the UV-Vis absorbance maximum can be observed in the case of para-methoxy-analog, with the highest absorbance maxima, and the meta-chloro-analog, with the lowest absorbance value. The electron-donating groups increased the HOMO orbital's energy more than the LUMO orbital's energy, which caused the gap between them to become lower, and this led to a decrease in the excitation energy. The effect of the position of the substituents can be characterized by two main factors: firstly, the substituents can join in the resonance only in the ortho- and para-positions; secondly, the negative inductive effect of the heteroatoms is more intensive in the o-position than in the p-position. The solvatochromism is due to the molecule-solvent interactions. These secondary bonds decreased the LUMO orbitals' energy. The highest absorbance maxima were in polar aprotic solvents. It could be due to the similarity in the polarity of the complexes and the solvent.

Keywords: curcumin complexes, solvatochromism, substituent effect, DFT

ÖSSZEFOGLALÓ

Kutatási munkánk során metoxi- és klór szubsztituált, szimmetrikus kurkumin analógok BF₂-komplexeinek a szintézisét valósítottuk meg, majd tanulmányoztuk a szubsztituensek helyzetének és elektronküldő effektusának hatását a vegyületcsoport fotofizikai tulajdonságaira, valamint az oldószer hatást az abszorbanciás maximumok eltolódásában. Kísérleti méréseket (abszorbancia, fluoreszcencia) végeztük, amiket DFT számításokkal támasztottunk alá. A mérésekből és a számításokból kiderült, hogy az elektron küldő csoportok csökkentik a tanulmányozott vegyületek gerjesztési energiáját, ahogyan az elektron szívók növelik. Az elektron küldő szubsztituensek jobban megnövelik a HOMO pályák energiáját, mint a LUMO pályákét, így az energiagát csökken. Az elektron szívó csoportok orto-helyzetben, míg az elektron küldő csoportok para-helyzetben képesek a leginkább kifejteni a hatásukat. Ez két tényezőtől adódik: egyrészt a szubsztituensek teljes molekulára kiterjedő rezonanciában csak orto- és para-helyzetben képesek részt venni; másrészt orto helyzetben a csoportok heteroatomjainak a negatív induktív effektusa erősebb, ami elektron szívók esetében erősít, míg elektron küldők esetében gyengít. A szolvatokrómiát a molekula-oldószer kölcsönhatások befolyásolják. A molekula-oldószer kölcsönhatások csökkentik a LUMO pályák energiáját, így pedig a gerjesztési energiát.

Kulcsszavak: kurkumin komplexek, DFT, szolvatokrómia, szubsztituens hatás