

Raport științific

privind implementarea proiectului în perioada ianuarie – decembrie 2022

Denumirea Programului din PN III: Cercetare fundamentală și de frontieră

Subprogram: Proiecte de cercetare exploratorie (PCE)

Codul proiectului: PN-III-P4-ID-PCE-2020-0770

Titlul proiectului: Comportamentul fotochimic al unor nanostructuri pe bază de polidopamină.

Director de proiect: Dr. Attila Bende

Etapa 2 - Comportamentul fotochimic al dopaminei și ale oligomerilor pe bază de dopamină.

Activitate 2.1 - Analiza experimentală prin tehnici de spectroscopie rezolvată în timp a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a polidopaminei agregate în forme complexe.

Activitate 2.2 - Modelări teoretice a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a polidopaminei agregate în forme complexe.

Activitate 2.3 - Analiza experimentală prin tehnici de spectroscopie rezolvată în timp a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a unor structuri polimerice agregate în forme complexe pe baza de structuri analog a polidopaminei.

Activitate 2.4 - Modelări teoretice a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a unor structuri polimerice agregate în forme complexe pe baza de structuri analog a polidopaminei.

Descrierea activității

Etapa prevăzută pentru perioada Ianuarie – Decembrie 2022 are ca scop studii experimentale și teoretice pentru structuri polimerice pe bază de dopamină, respectiv de structuri analog a dopaminei în vederea descrierii detaliate a comportamentului fotochimic.

I. Efecte de inomogenitate și de agregare

Într-o lucrare anterioară¹ legată de structura polimerică a polidopaminei (PDA), s-a ajuns la concluzia că forma polimerică a polidopaminei nu este una omogenă, ele pot avea diferite structuri chimice așa cum este prezentată în figura 1.

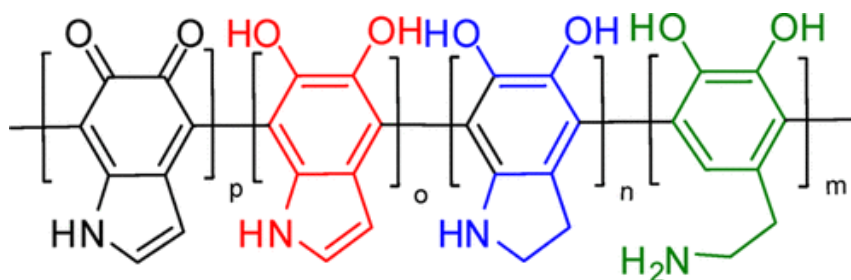


Figura 1. Structurile chimice ale unităților polimerice a polidopaminei.

Structura acestor unități au fost confirmate pe baza unor investigații experimentale prin spectroscopie IR, Raman și RMN. Totodată acest studiu a confirmat și forme de organizări structurale mai complexe dar de data acesta între lanțurile polimerice și ca atare s-a propus diferite forme de agregare între lanțurile polimerice. Astfel, s-a găsit agregări de forma stacking (sau împachetare stratificată) cu orientare paralelă sau antiparalelă, H-bond (legături intermoleculare prin legături de hidrogen), T-shape (sau perpendicular) definite de inelele aromatice ale unităților de dopamină. Toate aceste forme de organizare a lanțului polimeric, respectiv de agregare ale lanțurilor polimerice vor

¹ J. Liebscher, R. Mrówczyński, H. A. Scheidt, C. Filip, N. D. Hădade, R. Turcu, A. Bende, S. Beck, *Langmuir*, **29**(33), [10539–10548](#) (2013).

influența semnificativ comportamentul fotochimic a PDA în comparație cu cele observate la unitățile polimerice cum ar fi: dopamină (D), dopamină-o-quinonă (Q), 1H-indole-5,6-diol (I), 5,6-dihydroxy-indoline (H). Este important de menționat că unitatea de dopamină (adică D) este aceea care este cea mai abundentă în lanțul polimeric pentru că nu este urmată de reacții secundare de după polimerizare, dar formă omogenă ale unităților de tip D nu pot fi obținute în urma reacțiilor de polimerizare. Comportamentul fotochimic a unității de dopamină a fost deja investigat și caracterizat în detaliu într-o lucrare anterioară². Drept urmare s-a trecut la investigarea comportamentului de absorbție a PDA-ului. Ea a fost măsurată în diferite medii de solvenți: TRIS, apă (cu două concentrații diferite 1 ml de PDA în 1.5 ml de apă, respectiv 0.5 ml PDA în 2 ml de apă), în PBS și în solvent apă amestecată cu sulfat de cupru. Spectrul de absorbție a PDA este prezentată în figura 2.

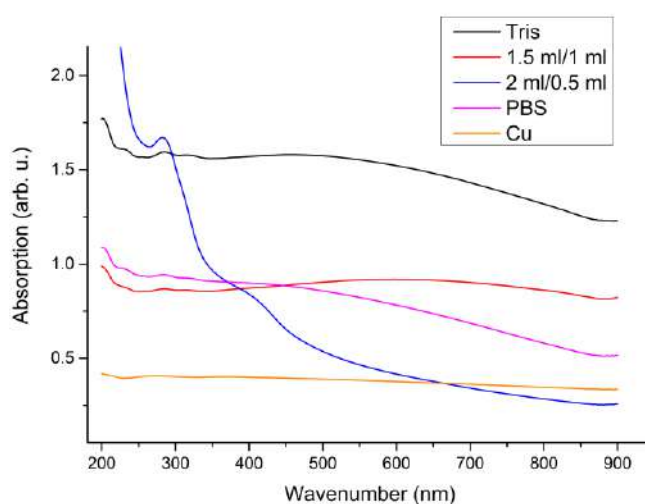


Figura 2. Spectrele de absorbție UV-Vis ale polidopaminei în diferite medii de solvent

Așa cum se poate observa din figura 2, PDA-ul aflat în solvent de apă în concentrație mică este cel care diferă semnificativ ceea ce sugerează faptul că primul pas al polimerizării preponderent între inelele aromatice ale dopaminei sunt urmate de reacții secundare. În acest pas următor se produc diferite transferuri de proton și de sarcină de la grupările hidroxil la grupările de tip amină în urma cărora vor apărea alte unități polimerice cu formele semi-quinonă, quinonă sau amină protonată (NH_3^+). Prezența absorbției chiar și în domeniul spectral 500 – 800 nm ne indică faptul că excitările electronice nu sunt localizate pe o singură unitate polimerică, în general pe cele de dopamină, ci ar trebui să aibă o formă delocalizată. Pe de altă parte, faptul că în forma cu diluție mică nu vedem absorbție în domeniul spectral specificat mai înainte, ne spune că după primul pas de polimerizare încă nu avem modificări majore ale unităților polimerice, iar aceste modificări sunt generate de diferite transferuri de proton și de sarcină, respectiv de închiderea fragmentului de etilamină și realizarea formei de tip indol cauzată de agregarea ulterioară a lanțurilor polimerice. Drept urmare diferite forme de oligomeri (trimeri și pentameri) au fost generate având diferite forme ale secvenței polimerului PDA și ele au fost studiate considerând metodele DFT pentru determinarea geometriei de echilibru, respectiv TDDFT pentru determinarea spectrelor de absorbție UV-Vis, localizarea geometriei de echilibru în prima stare excitată, respectiv determinarea frecvenței de fluorescență.

DDD. Acest trimer conține trei unități de dopamină, este un segment omogen fără a arăta efecte secundare cum ar fi transfer de proton de la hidroxil la amină. Geometria de echilibru a fost determinată prin metoda DFT, folosind funcționala de schimb-corelație ωB97X^3 cu corecția empirică pentru dispersie în forma D3 a lui Grimme⁴, folosind setul de baze def2-TZVPP⁵ și incluzând modelul de solvent de tipul CPCM⁶ unde apa a fost considerată ca mediul de solvent. Pentru determinarea energiilor electronice excitate am folosit funcționala de schimb-corelație TPSSh cu 20% exchange de forma Hartree-Fock. Forma geometriei de echilibru este ilustrată în Figura 3. Așa cum se poate observa, unitățile D

²A. Falamaș, A. Petran, A.-M. Hada, A. Bende, *International Journal of Molecular Sciences*, **23**, 5483, (2022).

³J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *The Journal of Chemical Physics*, **128**, 084106, 2008.

⁴S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics*, **132**, 154104, 2010; Y.-S. Lin, G.-D. Li, S.-P. Mao and J.-D. Chai, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **9**, 263–272, 2013.

⁵F. Weigend and R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7**, 3297–3305, 2005.

⁶V. Barone and M. Cossi, *The Journal of Physical Chemistry A*, **102**, 1995–2001, 1998.

ale trimerului nu sunt co-planare, ele sunt rotite cu aprox. 110° una față de cealaltă unitate. După obținerea geometriei de echilibru s-a trecut la determinarea spectrului de absorbție UV-Vis (vezi Figura 4).

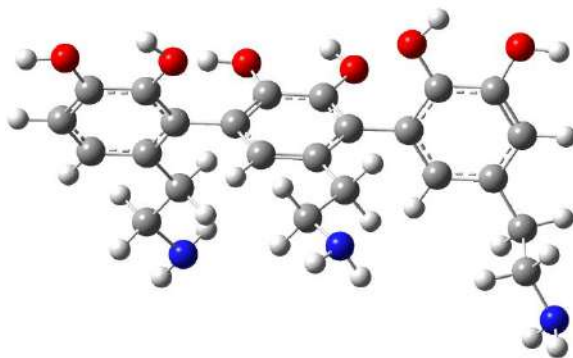


Figura 3. Geometria de echilibru a trimerului DDD obținută cu metoda ω B97X-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă).

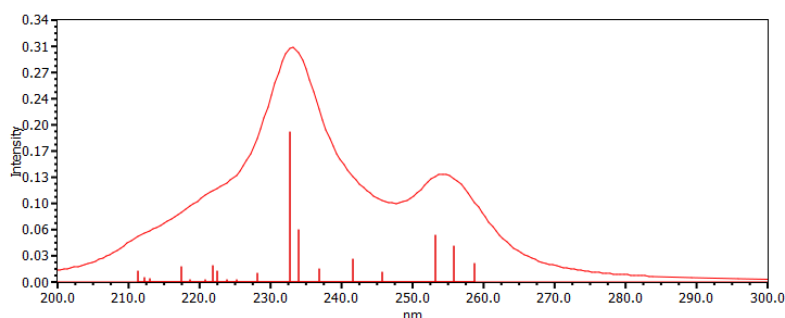


Figura 4. Spectrul de absorbție UV-Vis a trimerului DDD obținută cu metoda TD-TPSSH-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă).

Primul vârf spectral situat în domeniul spectral 250 – 260 nm este compus din trei tranziții care au aproape același formă ca și tranziția $S_0 \rightarrow S_1$ al dopaminei, dar ele au fost puțin deplasate din cauza interacțiunii celor trei unități D. Aceste trei valori sunt 259, 256 și 253 nm. După obținerea spectrului de absorbție UV-Vis, geometria primei stări de echilibru a fost și ea optimizată. Singura modificare majoră este distrugerea structurii aromatice ale inelului benzenic al unității din centrul secvenței, adică de la valoarea 1.39 Å se modifică în 1.39-1.39-1.41-1.39-1.41-1.39 Å. Totodată valoarea frecvenței de fluorescență se modifică la 291 nm. Dacă generăm diferențele de densitate corespunzător primelor trei tranziții electronice ale trimerului DDD (vezi Figura 5), observăm că natura tranzițiilor electronice are o formă delocalizată, adică reprezintă transfer de electron de la o unitate D laterală la unitatea D centrală.

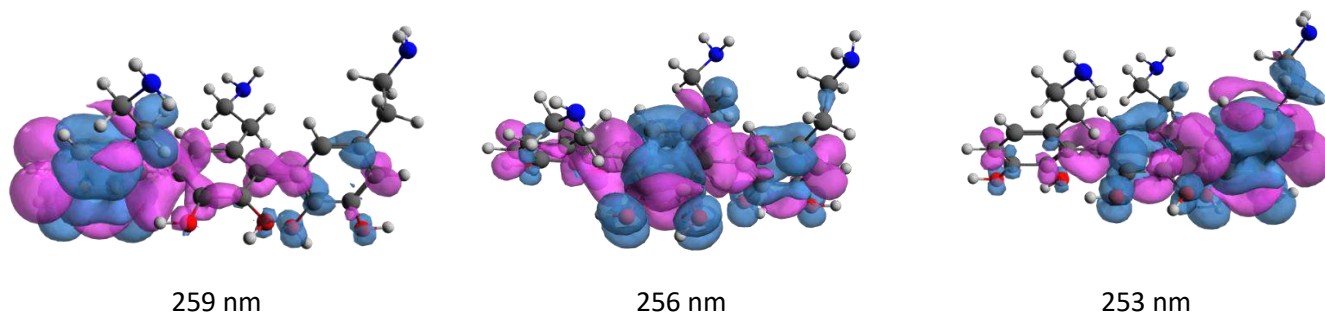


Figura 5. Diferențe de densitate electron-gol pentru cele trei valori de tranziție $S_0 \rightarrow S_1$ al trimerului DDD (albastru = densitatea de goluri, roz = densitatea de electron în exces).

DHD și DQD. După investigarea structurii omogene a trimerului DDD s-a trecut la analiza structurilor neomogene, unde după reacția de polimerizare s-a considerat și reacții secundare de închidere a lanțului etilamină sau deprotonarea grupării hidroxil a unității din centru. În acest fel au fost create secvențele DHD și DQD. Geometria acestor structuri au fost optimizat la același nivel de teorie ca și în cazul DDD. Structura geometrică a celor două configurații nu diferă aproape deloc de forma găsită în cazul DDD, dar atât spectrul UV-Vis cât și frecvența de fluorescență dau valori diferite față de cele văzute la DDD. În cazul secvenței DHD primele frecvențele primelor două tranziții sunt 308 și 296 nm, iar în cazul secvenței DQD primele 8 tranziții sunt din domeniul spectral 400 – 700 nm (Vezi Figura 6).

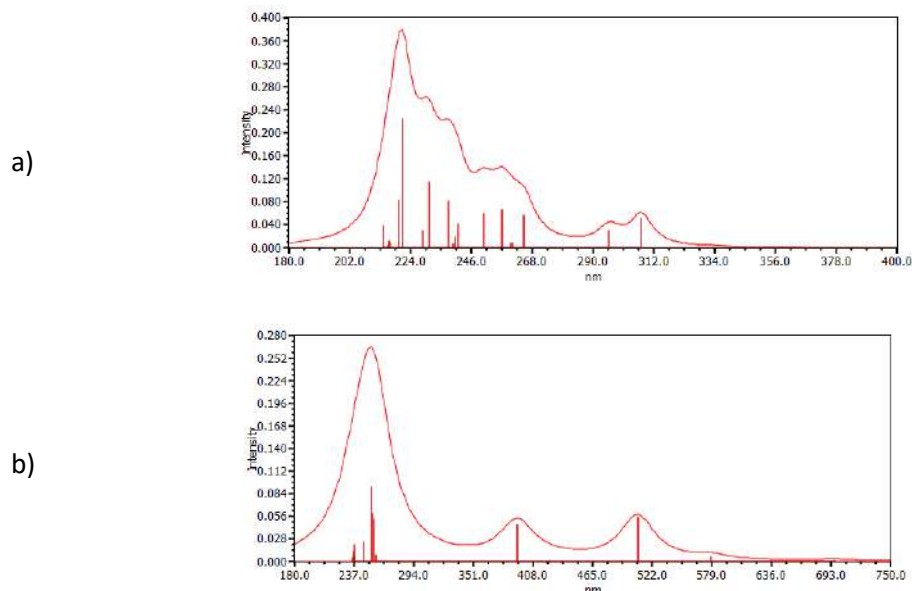


Figura 6. Spectrele de absorbție UV-Vis pentru secvențele DHD și DQD obținute cu metoda TD-TPSSH-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă)

După calcularea spectrelor UV-Vis s-a trecut la optimizarea primei stări electronice excitate pentru ambele secvențe DHD și DQD. În aceste două cazuri distorsiunile geometrice sunt mai semnificative, ele sunt localizate pe inelul hexagonal al unității centrale, dar cu modificări ale distanțelor legăturilor C–C mult mai mari. La secvența DHD pentru aceste distanțe avem 1.41–1.43–1.40–1.40–1.43–1.41 Å, iar pentru DQD 1.61–1.44–1.37–1.41–1.37–1.44 Å. Am reușit să determinăm și frecvențele de fluorescență, pentru DHD am obținut $\lambda = 406$ nm, iar pentru DQD $\lambda = 798$ nm.

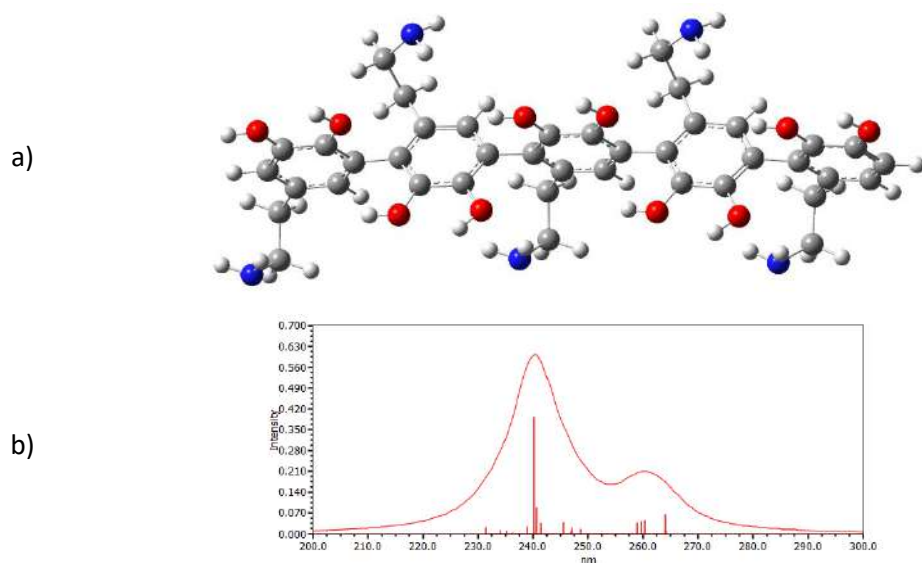


Figura 7. Geometria de echilibru (a), respectiv spectrele de absorbție UV-Vis (b) a pentamerului DDDDD obținută cu metoda TPSSH-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă).

Dacă comparăm spectrele prezentate în Figurile 4 și 7b putem observa o lărgime spectrală în jurul valorii 260 nm cu creșterea numărului de unități polimerice considerat în modelul teoretic cât și o foarte slabă deplasare spre valori de frecvențe mai mari. Prin urmare au fost generate diferite forme de pentameri cu secvențe neomogen, unde unitatea centrală D (în poziția a treia) a fost înlocuită cu o unitate de tip H, Q, I, respectiv au fost protonate grupările amine, rezultând fragmente de NH_3^+ , cu formele semi-quinonă ($\text{DD}^+\text{sQsQ}^-\text{D}$) și quinonă ($\text{DD}^+\text{QD}^+\text{D}$). Forma geometrică a ultimilor două structuri se poate vedea pe Figura 8. Așa cum se poate observa, transferul de proton prin crearea grupărilor amine protonate, respectiv cele de ketonă va genera și numeroase legături intramoleculare de hidrogen. Spectrele de absorbție UV-Vis pentru cele șase tipuri de secvențe de pentameri arată comportamente diferite. Dacă comparăm spectrul obținut pentru secvența omogenă DDDDD cu cel al secvenței DDQDD vedem o deplasare foarte importantă spre valorile spectrale mai mari, adică spre valori energetice mai mici, de la 260 nm la 720 nm. Singura

diferență structurală este deprotonarea unității centrale și apariția formei de dopamină-o-quinonă (Vezi Figura 9). Forma tranzițiilor electronice observată în DDDDD și DDQDD sunt și ele total diferite (Vezi Figura 10).

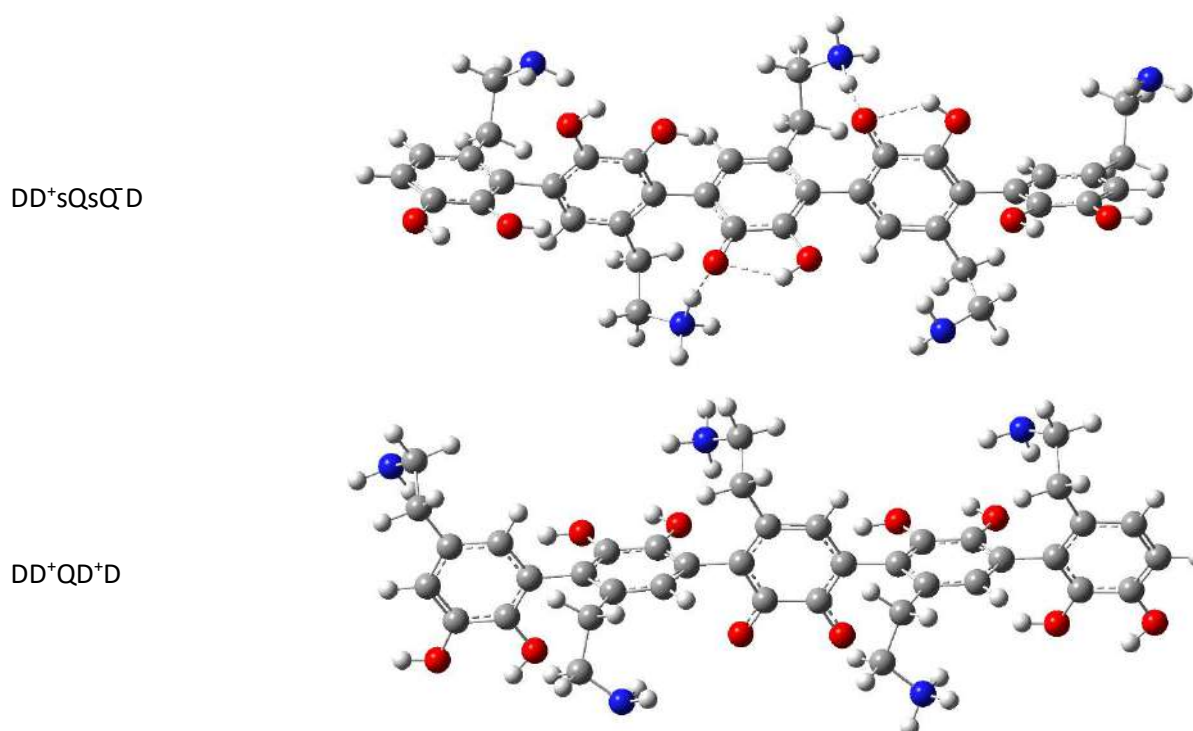


Figura 8. Geometriile de echilibru a pentamerilor DD⁺sQ_sQ⁻D și DD⁺QD⁺D obținută cu metoda ωB97X-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă).

Spectrele de absorbție UV-Vis pentru toate cele șase secvențe de pentameri sunt prezentate în Figura 9.

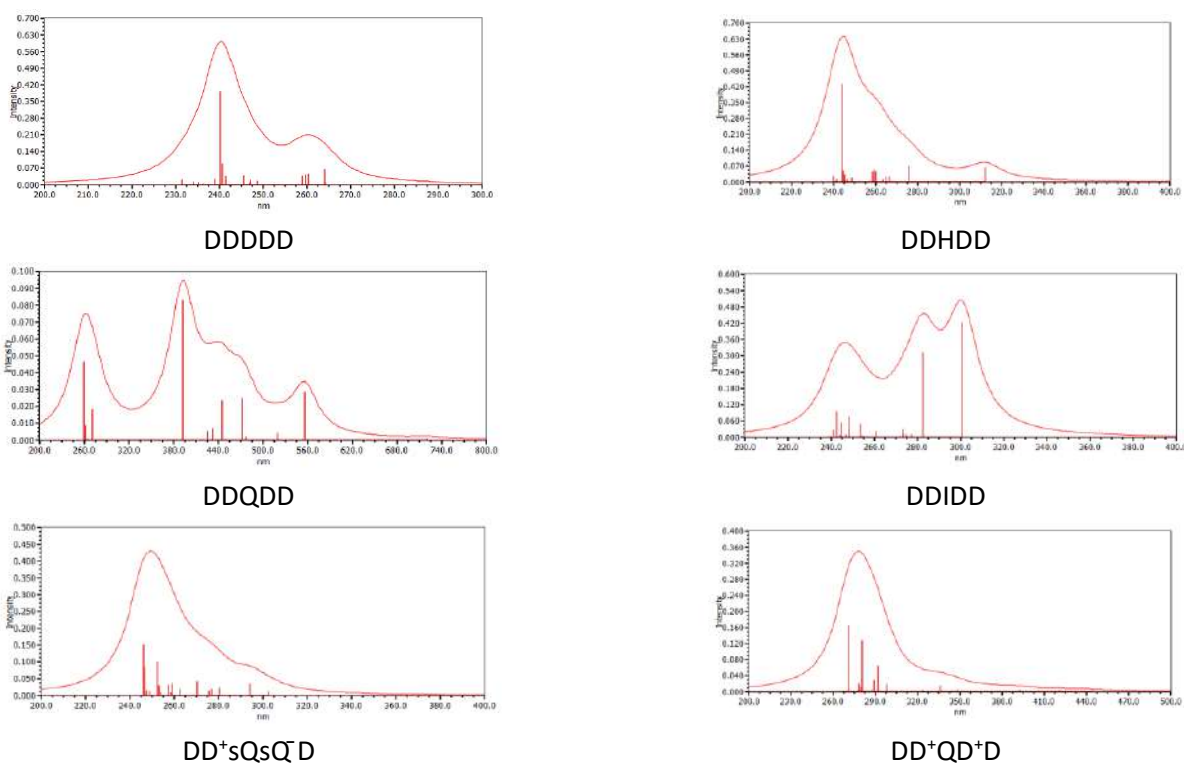


Figure 9. Spectrele de absorbție UV-Vis pentru șase secvențe diferite de pentameri obținută cu metoda TD-TPSSH-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă).

În cazul DDDDD avem a delocalizare din direcția terminală spre unitățile centrale, iar pentru DDQDD avem un transfer de sarcină între unitățile interioare, de la o unitate D la o unitate de tip Q. În cazul în care avem un transfer de proton intramolecular cu deprotonare parțială a grupărilor hidroxilice (vezi secvența DD⁺sQ_sQ⁻D, unde D⁺ reprezintă protonarea grupării amine NH₃⁺, sQ reprezintă forma semi-quinonă cu fragmentele C=O și gruparea amină NH₃⁺) forma

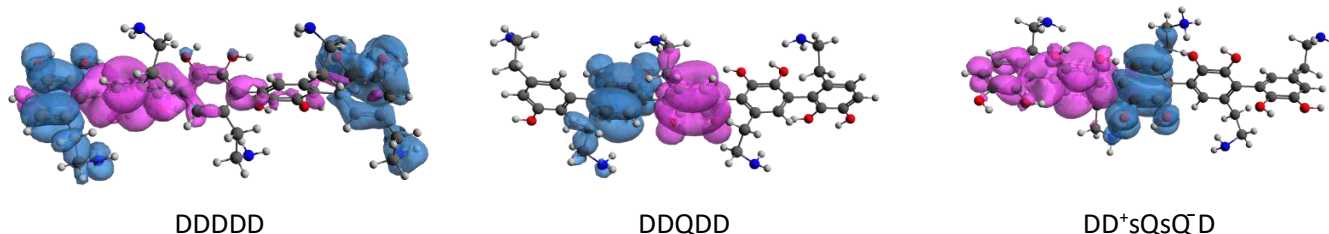


Figura 10. Diferențe de densitate electron-gol pentru tranziția $S_0 \rightarrow S_1$ ale pentamerilor de tipul DDDDD, DDQDD și DD*sQsQ`D (albastru = densitatea de goluri, roz = densitatea de electron în exces).

de delocalizare se schimbă și avem un transfer de sarcină de la unitatea sQ la unitățile laterale D*D. În concluzie, putem afirma că comportamentul pentamerului de dopamină este puternic influențat de secvența unităților polimerice, mai ales cel de dopamină-o-quinonă dar și de procesul de transfer de proton intra- sau intermolecular.

II. Investigarea structurilor polimerice agregate

Pentru a analiza modul de agregare a lanțurilor polimerice s-a construit o structură dimerică a secvenței polimerice DDD și s-a optimizat geometria de echilibru folosind metoda DFT cu setarea ω B97X-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă). Geometria de echilibru a structurii (DDD)₂ este prezentată în figura 11.

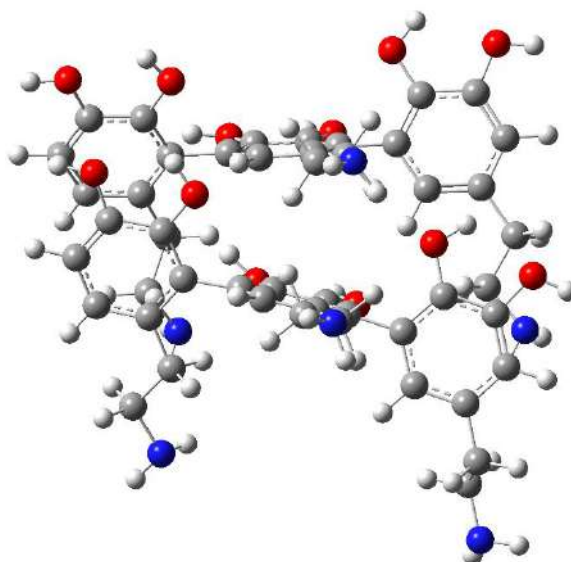


Figura 11. Geometria de echilibru a structurii (DDD)₂ obținută cu metoda ω B97X-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă).

Se poate observa formarea unor forme de *stacking* între unitățile de dopamină, dar ele nu sunt uniforme în mare măsură din cauza formei flexibile a fragmentului de etilamină. Este important de menționat că această formă dimerică nu este unică, există multe forme posibile de agregare, unde unitățile de dopamină au alte configurații relative. În cazul de față avem o formă de tip *stacking*-paralel, dar la fel se poate forma structuri cu interacții intermolecular prin legături de hidrogen sau chiar forma de *stacking*-antiparalel.

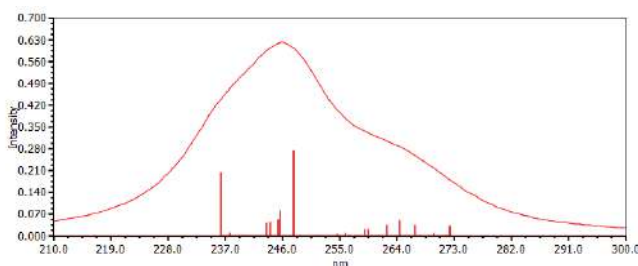


Figura 12. Spectrele de absorbție UV-Vis al structurii (DDD)₂ obținută cu metoda TD-TPSSH-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă).

Spectrul teoretic UV-Vis generat pe baza metodei TD-TPSSH-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă) observăm că agregarea în sine nu modifică substanțial pozițiile picurilor din spectrul de absorbție.

Pentru a studia efectele de agregare ale lanțurilor polimerice asupra relaxării neradiative a stărilor electronice excitate s-a ales modelul dimerului de catecol care conține același inel aromatic și fragmente hidroxilice ca și cea găsită în molecula dopamină. S-a arătat deja că mediile de solvent de acetonitril și ciclohexan pot influența puternic mediul excitat durata de viață a stării excitate chiar și la concentrații mai mari de catecol. Acest lucru poate fi parțial legat de modelele diferite de agregare în mediul două medii de solvenți, unde se crede că ciclohexanul este mai favorabil agregării de tip stivuire a catecolului decât acetonitrilul, ceea ce, la rândul său, poate afecta geometria CI-urilor (conical intersection) și nivelele energetice pe care le generează în mod diferit. În consecință, am investigat modul în care geometriile CI găsite pentru monomeri se schimbă în prezența agregării. Ca o primă etapă, am construit structuri dimerice în care unul dintre monomeri ia forma de geometria CI. Am găsit trei astfel de geometrii în care o configurație CI de tip monomer și un configurație planară a catecolului sunt combinate într-o structură dimerică. Desigur, având în vedere geometriile $CI_M(I, II \text{ sau } III)$, unde M înseamnă *monomer*) și diferite poziții relative ale moleculei planare, mai mult decât trei structuri dimerice pe care le-am găsit. Geometriile CI ale dimerii catecolului au fost calculate utilizând SF-wB97X-D3/madef2-TZVPP/CPCM la nivel teoretic. Sunt prezentate figurile geometrice în primul rând din tabelul 1, în timp ce parametrii de legătură ai acestora pot fi găsiți în rândurile marcate cu etichetele $CI_D(I, II \text{ sau } III)$, unde D înseamnă *dimer*) ale aceluiași Tabelul 1. În cazul primelor două configurații $CI_D(I)$ și $CI_D(II)$, se observă că structura $CI_M(I)$ poate fi observată, dar mai întâi într-o formă de stacking, în al doilea caz este în formă de legătură de hidrogen, în timp ce în cea de-a treia configurație $CI_D(III)$, structura $CI_M(II)$ este observată formând o legătură de hidrogen specială cu un atom de carbon. Din analiza parametrilor de legătură, se poate concluziona că geometria de tip CI_M din cadrul dimerului păstrează forma de semicadrilaterală deja observată pentru monomerii izolați, iar celălalt monomer păstrează forma de inel nearomatic care a fost caracteristică catecolului din starea stării fundamentale. Din punct de vedere al bilanțului energetic, configurațiile $CI_D(I-III)$ dau valori energetice mai mari cu peste 20 kcal/mol față de geometria de echilibru din starea S_1 . configurația de echilibru a dimerului, calculată în mediul solventului acetonitril. Aceste diferențe de energie provin atât din interacțiunea intermoleculară mai slabă dintre monomerii, cât și de energia de deformare constatată pentru geometriile CI_M ale monomerilor izolați în comparație cu geometria de echilibru din starea S_1 . În studiul nostru anterior, s-a dovedit că nu numai monomerii pot prezenta exclusiv deformări geometrice de tip CI (de exemplu, distorsiunea de tip semi-barcă a inelului benzenic), ci și configurații de tip CI pot fi formate prin implicarea a două molecule. În acest din urmă caz, ambele molecule prezintă distorsiuni geometrice semnificative și se pot forma legături covalente noi, mai slabe, între atomii celor două molecule. În consecință, au fost luate în considerare patru conformații diferite ale dimerului, luând în considerare poziția relativă a celor doi monomeri de catecol și a poziției atomului de carbon de pe inelului benzenic care se ridică din planul molecular atunci când se formează geometria CI semi-barcă. Aceste geometrii au fost notate cu $CI_D(IV-VII)$ și sunt denumite configurații CI de tip dimer. Geometriile CI finale au fost calculate la același nivel de teorie SF-wB97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM, care a fost utilizat și pentru geometriile $CI_D(I-III)$ de tip monomer. O analiză mai atentă a distanțelor de legătură arată că ambii monomeri sunt distorsionați, atât în ceea ce privește parametrii inelului benzenic, cât și în ceea ce privește parametrii legăturilor O-H. Ceea ce este diferit, totuși, este faptul că distorsiunea semi-barcă nu este la fel de spectaculoasă ca în cazul geometriilor CI_M , ceea ce ar putea fi interpretat ca fiind faptul că valoarea distorsiunii este împărțită între cele două molecule de monomer și, prin urmare, necesită o valoare energetică mai mică pentru a obține geometria CI decât în cazul distorsiunilor monomerilor. Cu toate acestea, este, de asemenea, important de remarcat faptul că se formează o legătură mai slabă între un atom de carbon al fiecăruia dintre cei doi monomeri, cu lungimi de legătură variind între 1,5 Å și 1,8 Å. Atunci când se compară în termeni de energie, se poate observa că energia necesară pentru a obține structuri CI de tip dimer este mai mică decât pentru geometriile CI de tip monomer, ceea ce face ca dezactivarea neradiativă prin geometrii CI de tip dimer să fie mai probabilă pentru sistemele agregate. Cel mai eficient canal a fost observat pentru deformarea planurilor hexagonale ale monomerilor de-a lungul axei definite de cei doi atomi de carbon de tip C^β și în cazul în care fragmentele OH ale celor doi monomeri se află în poziții opuse (A se vedea geometria denumită $CI_D(VI)$). Având în vedere mediul solventului acetonitril, această geometrie se află cu aproximativ 7,38 kcal/mol (0,32 eV) mai mare față de energia de referință a configurației de echilibru a dimerului în starea S_1 . Dacă comparăm $CI_D(IV)$, $CI_D(VI)$ și $CI_D(VII)$, putem observa că legătura C-C dintre inele se formează între atomii de carbon de tip β , dar dacă luăm în considerare orientarea fragmentelor OH sau a inelelor, acestea prezintă rezultate diferite din punct de vedere energetic (10,66 kcal/mol, 7,39 kcal/mol și, respectiv, 13,08 kcal/mol). Pentru geometria

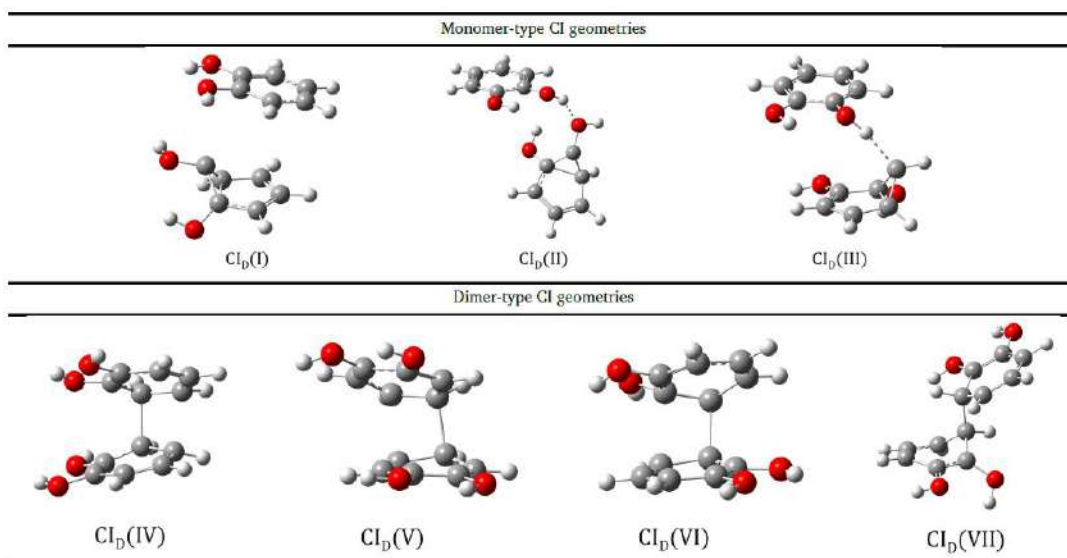


Figura 13. Structurile geometriilor de tip CI de forma monomerică și dimerică obținută cu metoda SF- ω B97X-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă).

Bbb

Geom.	C-O bonds		Benzene C-C bonds						Dimer C(or O)···C	Energy ref:R _e (S ₁)
	C ₁ -O ₇	C ₂ -O ₈	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₅	C ₅ -C ₆	C ₁ -C ₆		
in CH ₃ CN solvent										
CI _D (I)	1.357 1.360	1.368 1.363	1.473 1.397	1.445 1.383	1.385 1.391	1.375 1.385	1.461 1.391	1.462 1.383	3.552	25.23
CI _D (II)	1.367 1.358	1.367 1.365	1.474 1.397	1.443 1.384	1.385 1.390	1.374 1.386	1.459 1.391	1.460 1.385	3.346	24.66
CI _D (III)	1.325 1.359	1.372 1.363	1.466 1.398	1.468 1.384	1.469 1.390	1.473 1.387	1.366 1.391	1.394 1.385	2.828	21.14
CI _D (IV)	1.356 1.363	1.371 1.369	1.371 1.369	1.409 1.436	1.376 1.494	1.413 1.404	1.491 1.370	1.431 1.423	1.836	10.66
CI _D (V)	1.339 1.354	1.365 1.384	1.437 1.427	1.351 1.366	1.442 1.454	1.484 1.505	1.397 1.403	1.376 1.370	1.785	11.20
CI _D (VI)	1.366 1.345	1.368 1.359	1.365 1.430	1.444 1.358	1.493 1.437	1.397 1.352	1.374 1.452	1.421 1.483	1.787	7.39
CI _D (VII)	1.343 1.361	1.376 1.371	1.402 1.357	1.515 1.412	1.468 1.409	1.399 1.359	1.378 1.504	1.426 1.500	1.552	13.08
in C ₆ H ₁₂ solvent										
CI _D (II)	1.357 1.359	1.367 1.363	1.473 1.397	1.445 1.382	1.368 1.390	1.375 1.385	1.461 1.390	1.461 1.383	3.524	27.31
CI _D (II)	1.361 1.355	1.371 1.365	1.473 1.398	1.444 1.383	1.385 1.389	1.373 1.385	1.481 1.391	1.456 1.385	2.820	25.41
CI _D (III)	1.328 1.358	1.371 1.362	1.465 1.398	1.469 1.384	1.470 1.390	1.474 1.386	1.367 1.390	1.394 1.384	2.824	21.78
CI _D (IV)	1.364 1.356	1.368 1.367	1.365 1.368	1.439 1.409	1.496 1.377	1.402 1.409	1.369 1.491	1.424 1.434	1.810	11.61
CI _D (V)	1.345 1.354	1.363 1.381	1.353 1.367	1.439 1.451	1.486 1.499	1.404 1.399	1.375 1.368	1.436 1.423	1.802	12.13
CI _D (VI)	1.365 1.349	1.367 1.357	1.364 1.426	1.445 1.359	1.484 1.436	1.397 1.350	1.372 1.453	1.422 1.482	1.779	8.67
AC _D (VII)*	1.343 1.361	1.372 1.370	1.404 1.359	1.509 1.409	1.468 1.410	1.403 1.358	1.379 1.502	1.424 1.496	1.558	12.75

*Is an avoided crossing (AC) geometry with an energy gap of 0.00026 a.u.

Tabelul 1. Lungimile legăturilor dintre atomii grei (în Å) și diferențele de energie conformațională (în kcal/mol) pentru geometriile de intersecție conică ale dimerului de catecol calculate la nivelul de teorie ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM (acetoneitril sau ciclohexan).

CI_D(V), observăm că legătura C-C dintre inele se formează între atomii de carbon de tip γ , dar dă un randament energetic similar cu cel pentru geometria CI_D(IV). Totodată o analiză similară a fost făcută și pentru cazul dimerului de benzen, unde s-a constatat că efectele neradiative de tip dimer, depind foarte mult de fragmentele în poziția ecuatorială a inelului benzenic, ceea ce face ca comportamentul fotochimic a dimerului de benzen să fie diferit de cel al catecolului (și implicit a dopaminei). În cazul benzenului intersecția conică de forma CI_D(VII) este cel mai favorabil din punct de vedere energetic, iar în cazul catecolului această formă geometrică este numai un “avoided crossing” sau intersecție evitată cu o diferență de energie între cele două vârfuri de 0.007 eV.

Diseminarea rezultatelor

Rezultatele etapei au fost prezentate în cadrul unei conferințe internaționale: 28th IUPAC Symposium on Photochemistry (PhotoIUPAC 2022) 17 – 22 Iulie 2022 în Amsterdam, Olanda sub forma unui poster intitulată “*New insight to the catechol photochemistry: The role of dimers*”, respective în cadrul unei conferințe naționale cu participare internaționale: 17th National Conference of Biophysics with International Participation (CNB 2022); 23 – 25 Septembrie 2022 în Târgu Mureș, România Olanda sub forma unei prezentări orale intitulată “*Theoretical study of light-induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids*”. Totodată în perioada Ianuarie – Noiembrie 2022 au fost elaborate și publicate trei articole ISI din prima cuartilă JCR (Q1) a bazei de date Web of Science: **i)** A. Bende, A.-A. Farcaș and V. Toșa: “*Theoretical study of light induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids*”, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Vol. 9, Art. № 806415 (2022) având factorul de impact de 6,064. **ii)** A. Falamaș, A. Petran, A.-M. Hada and A. Bende: “*Dopamine photochemical behaviour under UV irradiation*”, *International Journal of Molecular Science*, Vol. 23, Art. № 5483, (2022) având factorul de impact de 6,208. **iii)** A. Bende, A.-A. Farcaș, A. Falamaș, A. Petran: “*New insight to the catechol photochemistry: The role of different monomer and dimer configurations in radiationless decay of S₁ electronic excited state*”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2022)“ având factorul de impact de 3,945. Un alt articol intitulat “*Intermolecular-type conical intersections in benzene dimer*” a fost trimisă la revista *International Journal of Molecular Science*, o publicație tot din zona Q1 cu factor de impact 6,208 în anul 2022. Este în curs de elaborare o altă lucrare intitulată “*Time-resolved spectroscopy investigation of polydopamine*” și care va fi trimis spre publicare în revista *Molecules* având factorul de impact de 4,927.

Plan de activitate pentru Etapa a 2-a de implementare

În continuare ne propunem un studiu experimental a comportamentului fotochimic a polidopaminei depusă pe suprafață (grafenă și TiO₂). De asemenea, dorim ca prin studii teoretice să modelăm procesul de adsorbție a polidopaminei pe diferite suprafețe, după care să analizăm influența substratului asupra comportamentului fotochimic (radiative și neradiative) a polidopaminei depuse pe suprafață.

Rezumatul etapei:

- ✓ S-a demonstrat prin măsurători experimentale combinată cu studii teoretice de tip DFT și TD-DFT că spectrele UV-Vis a polidopaminei depinde de forma secvenței unităților de dopamină, dopamină-o-quinonă, 1H-indole-5,6-diol, 5,6-dihydroxy-indoline cât și de diferitele forme de protonare ale grupărilor amine, respectiv de deprotonare a fragmentelor hidroxilice. Cea mai importantă influență o are forma dopamină-o-quinonă care poate induce o deplasare a spectrului energetic de la 260 nm până la 700 nm;
- ✓ Efectele de relaxare energetică și radiativă, adică cele de fluorescență, sunt strâns legate de unitățile centrale ale pentamerului sau de existența unităților polimerice de forma dopamină-o-quinonă;
- ✓ Pentru canalele de relaxare neradiative, în cazul catecolului dimeric, au fost găsite mai multe geometrii CI de tip dimer în care ambii monomeri prezintă distorsiuni geometrice substanțiale împreună cu formarea unei legături C-C mai slabe între cei doi monomeri de catecol. Aceste geometrii CI sunt mai favorabile din punct de vedere energetic și, în cazul proceselor de agregare, este mai probabil ca stările excitate ale catecolului să se dezintegreze prin aceste canale de dezactivare neradiative decât cele găsite pentru monomer;
- ✓ Efectele neradiative de tip dimer, depind foarte mult de fragmentele în poziția ecuatorială a inelului benzenic, ceea ce face ca comportamentul fotochimic a dimerului de benzen să fie diferit de cel al catecolului (și implicit a dopaminei);

Publicații

(Ianuarie – Decembrie 2022)

Articole ISI:

1. A.-A. Farcaș, V. Toșa and A. Bende, *Theoretical study of light induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids*, **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology - section Nanobiotechnology** (IF 2020 = 6.064; Quartilă JCR: Q1), Vol. 9, Art. № 806415 (2022). ([PDF](#))
2. A. Petran, A. Falamaș, A.-M. Hada and A. Bende, *Time-resolved spectroscopy investigation of dopamine and dopamine-o-quinone photochemical behaviour under UV irradiation*, **International Journal of Molecular Science** (IF 2020 = 6.208; Quartilă JCR: Q1), Vol. 23(9), Art. № 5483 (2022). ([PDF](#))
3. A. Bende, A.-A. Farcaș, A. Falamaș, A. Petran, *New insight to the catechol photochemistry: The role of different monomer and dimer configurations in radiationless decay of S_1 electronic excited state*, **Physical Chemistry Chemical Physics** (IF 2020 = 3.945; Quartilă JCR: Q1), (2022) (acceptet spre publicare). ([PDF](#))
4. A. Bende, A.-A. Farcaș, *Intermolecular-type conical intersections in benzene dimer*, **International Journal of Molecular Science** (IF 2020 = 6.208; Quartilă JCR: Q1), (2022) (trimis spre publicare).

Conferințe:

1. 28th IUPAC Symposium on Photochemistry (PhotoIUPAC 2022); 17 – 22 July 2022 in Amsterdam, The Netherlands; **Poster presentation**: A. Bende: *New insight to the catechol photochemistry: The role of dimers* ([PDF](#))
2. 17th National Conference of Biophysics with International Participation (CNB 2022); 23 – 25 September 2022 in Târgu Mureș, Romania; **Oral presentation**: A. Bende: *Theoretical study of light-induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids* ([PDF](#))

Director proiect,

Dr. Attila Bende