

Streszczenie rozprawy doktorskiej

”Projektowanie barwników fluorescencyjnych z wykorzystaniem obliczeniowych metod chemii kwantowej”

Autor: mgr inż. Anna Maria Grabarz

Promotorzy: prof. dr hab. inż. Wojciech Bartkowiak;

dr hab. inż. Borys Ośmiałowski, prof. UMK

Nadrzędnym celem badań opisanych w niniejszej dysertacji było zaprojektowanie dwóch nowych grup barwników fluorescencyjnych z rodziny (di)fluoroborów o specyficznych właściwościach fotofizycznych. W pierwszej części badań zaprezentowano wyniki obliczeń dla nowych pochodnych (di)fluoroborów wykazujących przeniesienie protonu w elektronowym stanie wzbudzonym (ESIPT), natomiast w drugiej części badań opisano pochodne charakteryzujące się znaczącymi wartościami intensywności przejść dwufotonowych. Ponieważ proces projektowania przeprowadzony został z wykorzystaniem obliczeniowych metod chemii kwantowej, podrzędnym celem pracy była gruntowna weryfikacja wiarygodności przewidywań jakich dostarcza teoria funkcjonałów gęstości w sformułowaniu zaproponowanym przez Kohna i Shama. Ze względu na brak systematycznych danych nt. pochodnych difluoroborów przejawiających zjawisko ESIPT, odpowiedni protokół obliczeniowy Autorka dobrała w oparciu o obszerne (eksperymentalne) dane literaturowe dostępne dla barwników HPIP (tj. pochodnych 2'-(2'-hydroksyfenyleno)imidazo[1,2-a]pirydiny) wykazujących zjawisko ESIPT. Konsekwentnie, w badanej serii związków uwzględniono 56 pochodnych HPIP opisanych w literaturze, oraz 29 barwników zawierających ugrupowanie BF_2 , które zostały scharakteryzowane w ramach oryginalnych badań prowadzonych przez Autorkę. Dzięki obszernej analizie porównawczej (18 funkcjonałów korelacyjno-wymiennych, CC2 jako metoda referencyjna), Autorka ustaliła, iż funkcjonał MN15 najlepiej przewiduje właściwości fotofizyczne badanych barwników. Obliczenia przeprowadzone na związkach HPIP wykazujących proces ESIPT potwierdziły, iż dobrany protokół obliczeniowy pozwala poprawnie przewidzieć dominującą w stanie wzbudzonym formę tautomeryczną. Zwieńczeniem tej części badań było zaprojektowanie 17 nowych difluoroborów (opartych o motyw strukturalny mono- BF_2 podstawionej α -pirydoiny), które wedle przeprowadzonych symulacji przejawiają proces ESIPT, bądź podwójną fluorescencję. W szczególności zauważono, iż podstawienie barwnika w pozycji R_3 prowadzi do efektywniejszego przesunięcia równowagi tautomerycznej w kierunku formy ketoenaminowej.

W drugiej części badań za pomocą metod kwantowo-chemicznych scharakteryzowano 138 zaprojektowanych barwników o pięciu różnych motywach strukturalnych pod kątem określenia ich potencjału jako fluorescencyjne sondy dwufotonowe. W szczególności celem powyższych badań było ustalenie relacji pomiędzy strukturą badanych związków

(uwzględniając różne kombinacje motywu strukturalnego, łącznika i podstawnika), a wielkością intensywności przejść dwufotonowych, co z kolei umożliwiłoby maksymalizację tej ostatniej wielkości. Dla wspomnianych struktur przewidziano właściwości odpowiadające wzbudzeniom jedno- i dwufotonowym w obrębie dwóch najniższych stanów singletowych (S_1 i S_2) przy użyciu metody TD-DFT i CC2. Kwestią kluczową przy projektowaniu barwników o dużych wartościach intensywności przejść dwufotonowych jest zarówno wybór odpowiedniego łącznika (rodzaj i rozmiar) jak i podstawnika o silnie elektrono-donorowym charakterze. W obrębie każdej z badanych serii, niezależnie od typu wzbudzenia ($S_0 \rightarrow S_1$ czy $S_0 \rightarrow S_2$), najwyższe wartości intensywności przejść dwufotonowych uzyskano dla związków o podstawnikach $R = -NMe_2$ lub $R = -NPh_2$ i najdłuższym łączniku -en-PH-en-PH-. W szczególności analiza przeprowadzona w oparciu o wyniki metody CC2 uzyskane dla reprezentatywnego podzbioru związków, wykazała, iż CAM-B3LYP znacznie zaniża intensywności przejść dwufotonowych (w przybliżeniu 2–3-krotnie), ale niezawodnie przewiduje względne zmiany zachodzące w wyniku modyfikacjach chemicznych.

Podsumowując, w trakcie badań omówionych w niniejszej rozprawie zaprojektowano dwie serie barwników fluorescencyjnych. Pierwsza z nich przejawia zjawisko ESIPT, natomiast druga charakteryzuje się znaczącymi wartościami intensywności przejść dwufotonowych. W oparciu o przedstawione wyniki można sformułować wniosek, iż użyte metody obliczeniowe potrafią poprawnie odtworzyć eksperymentalnie obserwowane trendy.