

Teoretyczne badania wpływu otoczenia na właściwości fotochemiczne i fotofizyczne wybranych związków heterocyklicznych

Mgr inż. Mikołaj Janicki

Niniejsza rozprawa doktorska jest cyklem spójnych tematycznie opublikowanych artykułów, dotyczących obliczeniowych badań fotochemicznych wybranych cząsteczek heterocyklicznych. Rezultaty teoretyczne zostały częściowo uzupełnione wynikami eksperymentalnymi. W ostatnich latach doniesienia naukowe pokazały, że struktura elektronowa cząsteczek rozpuszczalnika lub podstawników organicznych chromoforów może brać aktywny udział w fotochemii światłoczułych cząsteczek. W konsekwencji, bliskie otoczenie chromoforów może umożliwiać powstawanie nowych kanałów fotorelaksacji, których nie można zaobserwować w fazie gazowej. Jednak, teoretyczne badania fotochemiczne heterocyklicznych związków są często ograniczone do fragmentów cząsteczki odpowiedzialnych za absorpcję fotonów światła ultrafioletowego. Dlatego, potencjalna aktywna rola otoczenia chemicznego chromoforów w fotochemii wielokrotnie nie była brana pod uwagę w obliczeniach teoretycznych. Celem tej rozprawy było wykonanie obliczeń kwantowo-chemicznych, które miały pokazać wpływ cząsteczek rozpuszczalnika i podstawników na zjawiska fotochemiczne związków heterocyklicznych istotnych biologicznie lub ważnych w kontekście chemii prebiotycznej. Przeprowadzone badania teoretyczne wykazały, że cząsteczki wody mogą umożliwiać procesy fotoutlenienia lub fotoredukcji chromoforów wzbudzonych promieniowaniem UV, na drodze przeniesienia protonu napędzanego transferem elektronu (ang. electron-driven proton transfer, EDPT) lub przeniesienia elektronu z wody do chromoforu (ang. water-to-chromophore electron transfer, WCET). W szczególności, kwantowo-mechaniczna cząsteczka wody z grupą tiokarbonylową może utworzyć w stanie wzbudzonym tymczasowe oddziaływanie, w którym udział biorą orbitale wolnych par elektronowych atomu siarki grupy tiokarbonylowej oraz atomu tlenu cząsteczki wody, co napędza proces WCET. Podstawienie tiokarbonylowe w związkach heterocyklicznych może również umożliwiać efektywne przejście międzysystemowe pomiędzy stanami singletowymi i trypletowymi, które prowadzi do populacji długo żyjących stanów trypletowych. Ponadto dowiedziono, że cząsteczka rybozy chemicznie związana z chromoforem może stabilizować reaktywny wzbudzony stan trypletowy, który pozwala na przeniesienie atomu wodoru między rybozą a chromoforem. W konsekwencji, indukowany światłem UV między- lub wewnątrzcząsteczkowy transfer elektronu może prowadzić do utworzenia się reaktywnych rodników, które mogą uszkodzić początkową strukturę chromoforów lub umożliwić powstanie produktów, których otrzymanie jest kłopotliwe w chemii stanu podstawowego. Głównym przesłaniem tej dysertacji jest wykazanie, że zjawiska fotochemiczne są często złożonymi procesami, które należy badać, biorąc pod uwagę zarówno strukturę molekularną chromoforu, jak i potencjalny udział otoczenia chemicznego.