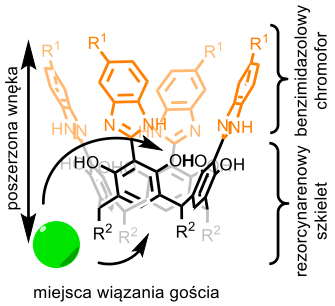
Synteza i badanie właściwości luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów

mgr Paulina Jurek

Promotor: prof. dr hab. Agnieszka Szumna



Chemia supramolekularna jest intensywnie rozwijającą się dziedziną chemii. Jednym z jej kluczowych zadań jest konstrukcja receptorów i sensorów. W tym celu wykorzystywane są różnego rodzaju związki makrocykliczne, które posiadają miejsca wiążące selektywnie kationy, aniony lub obojętne cząsteczki. Detekcja procesu wiązania analitów może być zrealizowana na różne sposoby, z których jednym z najbardziej dogodnych jest sygnał luminescencyjny (fluorescencyjny). Celem przeprowadzonych badań była synteza i badanie nowych makrocyklicznych związków luminescencyjnych, w których fragment luminescencyjny jest wrażliwy na zmiany otoczenia chemicznego oraz zintegrowany z fragmentem receptorowym, co powinno zapewnić efektywną komunikację. Hipoteza badawcza zakładała, że taka konstrukcja sensora może zapewnić duże, selektywne i łatwo detektowalne zmiany luminescencji oraz w odpowiedzi na rozpoznanie analitu.

Podczas badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej otrzymałam szereg związków makrocyklicznych opartych na szkielecie rezorcyn[4]arenu i zawierających ugrupowania benzimidazolowe (tetrabenzimidazolorezorcyn[4]areny) oraz analogiczne monomery, które zostały wykorzystywane w eksperymentach kontrolnych. Dla otrzymanych związków określiłam właściwości fotofizyczne oraz właściwości wiążące względem szeregu gości. Z pomocą eksperymentów kontrolnych i obliczeń teoretycznych określiłam prawdopodobne mechanizmy zaobserwowanych procesów. Zgodnie z założeniami, otrzymane związki makrocykliczne, charakteryzowały się powiększoną luką, rozbudowanym systemem chromoforowym, luminescencją oraz niektóre z nich wykazywały zjawisko przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT), dzięki czemu charakteryzowały się dużymi przesunięciami Stokesa (do 170 nm w roztworze i do 182 nm w ciele stałym) oraz dużymi wartościami momentów dipolowych (do 35 D). Stwierdzałam, że mogą one być wykorzystane: (1) jako receptory typu „*turn-on*" kationów organicznych (wzrost intensywności luminescencji na skutek ograniczenia wewnątrzcząsteczkowej rotacji, *RIR*), (2) jako receptory typu CH do wiązania anionów oraz (3) jako luminescencyjne komponenty materiałów LSC (*Luminescent Solar Concentrators*). Stwierdziłam, że podczas wiązania cząsteczek gości oraz podczas zamknięcie luminescencyjnych związków makrocyklicznych w polimerach obserwowany jest szereg zjawisk, charakterystycznych wyłącznie dla związków makrocyklicznych, np. selektywne di-deprotonowanie i kompleksowanie czy też tautomeryzacja pomiędzy sąsiadującymi jednostkami z utworzeniem struktur typu jonów obojnaczych. Zmianom tym towarzyszyły unikalne zmiany właściwości luminescencyjnych, które nie występowały dla analogicznych monomerów.