

Streszczenie

Heterocykliczne układy molekularne odgrywają jedną z kluczowych ról w opracowywaniu zaawansowanych materiałów dla dzisiejszych technologii. Tego typu układy, charakteryzujące się strukturami cyklicznymi zawierającymi co najmniej jeden atom inny niż węgiel, wykazują unikalne właściwości elektroniczne i optyczne. Tematyka niniejszej rozprawy koncentruje się wokół problematyki syntezy, analizy spektroskopowej i potencjalnych zastosowań nowych związków, reprezentujących dwie klasy heterocyklicznych związków aromatycznych, zawierających atom azotu znajdujący się w różnych stanach elektronowych: N^+ – kationowe sole akrydyniowe (z niedoborem elektronów) i N^0 – donory elektronów, np. pochodne karbazolu. Związki reprezentujące obie klasy połączeń otrzymano i zbadano w ramach niniejszej pracy pod kątem szeroko rozumianych zjawisk luminescencji, w tym procesów fotochemicznych i fotofizycznych, odpowiedzialnych za emisję światła, które mogą znaleźć zastosowania praktyczne w nowoczesnej analityce biomedycznej i środowiskowej oraz optoelektronice.

Głównym celem przedłożonej pracy było zaprojektowanie, otrzymanie i wyizolowanie w stanie chemicznie czystym kilku nowych połączeń chemicznych z w/w grup oraz zbadanie parametrów i mechanizmów emisji światła w reprezentatywnych układach molekularnych. Układy do badań zaprojektowano pod kątem potencjalnych zastosowań w nowoczesnych i szybko rozwijanych technologiach, takich jak analityka oparta o procesy chemi- lub elektrochemiluminescencji i organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED). W szczególności, badania skupione były na fotofizycznych i fotochemicznych aspektach zachowania luminescencyjnych układów w stanach wzbudzonych oraz na mechanizmach generowania promieniowania w różnych środowiskach. Z punktu widzenia fotochemicznego nacisk położono na optymalizację wydajności, kinetyki i mechanizmu procesów utleniania, które stanowią źródła chemiluminescencji. Z perspektywy fotofizyki badania dotyczyły mechanizmu generowania termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji (TADF), szybkości dezaktywacji stanów wzbudzonych i przejść zabronionych spinowo, wraz z wpływem różnych parametrów na te procesy.

Pierwsza część pracy poświęcona została badaniom układów molekularnych na bazie pochodnych akrydyny – związku o trójcyklicznej strukturze będącym podstawą strukturalną wielu leków, barwników i wielu połączeń chemicznych o zastosowaniach praktycznych. W szczególności poświęcono ją badaniom różnego typu soli akrydyniowych. Związki tego typu zawierają zwykle podstawnik na endocyklicznym atomie azotu (najczęściej grupę alkilową lub jej pochodną), co przyczynia się do ich ciekawych i obiecujących z użytkowego punktu widzenia właściwości fotofizycznych, takich jak zdolność do wydajnej chemiluminescencji i fluorescencji. Właściwości te sprawiają, że sole akrydyniowe są dobrymi kandydatami do zastosowań analitycznych - w szczególności do wykrywania i ilościowego określania zawartości biologicznie istotnych cząsteczek gdy są stosowane w charakterze znaczników i indykatorów luminescencyjnych.

Część niniejszej rozprawy, dotycząca procesów chemiluminescencji składa się z dwóch podczęści, A i B, z których każda koncentruje się na odrębnych i oryginalnych zastosowaniach pochodnych soli akrydyniowych.

Podczęść Ia koncentruje się na opracowaniu nowej luminometrycznej metody ilościowego oznaczania biologicznych nukleofilów zawierających atom(y) siarki. W badaniach wykorzystano sole (azotan(V) i chlorek) 9-cyjano-10-metyloakrydyniowy jako substraty luminogenne (indykatory CL). Badane z ich udziałem biologiczne nukleofile zawierające atom siarki, takie jak N-acetylo-L-cysteina (NAC), glutation (GSH), D-penicylamina (DPA) i chlorek acetylotiocholiny (ATC), odgrywają istotną rolę procesach biochemicznych ludzi i zwierząt, w tym detoksykacji, sygnalizacji komórkowej i w reakcjach enzymatycznych. Oznaczanie tego typu nukleofilów ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia ich funkcji biologicznych i potencjalnych ról terapeutycznych. Podczęść **Ia** opisuje syntezę soli akrydyniowych, opracowanie testu chemiluminometrycznego z jej udziałem oraz analityczną walidację tej metody, oferując oryginalne podejście do wykrywania i ilościowego oznaczania tych ważnych biologicznie cząsteczek. Szczegóły tego obszaru badań opisano w publikacji [P1], stanowiącej część niniejszej rozprawy.

W ramach podczęści **Ib** zbadano rolę aromatycznych tioestrów akrydyniowych jako wskaźników (indykatorów) chemiluminescencyjnych w analityce biologicznych przeciwutleniaczy. Antyoksydanty, takie jak takie jak ditiotreitrol (DTT), glutation (GT), kwercetyna (QR), cysteina (CYS) i metionina (MET) odgrywają kluczową rolę w ochronie komórek przed uszkodzeniami oksydacyjnymi poprzez neutralizację wolnych rodników i reaktywnych form tlenu. Związki te odgrywają ważną rolę w zachowaniu homeostazy komórkowej i zapobieganiu chorobom mniej lub bardziej związanym ze stresem oksydacyjnym, takimi jak rak, zaburzenia neurodegeneracyjne i choroby układu krążenia. Dokładne i czułe wykrywanie tego typu antyoksydantów ma kluczowe znaczenie dla badań w obszarze diagnostyki klinicznej. Pełny opis można znaleźć w badaniu, a wyniki i ich szczegółową analizę przedstawiono w artykule [P2].

Druga część rozprawy koncentruje się na badaniach fotofizycznych związków heterocyklicznych wykazujących TADF - zjawisko, które zwiększa wydajność układów typu OLED poprzez wykorzystanie całkowitej energii wzbudzenia elektronowego. Technologia OLED stanowi obecnie znaczący postęp w obszarach technik wyświetlania i oświetlenia, oferując wysoką wydajność, elastyczność i doskonałą jakość kolorów. Niniejsza rozprawa opisuje badania spektroskopowe i obliczenia kwantowo-chemiczne oryginalnego związku o kodzie TMCz-BO (patrz tabela skrótów, str. 1). Związek ten jest uznawany za obiecujący emiter o czystej i stabilnej barwie niebieskiej - parametry które są szczególnie trudne do osiągnięcia w technologii OLED i są kluczowe dla wyświetlaczy o wysokiej wydajności i energooszczędnego oświetlenia. Wykonane w ramach niniejszej rozprawy badania charakteryzują właściwości fotofizyczne tego związku i proponują nowy mechanizm procesu TADF, który może być pomocny w projektowaniu zaawansowanych materiałów wykazujących zjawisko TADF. W artykule [P3] przedstawione są kompleksowe wyniki badań w tym obszarze i szczegółowa ich analiza.