mgr
ILLIA SERDIUK

Gdańsk, 31 marca 2016

Streszczenie

rozprawy doktorskiej zatytułowanej

“Synteza i właściwości spektralne flawonów, w których zachodzi wewnątrz- i międzycząsteczkowe przeniesienie protonu”

Rozprawa doktorska dotyczy badań wewnątrz- i międzycząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESPT) różnych pochodnych hydroksyflawonów (hydroksy-2-phenylochromen-4*H*-onów).

Zjawisko międzycząsteczkowego ESPT (z udziałem rozpuszczalnika) i protolitycznej dysocjacji w stanie wzbudzonym było badane w przypadku 7-hydroksyflawonu i jego pochodnych. Stwierdzono, że właściwości spektralne powyżej wymienionych związków wykazują zależność od zdolności środowiska do tworzenia wiązań wodorowych. W wodnych roztworach właściwości absorpcyjne i fluorescencyjne związków zależą od pH/H_0. Taka zależność jest spowodowana tym, że 7-hydroksyflawony w stanie podstawowym – poprzez reakcje protolitycznej dysocjacji – współistnieją w trzech formach protolitycznych (kationowej, neutralnej i anionowej), natomiast w stanie elektronowo wzbudzonym – w czterech formach (kationowej, dwu neutralnych formach tautomerycznych i anionowej). W środowisku kwaśnym i obojętnym przekształcenie neutralnych form tautomerycznych jest najprawdopodobniej dwuetapowym procesem ESPT zapoczątkowanym dysocjacją protolityczną z udziałem rozpuszczalnika, po której następuje protonowanie. Parametry termodynamiczne i kinetyczne dysocjacji protolitycznych 7-hydroksyflawonów można zmieniać poprzez modyfikację efektu mesomerycznego podstawnika w pozycji *para* pierścienia benzenowego. 7-Hydroksy-4'-metoksyflawon wykazuje wyjątkowo intensywną wielopasmową fluorescencję pośród zbadanych 7-hydroksyflawonów i może znaleźć zastosowania jako wieloparametrowy fluorescencyjny indykator pH i poziomu organizacji środowiska.

Zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) połączonego z dysocjacjacją protolityczną pojawia się w 3,7-dihydroksyflawonie. Stwierdzono, że w zakresie pH 1-8 ma miejsce, w stanie wzbudzonym, seria przekształceń między dwoma

WYDZIAŁ CHEMII Katedra Chemii Fizycznej
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
tel. +48 523 51 13, email: illia.serdiuk@gmail.com

neutralnymi i dwoma monoanionowymi formami tautomerycznymi związku. Przekształcenie dwóch monoanionowych form tautomerycznych zachodzi poprzez niezwykle wolny i odwracalny ESIPT. Współistnienie dwóch wyżej wymienionych anionowych form jest przyczyną dwupasmowej fluorescencji 3,7-dihydroksyflawonu w środowiskach zasadowych, która jest jedną z najbardziej intensywnych jak dotąd zarejestrowanych dla fluoroforów ESPT w środowisku wodnym. Z tych powodów, 3,7-dihydroksyflawon może być stosowany jako ratiometryczny fluorescencyjny indykator pH i związków o niskiej zdolności do deprotonacji.

W celu ułatwienia syntezy 3,7-dihydroksyflawonu, zbadany został mechanizm reakcji Algara-Flynna-Oyamady (AFO). Wyniki przeprowadzonych obliczeń pozwalają wyciągnąć wniosek, że reakcja AFO zachodzi poprzez utworzenie epoksydów chalkonu. Ponadto, z zależności pomiędzy wydajnością syntezy podstawionych 3-hydroksyflawonów a obliczonymi cząstkowymi ładunkami atomowymi wynika, że eletronodonorowe podstawniki w pozycji 4' chalkonów wpływają na przebieg reakcji na etapie cyklizacji epoksydów chalkonów. Przeprowadzone badania pozwoliły zaproponować wydajną drogę syntezy 3,7-dihydroksyflawonu.

Nowe pochodne 3,7-dihydroksyflawonu, zawierające grupy karbonylowe, zostały zaprojektowane i otrzymane w celu badania podwójnego ESIPT (ESIDPT). Dane doświadczalne dotyczące spektralnych właściwości związków oraz procesów zachodzących w stanie wzbudzonym sugerują, że w jednym z nich zachodzi ESIDPT. Związek ten (3,7-dihydroksy-2-fenylo-6-(3-fenylopropanoil)-4*H*-chromen-4-one) jest pierwszym z grupy flawonów, w którym podwójne przeniesienie protonu ma miejsce. ESIDPT najprawdopodobniej zachodzi dwuetapowo i prowadzi do formy tautomerycznej niezwykle wolno dezaktywującej na drodze promienistej. Wskutek tego, wydajność kwantowa fluorescencji jest bardzo niska. We wszystkich zbadanych pochodnych hydroksyflawonów zawierających podstawniki karbonylowe zachodzi przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym, co otwiera możliwości w sferze projektowania i syntezy nowych fluoroforów bazujących na ESIPT i ESIDPT.

Rozprawa jest zaaranżowana w następujący sposób. Zjawiska ESPT, ich znaczenie dla spektroskopii fluorescencyjnej, związki badane oraz cele badań są opisane w rozdziale Introduction. W Chapter 1 dokonano krótkiego przeglądu metod syntezy hydroksyflawonów oraz ich właściwości spektralnych łączących się z ESPT. Metody syntez i badań doświadczalnych oraz teoretycznych są opisane w rozdziale Chapter 2. Najistotniejsze, zdaniem autora, wnioski wraz z wybranymi danymi doświadczalnymi i obliczeniowymi są omówione w Chapter 3.