

Fotoindukowane przeniesienie elektronu w laktonach triarylometanowych. Zależność fotofizyki od struktury

Ewelina Karolak-Solarska

W ramach niniejszej pracy zbadano relacje między strukturą a właściwościami w laktonach triarylometanowych (LTAM), stanowiących klasę cząsteczek donorowo–akceptorowych (D–A). Wpływ struktury na fotoindukowane przeniesienie elektronu (ET) określono na podstawie badań systematycznie wprowadzanych modyfikacji strukturalnych oraz wpływu zmiany przestrzennego ułożenia podjednostek. W tym celu zaprojektowano i zsyntetyzowano serię cząsteczek laktonów triarylometanowych oraz zbadano ich fotofizykę.

W cząsteczkach LTAM, oddzielenie podjednostki elektronodonorowej od podjednostki elektronoakceptorowej przez atom węgla o hybrydyzacji sp^3 pozwala na zachowanie indywidualnych właściwości fotofizycznych poszczególnych chromoforów. Na poziomie stanu wzbudzonego, tetraedryczny zwornik D i A w połączeniu z wiązaniem C–heteroatom działa jako efektywny kanał wewnątrzcząsteczkowej komunikacji elektronowej i umożliwia silne sprzężenie elektronowe prowadzące do ultraszybkiego i wydajnego procesu ET z wytworzeniem wewnątrzcząsteczkowego ekscypleksu o strukturze pary jonorodników. Na podstawie badań cząsteczek laktonów triarylometanowych z dwoma (triada D–D–A) lub jedną (diada D–A) podjednostką D wykazano, że pierwotny proces ET przebiega analogicznie w triadzie i w diadzie, a ponadto, że ścieżki dezaktywacji stanu CT są praktycznie identyczne dla obu układów. Na tej podstawie stwierdzono, że w symetrycznych układach D–D–A tylko jedna grupa D jest zaangażowana w proces ET. Zarówno w diadach, jak i w triadach, w procesie dezaktywacji stanów wzbudzonych obsadzone są stany trypletowe z separacją ładunku. W ramach niniejszej pracy określono wpływ modyfikacji strukturalnych polegających na zmianie potencjału redukcji podjednostki DA w cząsteczkach typu D–D–(DA) na fotofizykę LTAM. Stwierdzono, że szybkość oraz wydajność procesu ET są silnie zależne od polarności rozpuszczalnika, a energia stanów wzbudzonych, a tym samym ich dostępność, jest kontrolowana przez solwatację. Wiele uwagi poświęcono zagadnieniu wpływu wzajemnej orientacji D i A na procesy zachodzące w stanie wzbudzonym w spirocyklicznych pochodnych LTAM. Potwierdzono obecność oddziaływania spirokonjugacyjnego oraz określono jego wpływ na fotofizykę cząsteczek. Zbliżone energie podjednostek D i A prowadzą do inwersji praktycznie zdegenerowanych stanów wzbudzonych, a tym samym do przełączania fluorescencji cząsteczki w funkcji polarności rozpuszczalnika oraz temperatury. Ponadto, sztywna spirocykliczna struktura cząsteczki nie tylko wpływa na energetykę, ale również otwiera nowe ścieżki dezaktywacji pierwotnie wzbudzonego stanu elektronowego. Pokazano, że oscylacyjnie „gorąca” cząsteczka może ulegać reakcji otwarcia pierścienia laktonowego z wytworzeniem krótkożyjącego (na skali ps) jonu obojnego. Wykazano, że niewielkie modyfikacje podjednostek LTAM prowadzą do znaczących zmian w energetyce niższych stanów wzbudzonych, a w konsekwencji do włączenia reakcji ET w całą sekwencję procesów, umożliwiając tym samym sterowanie procesem separacji ładunku, a nawet prostą inżynierię molekularną (głównie ze względu na podwójną fluorescencję prostych układów LTAM). W ramach niniejszej pracy podjęto zagadnienie wykorzystania podwójnej fluorescencji pochodnych laktonu fioletu krystalicznego (CVL) w generacji światła białego. Na podstawie badań pochodnych CVL wykazano, że podwójna fluorescencja jest cechą układów typu D–D–(DA) zbudowanych na atomie węgla o hybrydyzacji sp^3 .