

Warszawa, 17.10.2018

Synteza, spektroskopia i fotofizyka hemiporficenu i jego tlenowych analogów

Autor: mgr inż. Jakub Ostapko
Promotor: prof. dr hab. Jacek Waluk

Porfirynoidy występujące w organizmach żywych są niedoścignionym wzorcem realizacji układów biokatalitycznych i konwertujących energię. Oprócz potencjalnych zastosowań wynikających z ich roli w procesach naturalnych, grupa tych związków postrzegana jest także jako układy modelowe w badaniach nad elementarnymi reakcjami chemicznymi, takimi jak reakcje przeniesienia protonu lub wodoru.

Najprostszym strukturalnie porfirynoidem, dogłębnie przebadanym pod kątem procesu przeniesienia protonu i właściwości wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, jest porfiryne - symetryczny układ makrocykliczny zbudowany z czterech podjednostek pirolowych i czterech mostków metinowych. Pierwszym celem wykonanych i opisanych w rozprawie doktorskiej badań było otrzymanie jej izomeru konstytucyjnego – hemiporficenu. Związek ten, podobnie do porfiryne, posiada zestaw dwóch wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych potencjalnie mogących brać udział w procesie tautomerizacji polegającej na wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniu protonów. Istotną różnicą względem innych znanych izomerów porfiryne i głównym powodem zainteresowania hemiporficenu jest jego niższa niż w przypadku porfiryne i porficenu symetria. Zaburzenie symetrii jest powodem na nierównocенność układów dwóch wiązań wodorowych i wszystkich sześciu możliwych tautomerów hemiporficenu. Czyni to go ciekawym układem modelowym w badaniach podstawowych nad naturą nieliniowych wiązań wodorowych.

W rozprawie doktorskiej opisałem sposób otrzymania niepodstawionego hemiporficenu na drodze wieloetapowej syntezy. Otrzymany związek został przebadany pod kątem właściwości spektroskopowych i fotofizycznych, a otrzymane wyniki zostały porównane z odpowiednimi charakterystykami porfiryne i porficenu. Przeprowadzone badania pozwoliły na przypisanie struktury formom tautomerycznym hemiporficenu występującym w temperaturze pokojowej.

Kolejne, obok zmniejszenia symetrii układu, możliwe do wprowadzenia zaburzenie struktury czynnikiem układ makrocykliczny potencjalnie ciekawym pod kątem nowych właściwości i badań podstawowych polega na wprowadzeniu heteroatomu w miejsce jednego z atomów azotu wnętrza porfirynoidu. W tym kontekście drugim celem przeprowadzonych przeze mnie prac syntetycznych było otrzymanie serii czterech możliwych monotlenowych analogów hemiporficenu – oksahemiporficenu. Rozprawa doktorska opisuje sposób otrzymania tych układów makrocyklicznych i przedstawia ich podstawowe właściwości spektroskopowe i fotofizyczne. Przeprowadzona została także dyskusja nad stabilnością poszczególnych form tautomerycznych oksahemiporficenu.

W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano nową klasę związków, a także opracowano metodologię syntetyczną które w przyszłości mogą zostać wykorzystane do konstrukcji innych układów makrocyklicznych o niskiej symetrii. Otrzymane związki makrocykliczne obecnie badane są w warunkach izolowanych cząsteczek i eksperymentów wykorzystujących obserwacje pojedynczych molekuł.