



Toruń, 23/08/2024

city, date

Full name of the doctoral student: Alejandro Iglesias Reguant.

DOCTORAL DISSERTATION ABSTRACT

Scientific discipline: Chemistry, Physical Chemistry

Title of the doctoral dissertation: Oddziaływania międzycząsteczkowe fluoroforów zawierających grupę BF/BF₂ z helogenowymi fluorobenzenami.

doctoral dissertation abstract:

W rozprawie przedstawiono wyniki badań, przeprowadzonych z wykorzystaniem obliczeniowych metod chemii kwantowej, dotyczących wpływu wiązania halogenowego na strukturę elektronową i oscylacyjną organoborów. Rozprawa zawiera omówienie natury oddziaływań międzycząsteczkowych i ich wpływu na widma elektronowe i oscylacyjne. Przejawy oddziaływań międzycząsteczkowych obserwowane za pomocą różnych typów spektroskopii zostały przeanalizowane podczas realizacji projektów badawczych skupionych na oddziaływaniach fluoroborów z perfluorohaloarenami. W pierwszej części rozprawy omówione zostały wyniki badań nad strukturą elektronową kompleksów molekularnych z wiązaniem halogenowym, natomiast analiza ich widm oscylacyjnych została przedstawiona w części drugiej. Metody modyfikacji właściwości barwników za pomocą oddziaływań niekowalencyjnych nie były przedmiotem szerokich badań, a dobrą ilustracją stanowi wykorzystanie do tego celu wiązania halogenowego. Chemia obliczeniowa może stanowić wsparcie w tym obszarze poprzez symulacje właściwości fotofizycznych barwników organicznych oraz analizy wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych podczas tworzenia wiązań halogenowych. W rozprawie przedyskutowano dwie serie barwników, których struktury zostały tak zaprojektowane, aby stanowiły akceptory wiązania halogenowego i jednocześnie wykazywały wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku w jednym z elektronowych stanów wzbudzonych. W związkach tych fragment BF/BF₂ jest akceptorem elektronów, zaś podstawnik N,N-dimetyloaminowy został użyty jako grupa elektrondonorowa. W przypadku pierwszej grupy cząsteczek akceptor wiązania halogenowego znajduje się poza ścieżką, wzdłuż której zachodzi wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku podczas elektronowego wzbudzenia. W związku z tym elektrono-akceptorowy charakter oddziaływania halogenowego powinien wzmacniać przeniesienie ładunku, zmieniając jednocześnie właściwości fotofizyczne. Związki należące do drugiej serii zawierają w swojej strukturze akceptory wiązania



halogenowego - w sąsiedztwie grupy BF₂ oraz w obrębie ścieżki na której następuje przeniesienie ładunku podczas wzbudzenia elektronowego. Tak zaprojektowana grupa kompleksów molekularnych, z różnymi miejscami oddziaływania halogenowego, umożliwiła wartościową analizę porównawczą. Wyniki przeprowadzonych obliczeń kwantowo-chemicznych pozostają w dobrej zgodności z wynikami pomiarów właściwości fotofizycznych cząsteczek i ich kompleksów. Analiza stabilności powstałych kompleksów oraz zmiany gęstości elektronowej podczas absorpcji i emisji promieniowania doprowadziły do lepszego zrozumienia właściwości fotofizycznych badanych fluoroforów. W ostatnich latach daje się zaobserwować wzrost wykorzystania spektroskopii w podczerwieni w badaniach kompleksów molekularnych stabilizowanych wiązaniami halogenowymi. Techniki spektroskopowe umożliwiają identyfikację oddziaływań międzycząsteczkowych i tworzenie kompleksów molekularnych, jednakże natura fizyczna zmian struktury widm oscylacyjnych nie jest do końca poznana. W celu uzupełnienia tej luki w rozprawie została zaproponowana nowa metoda analizy zmian w widmach w podczerwieni podczas tworzenia kompleksów molekularnych. Metoda ta jest oparta na podobieństwie wyrażeń matematycznych definiujących wkład wibracyjny do polaryzowalności i intensywności przejść w podczerwieni. W szczególności, zaproponowana metoda pozwala powiązać zmiany w intensywności przejść w podczerwieni podczas tworzenia kompleksu molekularnego z typami oddziaływań międzycząsteczkowych. Zaproponowana metoda została wykorzystana w badaniach modelowych kompleksów molekularnych, które noszą strukturalne podobieństwo do kompleksów badanych metodami doświadczalnymi. Rezultaty tych badań pokazują dużą moc interpretacyjną nowej metody w analizie wiązania halogenowego, co zwiększa rozumienie związków pomiędzy oddziaływaniami międzycząsteczkowymi a strukturą widm w podczerwieni.

.....

doctoral student's signature