



UNIwersytet JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Theoretical investigations on absorption and  
luminescence properties of selected organic  
species for potential applications  
in optoelectronics

Mercedes Kukułka

Promotor:

dr hab. Mariusz Mitoraj, prof. UJ

Promotor pomocniczy:

dr hab. Monika Srebro-Hooper, prof. UJ

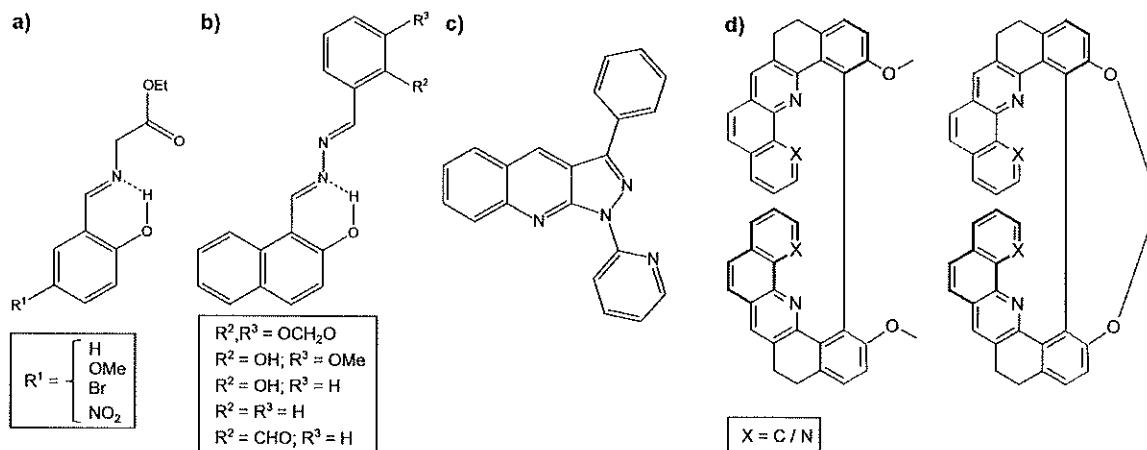
Wydział Chemii

Zakład Chemii Teoretycznej

KRAKÓW 2021

Ostatnie dekady przyniosły szybki rozwój w badaniach nad nowymi materiałami molekularnymi pod kątem ich zastosowań w optoelektronice. Współcześnie otrzymywane materiały organiczne często wykazują właściwości optyczne i elektroniczne dorównujące powszechnie stosowanym w tej dziedzinie materiałom nieorganicznym. Ich niewątpliwą zaletą jest również łatwość otrzymywania oraz szerokie możliwości kontrolowania i modyfikacji właściwości optoelektronicznych poprzez wprowadzanie odpowiednich zmian strukturalnych (np. dobór podstawników, rozbudowa układu  $\pi$ -elektronowego). Dodatkowo, niższe koszty produkcji w porównaniu do kosztów wytwarzania urządzeń opartych na półprzewodnikach nieorganicznych oraz interesujące z aplikacyjnego punktu widzenia własności, takie jak lekkość, możliwość stosowania na elastycznych podłożach o dużej powierzchni, większa skala barw, czy energooszczędność produktów finalnych sprawiły, że materiały organiczne stanowią obecnie poważną konkurencję dla rozwiązań technologicznych dostępnych na rynku, opartych na układach nieorganicznych. Wykorzystanie ogromnego potencjału materiałów organicznych wymaga kontynuacji zaawansowanych badań w celu poprawy ich własności użytkowych, m.in. efektywności, która często jest czynnikiem limitującym ich praktyczne zastosowanie.

Ze względu na fakt, iż właściwości związków chemicznych są ściśle związane z ich strukturą molekularną, podstawą opracowania nowych materiałów o pożądanym właściwościach jest dogłębne zrozumienie relacji pomiędzy strukturą a własnościami układu. Nieodzownym elementem tego procesu stały się obecnie badania teoretyczne. Szczegółowa analiza wyników obliczeń kwantowo-chemicznych stanowi podstawę do interpretacji danych eksperymentalnych, jak również pozwala na zrozumienie czynników odpowiedzialnych za obserwowane w eksperymencie trendy. W związku z powyższym, podstawowym celem moich badań była identyfikacja oraz zrozumienie związku pomiędzy szeroko rozumianą strukturą (geometria molekularna, struktura elektronowa) a właściwościami fotofizycznymi w wybranych układach  $\pi$ -elektronowych o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice. Przedmiotem analizy były następujące grupy związków: (i) *orto*-hydroksyarylowe zasady Schiffa, (ii) pirazolo[3,4-*b*]chinoliny oraz (iii) układy helicenopodobne oparte na dibenzo[*c*]akrydynie (Rysunek 1). Badania dotyczyły głównie układów nowo zsyntezowanych i były prowadzone we współpracy z grupami eksperymentalnymi pod kierownictwem dr. Damira Safina z Uniwersytetu w Tiumenie, Rosja, dr. Sanchity Goswami z Uniwersytetu w Kalkucie, Indie, dr. hab. Tomasza Uchacza z Uniwersytetu Jagiel-



Rysunek 1: Wzory strukturalne badanych układów: (a,b) *ortho*-hydroksyarylowych zasad Schiffa, (c) 3-fenylopirazolo[3,4-*b*]chinoliny oraz (d) układów helicenopodobnych.

łońskiego, Polska, oraz dr Laure Guy z Uniwersytetu w Lyonie, Francja, a ich wyniki zostały opublikowane w pracach [1–5]. Zdecydowaną większość obliczeń, których wyniki zostały przedstawione w niniejszej pracy, przeprowadzono z wykorzystaniem teorii funkcjonalów gęstości (DFT) oraz jej rozszerzenia do opisu stanów wzbudzonych (TD-DFT).

Pierwszą klasą układów przedstawionych w niniejszej pracy były *ortho*-hydroksyarylowe zasady Schiffa. Moje badania skupiły się na wyjaśnieniu dwóch podnoszonych w literaturze kwestii istotnych z punktu widzenia właściwości fotofizycznych tych związków: (i) zwiększonej siły wiązania wodorowego O–H...N oraz (ii) niskiej intensywności fluorescencji. Układy zawierające w swojej strukturze *quasi*-aromatyczny pierścień utworzony przez wiązanie wodorowe były przedmiotem wielu badań. Znaczna ich część wskazuje na wpływ efektów rezonansowych na siłę wiązania wodorowego. Spośród nich najbardziej znana jest koncepcja wiązania wodorowego wspomaganego rezonansem (RAHB, ang. *Resonance-Assisted Hydrogen Bond*), jednak mechanizm wzmocnienia tego typu wiązania wciąż nie jest w pełni zrozumiany. Zagadnienie to zostało przeze mnie poruszone na przykładzie nowej serii estrów etylowych *N*-salicylidenoglicyny, różniących się charakterem donorowo-akceptorowym podstawnika przyłączonego do pierścienia fenylowego w pozycji *para* (–OMe, –H, –Br, –NO<sub>2</sub>, Rysunek 1a). Wyniki przeprowadzonych obliczeń kwantowo-chemicznych (przy użyciu m.in. metody podziału energii sprzężonej z orbitalami naturalnymi dla wartościowości chemicznej, ETS-NOCV, oraz metody gęstości elektronowej wiązań zdelokalizowanych, EDDB) ujawniły, iż dla badanej grupy związków RAHB ma nielokalny charakter — wzmocnienie wiązania wodorowego wynika

z przepływu gęstości elektronowej w obrębie kanału typu  $\pi$  oraz w mniejszym stopniu kanału typu  $\sigma$ , zarówno w pierścieniu *quasi*-aromatycznym, jak i fenyłowym. Właściwości elektronowe podstawnika okazały się mieć decydujący wpływ na stopień wzmocnienia wiązania, a tym samym na równowagę tautomeryczną układu. Mianowicie, obecność elektronoakceptorowej grupy nitrowej prowadzi do wzmocnienia efektu RAHB i przesunięcia równowagi tautomerycznej w stronę formy keto-enaminowej. To z kolei odpowiada za znaczące zmiany w widmie absorpcyjnym UV-Vis dla nitro-podstawionego układu względem pozostałych analizowanych związków, przejawiające się we wzroście intensywności najniższej energetycznego pasma absorpcji.[1]

Obecność silnego wiązania wodorowego w bliskiej odległości od fluorofora okazała się również mieć istotny wpływ na właściwości emisyjne *orto*-hydroksyarylowych zasad Schiffa. Układy te charakteryzują się zazwyczaj słabą fluorescencją, a w literaturze zostało zaproponowanych kilka różnych mechanizmów dezaktywacji stanu wzbudzonego, spośród których należy wymienić wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT, ang. *Excited-State Intramolecular Proton Transfer*), wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku ze skruceniem struktury molekularnej układu (TICT, ang. *Twisted Intramolecular Charge Transfer*) oraz fotoindukowane przeniesienie elektronu (PET, ang. *Photoinduced Electron Transfer*). Moje badania w tym zakresie miały na celu określenie czynników determinujących preferencje konformacyjne w stanie podstawowym i najniższym singletowym stanie wzbudzonym, a tym samym mających wpływ właściwości emisyjne, dla szeregu zasad Schiffa zawierających w swojej strukturze układ aromatyczny 2-naftolu połączony mostkiem hydrazynowym z pierścieniem fenyłowym, do którego przyłączone zostały podstawniki o różnych właściwościach donorowo-akceptorowych oraz zdolnych, bądź niezdolnych do tworzenia wiązania wodorowego z atomem azotu wyżej wspomnianego mostka (Rysunek 1b). Na podstawie przeprowadzonej analizy konformacyjnej oraz w oparciu o różne metody opisu wiązania (zredukowany gradient gęstości elektronowej, NCI, schemat podziału energii oddziaływania w rozdzielczości atomowej, IQA, oraz ETS-NOCV) ustalono, iż nie tylko silne wiązania wodorowe, ale również słabe nieklasyczne oddziaływania, takie jak C-H $\cdots$ N oraz C-H $\cdots$ O, determinują preferencje konformacyjne badanych układów w stanie wzbudzonym, przez co mają bezpośredni wpływ na ich właściwości emisyjne. Występowanie równowagi pomiędzy strukturami nie-emisyjnymi ze względu na wydłużenie wiązania wodorowego (a przez to wyraźny udział

wolnych par elektronowych atomu azotu w procesie wygaszania fluorescencji za pośrednictwem mechanizmu PET) oraz/lub wewnątrzcząsteczkowej rotacji (TICT) a strukturami emisyjnymi z silnym wiązaniem wodorowym i delokalizacją  $\pi$ -elektronową bądź też dominacja tylko tych pierwszych decyduje odpowiednio o obecności słabej fluorescencji lub jej zupełnym braku obserwowanych dla tego typu układów.[2] Przeprowadzone badania pozwoliły również na wyjaśnienie mechanizmu działania jednego z układów jako sensora fluorescencyjnego jonów  $Zn^{2+}$ . Na podstawie obliczeń ustalono, iż znaczne wzmocnienie emisji na skutek przyłączenia jonu  $Zn^{2+}$  do cząsteczki liganda wynika z dwóch uzupełniających się efektów: (i) zablokowania możliwości wewnątrzcząsteczkowej rotacji oraz (ii) zaangażowania wolnej pary elektronowej atomu azotu w oddziaływanie z jonem metalu i w konsekwencji uniemożliwienia wygaszenia fluorescencji za pośrednictwem mechanizmu PET.[3]

Kolejnym badanym w ramach niniejszej pracy układem była nowo otrzymana pochodna 3-fenylpirazolo[3,4-*b*]chinoliny zawierająca pierścień pirydyny w pozycji 1 (Rysunek 1c). Większość opisanych w literaturze pirazolo[3,4-*b*]chinolin to związki wykazujące intensywną fluorescencję, głównie w niebieskim zakresie widma widzialnego. Przyłączenie do pierścienia pirazyny podstawnika pirydynowego o właściwościach elektronoakceptorowych okazało się doprowadzić do znacznych zmian we właściwościach fotofizycznych układu, w szczególności do obniżenia wydajności kwantowej fluorescencji kosztem zwiększonego udziału emisji ze stanu trypletowego, obserwowanego zwłaszcza w rozpuszczalnikach niepolarnych. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że wysoka wydajność przejścia międzysystemowego (ISC, ang. *intersystem crossing*) może wynikać ze stosunkowo niskiej różnicy energetycznej pomiędzy najniższym wzbudzonym stanem singletowym  $S_1$  a drugim stanem trypletowym  $T_2$ , która umożliwia populację najniższego stanu trypletowego na drodze przejść  $S_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ . Dodatkowo, za silną zależność widma fluorescencji od rozpuszczalnika (wyraźne przesunięcie batochromowe pasma ze wzrostem polarności rozpuszczalnika) odpowiada wzrost udziału procesu przeniesienia ładunku (CT, ang. *charge transfer*) w przejściu elektronowym  $S_1 \rightarrow S_0$  oraz dodatkowa stabilizacja energetyczna poziomu LUMO w rozpuszczalniku polarnym. W ramach przeprowadzonych badań wyjaśniono również wpływ protonacji na widma absorpcji i emisji układu. W szczególności wskazano, iż drastyczne obniżenie intensywności pasma fluorescencji wiąże się z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem protonu pomiędzy pirydyno-

wym a chinolinowym atomem azotu w stanie wzbudzone, któremu towarzyszy przejście elektronowe typu CT.[4]

Ostatnią klasą badanych związków były układy helicenopodobne oparte na dibenzo[c]akrydynie, różniące się stopniem rozbudowania układu sprzężonych wiązań typu  $\pi$ , liczbą heteroatomów i stopniem sztywności geometrycznej, oraz wykazujące istotne różnice we właściwościach chiralooptycznych (Rysunek 1d). Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na dostrzeżenie zależności pomiędzy zmianą struktury geometrycznej i elektronowej układów a ich aktywnością optyczną. Mianowicie, usztywnienie struktury, a tym samym zmniejszenie swobody konformacyjnej układu, wiąże się z brakiem obecności wielu konformarów o odmiennych własnościach, które wzajemnie się znoszą, oraz zmniejszeniem udziału przejść elektronowych z przeniesieniem ładunku, i dodatkowo, wraz z rozbudową układu aromatycznego, prowadzi do zwiększenia stopnia delokalizacji  $\pi$ -elektronowej. W rezultacie obserwowane jest wzmocnienie aktywności optycznej dla układów o usztywnionej strukturze i większym zakresie aromatyczności, przejawiające się we wzroście intensywności (oraz batochromowym przesunięciu) najniższej energetycznego pasma w widmie elektronowego dichroizmu kołowego (ECD, ang. *electronic circular dichroism*) oraz jego batochromowemu przesunięciu, jak również we wzroście wartości parametrów skręcalności optycznej oraz intensywności spolaryzowanej kołowo luminescencji. Wprowadzenie dodatkowej pary heteroatomów do układu aromatycznego nie powoduje znaczącej zmiany we własnościach absorpcyjnych i emisyjnych badanych związków, prowadząc głównie do wzmocnienia intensywności średnioenergetycznego pasma ECD.[5]

Wyniki badań przedstawionych w niniejszej rozprawie zostały opublikowane w pięciu artykułach w czasopismach z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym, o łącznym IF = 19.549 (dla prac opublikowanych do 2019 r. włącznie współczynnik IF dotyczy roku wydania pracy, natomiast dla prac wydanych w późniejszych latach – roku 2019). Na cykl publikacji składają się następujące pozycje:

1. D. S. Shapenova, A. A. Shiryaev, M. Bolte, M. Kukułka, D. W. Szczepanik, J. Hooper, M. G. Babashkina, G. Mahmoudi, M. P. Mitoraj, D. A. Safin, Resonance assisted hydrogen bonding phenomenon unveiled through both experiments and theory: a new family of ethyl *N*-salicylidene-glycinate dyes, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 12987–12995, DOI: 10.1002/chem.202001551, IF: 4.857.
2. M. Kukułka, M. Srebro-Hooper, M. P. Mitoraj, Substituent effect on conformational

- preferences in ground and excited states of selected Schiff bases: an insight from theoretical calculations, *J. Phys. Chem. A*, **2020**, 124, 63–73, DOI: 10.1021/acs.jpca.9b10254, IF: 2.600.
3. B. Naskar, A. Dhara, D. K. Maiti, M. Kukulka, M. P. Mitoraj, M. Srebro-Hooper, C. Prodhan, K. Chaudhuri, S. Goswami, Aggregation-induced emission-based sensing platform for selective detection of Zn<sup>2+</sup>: experimental and theoretical investigations, *ChemPhysChem*, **2019**, 20, 1630–1639, DOI: 10.1002/cphc.201900113, IF: 3.144.
  4. T. Uchacz, P. Szlachcic, A. Danel, M. Kukulka, M. Srebro-Hooper, G. Stopa, K. M. Stadnicka, Photophysical properties of 1-pyridine-3-phenylpyrazoloquinoline and molecular logic gate implementation, *Dyes Pigments*, **2019**, 166, 490–501, DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.03.031, IF: 4.613.
  5. L. Guy, M. Mosser, D. Pitrat, J.-C. Mulatier, M. Kukulka, M. Srebro-Hooper, E. Jeanneau, A. Bensalah-Ledoux, B. Baguenard, S. Guy, Modulation of chiroptical properties in a series of helicene-like compounds, *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 10870–10876, DOI: 10.1021/acs.joc.9b01465, IF: 4.335.

