

Streszczenie rozprawy doktorskiej



UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

„Nowe fotosensybilizatory aktywne w świetle widzialnym oraz bliskiej podczerwieni – synteza i właściwości”

mgr Magdalena Obłozą

Promotor: prof. dr hab. Maria Nowakowska

Promotor pomocniczy: dr Łukasz Łapok

Zespół Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii

Wydział Chemii

Uniwersytet Jagielloński

Kraków 2019

W rozprawie doktorskiej zaprezentowano wyniki badań dotyczących projektowania, syntezy oraz właściwości fizykochemicznych nowej grupy barwników, potencjalnie przydatnych, jako fotosensybilizatory do zastosowań biomedycznych oraz technologicznych (fotokataliza, fotowoltaika). Głównym celem podjętych badań było otrzymanie fotosensybilizatorów wykazujących aktywność w zakresie światła widzialnego (tj. 400 nm - 700 nm) oraz w zakresie bliskiej podczerwieni (tj. 700 nm – 1000 nm), o takich właściwościach fizykochemicznych, które pozwoliłyby na ich zastosowanie w fotodynamicznej terapii nowotworów (PDT) lub/i w fotokatalizie. Obiektem badań były dwie grupy organicznych kompleksów boru: subftalocyjaniny oraz aza-BODIPY.

Subftalocyjaniny (SubPc) są niższymi homologami ftalocyjanin (Pc), których strukturę aromatyczną tworzy 14 zdelokalizowanych elektronów π . Chlor występujący w pozycji aksjalnej, łatwo ulega substytucji w reakcjach z nukleofilami, co pozwala na selektywne otrzymanie mono-modyfikowanej pochodnej. W ramach przedstawionej rozprawy, zaprojektowano syntezę chlorku heksajodo subftalocyjaniny boru (III) oraz jej modyfikacji na atomie boru. Substytucja atomu chloru w pozycji aksjalnej w reakcji z 3-hydroksypirydyną, a następnie alkilowanie obecnego w cząsteczce pirydyny atomu azotu, pozwoliła na otrzymanie kolejnych dwóch fotouczulaczy, o potencjalnie lepszych parametrach do zastosowań w fotomedycynie.

W ostatnich dekadach bardzo duże zainteresowanie naukowców, wzbudziła nowa klasa związków, tj. aza-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenów (aza-BODIPY), które są pochodnymi lepiej poznanych 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenów (BODIPY). Zaplanowano więc syntezę polibromowanych barwników z grupy aza-BODIPY, zawierających w swojej strukturze podstawniki *p*-dimetyloaminofenyłowe lub *m*-dimetyloaminofenyłowe oraz *p-tert*-butylo-fenyłowe. Wprowadzenie elektrodonorowych ugrupowań dimetyloaminowych ($-NMe_2$) miało na celu przesunięcie widma absorpcji i emisji aza-BODIPY do zakresu bliskiej podczerwieni (NIR). Celem zwiększenia rozpuszczalności i ułatwienia izolacji oraz oczyszczania syntetyzowanych związków, do ich struktury wprowadzono ponadto duże objętościowo grupy *tert*-butylowe.

Wszystkie badane związki charakteryzują się silną absorpcją w zakresie widzialnym lub w bliskiej podczerwieni oraz niską wydajnością kwantową fluorescencji (SubPc, aza-BODIPY z podstawnikami *p*-dimetyloamino-fenyłowymi). Aza-BODIPY z podstawnikami *m*-dimetyloaminofenyłowymi nie wykazywały emisji w temperaturze pokojowej, a ich widma

fluorescencji zmierzono w szklwie w temperaturze 77 K. Na podstawie zarejestrowanych widm fluorescencji wyznaczono energie wzbudzonego stanu singletowego (E_S). Ponadto dla subftalocyjanin zarejestrowano widma fosforescencji oraz wyznaczono energie wzbudzonego stanu trypletowego (E_T). Zastosowanie techniki czasowo-rozdzielczej spektroskopii laserowej umożliwiło zbadanie dynamiki wzbudzonych stanów singletowych (S_1) i trypletowych (T_1) oraz wyznaczenie ich czasów życia (τ_S , τ_T). Przeprowadzone eksperymenty elektrochemiczne pozwoliły na wyznaczenie potencjałów procesów: pierwszego utlenienia (E_{ox}^1) i pierwszej redukcji (E_{red}^1) oraz obliczenie energii orbitali granicznych HOMO (E_{HOMO}) i LUMO (E_{LUMO}), jak również elektrochemicznej przerwy energetycznej (E_g). Zwieńczeniem badań było przeprowadzenie pomiarów wydajności kwantowych tworzenia tlenu singletowego (Φ_Δ). Najwyższą wartość Φ_Δ otrzymano dla chlorku heksajodo-subftalocyjaniny boru, $\Phi_\Delta = 0.90$. Przeprowadzone eksperymenty dla aza-BODIPY z grupami $-NMe_2$ wykazały, że dzięki obecności tych grup funkcyjnych, otrzymane barwniki są wrażliwe na pH roztworu, w którym się znajdują. Obserwuje się hipsokromowe przesunięcie maksimum absorpcji oraz pojawienie się silnej fluorescencji diprotonowanej (obie grupy $-NMe_2$) formy barwnika.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają wnioskować, że otrzymane barwniki posiadają duży potencjał jako nowe materiały dla wielu zastosowań praktycznych, między innymi jako: fotokatalizatory, warstwy fotoaktywne w ogniwach słonecznych (DSSC), organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED), fotouczulacze w terapii i diagnostyce fotodynamicznej (PDT i PDD).