

Joanna Jankowska,
Kolegium Międzywydziałowych Indywidualnych
Studiów Matematyczno-Przyrodniczych,
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej:

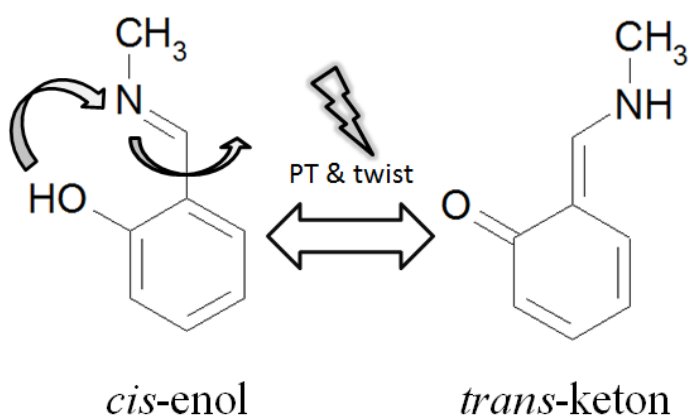
Photoinduced proton transfer in molecules – design and theoretical characterization of photoswitches for molecular protonics

Tytuł w języku polskim: Fotoindukowane przeniesienie protonu w cząsteczkach –
projektowanie i charakteryzacja przełączników dla protoniki molekularnej

Promotorzy: Prof. dr hab. Joanna Sadlej (Wydział Chemii UW)
Prof. dr hab. Andrzej Sobolewski (Instytut Fizyki PAN)

I. Wstęp

Fotoindukowane wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu (Excited State Intramolecular Proton Transfer – ESIPT, ang.) – ultraszybka, inicjowana przez promieniowanie elektromagnetyczne reakcja, w wyniku której proton biorący udział w wiązaniu wodorowym przechodzi pomiędzy dwoma centrami elektroujemnymi w tej samej cząsteczce, przyczyniła się do powstania w ostatnich latach nowego, interdyscyplinarnego pola badawczego, budzącego zainteresowanie tak Chemików, jak Fizyków czy Biologów. Jako przemiana zachodząca w czasie zaledwie dziesiątek femtosekund, ESIPT pozwala na niezwykle szybką redystrybucję energii wzbudzenia elektronowego i, dzięki temu, przyczynia się do wzmocnienia fotostabilności układu molekularnego. Przemiana ta odgrywa kluczową rolę w wielu procesach biologicznych i chemicznych – w szczególności, w pierwotnej reakcji fotochemicznej związanej z procesem widzenia, czy –



Rysunek 1: Schemat fotoprzełączania modelowej cząsteczki α -hydroksy aromatycznej zasady Schiffa.

w technologii – odpowiada za funkcjonalność układów foto-stabilizujących znajdujących szerokie zastosowanie jako środki zabezpieczenia polimerów organicznych przed fotodegradacją spowodowaną promieniowaniem UV obecnym w świetle słonecznym. Co więcej, niewielka zmiana w strukturze cząsteczki związana z przeniesieniem protonu pociąga za sobą istotną zmianę rozkładu gęstości elektronowej układu, co przejawia się m.in. znacznym przesunięciem Stokes’a fluorescencji i/lub fotochromizmem otrzymywanych w wyniku wzbudzenia metastabilnych izomerów wyjściowego układu molekularnego. Z tych względów przemiana ESIPT wydaje się szczególnie interesująca jako potencjalny mechanizm działania nowego typu fotoprzełącznika molekularnego.

Przełączniki molekularne, na tle innych molekularnych elementów elektronicznych, scharakteryzować można jako bistabilne układy, w których możliwa jest odwracalna kontrola wybranych właściwości fizykochemicznych, osiągnąca w wyniku przełączania układu pomiędzy jego stabilnymi formami. Dwie formy przełącznikowe mogą różnić się wieloma cechami, jak np. konfiguracją *cis-trans* wiązania podwójnego, chiralnością, zamkniętym/otwartym układem cyklicznym czy tautomerią położenia protonu. Na podstawie dostępnych obecnie wyników badań, wśród czynników mogących kontrolować proces przełączania umieścić można promieniowanie elektro-magnetyczne, transmisję ładunku elektrycznego, zewnętrzne statyczne pole elektryczne i magnetyczne, temperaturę, przemiany chemiczne czy nawet mechaniczne ściskanie/rozciąganie układu. Wśród wymienionych czynników, za szczególnie obiecujące narzędzie kontroli uznaje się obecnie promieniowanie świetlne, pozwalające na ultraszybką i bezkontaktową (zdalną) kontrolę przełącznika.

Z uwagi na szeroką gamę właściwości chemicznych, którymi mogą odróżniać się od siebie stabilne formy przełącznika molekularnego, istnieje wiele grup związków o potencjalnym zastosowaniu fotoprzełącznikowym. Szczególnie interesującą z punktu widzenia referowanych badań grupą są α -hydroksy aromatyczne zasady Schiffa, w których fotofizyce istotną rolę odgrywa opisane wyżej zjawisko ESIPT. Opublikowane w literaturze wyniki badań eksperymentalnych przeprowadzonych w fazie gazowej wykazują, że w podstawowym stanie elektronowym aromatyczne zasady Schiffa występują w postaci *cis*-enolu jako w najstabilniejszej swojej formie, zaś ich obserwowana forma fotochromowa odpowiada izomerowi *trans*-ketonu (*Rys.1*), co jest wyraźnym sygnałem wskazującym na zachodzącą reakcję wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu i następującą po niej rotację wokół wiązania C-C. Fotochromizm obserwowany między formami *cis*-enolu i *trans*-ketonu z punktu widzenia możliwego fotoprzełączania jest cechą niezwykle pożądaną i umożliwia selektywne wzbudzenie optyczne zidentyfikowanych form.

Opisane cechy zasad Schiffa, w połączeniu ze znanymi, korzystnymi właściwościami związków wykazujących wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu, stały się motywacją dla podjęcia przeze mnie badań ukierunkowanych na zrozumienie mechanizmów determinujących fotochemię tej grupy związków. Szczególną perspektywę prowadzonych prac badawczych stanowiła możliwość wykorzystania w przyszłości aromatycznych zasad

Schiffa jako stabilnych, szybkich i efektywnych przełączników molekularnych. Przeprowadzone przeze mnie badania miały charakter teoretyczny i zostały wykonane przy użyciu kwantowo-chemicznych metod obliczeniowych teorii struktury elektronowej oraz symulacji on-the-fly nieadiabatyckiej dynamiki molekularnej.

II. Przeprowadzone badania i otrzymane wyniki

W przedstawionej pracy doktorskiej po raz pierwszy opisałam pełen schemat mechanizmów reakcji fotochemicznych zachodzących po wzbudzeniu izolowanej cząsteczki modelowej α -hydroksy aromatycznej zasady Schiffa oraz zaproponowałam i scharakteryzowałam na poziomie statycznych obliczeń kwantowo-chemicznych możliwości wykorzystania jej jako fotoprzełącznika molekularnego. Jako modelowy układ wybrałam cząsteczkę salicylidenometyloaminy (SMA) – najmniejszego chromofora należącego do badanej rodziny związków. W ramach prowadzonych prac zbadałam struktury oraz właściwości stabilnych form układu (optymalizacja geometrii, badania częstości drgań, obliczenia widm absorpcyjnych UV-Vis). Wyzaczyłam także dominujące współrzędne fotoreakcji przebiegających we wzbudzonym stanie elektronowym oraz określiłam mechanizm bezpromienistej konwersji układu do stanu podstawowego. Wykonane obliczenia profili powierzchni energii potencjalnej pozwoliły mi zdefiniować oczekiwany schemat fotoprzełączania układu oraz umożliwiły sformułowanie wstępnych wniosków o jego efektywności. Otrzymane wyniki stały się podstawą przygotowania publikacji [1].

W kolejnym etapie badań przeprowadziłam analizę możliwości kontroli parametrów fotofizycznych modelowego układu przez modyfikację chemiczną jego struktury. Systematyczne badania objęły grupę dziewięciu pochodnych SMA dobranych tak, by wyeliminować zidentyfikowane słabości schematu fotoprzełączania. Wyniki obliczeń statycznych poświęconych temu zagadnieniu zamieściłam w pracy [2]. Wyniki rozszerzających je badań dynamiki fotodeaktywacji, przeprowadzonych we współpracy z Dr. Mario Barbattim z Max-Planck-Institut für Kohlenforschung w Mülheim, są aktualnie przygotowywane do publikacji. Ich szczególnie interesującym rezultatem jest stwierdzenie kluczowego wpływu położenia stanów o charakterze $\pi\pi^*$ oraz $n\pi^*$ na obserwowany dominujący mechanizm reakcji.

We współpracy w Prof. Walterem Thielem (również z Instytutu w Mülheim) przeprowadziłam ponadto po raz pierwszy pełną symulację dynamiki fotoprzełączania cząsteczki SMA [3]. Zaproponowany przez nas schemat analizy populacyjnej umożliwił szczegółową charakteryzację kolejnych etapów reakcji i może w przyszłości zostać wykorzystany jako modelowy algorytm analizy w tego rodzaju zagadnieniach.

Przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska obejmuje również wyniki badań nad innego rodzaju nowym układem przełącznikowym, którego stan może być kontrolowany za pomocą statycznego pola elektrycznego [4]. Zasadniczym celem przeprowadzonych prac było scharakteryzowanie, po raz pierwszy, na poziomie adiabatyckiej dynamiki molekularnej on-

the-fly stabilności form przełącznikowych takiego układu oraz efektywności i skali czasowej procesu przełączania między nimi. Badania przeprowadzone zostały na przykładzie innej cząsteczki prostej zasady Schiffa – salicylidenoaniliny (SA). W ramach prowadzonych prac zbadalam takie parametry układu, jak kształt powierzchni energii potencjalnej wzdłuż współrzędnej reakcji przełączania (translacja atomu wodoru zaangażowanego w wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe) dla różnych wartości przyłożonego pola, stabilność form przełącznikowych oraz histereza i dynamika procesu przełączania. Było to pierwsze opublikowane doniesienie nt. oczekiwanej efektywności i skali czasowej działania takiego rodzaju przełącznika. Otrzymane wyniki obliczeń pozwalają umieścić zaproponowany układ wśród najbardziej efektywnych (wydajność ponad 90%) i najszybciej działających (~30 fs) znanych współcześnie molekularnych układów przełącznikowych. Zaproponowana w opublikowanej pracy realizacja eksperymentalna opisanego przełącznika wymaga dalszych fachowych konsultacji, jednak na chwilę obecną wydaje się, że otrzymany układ może – w określonym zakresie napięć – pełnić rolę stabilnej diody molekularnej.

III. Bibliografia

- [1] J. Jankowska, M.F. Rode, J. Sadlej, A.L. Sobolewski, *ChemPhysChem*, **2012**, *13*, 4287
- [2] J. Jankowska, M.F. Rode, J. Sadlej, A.L. Sobolewski, *ChemPhysChem*, **2014**, *15*, 1643
- [3] L. Spörkel, J. Jankowska, W. Thiel, *J. Phys. Chem. B: Photoinduced Proton Transfer special issue*, **2015**, *119*, 2702
- [4] J. Jankowska, J. Sadlej, A.L. Sobolewski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 14484