

Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Ożóg

pt.: „Nowe układy chemiluminogenne wywodzące się z grupy estrów akrydyniowych – synteza, struktura, fizykochemia, optymalizacja pod kątem zastosowań analitycznych”

Zsyntetyzowano, wyizolowano, oczyszczono i potwierdzono tożsamość 20 trifluorometanosulfonianów 10-metylo-9-(fenoksykarbonylo)akrydyniowych (soli akrydyniowych) i ich akrydynowych prekursorów (9-fenoksykarbonyloakrydyn).

Uzyskano monokryształy czterech z otrzymanych soli akrydyniowych, jednego prekursora akrydynowego oraz jednego związku pokrewnego, które poddano analizie dyfraktometrycznej. Na podstawie danych rentgenograficznych uzyskano informacje dotyczące struktury molekularnej związków, budowy kryształów oraz oddziaływań międzycząsteczkowych w krystalicznej fazie stałej. Zarejestrowano widma absorpcji elektronowej i fluorescencji 8 wyselekcjonowanych soli akrydyniowych i odpowiednich akrydynowych prekursorów w celu określenia ich podstawowych charakterystyk spektralnych. Charakterystyki te są unikatowym źródłem informacji, ale też ukazują, że długofalowa absorpcja promieniowania kationów akrydyniowych w niewielkim stopniu zakłóca generowaną z ich udziałem chemiluminescencję. Zarejestrowano absorpcyjne widma oscylacyjne 4 wyselekcjonowanych soli akrydyniowych i ich akrydynowych prekursorów oraz podjęto próbę skorelowania liczb falowych wybranych drgań z parametrami fizykochemicznymi badanych cząsteczek. Takie korelacje udało się znaleźć pomiędzy liczbami falowymi: jednego z drgań deformacyjnych grupy karbonylowej (C=O) a stałymi indukcyjnymi (σ_I) podstawników w położeniu *orto* pierścienia fenyłowego oraz drgania rozciągającego grupy karbonylowej a ładunkami cząstkowymi na atomach C(9) i C(15), a także współczynnikami p_z LUMO atomu C(9).

Dwadzieścia siedem badanych soli akrydyniowych emituje promieniowanie w obszarze widzialnym zwane chemiluminescencją, gdy poddać je działaniu nadtlenu wodoru w roztworach wodnych lub metanolowych, alkalizowanych zasadami nieorganicznymi (NaOH), organicznymi (TBAOH) lub Lewisa (DBU). Chemiluminescencja tworzących sole kationów akrydyniowych może być typu błyskowego lub żarzeniowego i trwać kilka – kilkanaście lub kilkadziesiąt – kilkaset sekund. Wydajność/efektywność generowanej chemicznie emisji promieniowania zależy od natury i zasadowości środowiska, stężenia utleniacza oraz czasu

eksperymentu. Wydajności kwantowe chemiluminescencji badanych soli akrydyniowych nie przekraczają $2,5 \times 10^{-2}$ einsteina/mol. Niski poziom wartości tej wielkości oznacza, że znaczna większość cząsteczek kationów zaangażowanych jest w „reakcje ciemne”, nie prowadzące do powstania wzbudzonych elektronowo i emitujących promieniowanie cząsteczek 10-metylo-9-akrydonu. Wartości parametru nazwanego użytecznością względną – uwzględniającego wydajność kwantową (wydajność/efektywność) chemiluminescencji i stabilność kationów akrydyniowych w warunkach pomiarowych – różnią się nawet 4-krotnie i istotnie zależą od budowy fragmentu fenylowego. Znaleziona korelacja nieliniowa wartości użyteczności względnej z objętością warstwy hydratacyjnej uwalnianych w procesie generowania światła anionów fenylokarboksylanowych lub fenolanowych rysuje perspektywę modelowania chemiluminogenów akrydyniowych o oczekiwanych użytkownikom właściwościach. Liniowa relacja między liczbą emitowanych fotonów a stężeniem chemiluminogenów w zakresie 10^{-10} – 10^{-5} M ukazuje możliwości zastosowania badanych kationów akrydyniowych w analityce.