

Streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr Sandry Ramotowskiej

„Charakterystyka chemosensorów opartych na sygnalizacyjnym układzie antrachinonu”

Promotor: dr hab. Beata Grobelna, prof. UG

Promotor pomocniczy: dr Dorota Zarzeczańska

Praca doktorska wykonana w Katedrze Chemii Analitycznej Uniwersytetu Gdańskiego

Głównym celem pracy jest określenie właściwości fizykochemicznych skutecznego chemosensora, bazującego na sygnalizacyjnym układzie antrachinonu. Przeprowadzone badania literaturowe i eksperymentalne przedstawione w niniejszej rozprawie mają na celu wykazanie jakie czynniki strukturalne wywierają zasadniczy wpływ na spektroskopowe, kwasowo-zasadowe oraz elektrochemiczne właściwości aminowych pochodnych antrachinonu. Cechy te posiadają bowiem swoje odzwierciedlenie w stopniu wrażliwości jednostki sygnalizacyjnej na oddziaływania ugrupowania rozpoznawczego.

Przedmiotem opisanych badań były trzy grupy pochodnych aminoantrachinonu, zawierające odmienne typy ugrupowań rozpoznawczych, różniące się zarówno budową, jak i sposobem ich połączenia z jednostką sygnalizacyjną. Pierwszą serię (A) stanowiły pochodne, posiadające fragment makrocykliczny oparty na 12-koronie-4, przyłączony do cząsteczki antrachinonu poprzez atom azotu w pozycji 1. W drugiej badanej grupie (B), układ chromoforowy stanowił integralną część makrocyklu. Jednostka sygnalizacyjna połączona była z ugrupowaniem koronowym lub kryptandowym w pozycjach 1 i 8 antrachinonu. Trzecia natomiast grupa (C) to pochodne, w których podstawnik stanowiła reszta aminokwasowa, przyłączony do antrachinonu poprzez pierścień piperazynowy.

W pracy przedstawiona jest wnikliwa charakterystyka zależności i powiązań pomiędzy strukturą, a właściwościami tego typu związków. Rozpatrzone zostały takie aspekty strukturalne jak: rodzaj ugrupowania rozpoznawczego i sposób jego połączenia z układem sygnalizującym, liczba grup aminowych i ich rozmieszczenie w jednostce gospodarza oraz rzędowość azotu łączącego podstawowe elementy chemosensora.

Dla potwierdzenia zamierzonego celu przedstawiono badania umożliwiające charakterystykę pochodnych antrachinonu. Na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych

dokonano pełnej analizy spektralnej. Określono charakterystyczne pasma absorpcyjne i ich molowe współczynniki absorpcji, wiążąc ich zmiany z poszczególnymi elementami struktury związków. Na podstawie zmian absorbancji związków w funkcji pH (w mieszaninie acetonitryl-metanol (9:1) lub roztworach acetonitrylu lub metanolu), wyznaczono wartości stałych dysocjacji kwasowej, które pozwoliły określić zasadowość badanych związków. Wartości wyznaczonych stałych próbowano powiązać z elementami strukturalnymi związków i ich zachowaniem w badanych roztworach. Wspomagając się widmami pochodnych AQ-ppz-Asp, AQ-ppz-Glu i AQ-ppz-pGlu zarejestrowanymi w podczerwieni oraz symulacjami kwantowo-mechanicznymi potwierdzono występowanie odmiennych struktur stabilizowanych oddziaływaniami o charakterze wiązań wodorowych. Przedstawiono także pomiary wykonane techniką woltamperometrii cyklicznej. Wyznaczono potencjały redoks badanych związków i określono wpływ mocnego kwasu metanosulfonowego i zasady tetrabutylamoniowej. W pracy przedstawiono analizę zmian elektrochemicznych i połączono ją z procesami protonowania powstałych aktywnych form redoks związków lub z tworzeniem przez nie oddziaływań o charakterze wiązań wodorowych.

Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej poszerzyły zakres użytecznej wiedzy, niezbędnej do zaprojektowania skutecznego chemosensora, opartego na sygnalizacyjnej jednostce antrachinonu. Analiza zebranych w niniejszej rozprawie badań literaturowych i eksperymentalnych przedstawia właściwości skutecznego receptora molekularnego, a co ważniejsze definiuje oraz systematyzuje cechy strukturalne warunkujące ich zaistnienie.