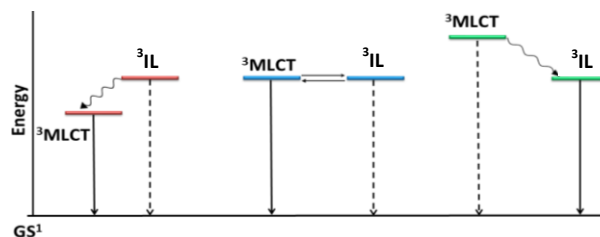


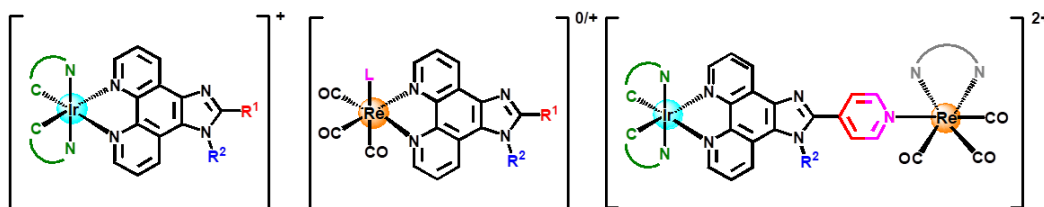
Głównym celem projektu jest stworzenie nowych efektywnych związków koordynacyjnych opartych na **imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolinie** (*imphen*) o ulepszonych właściwościach, w szczególności intensywniej emisji w czerwonym zakresie widma oraz wydłużonych czasach życia fotoluminescencji pochodzących ze stanów wzbudzonych typu triplet. Te cechy umożliwią uzyskanie nowych układów z potencjalnym zastosowaniem jako fotosensybilizatory. Są one wysoce pożądane w wielu zastosowaniach, takich jak diody elektroluminescencyjne, czujniki, fotokataliza, terapia przeciwnowotworowa, konwersja energii oraz w technikach bioobrazowania. Postęp w tych technologiach wymaga ulepszonych trypletowych emiterów z wysoką absorpcją w zakresie widzialnym, dobrą fotostabilnością, rozpuszczalnością oraz długimi czasami zaniku emisyjnego stanu wzbudzonego. Związki metali przejściowych są szczególnie atrakcyjne do projektowania fotosensybilizatorów, ponieważ oferują możliwość dostosowania właściwości optycznych, zarówno absorpcji, jak i emisji, poprzez dobór ligandów oraz jonu metalu centralnego. W porównaniu do organicznych chromoforów, związki metali oferują więcej stanów elektronowych o różnorodnej naturze, takich jak skoncentrowane na metalu (MC), na ligandzie (IL), przeniesienia ładunku z metalu na ligand (MLCT), przeniesienia ładunku z liganda na ligand (LLCT), oraz przeniesienia ładunku wewnątrz liganda (ILCT), jak i ich kombinacje. Każdy z tych stanów posiada charakterystyczne właściwości fotofizyczne.

W zależności od energii trypletowych stanów wzbudzonych $^3\text{MLCT}$ i ^3IL , możliwe są trzy scenariusze (**Schemat 1**): **(a)** stan wzbudzony $^3\text{MLCT}$ leży niżej energetycznie niż stan wzbudzony zlokalizowany na organicznym chromoforze (^3IL), **(b)** zarówno stan wzbudzony $^3\text{MLCT}$, jak i ^3IL są zbliżone energetycznie, oraz **(c)** stan wzbudzony zlokalizowany na organicznym chromoforze ^3IL leży niżej energetycznie niż $^3\text{MLCT}$. W przypadku **(b)**, pomiędzy stanami $^3\text{MLCT}$ i ^3IL o podobnej energii, ustanawia się stan równowagi, dzięki czemu organiczny chromofor przekazuje energię dla emisyjnego $^3\text{MLCT}$ pełniąc rolę "rezerwuaru" energetycznego.



Schemat 1. Trzy możliwe sposoby położenia energii stanów $^3\text{MLCT}$ i ^3IL

Aby osiągnąć ten scenariusz, zaplanowane jest uzyskanie serii fosforescencyjnych kompleksów Re(I), Ir(III) oraz Ir(III)–Re(I) z pochodnymi *imphen* (**Schemat 2**). Imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolina pełni rolę płaskiego liganda chelatowego, zapewniając utworzenie termicznie i chemicznie stabilnych kompleksów. Dodając do liganda *imphen* różnorodne emisyjne lub nieemisyjne organiczne chromofory, planuje się otrzymać metaloorganiczne materiały o wydłużonym czasie życia fosforescencji.



Schemat 2. Proponowane związki Ir(III), Re(I) oraz Ir(III)–Re(I) oparte na imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolinie.

Niniejszy projekt wykorzystuje trzy strategie do modelowania położenia stanów ^3IL i $^3\text{MLCT}$:

1. Wprowadzenie podstawników R^2 w pozycji 1H imidazo[4,5-f][1,10]fenantroliny. **Zawada przestrzenna** wywołana przez grupy R^2 spowoduje zmianę wzajemnego ułożenia chromoforów względem R^1 czym wpłynie na zmianę energii stanu ^3IL . Dodatkową korzyścią związana z dodaniem grupy R^2 będzie zwiększenie rozpuszczalności i intensywności absorpcji uzyskanych kompleksów.
2. **Modyfikacja ligandów cyklometalujących C^N** w związkach Ir(III) w celu zmiany stanu ^3IL .
3. Ostatnia strategia zakłada badanie efektów elektronicznych i spektroskopowych wywieranych przez zarówno iryd(III), jak i ren(II) połączonych w **heterobimetaliczne związki Ir(III)–Re(I)**, a także badanie wpływu ligandów diiminowych N^N dołączonych do rdzenia $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$.

Zrozumienie zależności między stanami $^3\text{MLCT}$ a ^3IL pozwoli nam ustalić zależność struktura–właściwości w celu optymalizacji własności fotofizycznych kompleksów Ir(III) i Re(I). Otrzymane kompleksy będą badane za pomocą woltamperometrii cyklicznej, spektroskopii stacjonarnej oraz czasoworozdzielczej, jak i ultraszybkiej absorpcji przejściowej. Dodatkowo wykonane będą obliczenia kwantowochemiczne DFT i TD-DFT, dostarczając informacji dotyczących molekularnej dynamiki fotosensybilizatorów. Dodatkowo sprawdzona będzie stabilność uzyskanych kompleksów w warunkach fizjologicznych, w celu oceny ich potencjalnego zastosowania w biologii molekularnej. Projekt ma istotne znaczenie dla poszukiwania nowych materiałów funkcjonalnych dla nowoczesnych technologii oraz dla zwiększenia podstawowej wiedzy o optymalizacji właściwości fotofizycznych kompleksów metali przejściowych, z nadzieją na poszerzenie wiedzy na temat racjonalnej syntezy efektywnych fotosensybilizatorów.