

Teoretyczny opis właściwości fotochemicznych kompleksów palladu(II) z ligandami tetrapirołowymi

Temat rozprawy doktorskiej skupia się na dwóch kompleksach jonu palladu(II), odpowiednio z ligandem korynowym $[Pd(II)HM-CN-kor]^+$ oraz z porfirynewym $[Pd(II)por]$. Ze względu na duży rozmiar struktur molekularnych badanych związków, do efektywnego przeprowadzenia badań na podstawie obliczeń, zastosowano metody oparte na teorii funkcjonałów gęstości DFT (Density Functional Theory) oraz TD-DFT (Time Dependent - Density Functional Theory). W pierwszym obszarze, jako cel badań objęto szczegółową charakterystykę złożonej struktury elektronowej stanu podstawowego i niskoleżących, elektronowych stanów wzbudzonych, z uwzględnieniem różnic i podobieństw wynikających z obecności pierścienia korynowego i porfirynewego. Wyniki obliczeń dla kompleksu $[Pd(II)HM-CN-kor]^+$, przy zastosowaniu funkcjonałów hybrydowego i gradientowego wykazują różnice zarówno z punktu widzenia energetyki jak i charakteru niskoleżących, wzbudzonych stanów singletowych, przy czym symulowane pasma absorpcji wykazują lepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi w przypadku funkcjonału gradientowego BP86. W przypadku kompleksu $[Pd(II)por]$, najniższy, wzbudzony stan singletowy, zgodnie z wynikami obliczeń, jest rezultatem przejścia elektronowego w obrębie orbitali pierścienia porfirynewego. Opis struktury elektronowej, niskoleżących stanów wzbudzonych jest dla tego kompleksu praktycznie niezależny od typu zastosowanego w obliczeniach funkcjonału, przy czym podobnie jak dla $[Pd(II)HM-CN-kor]^+$, obliczone energie wzbudzenia wykazują lepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi w przypadku zastosowania funkcjonału gradientowego BP86. Druga część tematyczna rozprawy opisuje mechanizm procesów luminescencji dla kompleksu $[Pd(II)HM-CN-kor]^+$. Analiza poszczególnych powierzchni energii stanów wzbudzonych pozwoliła na zaproponowanie spójnego mechanizmu fotofizycznego, który w przypadku badanego kompleksu umożliwił wyjaśnienie występowania zjawisk fluorescencji i fosforescencji. W zaproponowanym mechanizmie, za efektywne oddziaływanie S_1/T odpowiedzialne jest odkształcenie ekwatorialnej sfery koordynacyjnej palladu, które prowadzi do wzrostu sprzężenia spinowo-orbitalnego pomiędzy najniższym singletowym stanem wzbudzonym a stanem trypletowym, co otwiera efektywną ścieżkę do fosforescencji. Z dużym prawdopodobieństwem można sądzić, że zaproponowany mechanizm przejścia międzysystemowego S_1/T (ISC – Inter-System Crossing), może mieć bardziej ogólny charakter i dotyczyć całej grupy kompleksów z makrocyklicznym ligandem tetrapirołowym. Trzeci obszar rozważanych w rozprawie zagadnień dotyczy oddziaływań w układzie pallado(II)porfiryny z tlenem molekularnym. Na podstawie otrzymanych wyników scharakteryzowano mechanizm i energetykę procesu przekształcenia tlenu do stanu singletowego w obecności kompleksu $[Pd(II)por]$. Przeprowadzone badania nie wskazały jednoznacznie preferowanego kierunku reakcji i w znaczącym stopniu sugerują możliwość współwystępowania procesu utlenienia pierścienia porfirynewego i procesu dysocjacji prowadzącego do utworzenia cząsteczki tlenu w stanie singletowym.