

STRESZCZENIE

Tematyka rozprawy doktorskiej skupia się na nietypowym zastosowaniu układu UHPLC z detektorem absorpcyjnym UV-VIS (PDA) i emisyjnym (FL) do badania właściwości spektralnych i fotofizycznych związków chemicznych, które mogą tworzyć kilka różnych indywiduów, w tym szczególnie homodimery o bardzo dużej trwałości, a także kompleksy z cząsteczkami rozpuszczalnika. W pracy zaproponowano koncepcję badań i opracowanie metodyki pomiarów, których celem jest wyznaczenie na układzie UHPLC-PDA-FL stałych homodimeryzacji o bardzo dużych wartościach, $K_{DM} = 10^5 - 10^{10} \text{ dm}^3/\text{mol}$. Wyznaczenie tak dużych wartości K_{DM} pozwoli po raz pierwszy na wskazanie w jakiej postaci występuje badany związek w szerokim zakresie bardzo małych stężeń $10^{-10} - 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ (tylko monomeru, tylko dimeru, czy ich obu jednocześnie), a także stwierdzenie obecności indywiduów, które one tworzą z cząsteczkami rozpuszczalnika. Za pomocą układu UHPLC-PDA-FL możliwe jest po rozdziale na kolumnie chromatograficznej, określenie jakie indywidua tworzy badany związek i to w zakresie bardzo małych stężeń ($10^{-8} - 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$). Dzięki zaproponowanej w pracy koncepcji i metodzie badań nie tylko można stwierdzić jakie indywidua tworzy badany związek, ale również można wyznaczyć ich stężenie i zbadać ich właściwości. W pracy zwrócono uwagę na konsekwencje tego, że widma absorpcji mierzone za pomocą spektrofotometru i widma emisji mierzone za pomocą spektrofluorymetru są sumarycznymi widmami wszystkich indywiduów i zanieczyszczeń obecnych w próbce. Dlatego też na podstawie pomiarów tych widm nie jest możliwe jednoznaczne stwierdzenie jakie indywidua tworzy badany związek, jakie jest ich stężenie i właściwości. Aby te dane uzyskać konieczne jest użycie układu UHPLC-PDA-FL. Do badań wybrano 7-amino-4-metylo-1,2-benzopiron (C120), o czystości $> 99\%$ (Applied Photophysics Ltd.). Jest to związek o właściwościach donorowo-akceptorowych, bardzo często badany, o wielu ważnych zastosowaniach. Stosowanym rozpuszczalnikiem, a zarazem eluentem był acetonitryl (ACN) o czystości 99% , odpowiedniej do pomiarów HPLC tj. $99,9\%$ (Sigma Aldrich) oraz 1-chlorobutan (ChB), o czystości również odpowiedniej do pomiarów HPLC. W wyniku przeprowadzonych badań i analizy wyników stwierdzono, że C120 w ACN tworzy szereg indywiduów: monomer, trzy kompleksy monomeru z cząsteczkami rozpuszczalnika, dwa dimery oraz dwa kompleksy dimerów z cząsteczkami rozpuszczalnika. Wyznaczono właściwości spektralne i fotofizyczne tych indywiduów (pomimo bardzo małego ich stężenia $\leq 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$). Stwierdzono również, że C120 w zakresie stężeń $10^{-6} - 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ występuje niemal wyłącznie w postaci dimeru, a nie monomeru jak do tej pory powszechnie przyjmowano. Dla cząsteczki C120 wyznaczono bardzo dużą wartość $K_{DM} = 1.5 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}$ w ACN i w mniej polarnym 1-chlorobutanie, w którym K_{DM} jest sześciokrotnie większa i wynosi $9 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}$.