

Warszawa, 20.09.2018

Rafał Stężycki

Pochodne 1,4-dihydropirolo[3,2-*b*]pirolu o π -rozszerzonym chromoforze – synteza i właściwości optyczne

Streszczenie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz ich heterocykliczne analogi stanowią ważną klasę związków organicznych o szerokim zastosowaniu w naukach materiałowych. Mając to na uwadze oraz chcąc wykorzystać potencjał opisaną po raz pierwszy w 2013 roku metody otrzymywania 1,2,4,5-tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirolu, głównym celem pracy doktorskiej było zbadanie możliwości otrzymania różnych układów ze skondensowanymi pierścieniami aromatycznymi w których rdzeń pirolo[3,2-*b*]pirolu stanowiłby jednostkę centralną.

W pierwszej części pracy poprzez odpowiedni dobór reagentów: 2-((trimetylosililo)etynylo)benzaldehydu, aminy aromatycznej oraz halogenu aromatycznego oraz wykorzystując multikomponentową reakcję syntezy tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirolu i sprzężenie Sonogashiry, w dwuetapowym procesie otrzymałem szereg pochodnych pirolo[3,2-*b*]pirolu o unikatowym kształcie przypominającym literę Z, jednocześnie mających budowę kwadrupolową. Wprowadzenie dużego podstawnika aryloetynylowego w pozycję *orto* pierścienia fenyłowego bezpośrednio przyłączonego do rdzenia pirolopirolu, spowodowało znaczące wygięcie struktury, jednak pomimo tego, badania właściwości fotofizycznych ujawniły sprzężenie elektronowe pomiędzy tymi podstawnikami a heterocyklicznym rdzeniem. Barwniki te w większości przypadków charakteryzowały się silną fluorescencją, zależną od polarności rozpuszczalnika. W kolejnej fazie badań postanowiłem wykorzystać fakt, że otrzymane związki posiadały dwie wolne pozycje (3 i 6) w rdzeniu pirolopirolowym i poprzez podwójną reakcję anulacji katalizowaną chlorkiem indu(III) przekształciłem je w skondensowane pochodne 7,14-dihydrobenzo[*g*]benzo[6,7]indolo[3,2-*b*]indolu. Zarówno widma absorpcji jak i emisji tych, charakteryzujących się budową drabinkową, związków aromatycznych przesunięte były hipsochromowo w porównaniu do widm odpowiednich prekursorów. Obserwowane duże wartości przesunięć Stokesa otrzymanych barwników mogą wskazywać na znaczne wypłaszczenie struktury w stanie wzbudzonym. Otrzymane w tej części pochodne zostały także zbadane pod kątem absorpcji dwufotonowej. Badania te wykazały, że natura stanu wzbudzonego dostępnego dla procesu dwufotonowego silnie zależy

od peryferyjnych grup funkcyjnych obecnych w związku. Niestety zmierzone wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową nie były wysokie. Dzięki wykorzystaniu 3,5-di-*tert*-butyloaniliny w roli aminy aromatycznej z powodzeniem mogłem otrzymać barwniki dobrze rozpuszczalne a jednocześnie posiadające sztywną strukturę. Dodatkowo w wyniku sprzężenia ze sobą terminalnych wiązań potrójnych (sprzęganie Glasera), zsyntetyzowałem jako pierwszy barwniki będące połączeniem dwóch jednostek pirolopirolowych.

W drugiej części pracy wykazałem, że multikomponentowa reakcja tworzenia pirolo[3,2-*b*]pirolu może być przeprowadzana z aldehydów i amin będących pochodnymi policyklicznych węglowodorów aromatycznych tylko wtedy gdy do reakcji zostanie użyty układ rozpuszczalników kwas octowy/toluen. Przedstawiłem także metodę syntezy barwników będących połączeniem jednostek heksaarylobenzenowych i pirolo[3,2-*b*]pirolu. Niestety nie udało mi się przekształcić tych związków w pochodne heksa-*peri*-heksabenzokoronenu. Pomimo wykorzystania różnych warunków sprzęgania utleniającego oraz wprowadzenia modyfikacji struktury zmniejszających reaktywność pirolo[3,2-*b*]pirolu, wszystkie próby zakończyły się niepowodzeniem. Chociaż we wszystkich otrzymanych w tej części rozprawy doktorskiej barwnikach obecne były duże podstawniki aromatyczne połączone z heterocyklicznym rdzeniem wiązaniami pojedynczymi, badania właściwości fotofizycznych wykazały silne sprzężenie elektronowe pomiędzy tymi elementami strukturalnymi, widoczne w przesuniętych batochromowo widmach absorpcji oraz emisji. Pochodne te najczęściej charakteryzowały się silną fluorescencją, z wydajnością kwantową na poziomie 60-74%.

Podczas realizacji pracy uzyskałem także związki będące połączeniem pirolo[3,2-*b*]pirolu i triazoli. Przeprowadzone w następnym etapie reakcje alkilowania pozwoliły na uzyskanie soli triazolowych. Sole te charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach polarnych, co znacząco odróżniało je od większości dotychczas opisanych pochodnych pirolopirolu. Nie wykazywały one jednak mierzalnej fluorescencji.

Słowa kluczowe: 1,2,4,5-tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirole, indolo[3,2-*b*]indole, barwniki funkcjonalne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, heksaarylobenzen, sole, triazolowe, sprzęganie utleniające, reakcja multikomponentowa, właściwości fotofizyczne.