

Zjawisko przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym dla analogów 10-hydroksybenzo[*h*]chinolny oraz pochodnych 2-(2'-hydroksyfenylo)imidazo[1,2-*a*]pirydyny

Anton J. Stasyuk

Promotorzy: Prof. Daniel T. Gryko, Prof. Michał K. Cyrański

Streszczenie

W pierwszym etapie pracy, główną uwagę zwrócono na rozwój nowej metody syntezy imidazo[1,2-*a*]pirydyn bezpośrednio z acetofenonów i 2-aminopirydyny poprzez reakcję Ortoleva-King'a z następczym zamknięciem pierścienia. Udowodniono, że sól pirydyniowa, która pierwotnie powstaje podczas reakcji pomiędzy 2-aminopirydyną i acetofenonem ulega wydajnemu zamknięciu pierścienia w obecności zasady. Okazuje się, że odkryty tandemowy proces Ortoleva-King'a-Chichibabin'a toleruje różne grupy funkcyjne oraz pozwala na syntezę rozległej biblioteki nieznanych wcześniej pochodnych imidazo[1,2-*a*]pirydyn podstawionych w pozycji 2, włącznie ze związkami posiadającymi podstawniki silnie elektronodonorowe.

Ponadto wykazano, że imidazo[1,2-*a*]pirydyny posiadające grupę 2-hydroksyfenylową w pozycji 2 są zdolne do przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) w większości rozpuszczalników. Maksima emisji fluorescencji w ciele stałym poddają się tym samym trendom, co maksima fluorescencji w roztworze, mianowicie obecność grupy silnie elektronodonorowej w pierścieniu fenylowym przesuwa emisję z niebiesko-zielonej do żółtej. Szczegółowa analiza serii imidazo[1,2-*a*]pirydyn podstawionych grupą 2-hydroksyfenylową w pozycji 2 wykazała, iż maksimum emisji może być przesuwane w zależności od siły wiązania wodorowego odpowiedzialnego za proces ESIPT. Ta doświadczalnie zaobserwowana zależność może być również przewidziana przy wykorzystaniu obliczeń TDDFT. Wykazano, że przewidywania dotyczące charakterystyk fluorescencji można uzyskać za pomocą topologicznych parametrów z podejścia QTAIM.

Kolejnym etapem pracy, było rozszerzenie chromoforu imidazo[1,2-*a*]pirydyn o pierścień benzenowy jednocześnie w pozycjach 3 i 5, poprzez tandemową [8+2]cykloaddycję. W wyniku [2+6+2] dehydrogenacji otrzymano nietypowe związki heterocykliczne zawierające rdzeń czteropierścieniowy. Wykazano, że poprzez rozszerzenie chromoforu, w łatwy sposób można manipulować absorpcją oraz emisją tego typu barwników osiągając znaczące przesunięcia batochromowe. Rozszerzenie systemu wiązań π zmienia poziomy energetyczne prowadząc do znaczące zmiany właściwości fotofizycznych tych nowych pochodnych zdolnych do zjawiska ESIPT, w stosunku do ich prekursorów. Podczas gdy związki te wciąż wykazują ESIPT, ich wydajność kwantowa fluorescencji w rozpuszczalnikach niepolarnych rośnie nawet trzykrotnie, w porównaniu z podstawowymi imidazo[1,2-*a*]pirydynami. Okazało się też, że otrzymane benzo[*a*]imidazo[5,1,2-*cd*]indolizyny wykazują relatywnie silną fluorescencję w ciele stałym.

Druga część pracy była w całości poświęcona metodom obliczeniowym oraz próbie wykazania, że możliwy jest nowy rodzaj ESIPT-u, w którym proton związany z atomem węgla byłby kluczowym elementem wiązania wodorowego. Na początku, rozważano kilka struktur, potencjalnie pasujących do takiego rodzaju przeniesienia proton. Szacując siłę CH-kwasu jako siłę oddziaływania C-H...N poprzez podejście QTAIM, wybrano najbardziej obiecującą strukturę, mianowicie 2-(benzo[h]chinolin-10-ylo)malononitryl. Na podstawie obliczeń TDDFT pokazano, że kwasowość części malononitrylu bezpośrednio połączonej z rdzeniem benzo[h]chinoliny w pozycji 10 może być wystarczająca do zajścia zjawiska ESIPT z atomu węgla do atomu azotu typu pirydyny. Dodatkowo, odkryto, że pochodna 4-amino-2-(benzo[h]chinolin-10-ylo)malononitrylu wykazuje wysoką czułość na polarne środowisko. Głównym celem ostatniej części pracy, były próby syntezy związku przewidzianego teoretycznie w poprzedniej części, mianowicie 2-(benzo[h]chinolin-10-ylo)malononitrylu. Pomimo faktu, iż próby te zakończyły się niepowodzeniem, odkryto nowy rodzaj transformacji organicznej. Odkryto, że sztywne CH-kwasy posiadające grupę cyjanową lub grupę estrową w przestrzennej bliskości atomu azotu typu pirydyny, w lekko kwaśnych warunkach, ulegają reakcji zamknięcia pierścienia prowadzącej do powstania podstawionych pochodnych pirenu. W zależności od grupy reagującej, powstają sole amino-azapireniowe lub neutralne amidy wykazujące silny solwatochromizm. Oba typy związków odznaczają się silną, pomarańczową emisją. Połączenie korzystnych właściwości optycznych wraz z prostą syntezą, sprawia, że związki te są obiecującymi blokami budulcowymi do zastosowań optoelektronicznych oraz do barwienia komórek.

