

Synteza N-domieszkowanych policyklicznych węglowodorów aromatycznych opartych na 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirolach poprzez aktywację alkinów

mgr Gana Sanil

promotor : prof. dr hab. Daniel T. Gryko

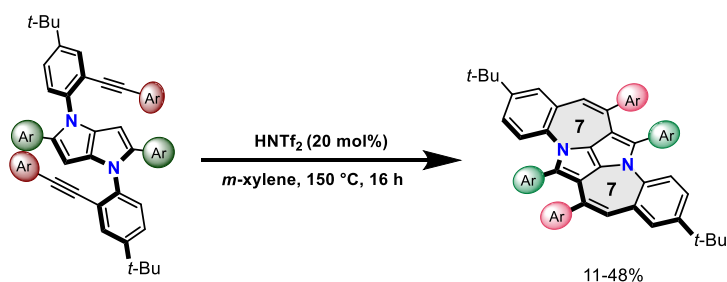
Nieplanarne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i ich heterocykliczne analogi wyłaniają się jako ważni kandydaci w poszukiwaniach innowacyjnych materiałów. Zastąpienie niektórych sześcioczłonowych pierścieni w planarnych cząsteczkach WWA pierścieniami pięcio- lub siedmioczłonowymi, powoduje zakrzywienie ich struktury, co w istotny sposób wpływa na ich właściwości elektronowe, magnetyczne oraz mechaniczne. Dodatkowo, wprowadzenie heteroatomów do tych układów, pozwala dostrajać ich właściwości fizyczne oraz chemiczne do odpowiednich aplikacji. Jedną z najistotniejszych reakcji wykorzystywanych do tworzenia wiązania C–C w syntezie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych jest wewnątrzcząsteczkowa benzannulacja alkinów.

Głównym celem mojej rozprawy doktorskiej jest zaprojektowanie ścieżek do syntezy aza-domieszkowanych, nieplanarnych wielopierścieniowych układów aromatycznych, charakteryzujących się unikalną krzywizną oraz zbadanie ich właściwości fotofizycznych. Swoje badania rozpoczęłam od syntezy alkinyłowych pochodnych tetraarylo-1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirolu (TAPP), wykorzystując w tym celu optymalne warunki reakcji opracowane w Zespole X IChO PAN. W pierwszej części pracy przetestowałam szereg zestawów warunków benzannulacji alkinów na ww. prekursorach. Okazało się, że jedynie kationowe kompleksy złota(I) są zdolne do katalizowania tej reakcji, a dodatkowo towarzyszy jej przesunięcie 1,2-aryłowe, prowadzące do powstania wielopierścieniowego układu π w kształcie litery S (**Schemat 1**). Następnie przeprowadziłam dodatkowe eksperymenty optymalizacyjne w celu określenia czynników wpływających na reakcję oraz z badałam zakres stosowalności nowo opracowanej benzannulacji typu *6-endo-dig* dla prekursorów wyposażonych w różne podstawniki, co pozwoliło na dostrojenie właściwości fotofizycznych produktów, a także ich dalsze przekształcenie. Spektroskopia UV/Vis pokazuje, że zsyntetyzowane aza-WWA po wzbudzeniu ulegają przede wszystkim relaksacji radiacyjnej, co skutkuje wysoką wydajnością kwantową fluorescencji. Dodatkowo właściwości optyczne

$\text{R}^1 = \text{H or } t\text{-Bu}$

37-76%

W drugiej części mojej pracy pracowałam nad anulacją typu *7-endo-dig* ww. prekursorów w celu syntezy unikalnego układu sprzężonych pierścieni 7-5-5-7-członowych, co udało się osiągnąć wykorzystując wyjątkowo silny kwas Brønsteda – HNTf₂ (**Schemat 2**). Badania zakresu stosowalności metody wykazały, że jest ona wysoce selektywna w stosunku do substratów o określonym ułożeniu podstawników elektronodonorowych i elektronoakceptorowych. Ponadto odkryłam, że następcze wewnątrzcząsteczkowe bezpośrednie arylowanie prowadzi do powstania *N*-domieszkowanego nanografenu posiadającego cztery siedmioczłonowe pierścienie w układzie 7-7-5-5-7-7. Obecność sprzężonych pierścieni 7-5-5-7 i 7-7-5-5-7-7-członowych powoduje batochromowe przesunięcie absorpcji i emisji, a nowo zsyntetyzowane barwniki wykazują słabą, czerwoną emisję.



Schemat 2. Podwójna annulacja 7-*endo-dig* alkinu z wykorzystaniem HNTf₂.