

Kumaryny o π -rozszerzonym chromoforze – synteza i właściwości fotofizyczne

Autor: inż. Marek Krzysztof Charyton

Promotor: prof. dr hab. Daniel Tomasz Gryko

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie metod syntezy oraz zbadanie właściwości fizykochemicznych i możliwych zastosowań nowej klasy barwników opartych na pochodnych kumaryn o rozszerzonym chromoforze. Pracę rozpoczęto od modyfikacji i optymalizacji warunków syntezy kumaryn w warunkach podwójnej kondensacji Knoevenagla. Punktem wyjściowym badań była praca Klimenko (L. Ya. Mainagashev, L. S. Klimenko, *Russ. Chem. Bull.*, 1996, 45, 2569), który zaproponował reakcję kondensacji pomiędzy różnymi pochodnymi 1-acyloksyantrachinonów a fenyloacetonitrylem. W celu syntezy pochodnych biskumaryn, 1-acyloksyantrachinon zastąpiono 1,5-dibenzoiloksyantrachinonem lub 1,4-dibenzoiloksyantrachinonem, natomiast fenyloacetonitryl wymieniono na pochodne estrów kwasu fenylooctowego. Następnie przeprowadzono optymalizację syntezy, otrzymując najlepsze wydajności reakcji dla warunków: DMSO, K_2CO_3 , 100°C, 1 godzina. Otrzymano serię biskumaryn wcześniej nieopisanych w literaturze, które charakteryzowały się małą fotostabilnością. Następnie skupiono się na wyjaśnieniu procesu zachodzącego pod wpływem światła. Serię pochodnych biskumaryn poddawano działaniu światła, czego rezultatem było powstanie pigmentu, którego analiza była bardzo utrudniona, z uwagi na zbyt słabą rozpuszczalność. Po przeprowadzeniu pomiaru mas molowych otrzymanych związków, stwierdzono zmniejszenie masy o 4 względem pierwotnego związku, co można wytłumaczyć utworzeniem dwóch wiązań wewnątrzcząsteczkowych. Biorąc pod uwagę ten ubytek masy molowej oraz drastyczne pogorszenie rozpuszczalności podejrzewano zachodzenie 6 π -elektrocyklizacji prowadzącej do utworzenia układów opartych o strukturę pentacenu. W celu otrzymania rozpuszczalnego produktu cyklizacji, wykorzystano do reakcji pochodną biskumaryny, która zawierała 4 grupy heksylowe w miejscu metoksylowych. Ta modyfikacja umożliwiła syntezę rozpuszczalnej pochodnej dibenzo[fg,qr]pentacenu, której strukturę potwierdzono analitycznie. Tą pochodną otrzymano zarówno w reakcji Mallory'ego (transformacja fotochemiczna) jak i w oksydatywnym wewnątrzcząsteczkowym sprzęganiu.

Zbadano właściwości fizykochemiczne wszystkich pochodnych biskumaryn i ustalono, że wydajność kwantowa fluorescencji miała umiarkowane wartości (10-31%) natomiast dla produktu cyklizacji, emisja była znacznie silniejsza, na poziomie 90%. Następnie przeprowadzono badania elektrochemiczne, metodą cyklicznej chronowoltamperometrii pod kątem zastosowania pochodnych dibenzo[fg,qr]pentacenu jako półprzewodników organicznych w tranzystorach polowych. Otrzymano dwa materiały o półprzewodnictwie typu n oraz jeden o charakterze ambipolarnym. Ponadto wykorzystano otrzymane związki jako fotokatalizatory w procesie utleniania H_2O do H_2O_2 w obecności O_2 .

Kolejny etap badań stanowiła synteza wcześniej nieznanymi związków aromatycznych-benzofuranoiminokumaryn na drodze kondensacji Knoevenagla 1,5-dibenzoiloksyantrachinonu z pochodnymi fenyloacetonitrylu. Otrzymane związki cechowały się słabą fluorescencją, ale po przekształceniu w imidy triflowe zaobserwowano znaczące przesunięcie batochromowe pasm absorpcji (około 70 nm) i jeszcze większe przesunięcie pasm emisji (70-100 nm), a także bardzo duży wzrost wydajności kwantowej fluorescencji: z wartości umiarkowanych dla imin (4-40%) do bardzo dużych dla imidów (powyżej 90%). Co więcej, jest to pierwsza praca naukowa, w której zbadano wpływ elektronoakceptorowego podstawnika przyłączonego do atomu azotu w iminokumarynach, na właściwości fotofizyczne związków. Zaobserwowano również ciekawą właściwość optyczną dla tych związków jakim jest solwatofluorochromizm.

Podsumowując, w niniejszej pracy przedstawiono szczegółowe badania nad syntezą i właściwościami fizykochemicznymi trzech nowych rodzin barwników organicznych opartych na π -rozszerzonych kumarynach. Z uwagi na obiecujące właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne otrzymanych związków, zaproponowano dla nich zastosowanie w optoelektronice.