

Tytuł: 1,4-Dihydropirololo[3,2-*b*]pirole- synteza i właściwości optyczne

Autor: mgr inż. Maciej Radosław Krzeszewski

Promotor: prof. dr hab. Daniel Tomasz Gryko

Głównym celem podczas wykonywania doktoratu było szeroko rozumiane pogłębienie wiedzy dotyczącej syntezy, reaktywności oraz właściwości fizykochemicznych pochodnych i analogów pirololo[3,2-*b*]pirolu, które mogłyby w przyszłości znaleźć zastosowanie w fotonice lub elektronice molekularnej. Moją pracę rozpocząłem od optymalizacji metody syntezy 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirolu odkrytej wcześniej w naszym zespole. Reakcja ta polega na kondensacji pomiędzy aldehydami aromatycznymi, aminami aromatycznymi oraz butano-2,3-dionem w kwasie octowym w podwyższonej temperaturze. Po zbadaniu wpływu różnych czynników na wydajność reakcji modelowej, okazało się, że największy wzrost wydajności zapewnia dodanie do mieszaniny reakcyjnej kwasu *para*-toluenosulfonowego w katalitycznej ilości. W kolejnym etapie pracy skupiłem się na możliwości wykorzystania dwóch wolnych pozycji 3 i 6 w strukturze bardzo bogatego w elektrony rdzenia pirololo[3,2-*b*]pirolu w celu wytworzenia nowych połączeń zarówno za pomocą reakcji bezpośredniego arylowania oraz utleniającego sprzęgania. Rozpocząłem od syntezy nieznanych wcześniej w literaturze penta- oraz heksaarylopirololo[3,2-*b*]pirolu wykorzystując reakcję bezpośredniego arylowania katalizowanego palladem. Otrzymane heksaarylowe pochodne przyjmują interesującą konformację przypominającą śmigło. Związki te wykazywały bardzo ciekawe właściwości optyczne, w tym zaskakujące ze względu na ich ograniczone sprzężenie, wysokie wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową σ_2 (kilkaset GM). Kolejnym celem była synteza płaskich π -rozszerzonych związków o budowie drabinkowej (*ang.* ladder-type) posiadających rdzeń pirololo[3,2-*b*]pirolu. Staranne zaprojektowanie benzaldehydów posiadających w pozycji *orto* grupy arylove (bądź heteroarylove) pozwoliło na otrzymanie tetraarylopirololo[3,2-*b*]pirolu, które poddawane były reakcji utleniającego sprzęgania. W rezultacie powstawały płaskie π -rozszerzone pochodne o strukturze drabinkowej. Wszystkie finalne produkty emitowały światło niebieskie, cechowały się ponadto bardzo wąskimi pasmami emisji. Parametr ten jest niezmiernie istotny z punktu widzenia zastosowania barwników w technologii OLED. Zachwyconymi tymi wynikami zaprojektowałem syntezę prowadzącą do otrzymania związków o zakrzywionych powierzchniach będących heterocyklicznymi analogami policyklicznych węglowodorów aromatycznych. W tym celu zsyntezowałem odpowiednie 2-bromo-6-arylobenzaldehydy. Otrzymane tetraarylopirololo[3,2-*b*]pirole, posiadały takie ułożenie podstawników, aby móc przeprowadzić zarówno reakcję bezpośredniego arylowania, jak i utleniającego sprzęgania. Okazało się, że w istocie oba etapy przebiegły z wysokimi wydajnościami. Oddziaływania sąsiednich pierścieni benzenowych powodowały odkształcenie struktury tworząc w rezultacie nowe niepłaskie cząsteczki będące formalnie analogami podwójnego azahelicenu. Zaskakującą cechą zsyntezowanych podwójnych helicenów jest ich solwatofluorochromizm. Zwieńczeniem moich osiągnięć było niespodziewane odkrycie dotyczące wpływu zawady sterycznej przy atomie węgla biorącego bezpośredni udział w reakcji utleniającego sprzęgania na wynik tej reakcji. Otrzymałem zupełnie nowe chromofory będące solami pirolopirolowymi, które posiadają atomy węgla spiro. Te nowe związki wykazują czerwoną fluorescencję. Obszerne badania nad syntezą i właściwościami optycznymi analogów pirololo[3,2-*b*]pirolu przyczyniły się do lepszego zrozumienia natury tych związków, oraz pozwolą otworzyć drzwi do zastosowań w elektronice organicznej w przyszłości.