

# Synteza i właściwości fotofizyczne dipirolonaftyrydynodionów

mgr inż. Bartłomiej Sadowski

Promotor: prof. dr hab. Daniel T. Gryko

Głównym celem podczas wykonywania doktoratu było szeroko rozumiane pogłębienie wiedzy dotyczącej syntezy, reaktywności oraz właściwości fotofizycznych pochodnych dipirolonaftyrydynodionu (DPND). Pochodne dipirolonaftyrydynodionu z grupami alkilowymi w pozycjach 6 oraz 12 można łatwo otrzymać w dwóch etapach z tanich i łatwo dostępnych reagentów - sukcynoamidu oraz 2,5-dimetoksytetrahydrofuranu. W pierwszym etapie mojej pracy opracowałem warunki sprzęgania Mizorokiego-Hecka oraz otrzymałem trzy  $\pi$ -rozszerzone pochodne zawierające łączniki etenowe. Barwniki te, zwłaszcza z grupami elektrono-akceptorowymi na peryferiach, charakteryzują się wysokimi wartościami przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową ( $\sigma_2$  do 5180 GM) oraz stosunku  $\sigma_2$  do masy molowej. W kolejnym etapie mojej pracy opracowałem optymalne warunki reakcji bezpośredniego arylowania rdzenia DPND bromkami arylu w pozycjach 3 oraz 9. Zakres stosowania tej metody jest bardzo szeroki i pozwala ona na łatwe otrzymanie barwników o emisji w zakresie czerwonym/podczerwonym. Na podstawie otrzymanych danych optoelektronicznych oraz obliczeń teoretycznych wykazałem, że rdzeń ten, podobnie do innych struktur sprzężonych krzyżowo, wykazuje charakter elektrono-akceptorowy. Opracowanie optymalnych warunków reakcji Buchwalda-Hartwiga doprowadziło do otrzymania bogatych w elektrony dipirolonaftyrydynodionów, które wykazują zjawisko solwatofluorochromizmu. Ponadto, otrzymane barwniki absorbują w czerwonym oraz emitują w czerwonym/podczerwonym zakresie spektrum. Potwierdzając uniwersalność warunków reakcji bezpośredniego arylowania, otrzymałem szereg bis(nitroarylo)dipirolonaftyrydynodionów, które różniły się pozycją grupy nitrowej względem rdzenia oraz obecnością zawady sterycznej. Jeden z otrzymanych związków wykazuje imponującą wartość  $\Phi_{fl}$  w relatywnie polarnym dichlorometanie - 0.94. Sekwencja reakcji bezpośredniego arylowania/kondensacji pozwala na otrzymanie nowych, azotowych analogów policyklicznych węglowodorów aromatycznych – pirymidopirymidoindolizynoindolizyn (PPII). Związki te charakteryzują się niebieską barwą w roztworze oraz niską fluorescencją, co zgodnie z obliczeniami teoretycznymi przypisałem wydajnej relaksacji bezpromienistej wzbudzonego stanu singletowego, składającej się z kombinacji relaksacji wibracyjnej i konwersji wewnętrznej. Zwieńczeniem moich osiągnięć w tym temacie było wykazanie, że wprowadzenie jednostki tetrafenyletylenu (TPE) do szkieletu związku organicznego nie jest gwarancją otrzymania silnego emitera w ciele stałym. Przeprowadzone przeze mnie badania nad syntezą i właściwościami fotofizycznymi dipirolonaftyrydynodionów pozwoliły na lepsze zrozumienie natury tych związków i mogą się przyczynić do znalezienia praktycznych zastosowań dla jego pochodnych.