

Pochodne imidazolu o π -rozszerzonym chromoforze – synteza i właściwości optyczne

Autor: mgr Kamil Skonieczny

Promotor: prof. dr hab. Daniel Tomasz Gryko

Głównym celem mojej pracy było otrzymanie i zbadanie właściwości fotofizycznych nieznanymi wcześniej π -sprzężonych wielopierścieniowych związków heterocyklicznych zawierających rdzeń imidazolu. Do osiągnięcia tego celu konieczne było zbadanie zakresu stosowności oraz pogłębienie zrozumienia wymagań elektronowych różnych wersji wewnątrzcząsteczkowego sprzężenia związków aromatycznych zawierających imidazol jako jednostkę centralną. Swoje badania rozpocząłem od syntezy szeregu pochodnych imidazolu wykazujących zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT), w szczególności skupiłem się na syntezie niezbadanych jak dotąd pochodnych imidazolu o rozszerzonym systemie sprzężonych pierścieni aromatycznych. W rezultacie otrzymałem pochodne imidazolu o bardzo wysokiej wydajności kwantowej fluorescencji (do 50%) oraz ogromnym przesunięciu Stokesa (do 15000 cm^{-1}). Następnie, w celu uzyskania jeszcze korzystniejszych właściwości fotofizycznych zainteresowałem się metodami umożliwiającymi utworzenie wiązań $C_{Ar}-C_{Ar}$ pomiędzy pierścieniami aromatycznymi znajdującymi się w różnych pozycjach imidazolu. Moje starannie zaplanowane badania nad wewnątrzcząsteczkowym oksydatywnym sprzężaniem dowiodły, że reakcja ta zachodzi dla pochodnych imidazolu znacznie trudniej niż dla typowych policyklicznych związków aromatycznych. Możliwe jest jednak uzyskanie wybranych związków zawierających jedno lub więcej wiązań $C_{Ar}-C_{Ar}$, jeśli pierścienie benzenowe są aktywowane odpowiednimi grupami alkoksyłowymi. Następnie, postanowiłem wykorzystać inne metody wewnątrzcząsteczkowego sprzężenia pierścieni aromatycznych w tym reakcję bezpośredniego arylowania katalizowaną palladem. Okazało się jednak, że otrzymane pochodne zawierające podstawnik 2-halogenoarylowy w pozycji 2, ulegają reakcji wewnątrzcząsteczkowego bezpośredniego arylowania pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Odkryta reakcja zachodzi z bardzo dużymi wydajnościami bez względu na efekty elektronowe czy steryczne i jest możliwa do przeprowadzenia w ciele stałym. Bardzo istotne jest to, że proces ten zachodzi efektywnie również w przypadkach gdy cząsteczki substratów zawierają wolną fenolową grupę OH. W oparciu o tą obserwację zaprojektowałem oraz otrzymałem szereg podstawionych imidazo[1,2-*f*]fenantrydyn zdolnych do procesu ESIPT. Tak jak przypuszczałem, wykazują one jeszcze wyższą wydajność kwantową fluorescencji w porównaniu do niesprzężonych pochodnych imidazolu, dochodzącą do 80% zarówno w rozpuszczalnikach nie polarnych jak i polarnych, co jest bardzo istotne z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania ich jako sensorów w obrazowaniu fluorescencyjnym. Opracowane metody stały się obiecującym narzędziem w syntezie unikalnych, praktycznie nieznanymi i niezbadanymi imidazo[1,2-*f*]fenantrydyn oraz innych π -sprzężonych pochodnych imidazolu, posiadających korzystne właściwości optyczne. Opracowane metodologie syntetyczne są wydajne i mało kosztowne, a ciekawe właściwości optyczne produktów sprawiają, że mają one duży potencjał aplikacyjny.