

Mono- oraz dirodniki oparte na dihydrobenzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłu

mgr inż. Dominika Katarzyna Pomikło

Streszczenie rozprawy doktorskiej

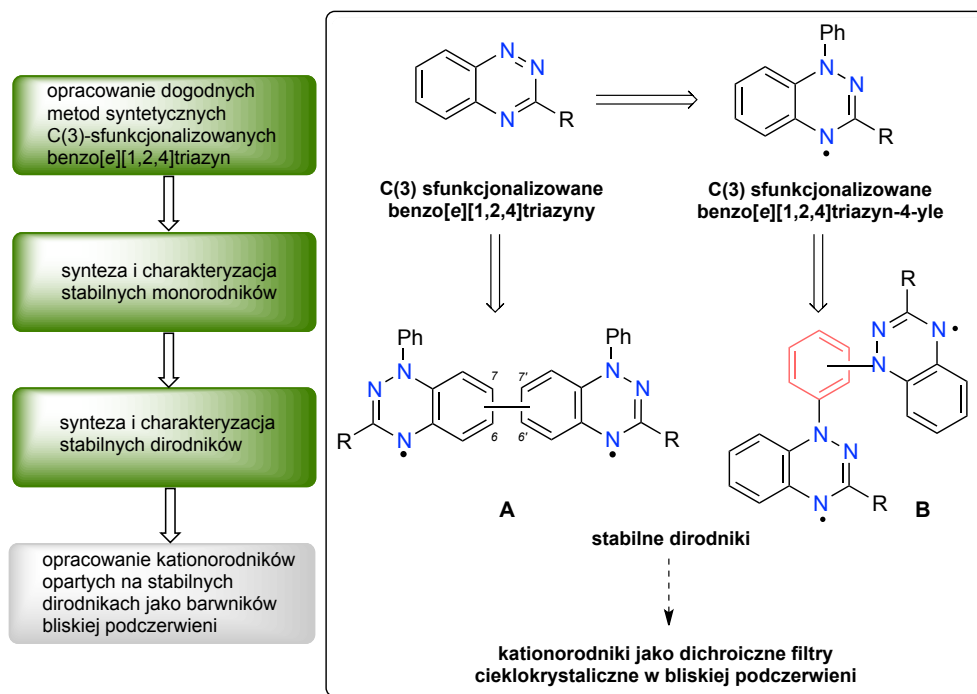
W ostatnich latach nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania organicznymi układami otwarto-powłokowymi zarówno w badaniach podstawowych jak i stosowanych. Systemy te wykazują właściwości półprzewodzące, które są istotne w obszarach takich jak, optoelektronika czy sensory oraz stanowią atrakcyjne bloki budulcowe w materiałach magnetycznych wykorzystywanych jako filtry spinowe. W tym kontekście szczególnie interesujące są stabilne dirodniki heterocykliczne oparte na rdzeniu benzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłu. Różne sposoby połączenia dwóch centrów paramagnetycznych mogą prowadzić do molekuł posiadających zamknięto-powłokową strukturę Kekulègo i charakteryzujących się singletowym stanem podstawowym (określane terminem diradikaloidy) lub nieposiadających takiej struktury rezonansowej i mogących wykazywać trypletowy stan podstawowy.

W ciągu ostatnich pięciu lat nastąpił znaczny rozwój w projektowaniu, charakteryzacji oraz syntezie dirodników oraz diradikaloidów posiadających w swojej strukturze rodnik Blattera, jednak wiele z takich pochodnych wykazuje ograniczoną stabilność, a ich dostęp syntetyczny w dalszym ciągu jest skomplikowany. Stabilne dirodniki oparte na benzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłu stanowią również atrakcyjne bloki budulcowe do otrzymywania paramagnetycznych ciekłych kryształów oraz barwników dichroicznych w bliskiej podczerwieni. Opracowanie dogodnego dostępu syntetycznego oraz poznanie właściwości takich dirodników otworzy szereg możliwości aplikacyjnych opartych na nich materiałów funkcjonalnych. W związku z tym dalszy rozwój metod pozwalających na łatwe i efektywne otrzymywanie stabilnych dirodników Blattera jest bardzo istotny i jest przedmiotem znacznej części tej Rozprawy Doktorskiej.

Niniejszej Rozprawa Doktorska, stanowi część rozległego projektu mającego na celu opracowanie dostępu do nowej klasy barwników dichroicznych bliskiej podczerwieni. Stabilne dirodniki oparte na benzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłu będą wykorzystane jako dogodne prekursorzy kationorodników kompatybilnych z matrycą ciekłokrystaliczną, wykazujących wysoki stosunek dichroiczny oraz charakteryzujących się modyfikowalną w zależności od podstawnika absorpcją w bliskiej podczerwieni. Przystawione podejście jest odpowiedzią na wzrost zainteresowania

dirodnikami oraz kationorodnikami jako elementami fonicznymi, a także rozwiązuje problemy takie jak niska stabilność czy brak kompatybilności z matrycą ciekłokrystaliczną, którymi charakteryzują się dotychczas badane systemy.

Opracowanie dostępu syntetycznego do nowych klas mono- oraz dirodników opartych na benzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłu wraz z kompleksową analizą zależności ich struktura–właściwości stanowią kluczowe etapy umożliwiające osiągnięcie ostatecznego celu i są głównym tematem tej Rozprawy Doktorskiej. Dogodne metody otrzymywania C(3)-sfunkcjonalizowanych benzo[e][1,2,4]triazyn pozwoliły na łatwy dostęp do różnorodnych stabilnych monorodników zawierających strukturę benzo[e][1,2,4]triazyn-4-yłu. Wypracowane umiejętności syntetyczne oraz charakteryzacji takich związków pozwoliły na poznanie relacji ich struktura–właściwości. Proces ten stanowi narzędzie do racjonalnego projektowania oraz syntezy stabilnych dirodników połączonych bezpośrednio (typ **A**) lub za pomocą łącznika π (typ **B**) posiadających właściwości odpowiednie dla ich zastosowania w materiałach funkcjonalnych (Rycina 2.1.). Utlenianie jednoelektronowe odpowiednio sfunkcjonalizowanych dirodników pozwoli na dostęp do kationorodników kompatybilnych z matrycą ciekłokrystaliczną, wykazujących wysoki współczynnik dichroiczny oraz regulowaną za pomocą efektu podstawnika absorpcję w obszarze bliskiej podczerwieni.



Rycina 2.1. Graficzna prezentacja celów oraz zakresu Rozprawy Doktorskiej.

We wprowadzeniu omówiono właściwości heterocyklicznych stabilnych rodników organicznych ze szczególnym uwzględnieniem mono- oraz dirodników opartych na 1,4-dihydrobenzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłu, a także główne techniki badań właściwości magnetycznych wraz z analizą wyników pomiarów. W podrozdziale 4.2.2. omówiono zasady projektowania molekuł wysoko-spinowych, stosowane również do racjonalnego tworzenia dirodników opartych na strukturze benzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłu i posiadających stan trypletowy jako stan podstawowy lub możliwość termicznej populacji stanu trypletowego. Podrozdział 4.2.5. zawiera opis dotychczasowych osiągnięć w obszarze stabilnych dirodników opartych na benzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłu. Stanowi on istotny punkt odniesienia do moich dokonań w tej tematyce badawczej.

Część poświęcona omówieniu wyników badań własnych zawiera opis opracowanych metod syntezy C(3)-sfunekjonalizowanych benzo[*e*][1,2,4]-triazyn oraz benzo[*e*][1,2,4]-triazyn-4-yli i właściwości uzyskanych pochodnych. Podrozdział 6.1. opisuje metodę dostępu do serii benzo[*e*][1,2,4]triazyn podstawionych w pozycji C(3), na drodze bezpośrednich reakcji z 3-chloro lub 3-iodobenzo[*e*][1,2,4]triazyną. W podrozdziale 6.2. przedstawiono syntezę oraz charakteryzację serii C(3)-sfunekjonalizowanych pochodnych rodnika Blattera otrzymanych za pomocą nowej metody syntetycznej. Polega ona na cyklizacji *N*-aryloguanidyn oraz *N*-aryloamidyn prowadzącej do otrzymywania odpowiednich benzo[*e*][1,2,4]triazyn i następczej addycji fenylolitu. Taka metodologia pozwala na uniknięcie wieloetapowych procedur wykorzystujących słabo rozpuszczalne półprodukty. Sekcja 6.3. zawiera opis otrzymywania szeregu C(3)-podstawionych rodników benzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłowych poprzez addycję fenylolitu do benzo[*e*][1,2,4]triazyn otrzymanych metodami przedstawionymi w podrozdziale 6.1. W rezultacie opracowano dogodny dostęp do szeregu C(3)-sfunekjonalizowanych pochodnych rodnika Blattera oraz określono syntetyczne ograniczenia tych metod. Przeprowadzono szczegółową charakterystykę otrzymanych benzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yli metodami spektroskopowymi i elektrochemicznymi. Wyniki te pozwoliły na zrozumienie zależności struktura-właściwość i stanowią narzędzie do dalszych badań. Rezultaty te zostały krótko opisane kolejno w podrozdziałach 6.1. 6.2. oraz 6.3, a także szczegółowo w załączonych materiałach publikacyjnych (Rozdział 9).

W dwóch końcowych podrozdziałach opisano syntezę oraz badania fizykochemiczne i magnetyczne serii stabilnych dirodników opartych na benzo[*e*][1,2,4]triazyn-4-yłu. W pierwszej

części (podrozdział 6.4.1.) opisano syntezę oraz badania nad serią regioisomerów dirodników di-Blattera z kontrolowanymi właściwościami elektronowymi oraz magnetycznymi połączonych przez kombinację obdarzonych wysoką gęstością spinową atomów węgla w pozycjach C(6) oraz C(7) benzo[e][1,2,4]triazyn-4-ylu. Ostatni podrozdział stanowi opis opracowania dostępu syntetycznego oraz badań dwóch dirodników di-Blattera połączonych w pozycjach N(1) za pomocą spin-łącznika. Dostęp do tych dwóch pochodnych był możliwy na drodze efektywnej, jednoetapowej reakcji addycji dilito- pochodnych do 3-trifluorometylobenzo[e][1,2,4]triazyny. Dirodniki te, stanowią pierwsze przykłady potencjalnie szerokiej klasy symetrycznych wyskospinowych molekuł z kontrolowaną wartością przerwy energetycznej singlet-tryplet. Opracowanie dostępu syntetycznego do takich pochodnych oraz poznanie ich właściwości fizykochemicznych i magnetycznych otwiera szerokie możliwości do łatwego wykorzystania w ciekłokrystalicznych materiałach samo-organizujących oraz filtrach dichroicznych.