

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:

„Projektowanie nowych materiałów organicznych na bazie fluorenu i jego heterocyklicznych analogów”

Promotor: dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO

Zastosowanie substancji organicznych do konstrukcji urządzeń optoelektronicznych jest bezpośrednią konsekwencją ich struktury elektronowej, obejmującej również energię orbitali molekularnych HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) i LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Spośród wielu strategii stosowanych w projektowaniu nowych materiałów optoelektronicznych na bazie układów organicznych jest otrzymywanie struktur wielopierścieniowych, wprowadzanie do cząsteczek heteroatomów oraz efekt podstawnikowy. Strategie te mają na celu generowanie wewnątrzcząsteczkowego przepływu ładunku, którego konsekwencją są zmiany w strukturze elektronowej w obrębie całej cząsteczki. Jednym z układów molekularnych na bazie szkieletu strukturalnego, w którym pokłada się duże nadzieje związane z zastosowaniem jako materiały optoelektroniczne jest fluoren. Zastąpienie tetraedrycznego atomu węgla w pierścieniu pięciocłonowym fluorenu przez atom boru (dibenzoborol), azotu (karbazol), tlenu (dibenzofuran), fosforu (dibenzofosofol) lub siarki (dibenzotiofen) prowadzi do uzyskania kolejnych grup związków, stanowiących jego heterocykliczne analogii.

W niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono analizę struktury molekularnej oraz wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku w układach czteropierścieniowych uzyskanych przez kondensację fluorenu i pięciu jego heterocyklicznych analogów (B, N, O, P, S) kolejno z pentafulwem, pięciocłonowym pierścieniem heterocyklicznym (znajdującym się w środku układu trójpierścieniowego) oraz pierścieniem borolu.

Struktury molekularne badanych układów uzyskano przy użyciu obliczeń kwantowo-mechanicznych stosując funkcjonal gęstości B3LYP w połączeniu z bazą funkcyjną 6-311++(2d,2p). Wszystkie zoptymalizowane struktury badanych układów nie posiadały ujemnych częstości. Dla pierścieni badanych układów wyliczono ilościowe indeksy aromatyczności HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity), *pDI* (*para*-Delocalization Index) i FLU (the aromatic Fluctuation index). Dodatkowo dla grupy aminowej

zastosowanej jak podstawnik w wybranych układach, wyliczono wartości indeksu cSAR (the charge of the Substituent Active Region).

W układach czteropierścieniowych poszczególne pierścienie oznaczono jako A, B, C pochodzące z układu trójpierścieniowego, natomiast dokondensowany pierścień oznaczono jako D. Analizowane układy w większości przypadków były płaskie, tylko w kilku przypadkach przybierały kształt miski z symetrią grupy punktowej C_s . W każdej z grup analizowanych układów zaobserwowano znaczny wzrost względnych długości wiązania węgiel-węgiel, które w wyniku kondensacji zostało uwspólnione. W tych samych układach jednocześnie zaobserwowano najmniejsze zmiany względnej długości wiązań węgiel-węgiel w odniesieniu do długości tego wiązania w pojedynczych pierścieniach pięcioczłonowych przed kondensacją.

Wartości indeksu HOMA wyliczono dla wszystkich czterech pierścieni analizowanych układów, indeks pDI dla pierścieni A i C, natomiast dla pierścieni C we wszystkich układach, z uwagi na zaobserwowane w nim duże zmiany w π -elektronowej delokalizacji, wyliczono jeszcze dodatkowo wartości indeksu FLU. Dla otrzymanych wartości indeksów aromatyczności sprawdzono ich wzajemną korelację, która pokazała stosunkową zgodność tych indeksów w opisie zmian poziomu π -elektronowej delokalizacji w badanych pierścieniach.

Wartości indeksów aromatyczności pokazały, że we wszystkich analizowanych układach, w pierścieniach A struktura π -elektronowa nie ulega większym zmianom wywołanym dokondensowaniem czwartego pierścienia. W układach, w których pierścienie B i D są te same, większe wartości indeksu HOMA obserwowano dla pierścienia D. Najniższe wartości tego indeksu odnotowano dla pierścieni B i D w układach, w których oba pierścienie sąsiadują ze sobą a układy te mają największe odkształcenie od planarności. We wszystkich analizowanych grupach układów skondensowanych w taki sposób, że w pierścieniu C tworzyła się struktura chinoidowa, zaobserwowano największe zmiany w strukturze π -elektronowej pierścieniach C, prowadzące nawet do całkowitego zaniku ich charakteru aromatycznego. Próbę odbudowy ich struktury π -elektronowej sprzed kondensacji z czwartym pierścieniem podjęto poprzez zastosowanie efektu podstawnikowego elektronodonorową grupą aminową, podstawiając ją w tych układach w dwóch różnych pozycjach pierścienia D. Największy efekt podstawienia grupą aminową zaobserwowano w układach, w których grupa ta podstawiona była na atomie węgla w czwartym pierścieniu borolu.

Wyliczone wartości indeksu cSAR dla grupy aminowej podstawionej w układach z dokondensowanym pierścieniem pentafulwenowym, wykazały dobrą korelację z wartościami indeksu HOMA wyliczonymi dla pierścienia D natomiast znacznie gorszą dla pierścienia C.

Dodatkowo wartości te wykazały dobrą korelację z długością wiązania węgiel-azot aminowy oraz z odległością atomu azotu aminowego od płaszczyzny wyznaczonej przez trzy związane z nim atomy. W układach podstawionych grupą aminową, w których pierścień B i D był ten sam, wartości indeksu cSAR również dobrze korelowały z długościami wiązania węgiel-azot aminowy. Natomiast w układach z dokondensowanym pierścieniem borolu, wyliczone wartości indeksu cSAR dla grupy aminowej wykazują również dobrą korelację z wartościami indeksu HOMA dla pierścienia C i D oraz z długościami wiązań bor-azot aminowy oraz węgiel-azot aminowy.

Dokondensowanie czwartego pierścienia we wszystkich przypadkach powoduje przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO, przy czym najbardziej w układach, w których pierścień C utracił aromatyczność. Również znaczne zmniejszenie przerwy energetycznej pomiędzy tymi orbitalami zaobserwowano w układach podstawionych grupą aminową. Z punktu widzenia skuteczności zmniejszenia przerwy energetycznej HOMO-LUMO poprzez znaczące obniżenie poziomu LUMO, najlepsze okazały się układy, w których jako czwarty pierścień dokondensowano borol.

Rozpatrując aspekty energetyczne tworzenia układów czteropierścieniowych zauważono, że w strukturach, w których znacząco obniżyły się wartości indeksu HOMA dla pierścienia C oraz zmniejszyła się przerwa energetyczna HOMO-LUMO, energia tych układów była większa nawet o 35 kcal/mol.