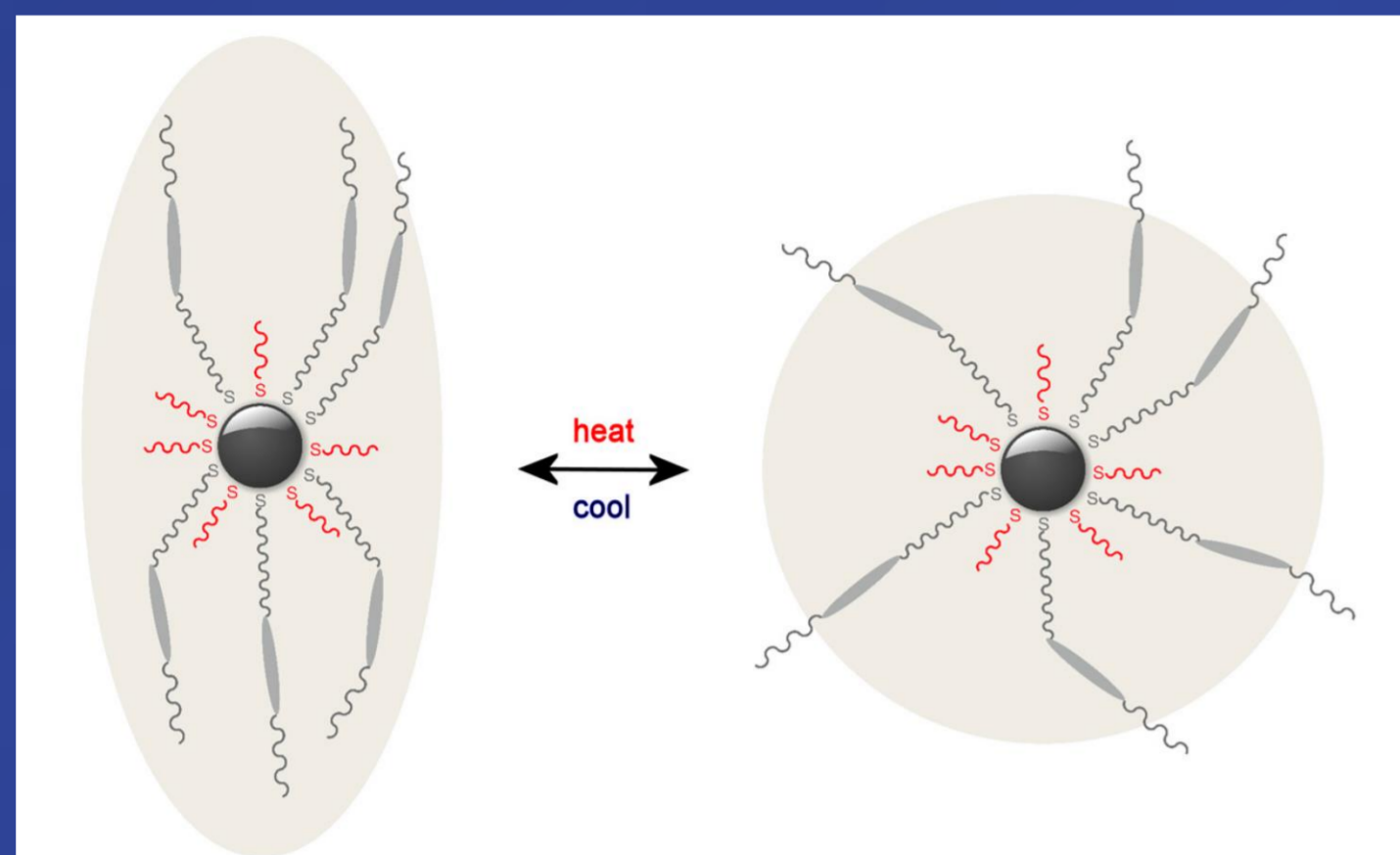


SYNTEZA NOWEGO LIGANDU PROMEZOGENICZNEGO Z UGRUPOWANIEM 1,4-DISTYRYLOBENZENOWYM

Wstęp

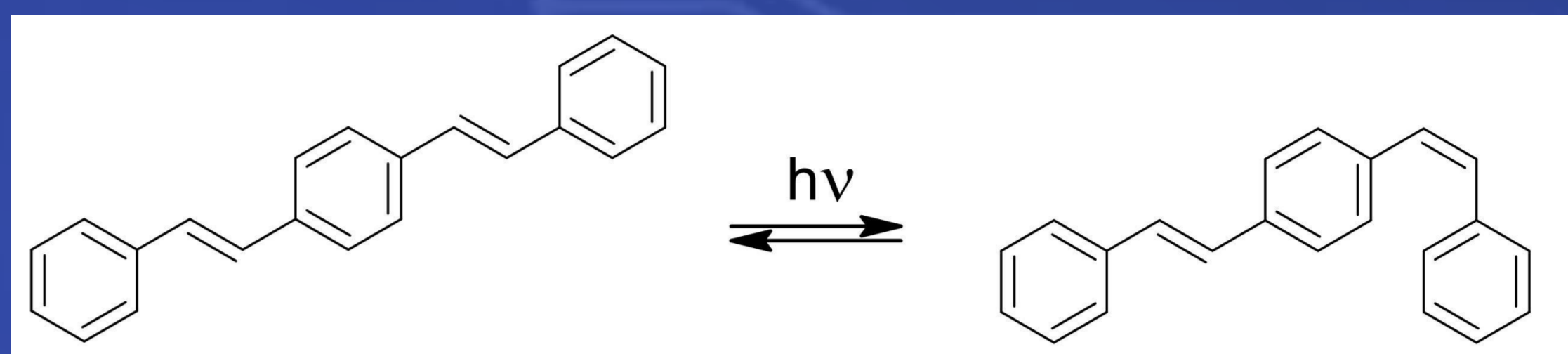
Wykorzystanie ciekłych kryształów do modyfikacji powierzchni nanocząstek plazmonicznych pozwala na otrzymanie układów, które dzięki swojej anizotropowej strukturze mogą znaleźć zastosowanie w optoelektronice [1]. Jednym ze sposobów zwiększenia anizotropii jest poszukiwanie nowych ligandów zawierających sztywne ugrupowania zdolne do wzajemnego oddziaływania poprzez siły van der Waalsa.



Rys. 1. Odwracalna i zależna od temperatury zmiana anizotropii nanocząstki sferycznej z ligandami promezogenicznymi przyłączonymi do powierzchni [2].

1,4-distyrylobenzeny

Molekuły 1,4-distyrylobenzenu i jego pochodnych wykazują właściwości fluorescencyjne i mogą ulegać fotoizomeryzacji cis-trans [3]. W układach zawierających tego typu molekuły możliwe jest zatem uzyskanie fotoprzełączalności i obserwacja procesów transferu energii między organicznym fluoroforem a nanocząstką. Bardzo silne oddziaływania π - π pomiędzy takimi molekułami nadają im tendencję do porządkowania się w układy warstwowe, w których ułożone są równoległe do siebie. Nanocząstki pokryte pochodnymi 1,4-distyrylobenzenu mogą zatem, zależnie od temperatury i obecności światła, tworzyć nowe, przełączalne fazy krystaliczne, charakteryzujące się zmiennymi właściwościami optycznymi.

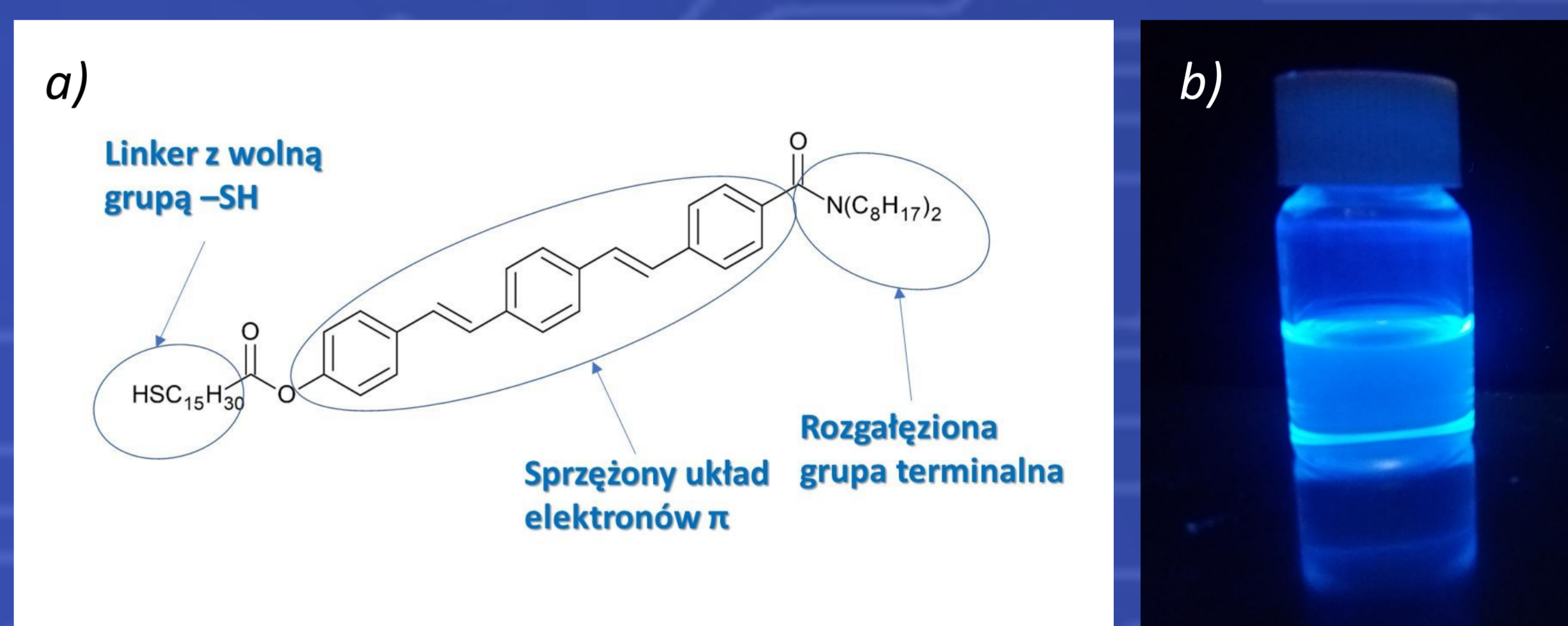


Rys. 2. Indukowana światłem izomerizacja trans 1,4-distyrylobenzenu

Struktura docelowego związku

Celem projektu było otrzymanie ligandu dla modyfikacji powierzchniowej nanocząstek zbudowanego z trzech głównych elementów strukturalnych (Rys. 3). Jego centralną częścią jest silnie sprzężony układ trzech pierścieni aromatycznych. Na jednym z końców znajduje się łańcuch alkilowy zakończony grupą tiolową zdolną do bezpośredniego przyłączenia się do powierzchni nanocząstki. Terminalny fragment molekuły tworzy rozgałęziony łańcuch alkilowy zapewniający dobrą rozpuszczalność ligandu i nanocząstek nim pokrytych w rozpuszczalnikach organicznych.

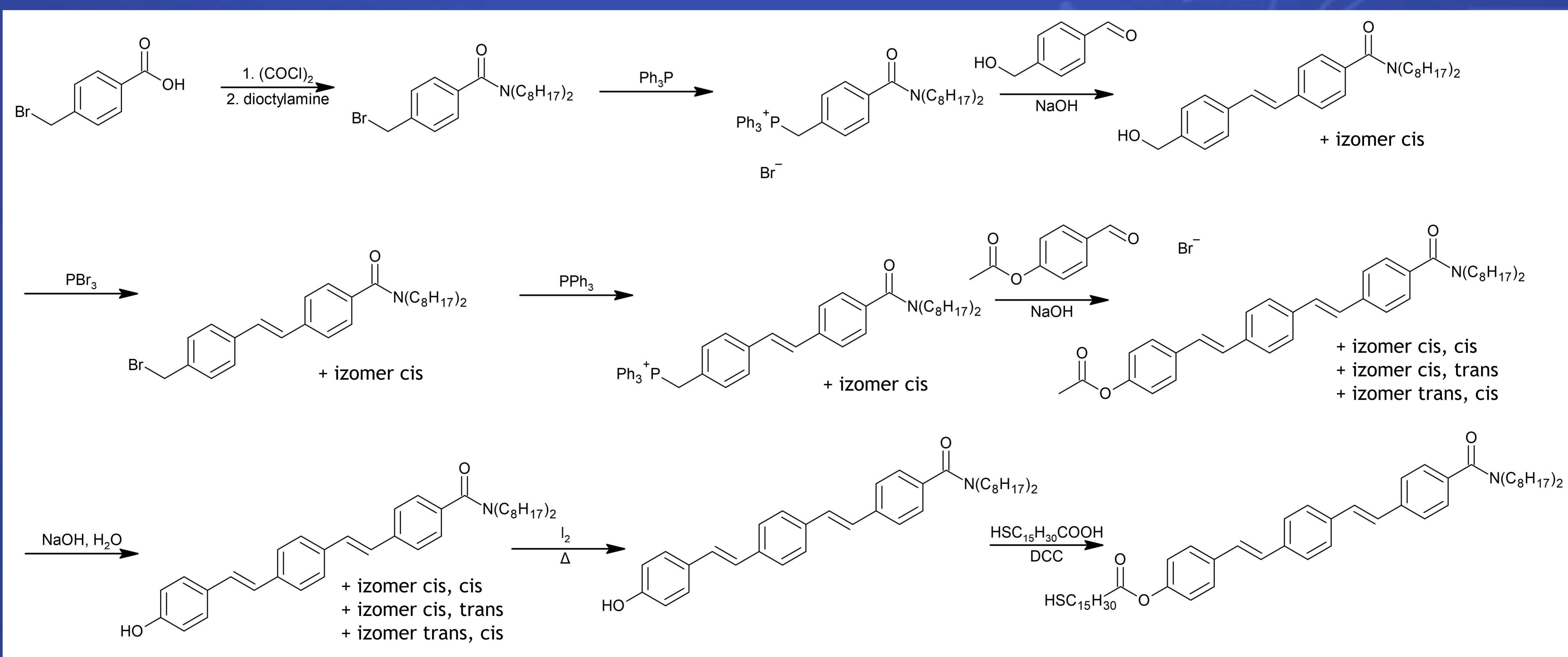
Rys.3. a) Wzór strukturalny ligandu, którego synteza była celem pracy. b) Niebieska fluorescencja uzyskanego produktu obserwowana pod lampą UV w dyspersji w toluenie.



Synteza

Szlak syntetyczny składał się z 9 etapów:

- 1) Jako substrat wykorzystany został kwas p-(bromometylo)benzoesowy, który w reakcji z chlorkiem oksalilu został przekształcony w chlorek kwasowy i bez oczyszczania (tylko po odparowaniu nadmiaru chlorku oksalilu) poddany reakcji z diocyloaminą prowadzącej do utworzenia wiązania amidowego.
- 2) Uzyskany bromamid został przekształcony w sól tryfenylofosfoniową w reakcji substytucji nukleofilowej z tryfenylofosfiną.
- 3) W środowisku zasadowym sól tryfenylofosfoniowa ulega przekształceniu w ylid, który bez oczyszczania poddano reakcji Wittiga z p-(hydroksymetylo)benzaldehydem uzyskując mieszaninę pochodnych izomerów cis- i trans-stilbenu.
- 4) Grupa hydroksylowa została podstawiona bromem w reakcji z trójbromkiem fosforu.
- 5) Ponownie utworzono sól tryfenylofosfoniową w reakcji z tryfenylofosfiną.
- 6) Sól przekształcono w ylid i bezpośrednio poddano reakcji z p-hydroksybenzaldehydem z zabezpieczoną grupą fenolową uzyskując mieszaninę pochodnych czterech izomerów geometrycznych 1,4-distyrylobenzenu.
- 7) Usunięto zabezpieczającą grupę acetylową poprzez zasadową hydrolizę.
- 8) Mieszaninę izomerów geometrycznych przekształcono w najtrwalszy izomer trans,trans poprzez równowagowanie w obecności jodu.
- 9) Dołączono łącznik zakończony grupą tiolową w reakcji sprzęgania z dicykloheksylokarbodiimidem (DCC) tworząc wiązanie estrowe pomiędzy grupą fenolową a kwasem 16-merkaptobenzoesowym



Literatura

- [1] W. Lewandowski et al, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 15 (2014) 1283-1295;
[2] J. Grzelak et al., *Nanomaterials* 2018, 8(3), 147;
[3] H. Gerner et al, *Adv. in Photochemistry*, 19 (2007).

Projekt REINFORCE jest realizowany w ramach programu First Team Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego