

PRACA
DOKTORSKA

Praca doktorska wykonana została w ramach projektu:

INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK



1,4-Dihydropirololo[3,2-*b*]pirole- synteza i właściwości optyczne

mgr inż. Maciej Radosław Krzeszewski

Monotematyczny cykl publikacji z komentarzem przedstawiony Radzie Naukowej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych

Promotor: prof. dr hab. Daniel Tomasz Gryko

Warszawa 2016

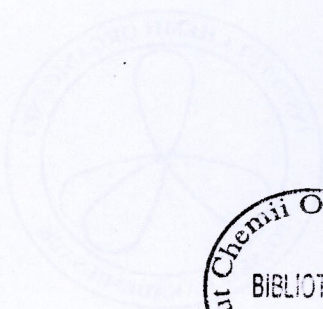
Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.391/17



90000000194894

INSTITUT CHEMII ORGANICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK



B. Org. 391/17

mgr inż. Maciej Radosław Krzeszowski

Montażowy cykl publikacji z kopierystką przedstawiony Radzie Naukowej Instytutu
Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w celu uzyskania stopnia naukowego doktora
z nauk chemicznych

Promotor: prof. dr hab. Daniel

Praca doktorska wykonana została w ramach projektów:



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



„ Synteza policyklicznych związków heterocyklicznych poprzez wewnątrzcząsteczkowe odwodornienie w obecności kwasów Lewisa i Brønsteda” realizowanego w ramach subsydium profesorskiego **MISTRZ** Fundacji na rzecz Nauki Polskiej

nr Mistrz4./2013

oraz



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

„ Synteza niepłaskich heterocyklicznych analogów węglowodorów aromatycznych zawierających rdzeń 1,4-dihydropirolo[3,2-*b*]pirolu” realizowanego w ramach programu **PRELUDIUM 10** Narodowego Centrum Nauki

nr 2015/19/N/ST5/00826

Pragnę serdecznie podziękować:

Profesorowi **Danielowi Gryko** za pięć lat wspólnej, owocnej pracy. Za to, że obdarzył mnie zaufaniem i niezależnością, dzięki którym mogłem w pełni rozwinąć skrzydła.

Wszystkim koleżankom i kolegom z zespołu X, a w szczególności:

Anicie Janiga – bez jej odkrycia nie powstałaby niniejsza praca

Yewgenijowi Poronik – za ciągłe zadawanie pytania DLACZEGO? Za jego wnikliwość i pomoc jaką mi udzielał podczas mojego doktoratu

Agnieszce Nowak-Król – za pasjonujące partie szachów

Markowi Grzybowskiemu, Kamilowi Skoniecznemu i Bartkowi Sadowskiemu za atmosferę w pracy, żarty na odpowiednim poziomie i za wszelką pomoc

Ernestowi Sebai – za cenne poprawki edytorskie

Dziękuję moim przyjaciołom: **Kaśce i Krzyśkowi Kubarskim, Gosi Szczutowskiej, Macinowi, Rafałowi i Andrzejowi Osieckim** za wszystkie niezapomniane chwile przeżyte razem.

Dziękuję moim przyjaciołom z Politechniki: **Bartkowi Zakościelnemu, Rafałowi Zaborowskiemu, Przemkowi Perko i Alicji Gostomskiej-Welter** za wspólnie spędzony czas na uczelni i poza nią oraz niezmiernie kształtujące rozmowy.

Dziękuję całej **mojej rodzinie** za wsparcie i zrozumienie.

Last but not least I would like to thank **Jillian Clinton (nee Larsen)** for her hospitality and help with cutting through the American red-tape.

Niniejszą pracę dedykuję moim rodzicom

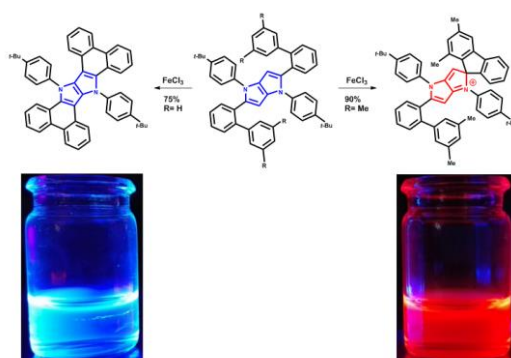
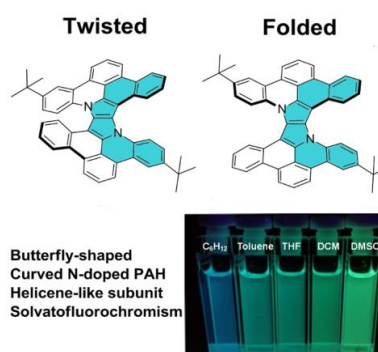
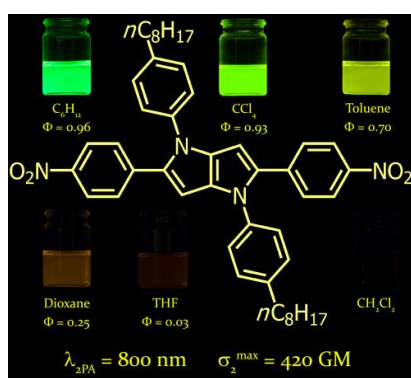
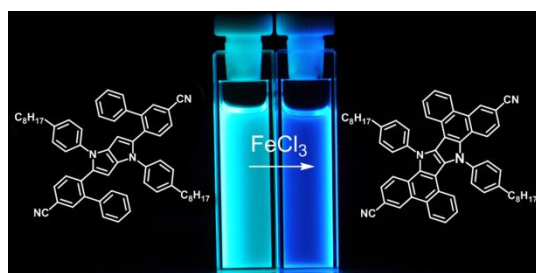
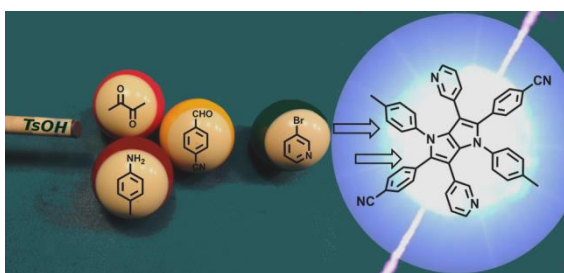
Beacie i Krzysztofowi Krzeszewskim

SPIS TREŚCI

| | | |
|----------|---|-----|
| 1. | SPIS PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ | 10 |
| 2. | SPIS WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH | 11 |
| 3. | SPIS PUBLIKACJI NIEWCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ | 12 |
| 4. | WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRZEWODNIKU | 13 |
| 5. | STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM | 15 |
| 6. | STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM / ABSTRACT IN ENGLISH | 16 |
| 7. | PRZEWODNIK PO ROZPRAWIE DOKTORSKIEJ | 17 |
| 7.1. | Założenia i cel pracy | 17 |
| 7.2. | Obecny stan wiedzy dotyczący danej dziedziny chemii | 19 |
| 7.2.1. | Pirolo[3,2- <i>b</i>]pirole oraz ich π -rozszerzone pochodne | 19 |
| 7.2.1.1. | Otrzymywanie pirolo[3,2- <i>b</i>]piroli | 19 |
| 7.2.1.2. | Otrzymywanie π -rozszerzonych pirolo[3,2- <i>b</i>]piroli | 23 |
| 7.2.2. | Niepłaskie policykliczne węglowodory aromatyczne | 29 |
| 7.2.2.1. | Korannulen i jego π -rozszerzone analogi | 30 |
| 7.2.2.2. | [<i>n</i>]Heliceny i ich heterocykliczne analogi | 37 |
| 7.3. | Wyniki własne | 43 |
| 8. | PUBLIKACJE ORYGINALNE | 51 |
| 9. | OŚWIADCZENIA AUTORÓW PUBLIKACJI | 341 |

1. SPIS PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

1. **M. Krzeszewski**, B. Thorsted, J. Brewer, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* 2014, 79 (7), 3119–3128. „Tetraaryl-, Pentaaryl- and Hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles: Synthesis and Optical Properties” IF₂₀₁₆=4.785
2. **M. Krzeszewski**, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* 2015, 80 (5), 2893–2899. „ χ -Shaped bis(areno)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles generated by oxidative aromatic coupling” IF₂₀₁₆=4.785
3. D. H. Friese, A. Mikhaylov, **M. Krzeszewski**, Y. M. Poronik, A. Rebane, K. Ruud, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 18364–18374. „Pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles - from unprecedented solvatofluorochromism to two-photon absorption” IF₂₀₁₆=5.771
4. **M. Krzeszewski**, T. Kodama, E. M. Espinoza, V. I. Vullev, T. Kubo, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2016, DOI: 10.1002/chem.201603282 „Non-planar butterfly-shaped π -expanded pyrrolopyrroles” IF₂₀₁₆=5.771
5. **M. Krzeszewski**, P. Świder, Ł. Dobrzycki, M. Cyrański, W. Danikiewicz, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* 2016, 52, 11539-11542. „The role of steric hindrance in intramolecular oxidative aromatic coupling of pyrrole[3,2-*b*]pyrroles” IF₂₀₁₆=6.567



2. SPIS WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH

Część wyników zawartych w niniejszej rozprawie przedstawiona została na konferencjach w formie prezentacji posterowych:

1. 15th International Krutyń Summer School, Krutyń, Polska, 8-14.06.2014 „Tetraaryl-, Pentaaryl- and Hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles: Synthesis and Optical Properties”
2. 14th Belgian Organic Synthesis Symposium (BOSS XIV), Louvain-la-Neuve, Belgia, 13-18.07.2014 „Tetraaryl-, Pentaaryl- and Hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles: Synthesis and Optical Properties”
3. 16th International Symposium on novel aromatic compounds (ISNA), Madryt, Hiszpania, 5-10.07.2015 „ χ -Shaped bis(areno)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles generated by oxidative aromatic coupling”
4. Italian Photochemistry Meeting, Bolonia, Włochy, 17-19.12.2015 „ π -Expanded 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles as a heteroatom doped non-planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”

3. SPIS PUBLIKACJI NIEWCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

1. K. Skonieczny, G. Charalambidis, M. Tasiór, **M. Krzeszewski**, A. Kalkan-Burat, A. G. Coutsolelos, D. T. Gryko, *Synthesis* 2012, *44*, 3683-3687. „General and Efficient Protocol for Formylation of Aromatic and Heterocyclic Phenols”
2. **M. Krzeszewski**, O. Vakuliuk, D. T. Gryko, *Eur. J. Org. Chem.* 2013, *25*, 5631-5644. „Color-Tunable Fluorescent Dyes Based on Benzo[c]coumarin”
3. B. Koszarna, R. Matczak, **M. Krzeszewski**, O. Vakuliuk, J. Klajn, M. Tasiór, J. T. Nowicki, D. T. Gryko, *Tetrahedron* 2014, *70*, 225-231. „Direct Arylation of Electron-Poor Indolizines”
4. A. Janiga, **M. Krzeszewski**, D. T. Gryko, *Chem. Asian J.* 2015, *10*, 212-218. „Diindolo[2,3-*b*:2',3'-*f*]pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles as Electron-Rich, Ladder-Type Fluorophores: Synthesis and Optical Properties”
5. M. Tasiór, D. Kim, S. Singha, **M. Krzeszewski**, K. Han Ahn, D. T. Gryko, *J. Mat. Chem. C* 2015, *3*, 1421-1446. „ π -Expanded Coumarins: Synthesis, Optical Properties and Applications” (Publikacja przeglądowa)
6. I. Deperasińska, A. Makarewicz, **M. Krzeszewski**, D. T. Gryko, B. Kozankiewicz, *J. Phys. Chem. A* 2015, *119*, 9051-9058. “Photophysics of Derivatives of 3-Hydroxybenzo[c]coumarin”

Zgłoszenia patentowe:

1. A. Janiga, **M. Krzeszewski**, D. T. Gryko, Patent WO/2014/070029 A1, PCT/PL2013/050025
2. A. Janiga, **M. Krzeszewski**, D. T. Gryko, P.405913, 2013.
3. A. Janiga, **M. Krzeszewski**, D. T. Gryko, P.407984, 2014.
4. **M. Krzeszewski**, D. T. Gryko, P.410365, 2014.
5. **M. Krzeszewski**, D. T. Gryko, P.416613, 2016.

4. WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRZEWODNIKU

Ac – acetyl
AcOH – kwas octowy
Ar – aryl
Boc – *tert*-butoksykarbonyl
Bu – butyl
cod – *cis,cis*-cyklookta-1,5-dien
Cy – cykloheksyl
dba – dibenzylidenoaceton
DBU – 1,8-diazabicykloundek-7-en
DCB – dichlorobenzen
DCE – 1,2-dichloroetan
DCM – dichlorometan
DDQ – 2,3-Dichloro-5,6-dicyjano-1,4-benzochinon
Dec – decyl
DMA – *N,N'*-dimetyloacetamid
DMAP – 4-dimetyloaminopirydyna
DME – 1,2-dimetoksyetan
DMF – *N,N'*-dimetyloformamid
DMSO – dimetylosulfotlenek
dppb – 1,3-Bis(difenylofosfino)butan
dppp – 1,3-Bis(difenylofosino)propan
ee – nadmiar enancjomeryczny
Et – etyl
EtOH – etanol
ekw. – ekwiwalent
FVP – błyskawiczna piroliza próżniowa (*ang.* Flash Vacuum Pyrolysis)
GM – Göppert-Mayer (jednostka przekroju czynnego absorpcji dwufotonowej)
h – godzina
Hex – heksyl
hfacac – heksafluoroacetyloacetonian
HFIP – heksafluoroizopropanol
i-Pr – izopropyl
Me – metyl
MeOH – metanol
min. – minuta
Ms – mesyl, metanosulfonyl
MW – promieniowanie mikrofalowe
NBS – *N*-bromosukcynoimid
Oct – oktyl
OLED – (*ang.* Organic Light Emitting Diode)
Ph – fenyl
pin – pinakol
Piv – piwaloil



Pr – propyl
PWA – policykliczne węglowodory aromatyczne
rac – mieszanina racemiczna
RuPhos – 2-Dicykloheksylofosfino-2',6'-diizopropoksybifenyl
SegPhos – 5,5'-Bis(difenylofosfino)-4,4'-bi-1,3-benzodioksol
SPhos – 2-Dicykloheksylofosfino-2',6'-dimetoksybifenyl
t. pok. – temperatura pokojowa
t. wrz. – temperatura wrzenia
TBAB – bromek tetra-*n*-butyloamoniowy
t-Bu – *tert*-butyl
TCE – 1,1,2,2-tetrachloroetan
Tf – triflyl, trifluorometanosulfonyl
TFA – kwas trifluorooctowy
TfOH – kwas trifluorometanosulfonowy
THF – tetrahydrofuran
TMS – trimetylosilil
Tol – grupa tolilowa, 2-metylofenylowa
Ts – tosyl
TsOH – kwas *para*-toluenosulfonowy
XantPhos – 4,5-Bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksanten
wyd. – wydajność

5. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Głównym celem podczas wykonywania doktoratu było szeroko rozumiane pogłębienie wiedzy dotyczącej syntezy, reaktywności oraz właściwości fizykochemicznych pochodnych i analogów pirolo[3,2-*b*]pirolu, które mogłyby w przyszłości znaleźć zastosowanie w fotonice lub elektronice molekularnej. Moją pracę rozpocząłem od optymalizacji metody syntezy 1,4-dihydropirolo[3,2-*b*]piroli odkrytej wcześniej w naszym zespole. Reakcja ta polega na kondensacji pomiędzy aldehydami aromatycznymi, aminami aromatycznymi oraz butano-2,3-dionem w kwasie octowym w podwyższonej temperaturze. Po zbadaniu wpływu różnych czynników na wydajność reakcji modelowej, okazało się, że największy wzrost wydajności zapewnia dodanie do mieszaniny reakcyjnej kwasu *para*-toluenosulfonowego w katalitycznej ilości. W kolejnym etapie pracy skupiłem się na możliwości wykorzystania dwóch wolnych pozycji 3 i 6 w strukturze bardzo bogatego w elektrony rdzenia pirolo[3,2-*b*]pirolu w celu wytworzenia nowych połączeń zarówno za pomocą reakcji bezpośredniego arylowania oraz utleniającego sprzęgania. Rozpocząłem od syntezy nieznanych wcześniej w literaturze penta- oraz heksaarylopirolo[3,2-*b*]piroli wykorzystując reakcję bezpośredniego arylowania katalizowanego palladem. Otrzymane heksaarylowe pochodne przyjmują interesującą konformację przypominającą śmigło. Związki te wykazywały bardzo ciekawe właściwości optyczne, w tym zaskakujące ze względu na ich ograniczone sprzężenie, wysokie wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową σ_2 (kilkaset GM). Kolejnym celem była synteza płaskich π -rozszerzonych związków o budowie drabinkowej (*ang.* ladder-type) posiadających rdzeń pirolo[3,2-*b*]pirolu. Staranne zaprojektowanie benzaldehydów posiadających w pozycji *orto* grupy aryłowe (bądź heteroaryłowe) pozwoliło na otrzymanie tetraarylopirolo[3,2-*b*]piroli, które poddawane były reakcji utleniającego sprzęgania. W rezultacie powstawały płaskie π -rozszerzone pochodne o strukturze drabinkowej. Wszystkie finalne produkty emitowały światło niebieskie, cechowały się ponadto bardzo wąskimi pasmami emisji. Parametr ten jest niezmiernie istotny z punktu widzenia zastosowania barwników w technologii OLED. Zachwyconymi tymi wynikami zaprojektowałem syntezę prowadzącą do otrzymania związków o zakrzywionych powierzchniach będących heterocyklicznymi analogami policyklicznych węglowodorów aromatycznych. W tym celu zsyntezowałem odpowiednie 2-bromo-6-arylobenzaldehydy. Otrzymane tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirole, posiadały takie ułożenie podstawników, aby móc przeprowadzić zarówno reakcję bezpośredniego arylowania, jak i utleniającego sprzęgania. Okazało się, że w istocie oba etapy przebiegły z wysokimi wydajnościami. Oddziaływania pomiędzy sąsiednimi pierścieniami benzenowymi powodowały odkształcenie struktury tworząc w rezultacie nowe niepłaskie cząsteczki będące formalnie analogami podwójnego azahelicenu. Zaskakującą cechą zsyntezowanych podwójnych helicenów jest ich solwatofluorochromizm. Zwieńczeniem moich osiągnięć było niespodziewane odkrycie dotyczące wpływu zawady sterycznej przy atomie węgla biorącego bezpośredni udział w reakcji utleniającego sprzęgania na wynik tej reakcji. Otrzymałem zupełnie nowe chromofory będące solami pirolopiroliowymi, które posiadają atomy węgla spiro. Te nowe związki wykazują czerwoną fluorescencję. Obszerne badania nad syntezą i właściwościami optycznymi analogów pirolo[3,2-*b*]pirolu przyczyniły się do lepszego zrozumienia natury tych związków, oraz pozwolą otworzyć drzwi do zastosowań w elektronice organicznej w przyszłości.

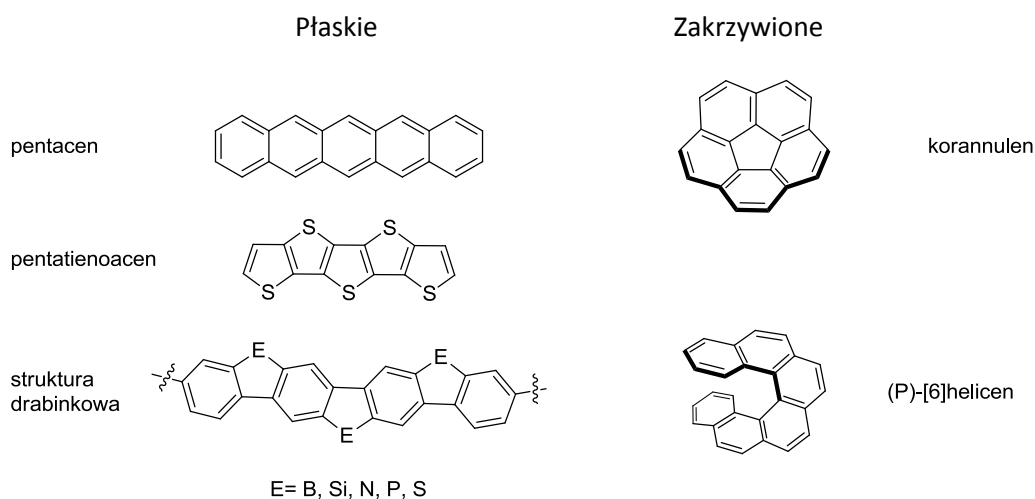
6. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM / ABSTRACT IN ENGLISH

The main objective of my PhD project was to gain deep insight into the synthesis, reactivity and optical properties of analogs and derivatives of pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles, which in the future may be applied in photonics or organic electronics. I have started with optimization of the novel methodology for the synthesis of tetraarylopyrrolo[3,2-*b*]pyrroles developed in our laboratory. Condensation between aromatic aldehydes, aromatic amines and diacetyl leads to 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole derivatives. It turned out that addition of catalytic amount of *para*-toluenesulfonic acid to the reaction mixture significantly improves reaction's yield. Having optimized methodology in hand, I designed novel compounds possessing pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole core taking advantage of the fact that position 3 and 6 of intrinsically electron-excessive core offer an ideal reacting site for both oxidative coupling and direct arylation. I have synthesized unprecedented penta- and hexaarylpyrrolo[3,2-*b*]pyrroles which adopt propeller-like architectures. These compounds possess intriguing optical properties, and astonishingly high values of two-photon absorption cross-section, given their limited conjugation. The next goal was to synthesize flat, ladder-type analogs possessing pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole core. Scrupulous design of *ortho*-arylbenzaldehydes gave rise to the synthesis of tetraarylpyrrolo[3,2-*b*]pyrroles susceptible to oxidative aromatic coupling. Indeed treating these compounds with iron(III) chloride produces π -expanded ladder-type analogs of pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles. All the final dyes are blue-emitters. They exhibit very narrow emission curves, which is of great importance in OLED technology. Building upon these results I have designed the synthesis of curved heterocyclic analogs of polycyclic aromatic hydrocarbons. These compounds adopt helicene-like shape due to the steric repulsion between adjacent benzene rings. They possess very interesting optical properties including solvatofluorochromism. The latter one is very intriguing since such phenomenon was reserved for dipolar molecules. The final chapter of my research was serendipitous discovery regarding the influence of steric hindrance in intramolecular oxidative aromatic coupling. I have obtained completely new chromophore built upon pyrrolopyrrolium salt core possessing spiro carbon atom. These compounds exhibit moderately intense red fluorescence. Comprehensive studies on the synthesis and optical properties of pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles contributed to better understanding of their nature and can open the door to the optoelectronic applications in the future.

7. PRZEWODNIK PO ROZPRAWIE DOKTORSKIEJ

7.1. Założenia i cel pracy

Dynamiczny rozwój cywilizacji wywołany nastaniem ery informacyjnej implikuje rosnące zapotrzebowanie na nowe technologie. W trosce o środowisko, wciąż poszukiwane są nowe, alternatywne źródła energii, w tym ogniwa fotowoltaiczne i bardziej wydajne materiały elektroluminescencyjne. Gwałtowny w ostatnich latach rozwój nowoczesnych dziedzin technologii takich jak fotonika i elektronika organiczna¹ spowodował nastanie renesansu policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PWA)² i ich heterocyklicznych analogów, gdyż wykazują one pożądane właściwości optyczne. Naukowcy na całym świecie wkładają wiele wysiłku w poszukiwanie nowszych, trwalszych oraz bardziej wydajnych materiałów fluorescencyjnych w szczególności tych emitujących światło niebieskie, które można by wykorzystać do produkcji organicznych diod elektroluminescencyjnych (*ang.* Organic Light Emitting Diodes, OLEDs). Wśród policyklicznych węglowodorów aromatycznych oraz ich heterocyklicznych analogów wyróżnić można struktury płaskie, w tym liniowe aceny i pochodne o strukturze drabinkowej (*ang.* ladder-type) oraz niepłaskie typu siodła (*ang.* saddle-shaped), miski (*ang.* bowl-shaped) oraz te o skręconych π -powierzchniach- $[n]$ cyrkuleny, heliceny itd. (Rysunek 1).

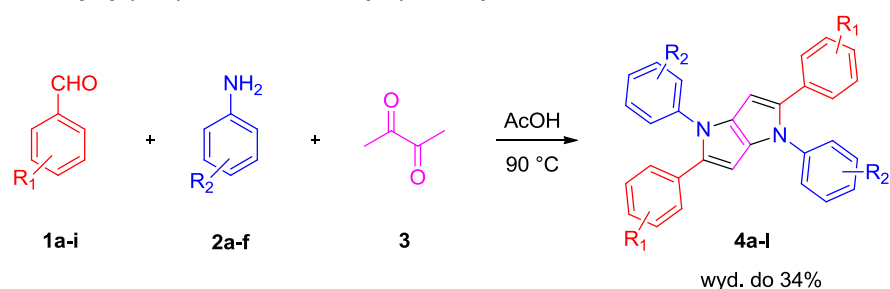


Rysunek 1 Przykładowe płaskie i zakrzywione policykliczne węglowodory aromatyczne oraz ich heterocykliczne analogi

¹ a) X. Wang, F. Zhang, J. Liu, R. Tang, Y. Fu, D. Wu, Q. Xu, X. Zhuang, G. He, X. Feng, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5714–5717. b) C. Wang, J.-I. Nishida, M. R. Bryce, Y. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 136–143, c) J. Y. Back, Y. Kim, T. K. An, M. S. Kang, S.-K. Kwon, C. E. Park, Y.-H. Kim, *Dyes Pigm.* **2015**, *112*, 220–226, d) Y. Kim, J. Hong, J. H. Oh, C. Yang, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3251–3259, e) J. Kim, Y. Jo, W.-Y. Choi, Y. Jun, C. Yang, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2764–2766.

² a) V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4868–4884; b) Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843–4867; c) P. W. Rabideau, A. Sygula, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235–242; d) H. Bock, D. Subervie, P. Mathey, A. Pradhan, P. Sarkar, P. Dechambenoit, E. A. Hillard, F. Durola, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1546–1549; e) Q. Ye, C. Chi, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4046–4056; f) J. M. Casas-Solvas, J. D. Howgego, A. P. Davis, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 212–232; g) Z. Sun, Z. Zeng, J. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2582–2591; h) L. Zhang, Y. Cao, N. S. Colella, Y. Liang, J.-L. Bredas, K. N. Houk, A. L. Briseno, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 500–509; i) M. Bell, Y. Zhong, Y. Wu, C. Schenck, F. Ng, M. Steigerwald, S. Xiao, C. Nuckolls, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 267–276; j) A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616–6643.

Bardzo obiecującym rdzeniem, którego właściwości fizykochemiczne są korzystne z punktu widzenia wyżej wymienionych zastosowań jest pirolo[3,2-*b*]pirol. Związek ten jest najbardziej bogatym w elektrony spośród wszystkich związków heterocyklicznych złożonych z nie więcej niż dwóch pierścieni aromatycznych. Fakt ten można wykorzystać w celu uzyskania półprzewodnika o lepszych właściwościach. Mniejszy promień atomowy azotu w porównaniu z atomem siarki zapewnia bardziej wydajne sprzężenie elektronów, a przez to lepszą mobilność ładunku wzdłuż cząsteczki. Kolejną zaletą jest fakt, iż trójwartościowy azot daje możliwość większej funkcjonalizacji, co może być wykorzystane zarówno do polepszenia rozpuszczalności, jak i do regulacji właściwości fotofizycznych i elektrochemicznych danego związku. Niemniej jednak ze względu na żmudną i mało wydajną syntezę pochodne posiadające rdzeń pirolo[3,2-*b*]pirolu były dotychczas przyćmione przez analogiczne heteropentaleny zawierające w swej strukturze siarkę czyli tieno[3,2-*b*]tiofeny. Niespodziewane odkrycie dokonane w naszym zespole w 2013 roku może odwrócić ten trend. Opracowana multikomponentowa reakcja polega na kondensacji pomiędzy aldehydami aromatycznymi **1**, aminami aromatycznymi **2** oraz butano-2,3-dionem (**3**) w kwasie octowym przy dostępie powietrza w temperaturze 90 °C prowadząc do otrzymania pochodnych 1,2,4,5-tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirolu **4** (Schemat 1).³ Ta jednoetapowa synteza cechuje się niezwykłą prostotą, substraty są komercyjnie dostępne, a produkty wytrącają się z ochłodzonej mieszaniny reakcyjnej w czystej postaci. Otrzymywane tetraarylowe pochodne pirolo[3,2-*b*]pirolu cechują się intrygującymi własnościami fotofizycznymi, w tym bardzo wysokimi wydajnościami kwantowymi fluorescencji. Od tamtego czasu nastąpił duży rozwój w tej dziedzinie. W zaledwie 3 lata po tym odkryciu ukazało się już 15 nowych publikacji, w tym 5 będących przedmiotem tej dysertacji.



1a: (R₁= 4-CN); **1b:** (R₁= 3-CN); **1c:** (R₁= H); **1d:** (R₁= 4-Me); **1e:** (R₁= 3-NO₂); **1f:** (R₁= 2-CN); **1g:** (R₁= 4-OMe); **1h:** (R₁= 3,4-(O-CH₂-O)); **1i:** (R₁= 4-F); **2a:** (R₂= 4-Me); **2b:** (R₂= 4-Br); **2c:** (R₂= 4-*n*-Oct); **2d:** (R₂= 4-NO₂); **2e:** (R₂= 4-OMe); **2f:** (R₂= 4-Cl); **4a:** (R₁= 4-CN i R₂= 4-Me); **4b:** (R₁= 3-CN i R₂= 4-Me); **4c:** (R₁= H i R₂= 4-Me); **4d:** (R₁= 4-Me i R₂= 4-Br); **4e:** (R₁= 4-Me i R₂= 4-Me); **4f:** (R₁= 4-Me i R₂= 4-NO₂); **4g:** (R₁= 2-CN i R₂= 4-Me); **4h:** (R₁= 3-NO₂ i R₂= 4-*n*-Oct); **4i:** (R₁= 4-OMe i R₂= 4-Me); **4j:** (R₁= 3,4-(O-CH₂-O) i R₂= 4-Me); **4k:** (R₁= 4-F i R₂= 4-NO₂); **4l:** (R₁= 4-CN i R₂= 4-Cl);

Schemat 1 Multikomponentowa reakcja otrzymywania tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirolu **4a-l**

Celem mojej pracy było szeroko rozumiane rozwinięcie chemii pirolo[3,2-*b*]pirolu posiadających cztery podstawniki arylowe. W tym kontekście najpilniejsze było zoptymalizowanie odkrytej przez A. Janigę reakcji tandemowej w kierunku podwyższenia wydajności tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirolu. Jednak najważniejszym zadaniem było zbadanie możliwości syntetycznych, które pojawiają się dzięki obecności dwóch wolnych, bogatych w elektrony pozycji 3 i 6 w rdzeniu pirolo[3,2-*b*]pirolu. Chciałem w pełni wykorzystać reaktywność w tych pozycjach poprzez zbadanie między- i wewnątrzcząsteczkowych reakcji, które prowadziłyby do zamknięcia kolejnych pierścieni sześciocłonowych a tym samym do rozszerzenia chromoforu. Zafascynowany tą *terra incognita* jako cel wyznaczyłem sobie syntezę zarówno płaskich π -rozszerzonych analogów o strukturze drabinkowej

³ A. Janiga, E. Głodkowska-Mrówka, T. Stokłosa, D. T. Gryko, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, 2, 411-415.

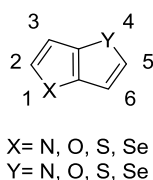
jak i niepłaskich będących formalnie heterocyklicznymi odpowiednikami podwójnego helicenu. W trakcie pracy moim zadaniem było również zbadanie zakresu stosowalności poprzez dokładne określenie wymagań elektronowych i sterycznych dwóch komplementarnych metod szeroko wykorzystywanych w chemii policyklicznych węglowodorów aromatycznych, mianowicie bezpośredniego arylowania oraz utleniającego sprzęgania. Równoległym, bardzo istotnym celem było zbadanie właściwości fotofizycznych wszystkich otrzymanych przeze mnie nowych barwników funkcjonalnych, w tym również, dla wybranych związków, absorpcji dwufotonowej. Podstawowym założeniem pracy była potencjalna możliwość wykorzystania dwóch wolnych pozycji 3 i 6 w strukturze bardzo bogatego w elektrony rdzenia pirolo[3,2-*b*]pirolo w celu wytworzenia nowych wiązań C_{aryl}-C_{aryl} za pomocą bezpośredniego arylowania oraz utleniającego sprzęgania.

7.2. Obecny stan wiedzy dotyczący danej dziedziny chemii

7.2.1. Pirolo[3,2-*b*]pirole oraz ich π -rozszerzone pochodne

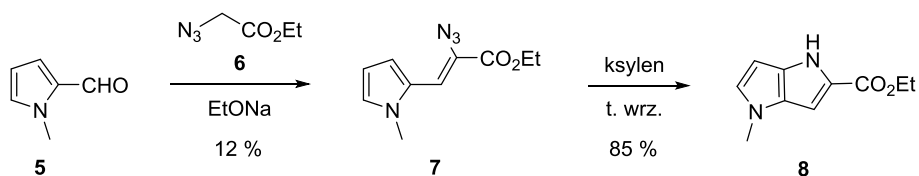
7.2.1.1. Otrzymywanie pirolo[3,2-*b*]piroli

O tym jak wiele w dziedzinie chemii heteropentalenów jest jeszcze do odkrycia niech świadczy fakt, iż jak do tej pory powstały zaledwie dwa przeglądy dotyczące syntezy i właściwości heteropentalenów skondensowanych na sposób [3,2-*b*].⁴ Teoretycznie, gdy za X i Y (Rysunek 2) podstawimy atomy azotu, tlenu, siarki lub selenu otrzymamy 10 różnych kombinacji, zatem strukturalnie możliwych jest dziesięć analogów będących przedstawicielami tej rodziny. W praktyce jednak tylko cztery związki mają znaczenie praktyczne, a są to tieno[3,2-*b*]tiofeny, furo[3,2-*b*]pirole, tieno[3,2-*b*]pirole oraz pirolo[3,2-*b*]pirole. To właśnie te ostatnie są przedmiotem tego rozdziału.



Rysunek 2 Ogólny wzór strukturalny rodziny heteropentalenów skondensowanych na sposób [3,2-*b*]

Historycznie pierwszym przykładem syntezy pochodnej pirolo[3,2-*b*]pirolo jest metoda opublikowana w 1972 roku przez Hemetsbergera i Knittela.⁵ Pierwszy etap syntezy to reakcja kondensacji Knoevenagla pomiędzy 2-formylo-1-metylopirolem (**5**), a azydooctanem etylu (**6**) w wyniku której powstaje odpowiedni azydopiroleoakrylan **7**. Drugi etap polega na kondensacji pochodnej akrylanu **7** w ksylenie w temperaturze wrzenia do odpowiedniego pirolo[3,2-*b*]pirolo **8** (Schemat 2).

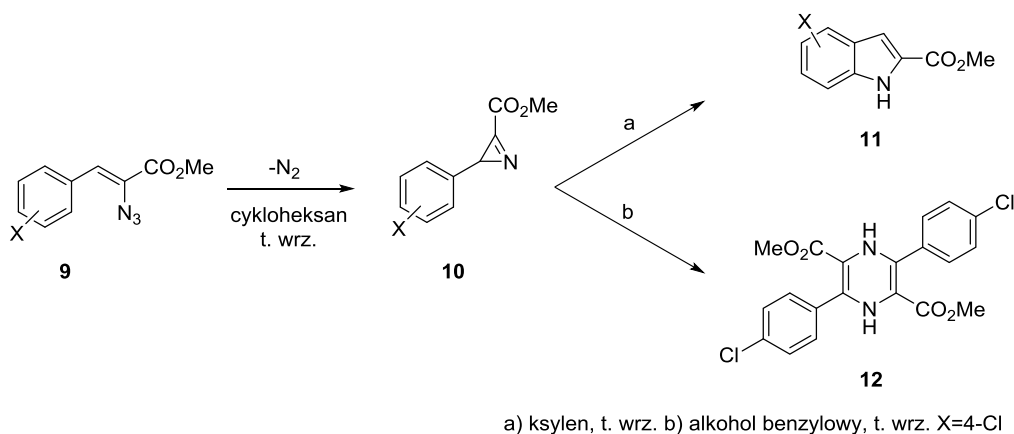


Schemat 2 Pierwsza synteza prowadząca do otrzymania produktu o rdzeniu pirolo[3,2-*b*]pirolo

⁴ a) P. Pihera, J. Svoboda, *Chem. Listy* **1997**, *91*, 547-557; b) A. Janiga, D. T. Gryko, *Chem. Asian. J.* **2014**, *9* (11), 3036-3045; c) Anita Janiga, praca doktorska, IChO PAN, Warszawa, 2014.

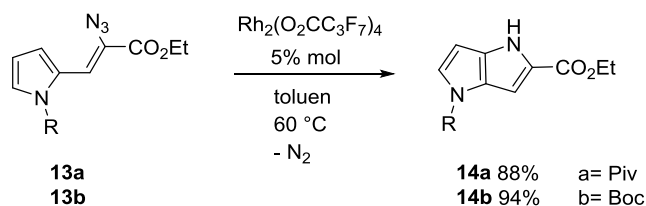
⁵ H. Hemetsberger, D. Knittel, *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 194-204.

Warto zauważyć, że jest to szczególny przypadek ogólnej metody syntezy indolu nazwanej później imieniem obu autorów. Postulowany mechanizm syntezy Hemetsbergera-Knittela zakłada rozpad pod wpływem podwyższonej temperatury (80 °C) azydki winylowej **9** do nitrenu, który natychmiast izomeryzuje do azyryny **10**, którą można wydzielić z mieszaniny reakcyjnej. Prowadzenie reakcji w jeszcze wyższej temperaturze (140 °C) powoduje powstanie pochodnej indolu **11**. Godnym uwagi jest fakt, iż produkt reakcji można kontrolować poprzez odpowiedni dobór rozpuszczalnika. Gdy użyje się niepolarnego ksylenu powstaje pochodna indolu **11**, gdy natomiast zostanie zastosowany polarny alkohol benzylowy otrzymuje się tetrapodstawioną 1,4-dihydropirazynę **12** (Schemat 3).⁶



Schemat 3 Synteza indolu Hemetsbergera- Knittela

Stosunkowo niedawno, bo w 2007 roku, opublikowana została praca będąca udoskonaleniem metody opisanej przez Hemetsbergera i Knittela. Dotyczy ona reakcji wewnątrzcząsteczkowej aminacji poprzez rozpad azydoakrylanów katalizowany solami rodru.⁷ Dzięki tej metodzie pożądane produkty otrzymywane są w znacznie łagodniejszych warunkach reakcji. Synteza prowadzona jest w przedziale temperatur 30-60 °C. Jest to szczególnie ważne z punktu widzenia bezpieczeństwa prowadzenia procesów, gdyż azydki są związkami niestabilnymi, często wybuchowymi. Metoda również pozwala na uzyskanie wyższych wydajności reakcji nawet 95%. Stosując tę procedurę używając jako substratów piroloazydoakrylanów **13a-b** otrzymano pochodne zawierające rdzeń pirolo[3,2-*b*]pirolu **14a-b** (Schemat 4).



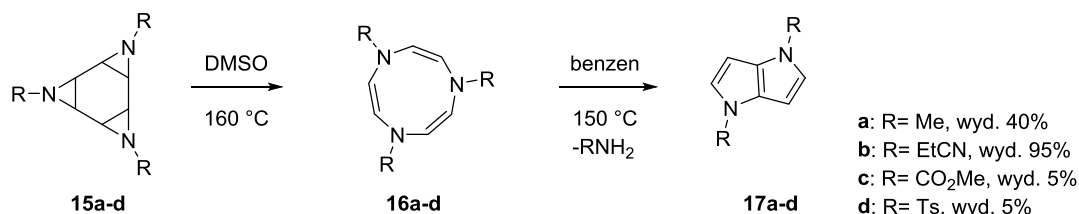
Schemat 4 Reakcja wewnątrzcząsteczkowej aminacji katalizowana solami rodru

W trzy lata po pierwszym doniesieniu literaturowym dotyczącym syntezy pochodnej zawierającej rdzeń pirolo[3,2-*b*]pirolu zespołowi Prinzbacha udało się otrzymać kolejny z nich - związek **17a**. Podczas badań dotyczących przegrupowania *cis*-triaz-tris- σ -homobenzenu **15a** do 1,4,7-triaza-2,5,8-

⁶ D. Knittel, *Synthesis* **1985**, 2, 186-188.

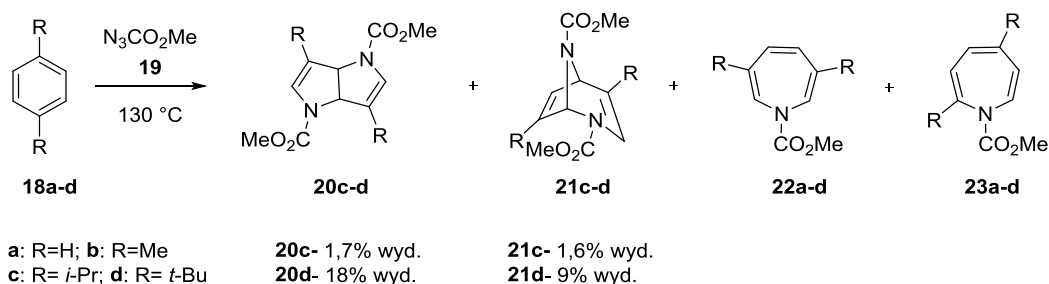
⁷ B. J. Stokes, H. Dong, B. E. Leslie, A. L. Pumphrey, T. G. Driver, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7500-7501.

cyklononatrienu **16a**, okazało się, że dalsze ogrzewanie związku **16a** w przegrzonym benzenie prowadzi do nieoczekiwanego przegrupowania do *N,N*-dimetylopirolo[3,2-*b*]pirolu **17a** z wydzieleniem metyloaminy (Schemat 5).⁸ Badania nad tą reakcją prowadzono przez kolejne lata w celu optymalizacji i sprawdzenia jej zakresu stosowalności.⁹ Oczywiście ze względu na budowę produktu pośredniego metoda ta jest ograniczona do symetrycznych pochodnych. Związek **17b** otrzymano z najwyższą wydajnością wynoszącą 95 %.



Schemat 5 Metoda Prinzbacha otrzymywania pochodnych pirolo[3,2-*b*]pirolu **17**

Niewątpliwie największy dotychczas wkład w rozwój chemii pirolo[3,2-*b*]pirolu należy przypisać zespołowi Mukai. Japońscy naukowcy dogłębnie zbadali zarówno zakres stosowalności zaproponowanej przez siebie metody¹⁰ jak i reaktywność¹¹ oraz właściwości fizykochemiczne¹² tych heteropentalenów. Pierwsza publikacja pochodzi z 1983 roku i dotyczy reakcji 1,4-dipodstawionych pochodnych benzenu **18** z nitrenami generowanymi z azydomrówczanu metylu (**19**).¹³ W wyniku tej reakcji w zależności od wielkości podstawnika R powstaje mieszanina czterech różnych związków. Gdy podstawnik R jest mały (H, Me), powstają wyłącznie dwie izomeryczne azepiny **22** i **23** z sumaryczną wydajnością 20-40%. Natomiast gdy rośnie zawada przestrzenna (R= *t*-Bu) oprócz dwóch azepin powstają dodatkowo dwa izomeryczne związki bicykliczne: 2,6-diazabicyklo[3.3.0]okta-3,7-dien **20** (inaczej tetrahydropirolo[3,2-*b*]pirol) z wydajnością 18% oraz 2,8-diazabicyklo[3.2.1]okta-3,6-dien **21** z wydajnością 9%. Gdy podstawnik R= *i*-Pr, wydajności odpowiednich związków bicyklicznych są znacznie niższe- odpowiednio 1,7% i 1,6% (Schemat 6).



Schemat 6 Otrzymywanie pochodnych tetrahydropirolo[3,2-*b*]pirolu **20**

⁸ H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, D. Hunkler, *Angew. Chem.* **1975**, *14*, 347-348

⁹ H. Prinzbach, *Chimia* **1979**, *33*, 332-334.

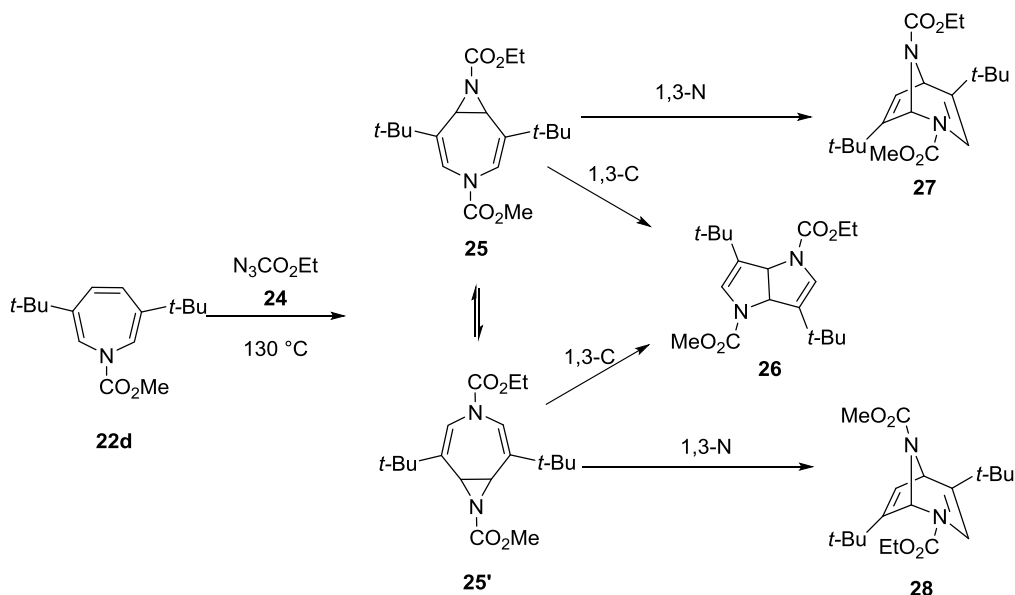
¹⁰ K. Satake, T. Kumagai, T. Mukai, *Chem. Lett.* **1983**, 743-746.

¹¹ a) T. Mukai, A. Konno, T. Kumagai, K. Satake, *Chem. Lett.* **1985**, 1809-1812; b) S. Tanaka, K. Satake, A. Kiyomine, T. Mukai, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1134-1135.

¹² a) K. Satake, T. Kumagai, T. Mukai, *Chem. Lett.* **1984**, 2033-2036; b) S. Tanaka, T. Kumagai, T. Mukai, T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1981-1983.

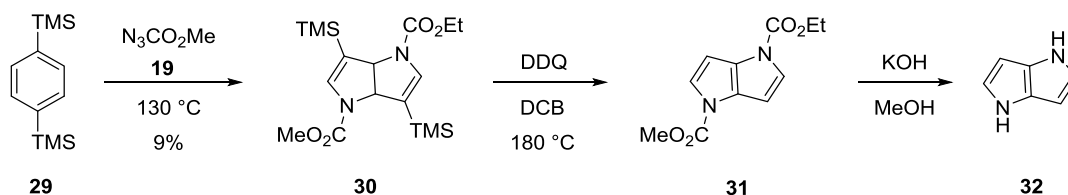
¹³ T. Kumagai, K. Satake, K. Kidoura, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2275-2278.

Badacze postanowili dogłębnie zbadać mechanizm reakcji. Postulowanym produktem przejściowym jest azahomoazepina **25**. Przeprowadzili oni reakcję azepiny **22d** z azydomrówczanem etylu **24**. W wyniku powstaje wspomniana wyżej niesymetryczna azahomoazepina, która izomeryzuje w przegrupowaniu Cope'a pod wpływem temperatury. Odpowiednie przesunięcia 1,3-N i 1,3-C prowadzą do powstania izomerycznych bicykloalkanów **26**, **27**, i **28** (Schemat 7).



Schemat 7 Postulowany mechanizm powstawania związków diazabicyklicznych

Grupa Mukai jako pierwsza (i do tej pory jako jedyna) otrzymała niepodstawiony 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirol (**32**), który okazał się być nietrwałym na powietrzu bezbarwnym ciałem stałym.¹⁴ Stosując poprzednio opracowaną metodę wychodząc z 1,4-bis(trimetylosililo)benzenu (**29**) otrzymali oni silylowaną pochodną tetrahydropirololo[3,2-*b*]pirolu **30** z 9% wydajnością. Następnie poddali ją reakcji utleniania i jednoczesnej desililacji za pomocą DDQ w temperaturze 180 °C w dichlorobenzenie otrzymując aromatyczną pochodną 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirolu **31**. W ostatnim etapie poddali związek **31** hydrolizie i dekarboksylacji w metanolowym roztworze wodorotlenku potasu w wyniku czego powstał pożądaný 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirol (**32**) (Schemat 8).



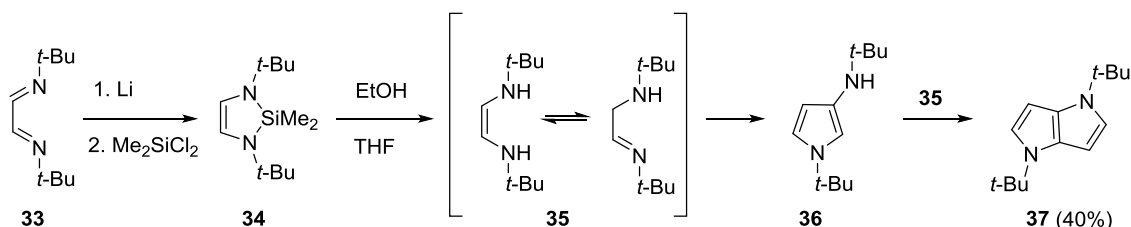
Schemat 8 Pierwsza synteza prowadząca do niepodstawionego 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirolu (**32**)

Kolejny bardzo ciekawy przykład otrzymywania pochodnych o rdzeniu 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirolu został opisany przez Diecka i współpracowników.¹⁵ Pochodne te można otrzymać wychodząc z 1,4-diaza-1,3-dienu **33**. Pierwszy etap polega na redukcji metalicznym litem i następczą reakcją

¹⁴ T. Kumagai, S. Tanaka, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5669–5672.

¹⁵ H. Dieck, U. Verfürth, K. Dibilitz, J. Ehlers, G. Fendesak, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 129-131.

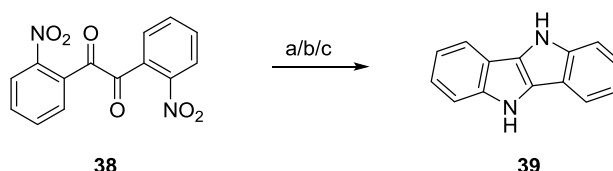
z dichlorodimetylosilanem, w wyniku czego powstaje pięciocłonowy heterocykl o budowie diazasililocyklopentanu **34**. Następnie związek **34** rozpuszczony w tetrahydrofuranie rozpada się poprzez powolne wkraplanie etanolu z utworzeniem reaktywnego diaminoetenu **35**, który ulega podwójnej kondensacji najpierw tworząc 3-aminopirolo **36**, a następnie podstawiony 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirol **37** z całkowitą wydajnością 40% (Schemat 9).



Schemat 9 Synteza pirololo[3,2-*b*]pirolu **37** z 1,4-diaza-1,3-butadienu **33**

7.2.1.2. Otrzymywanie π -rozszerzonych pirololo[3,2-*b*]pirolu

Najprostszym związkiem będącym π -rozszerzonym analogiem pirololo[3,2-*b*]pirolu jest 5*H*,10*H*-indolo[3,2-*b*]indol (**39**). Pierwsza wzmianka dotycząca jego syntezy ukazała się prawie 100 lat przed publikacją pierwszej syntezy 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirolu (**32**). W 1884 roku Golubew zredukował 2,2'-dinitrobenzil (**38**) używając cyny w mieszaninie kwasu solnego i etanolu otrzymując produkt o wzorze sumarycznym C₁₄H₁₀N₂. Wzór strukturalny nie został jeszcze wtedy poznany, a sam związek został nazwany diiminotolanem.¹⁶ Po blisko trzydziestu latach Kliegl i Hass do redukcji związku **38** użyli chlorku cyny w mieszaninie kwasu solnego i etanolu i uzyskali ten sam związek określony przez Golubew'a jako diiminotolan, jednak udało im się ustalić wzór strukturalny otrzymanego produktu, który okazał się być 5*H*,10*H*-indolo[3,2-*b*]indolem (**39**).¹⁷ Heller dowiódł, że użycie mieszaniny cynku i lodowatego kwasu octowego także prowadzi do utworzenia pożądanego związku **39**¹⁸ (Schemat 10).



a) Sn/HCl, EtOH; b) SnCl₂/HCl, EtOH, wyd. 70%
c) Zn/AcOH, wyd. 30%

Schemat 10 Otrzymywanie 5*H*,10*H*-indolo[3,2-*b*]indolu (**39**) z 2,2'-dinitrobenzylu (**38**) w różnych warunkach

Kolejna metoda syntezy opublikowana przez Ruggiego w 1917 roku, opierała się na bromowaniu 1,2-bis(2-nitrofenylo)etynu (**40**) z wytworzeniem (*E*)-1,2-dibromo-1,2-bis(2-nitrofenylo)etenu (**41**), który następnie poddawany jest redukcji chlorkiem cyny w mieszaninie stężonego kwasu solnego i lodowatego kwasu octowego.¹⁹ Gdy powstałe pochodne aminowe gotowane są w roztworze wodorotlenku potasu w metanolu zachodzą kolejne reakcje w wyniku których, zamykane są dwa nowe

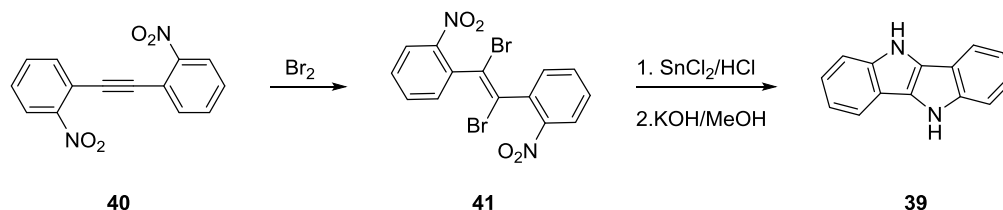
¹⁶ a) P. Golubew, *Zh. Rus. Fiz.-Khim. O-va* **1884**, 16, 577; b) P. Golubew, *Chem. Ber.* **1884**, 17c, 581.

¹⁷ A. Kliegl, H. Haas, *Chem. Ber.* **1911**, 44, 1209-1218

¹⁸ G. Heller, *Chem. Ber.* **1917**, 50, 1202-1203.

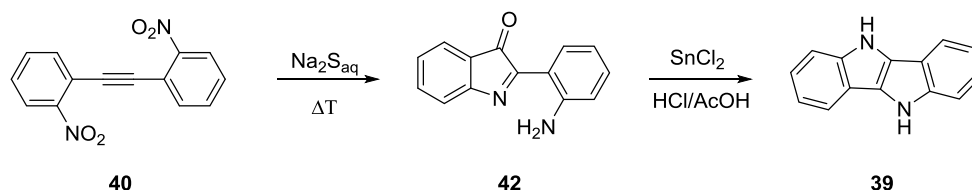
¹⁹ P. Ruggli, *Chem. Ber.* **1917**, 50, 883-893.

pięciorzędowe pierścienie z wydzieleniem dwóch cząsteczek bromowodoru. W rezultacie powstaje 5*H*,10*H*-indolo[3,2-*b*]indol (**39**) (Schemat 11).



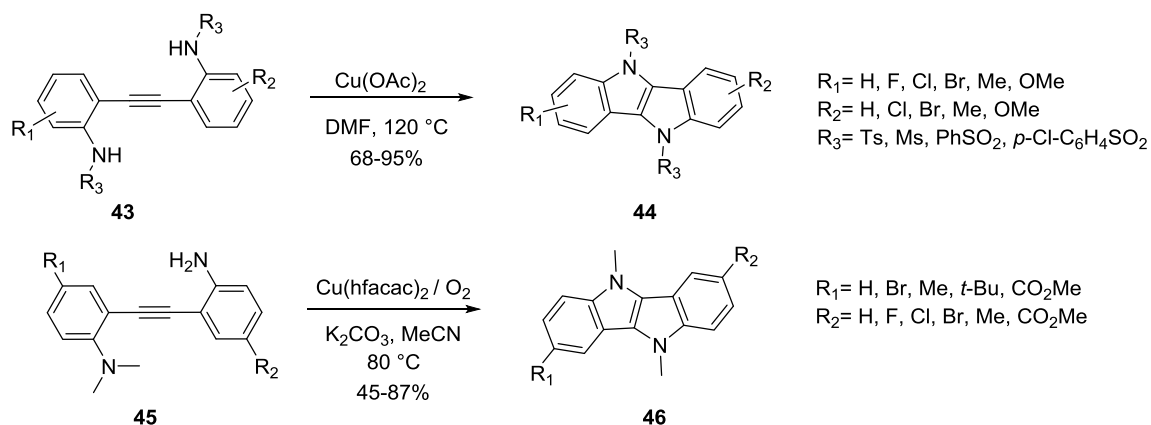
Schemat 11 Synteza 5*H*,10*H*-indolo[3,2-*b*]indolu (**39**) z 1,2-bis(2-nitrofenylo)etynu (**40**)

W 1935 roku Ruggli udoskonalił swoją metodę otrzymywania indoloindolu **39** wychodząc z 1,2-bis(2-nitrofenylo)etynu (**40**).²⁰ Procedura została zmieniona w niewielkim stopniu. W pierwszym etapie związek **40** redukowany jest wodnym roztworem siarczku sodu tworząc 2-(2-aminofenylo)-3*H*-indol-3-on (**42**). Redukcja otrzymanego indolonu przy użyciu chlorku cyny w mieszaninie stężonego kwasu solnego i lodowatego kwasu octowego prowadzi bezpośrednio do 5*H*,10*H*-indolo[3,2-*b*]indolu (**39**) z wydajnością 78% (Schemat 12).



Schemat 12 Zmodyfikowana metoda Ruggliego otrzymywania 5*H*,10*H*-indolo[3,2-*b*]indolu (**39**)

W roku 2016 dwa zespoły z Chin i Japonii, niezależnie opublikowały katalizowaną solami miedzi syntezę pochodnych indolo[3,2-*b*]indoli **44** i **46** wychodząc z odpowiednio podstawionych analogów 1,2-bis(2-aminofenylo)etynu **43** i **45** (Schemat 13).²¹



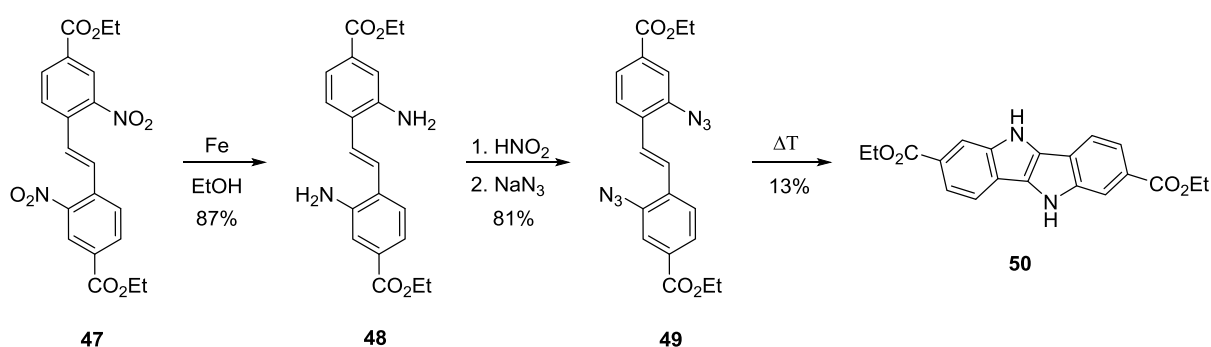
Schemat 13 Katalizowana solami miedzi annulacja 1,2-bis(2-aminofenylo)etynow do indolo[3,2-*b*]indoli

²⁰ P. Ruggli, H. Zaeslin, *Helv. Chim. Acta*, **1935**, *18*, 845.

²¹ a) J. Yu, D. Zhang-Negrerie, Y. Du, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3322-3325; b) H. E. Ho, K. Oniwa, Y. Yamamoto, T. Jin, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2487-2490.

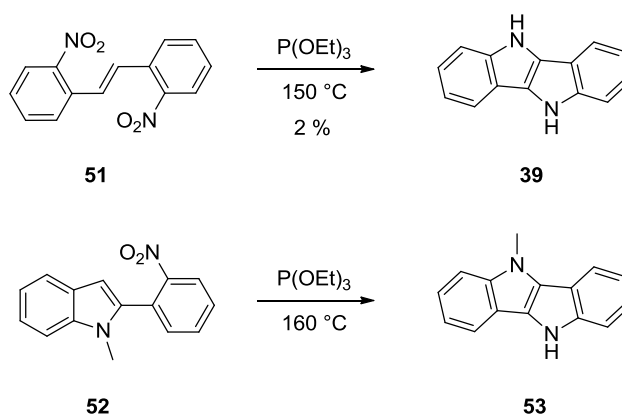
Druga metoda jest o tyle ciekawa, że substraty posiadają niesymetryczną strukturę, w tym sensie, iż jeden azot jest podstawiony dwoma grupami metylowymi, a drugi nie ma żadnych podstawników. Opisywany przez japońskich naukowców mechanizm zakłada wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie grupy metylowej z utworzonego kationorodnika na grupie *N,N*-dimetyloaminowej do rodnika kompleksu *N*-*Cu* utworzonego z aminy pierwszorzędowej.

Kaszynski i Dougherty otrzymali pochodną estrową indoloindolu **50**.²² Podstawiony grupami estrowymi 2,2'-dinitrostilben **47** poddali redukcji metalicznym żelazem w roztworze etanolu otrzymując pochodną 2,2'-diaminostilbenu **48** z wydajnością 87%. Następnie wykorzystali reakcję diazowania, a otrzymaną sól diazoniową poddali reakcji z azydkiem sodu otrzymując pochodną stilbenu **49** posiadającą w pozycjach *orto* i *orto'* grupy azydowe z wydajnością 81%. Związek ten pod wpływem temperatury zostaje przekształcony w 5*H*-10*H*-indolo[3,2-*b*]indolo-2,7-dikarboskylan dietylu (**50**) z 13% wydajnością (Schemat 14).



Schemat 14 Synteza diestrowej pochodnej indolo[3,2-*b*]indolu **50** wykorzystująca reakcję diazowania

Kolejną komplementarną reakcją w syntezie indoloindoli jest reakcja Cadogana, polegająca na redukcji grup nitrowych z wykorzystaniem fosforynu trietylowego $P(OEt)_3$. W rezultacie tworzy się bardzo reaktywny nitren, który szybko reaguje z utworzeniem nowych pierścieni pirolowych.²³



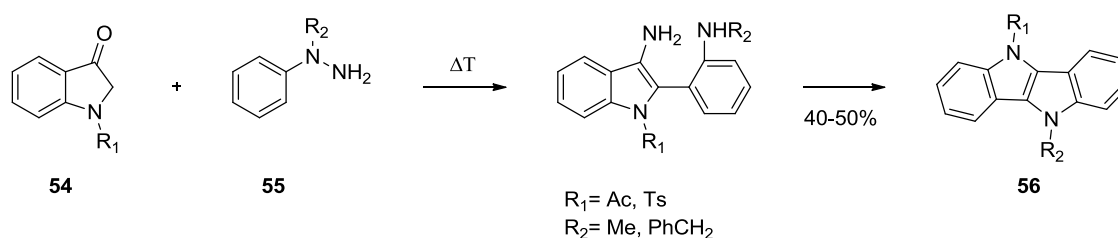
Schemat 15 Synteza pochodnych indolo[3,2-*b*]indolu za pomocą reakcji Cadogana

Dinitrostilben **41** poddany bezpośrednio reakcji Cadogana tworzy indoloindol **39** tylko z 2% wydajnością. Prawdopodobną przyczyną tak niskiej wydajności jest wspomniana bardzo wysoka

²² P. Kaszynski, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5209-5220.

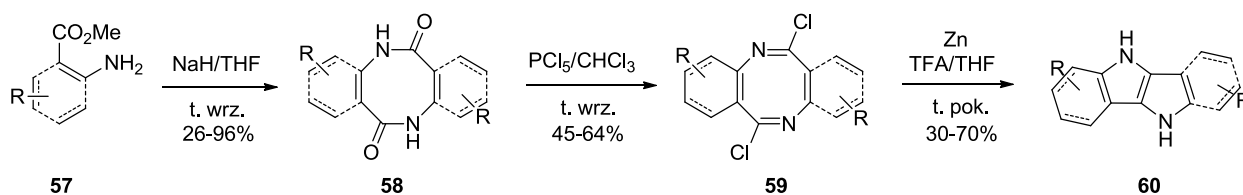
²³ J. I. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, J. G. Searle, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4831.

reaktywność nitrenu. Ponieważ muszą powstać jednocześnie dwa nowe pierścienie, w reakcji tworzyć się może wiele produktów ubocznych. Kiedy natomiast poddano pochodną indolu **52** reakcji z $P(OEt)_3$, pożądany produkt **53** jak twierdzą autorzy powstał z dobrą wydajnością, nie podali jednak dokładnej wartości²⁴ (Schemat 15). Pochodne zawierające rdzeń indolo[3,2-*b*]indolu można również otrzymać wykorzystując dobrze znaną metodę Fishera syntezy indoli. Gdy do reakcji z pochodnymi fenylhydrazyny **55** użyte zostaną pochodne 2-indolonu **54** produkty kondensacji **56** powstają z zadowalającymi wydajnościami 40-50% (Schemat 16).^{25,26}



Schemat 16 Synteza indolo[3,2-*b*]indoli metodą Fishera

Wan i Liu wraz ze współpracownikami opierając się na pracy Sternbacha,²⁷ opracowali, a następnie zbadali zakres stosowalności metody tworzenia pochodnych indolo[3,2-*b*]indoli oraz ich π -rozszerzonych analogów, wychodząc z prostych, komercyjnie dostępnych pochodnych 2-aminobenzoesanu metylu **57** (Schemat 17).²⁸ Odpowiednio podstawione pochodne 2-aminobenzoesanu metylu **57** poddane reakcji z wodorkiem sodu dimeryzują z utworzeniem ośmioczłonowych dilaktamów **58**. W zależności od użytych substratów wydajność waha się w szerokich granicach 26-96%. Reakcja tych związków z pięciochlorkiem fosforu prowadzi do powstania analogów o rdzeniu 6,12-dichlorodibenzo[*b,f*][1,5]diazocyny **59** z zadowalającymi wydajnościami do 64%. Redukcja tych związków cynkiem w mieszaninie kwasu trifluorooctowego i tetrahydrofuranu w temperaturze pokojowej prowadzi do powstania finalnych indolo[3,2-*b*]indoli **60** oraz ich π -rozszerzonych i heterocyklicznych pochodnych z wydajnościami sięgającymi 70%.



Schemat 17 Metoda wykorzystująca reduktywną cyklizację 6,12-dichlorodibenzo[*b,f*][1,5]diazocyn **59** do syntezy związków o rdzeniu 5*H*,10*H*-indolo[3,2-*b*]indolu **60**

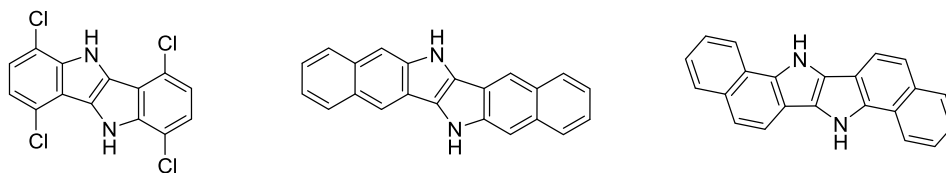
²⁴ A. H. Jackson, D. N. Johnston, P. V. R. Shannon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 911-912.

²⁵ A. N. Grinev, S. Y. Ryabova, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1982**, 199-201.

²⁶ J. Y. Merour, L. Savelon, *Heterocycles* **1991**, 32, 849.

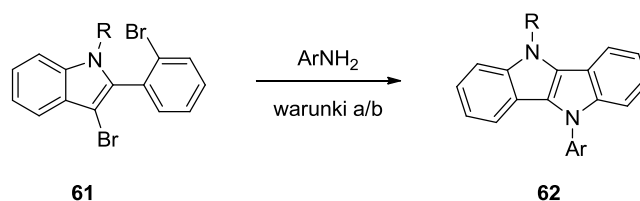
²⁷ W. Metlesics, L. H. Sternbach, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3356-3362.

²⁸ a) L. Qiu, C. Yu, N. Zhao, W. Chen, Y. Guo, X. Wan, R. Yang, Y. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 12225-12227; b) L. Qiu, X. Wang, N. Zhao, S. Xu, Z. An, X. Zhuang, Z. Lan, L. Wen, X. Wan, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 11339-11348.



Rysunek 3 Przykładowe struktury związków zsyntezowanych wyżej opisaną metodą

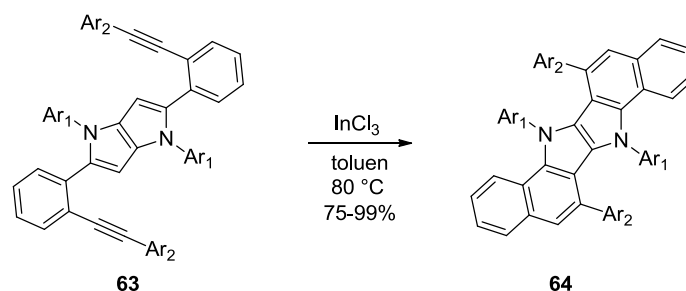
Kolejnym przykładem syntezy związków o rdzeniu indolo[3,2-*b*]indolu **62** jest reakcja podwójnego sprzęgania Buchwalda-Hartwiga pomiędzy różnymi aminami aromatycznymi a indolami **61** posiadającymi grupy 2-bromofenyłowe w pozycji 2 i atomy bromu w pozycji 3 (Schemat 18).^{29,30}



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-OMeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-FC₆H₄ itd.
 a) Pd₂(dba)₃, RuPhos, *t*-BuONa, ksylen 120 °C, 20h, R = Boc, wyd. do 45%
 b) Pd₂(dba)₃, XantPhos, *t*-BuONa, toluen 90 °C, 10h, R = Me, wyd. do 86%

Schemat 18 Otrzymywanie pochodnych indolo[3,2-*b*]indoli **62** w reakcji sprzęgania Buchwalda-Hartwiga

Opracowana w naszym zespole metoda syntezy 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirolu (Schemat 1) umożliwia otrzymywanie szerokiej gamy produktów posiadających rozmaite podstawniki. Wykorzystanie aldehydów aromatycznych podstawionych w pozycji *orto* otwiera szeroko drzwi do otrzymania π -rozszerzonych pirololo[3,2-*b*]pirolu.



Ar₁ = 3,5-di-*t*-BuC₆H₃
 Ar₂ = 4-CF₃C₆H₄, 4-CNC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄ itd.

Schemat 19 Katalizowane chlorkiem indy sprzęganie pirololo[3,2-*b*]pirolu **63** posiadających podstawnik 2-(aryloetynylo)fenyłowu

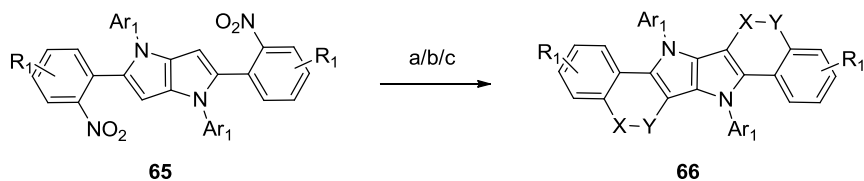
Otrzymawszy odpowiednio zaprojektowane pirololo[3,2-*b*]pirole posiadające podstawnik 2-(aryloetynylo)fenyłowu **63** poddaje się reakcji sprzęgania chlorkiem indy w łagodnych warunkach, w wyniku czego powstają nowe związki posiadające rdzeń indolo[3,2-*b*]indolu **64** (Schemat 19).³¹

²⁹ M. A. Truong, K. Nakano, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11566-11572.

³⁰ T. Q. Hung, S. Hancker, A. Villinger, S. Lochbrunner, T. T. Dang, A. Friedrich, W. Breitsprecher, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 583-591.

³¹ R. Stężycki, M. Grzybowski, G. Clermont, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5198-5203.

Analogicznie, pirolo[3,2-*b*]pirole posiadające podstawnik 2-(nitro)fenylowy **65** można wykorzystać w celu syntezy odpowiednich aza-analogów indolo[3,2-*b*]indoli **66** (schemat 20).³²



$R_1 = \text{H, CN, CF}_3, \text{OMe, alkil}$

$\text{Ar}_1 = 4\text{-}n\text{-BuC}_6\text{H}_4, 4\text{-}n\text{-HexC}_6\text{H}_4, 4\text{-}n\text{-OctC}_6\text{H}_4, 4\text{-OMeC}_6\text{H}_4$

$\text{Ar}_2 = 4\text{-OMeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-CNC}_6\text{H}_4$

warunki reakcji

a) 1. $\text{NaBH}_4, \text{Ni(OAc)}_2, \text{THF/MeOH t.pok.}, 2. \text{Ar}_2\text{CHO, TFA, toluen, t.wrz.}, \text{wyd. } 38\text{-}88\%$

b) 1. $\text{NaBH}_4, \text{Ni(OAc)}_2, \text{THF/MeOH t.pok.}, 2. \text{PhBCl}_2, \text{EtN}_3, \text{toluen, t. wrz.}, \text{wyd. } 37\text{-}71\%$

c) 1. $\text{NaBH}_4, \text{Ni(OAc)}_2, \text{THF/MeOH t.pok.}, 2. t\text{-BuONO, THF, MeCN, t. pok.}, \text{wyd. } 44\text{-}80\%$

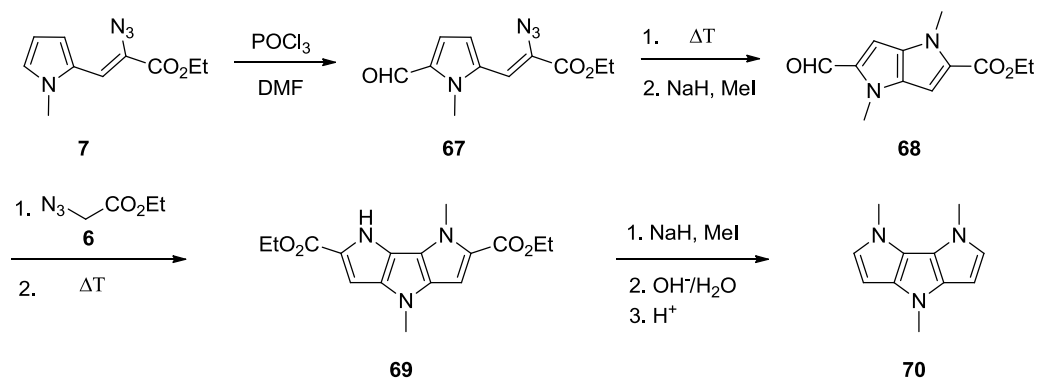
a: X: =N; Y: =C-Ar₂

b: X: -NH; Y: -B-Ph

c: X: =N; Y: =N

Schemat 20 Otrzymywanie aza analogów indolo[3,2-*b*]indoli **66**

Na koniec tej sekcji przedstawione zostały metody otrzymywania związków o trzech oraz czterech sprzężonych bezpośrednio ze sobą pierścieniach pirolu. Aratani i współpracownicy zastosowali metodę Hemetsbergera i Knittela poprzez wykorzystanie formylowej pochodnej azydopiroloakrylanu **67** otrzymanego w reakcji Vilsmeyera z azydopiroloakrylanu **7**. Reakcja kondensacji pod wpływem temperatury z następczą reakcją metylowania jodkiem metylu prowadzi do powstania pochodnej pirolo[3,2-*b*]pirolu **68** posiadającego grupę formylową w swej strukturze. Następcza kondensacja Knoevenagla z azydooctanem etylu (**6**) prowadzi do powstania diestru posiadającego trzy kolejno sprzężone ze sobą pierścienie pirolu **69**. Zabezpieczenie wolnej grupy NH jodkiem metylu, a następnie hydroliza i dekarboksylacja prowadzi do powstania związku **70** (Schemat 21).³³



Schemat 21 Synteza związku złożonego z trzech skondensowanych ze sobą pirolu **70**

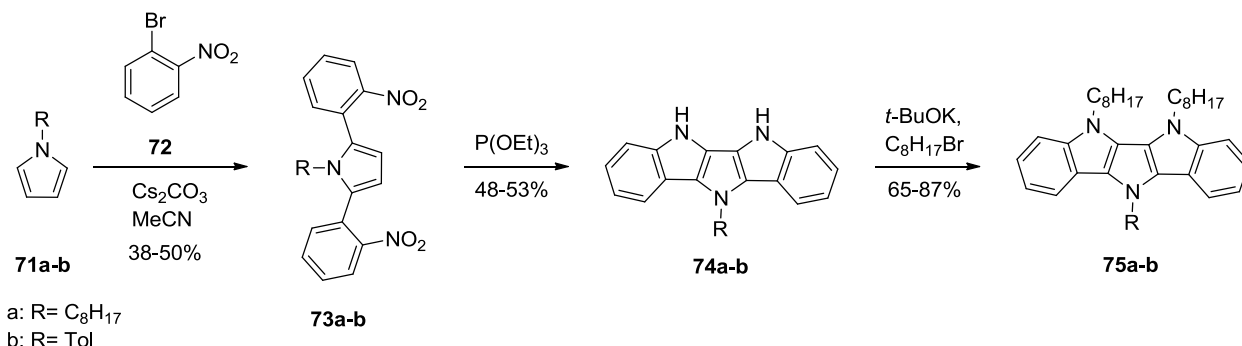
Ostatnio ukazała się praca, w której autorzy otrzymali π -rozszerzone układy składające się z rdzenia sprzężonych ze sobą trzech pirolu.³⁴ Metoda polega na podwójnej reakcji Cadogana pochodnych 2,5-

³² a) M. Tasiar, M. Chotkowski, D. T. Gryko, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6106-6109; b) M. Tasiar, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6580-6586.

³³ T. Aratani, H. Yoshihara, G. Suzukamo, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1655-1656.

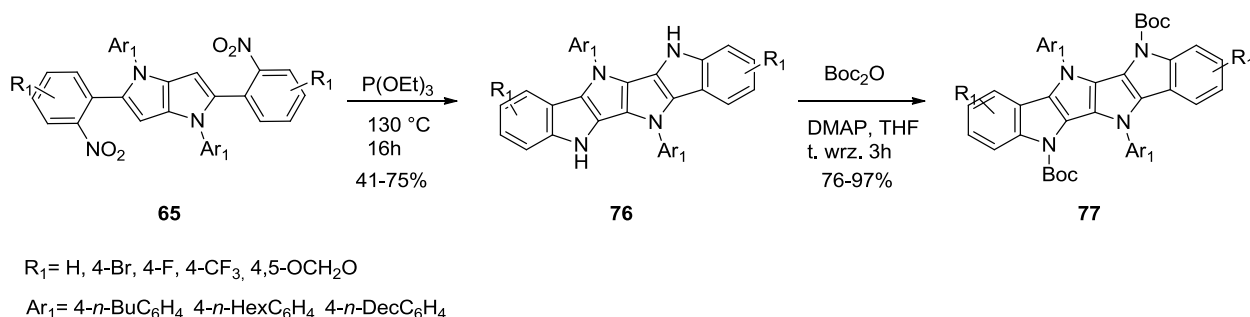
³⁴ M.-J. Jiang, W.-J. Xiao, J.-C. Huang, W.-S. Li, Y.-Q. Mo, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 979-984.

bis(2-nitrofenylo)pirolu **73a-b**, otrzymanych w reakcji podwójnego aromatycznego nukleofilowego podstawienia pochodnych pirolu **71a-b** 2-bromonitrobenzenem (**72**). Otrzymane diindolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]pirole **74a-b** posiadające wolne grupy NH zostały zabezpieczone grupami oktylowymi dając końcowe związki **75a-b** (Schemat 22).



Schemat 22 Synteza pochodnych diindolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]pirolu **75**

Analogicznie, stosując podwójną reakcję Cadogana używając jako substratów pochodnych 2,5-bis(2-nitrofenylo)pirolo[3,2-*b*]pirolu **65** naszemu zespołowi udało się otrzymać pierwszą i jak do tej pory jedyną rodzinę związków posiadających cztery kolejno ze sobą sprzężone pierścienie pirolu **76** i **77** (Schemat 23).³⁵ Odpowiednio podstawione pirolo[3,2-*b*]pirole otrzymywane są w kondensacji pochodnych 2-nitrobenzaldehydów z aminami aromatycznymi i diacetylem. Poddanie ich reakcji z fosforem trietylowym P(OEt)₃ prowadzi do powstania bardzo bogatych w elektrony diindolo[2,3-*b*:2',3'-*f*]pirolo[3,2-*b*]pirolu **76** posiadającymi dwie wolne grupy NH. Zabezpieczenie ich grupą *t*-butoksykarbonylową (Boc) prowadzi do powstania stabilnych diindolo[2,3-*b*:2',3'-*f*]pirolo[3,2-*b*]pirolu **77**.



Schemat 23 Otrzymywanie pierwszych związków o rdzeniu skondensowanych ze sobą czterech pirolu **77**

7.2.2. Niepłaskie policykliczne węglowodory aromatyczne

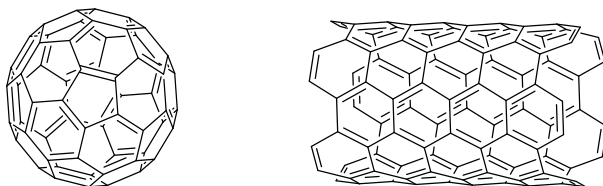
Rozpoczęcie zupełnie nowego rozdziału w chemii organicznej dotyczącego niepłaskich związków aromatycznych należy datować na rok 1985, kiedy to na Uniwersytecie w Teksasie odkryta została struktura fullereny.³⁶ Już w kilka lat po tym odkryciu, otrzymywane były kolejne interesujące związki o zakrzywionych powierzchniach, takie jak nanorurki (rysunek 4).³⁷ Chociaż korannulen będący

³⁵ A. Janiga, M. Krzeszewski, D. T. Gryko, *Chem. Asian. J.* **2015**, *10*, 212-218.

³⁶ H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. Obrien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.

³⁷ a) S. Iijima, *Nature*, **1991**, *354*, 56-58; b) H. Omachi, T. Nakayama, E. Takahashi, Y. Segawa, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 572-576; c) J. R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K.

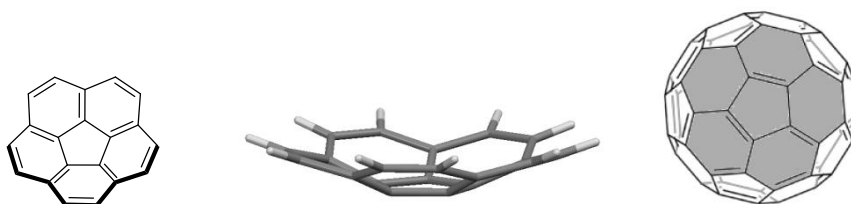
formalnie podjednostką fullerenu odkryty został w 1966 przez Bartha i Lawtona, to dopiero metody opracowane pod koniec XX wieku przez Scotta, a później Siegela, Rabideau i Sygulę pozwoliły na otrzymywanie tego związku na większą skalę (nawet kilogramową)³⁸ z rozsądnymi wydajnościami.



Rysunek 4 Struktury fullereny C₆₀ oraz przykładowej nanorurki

7.2.2.1. Korannulen i jego π -rozszerzone analogi

Korannulen (dibenzo[*ghi,mno*]fluoranten) jest najprostszym przedstawicielem policyklicznych węglowodorów aromatycznych posiadających strukturę typu miski (*ang.* bowl-shaped). Formalnie można go traktować jako pochodną [5]cykulenu.³⁹ Jego struktura składa się z pięciu sprzężonych ze sobą pierścieni benzenowych, w ten sposób, że każdy pierścień ma wspólną krawędź z dwoma pozostałymi. Takie połączenie wymusza odpowiednie naprężenia w cząsteczce, odkształcając ten związek od planarności. Korannulen można formalnie traktować jako podjednostkę fullereny C₆₀ (Rysunek 5). (Wszystkie struktury krystalograficzne występujące w tym rozdziale, zaczerpnięte zostały z krystalograficznej bazy danych Cambridge Crystallographic Data Centre).



Rysunek 5 Korannulen - wzór, struktura krystalograficzna (CCDC 279089) oraz przedstawienie jako podjednostki fullereny C₆₀

Korannulen po raz pierwszy został otrzymany w 1966 roku przez Bartha i Lawtona.⁴⁰ Zaproponowana przez autorów synteza wymagała 16 kroków syntetycznych, a końcowy produkt otrzymywany był z bardzo niską sumaryczną wydajnością 0,4%. Wyjściowym substratem był acenaftylen (**78**). Metoda polegała na stopniowym nabudowywaniu kolejnych pierścieni wokół centralnego pierścienia pięcioczłonowego w rezultacie otrzymując keton **79**. Poddanie tego ketonu drastycznej redukcji, najpierw borowodorkiem sodu, a następnie palladem na węglu w temperaturze 270 °C prowadzi do otrzymania niepodstawionego korannulenu (**80**) (Schemat 24).⁴¹

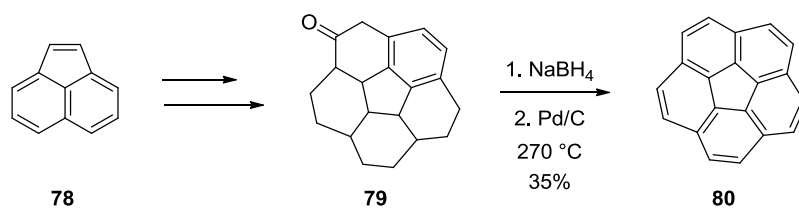
Amsharov, P. Ruffieux, R. Fasel, *Nature*, **2014**, 512, 61-64; d) Y. Segawa, A. Yagi, K. Matsui, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5136-5158; e) Y. Segawa, H. Ito, K. Itami, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1, 15002.; f) E. R. Darzi, R. Jasti, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6401-6410.

³⁸ A. M. Butterfield, B. Gilomen, J. S. Siegel, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, 16, 664-676.

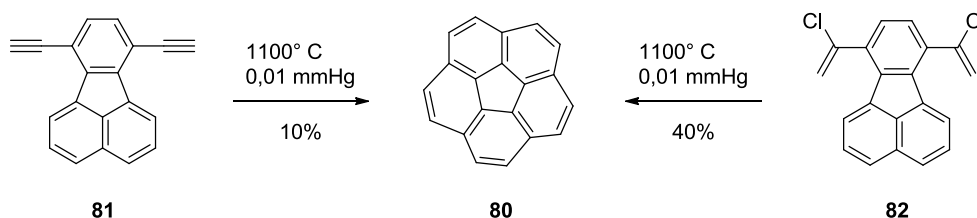
³⁹ T. Hensel, N. N. Andersen, M. Plesner, M. Pittelkow, *Synlett* **2016**, 27, 498-525.

⁴⁰ a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 380-381; b) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1730-1745.

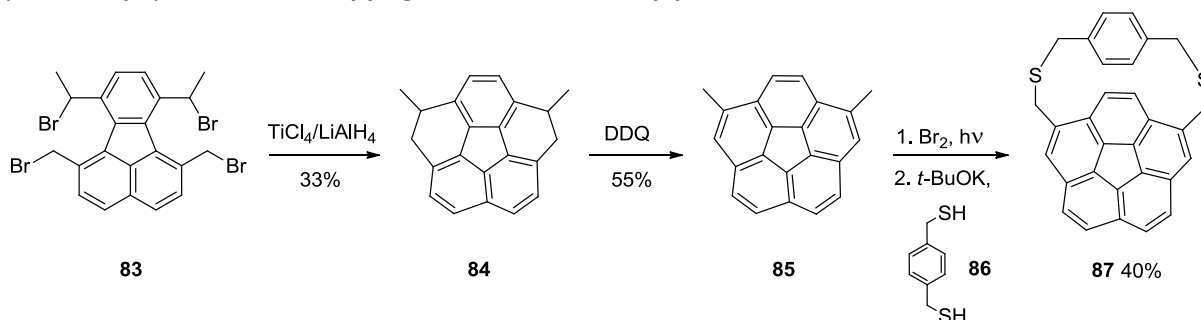
⁴¹ M. Stępień, *Synlett* **2013**, 24, 1316-1321.

Schemat 24 Historycznie pierwsza synteza korannulenu (**80**)

W 1991 roku Scott i współpracownicy otrzymali korannulen (**80**) stosując tzw. błyskawiczną pirolizę próżniową FVP (*ang.* Flash Vacuum Pyrolysis). Jako substrat posłużył 7,10-dietynylofluoranten (**81**).⁴² Wydajność tego procesu nie była oszałamiająca, gdyż wynosiła zaledwie 10%, niemniej jednak był to pierwszy ogromny skok naprzód w porównaniu z pierwotną syntezą. Po kilku latach grupie Scotta udało się udoskonalić metodę i otrzymali korannulen (**80**) z wydajnością 40% stosując jako substrat 7,10-bis(chlorowinylo)fluoranten (**82**) (Schemat 25).⁴³

Schemat 25 Synteza korannulenu (**80**) metodą FVP

Poważnymi ograniczeniami metody Scotta są bardzo drastyczne warunki, potrzeba specjalnych pieców do przeprowadzania pirolizy oraz niemożność zsyntezowania związku na większą skalę. Receptę na te problemy znalazł Siegel wraz ze współpracownikami w 1996 roku. Przedstawili oni metodę, która opierała się wyłącznie na reakcjach biegnących w fazie ciekłej. Poddając odpowiednią tetrabromopochodną fluorantenu **83** redukcji wytworzonym *in situ* chlorkiem tytanu(III), a następnie utleniając powstały dimetylotetrahydrokorannulen **84** dichlorodicyjanobenzochinonem (DDQ) otrzymuje się 1,8-dimetylokorannulen (**85**). Związek ten, został dalej wykorzystany przez autorów do syntezy pierwszej pochodnej cyklofanu zawierającego korannulen w swojej strukturze **87** (Schemat 26).⁴⁴



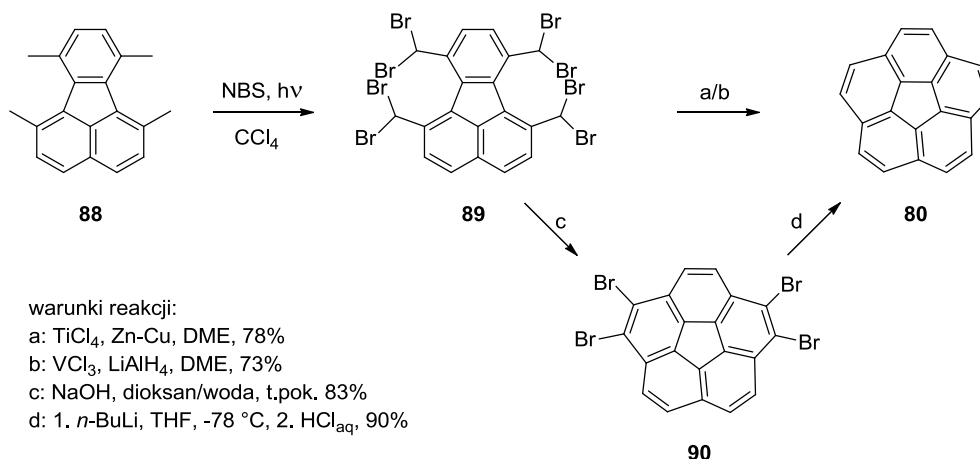
Schemat 26 Metoda Siegela otrzymywania pochodnych korannulenu

⁴² L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082-7084.

⁴³ L. T. Scott, P.-C. Cheng, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10963-10968.

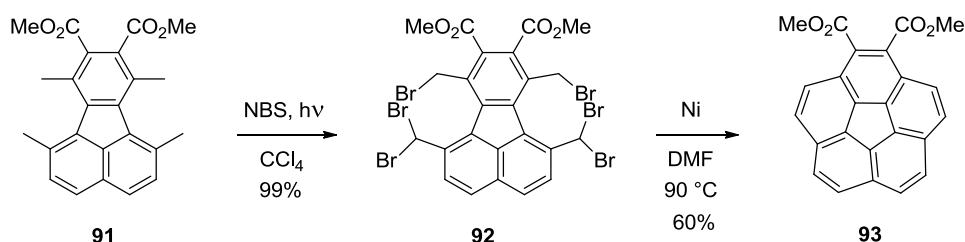
⁴⁴ T. J. Seiders, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2754-2755.

Metoda ta w kolejnych latach została niezależnie udoskonalona przez Siegela⁴⁵ oraz Rabideau i Sygulę.⁴⁶ Kluczowym związkiem była oktabromo-pochodna fluorantenu **89** otrzymywana z 1,6,7,10-tetrametylofluorantenu (**88**) w reakcji rodnikowego bromowania. Wykorzystanie chlorku tytanu bądź chlorku wanadu prowadzi bezpośrednio do powstania niepodstawionego korannulenu (**80**) z wydajnościami odpowiednio 78% i 73%. Znakomite wydajności otrzymują się również gdy związek **89** podda się reakcji z wodorotlenkiem sodu w mieszaninie dioksanu i wody otrzymując tetrabromo-podstawiony korannulen **90**, który potraktowany butyloitem ulega całkowitemu debromowaniu w wyniku czego powstaje korannulen (**80**) (Schemat 27).⁴⁷



Schemat 27 Zoptymalizowana metoda otrzymywania korannulenu (**80**) z oktabromo-pochodnej fluorantenu **89**

Wyżej wymienione metody, mimo, iż bardzo wydajne, ograniczone były do otrzymywania albo niepodstawionego korannulenu (**80**), albo jego prostych pochodnych. Badacze poszukiwali kolejnych metod w celu możliwości syntezy bardziej skomplikowanych układów, posiadających wrażliwe podstawniki takie jak grupy estrowe. Sygula i Rabideau opisali kolejną metodę, analogiczną do poprzednich z tą różnicą, że finalne sprzęganie jest indukowane metalicznym niklem. Poddali oni odpowiedni diester tetrametylofluorantenu **91** reakcji bromowania otrzymując heksabromo-pochodną fluorantenu **92** (zawada steryczna uniemożliwia powstawanie oktabromo-pochodnej). Niemniej jednak, związek ten poddany reakcji wewnątrzcząsteczkowego sprzęgania indukowanego niklem przekształca się w podstawiony korannulen **93** z 60% wydajnością (Schemat 28).⁴⁸



Schemat 28 Synteza korannulenu **93** posiadającego wrażliwe ugrupowania estrowe

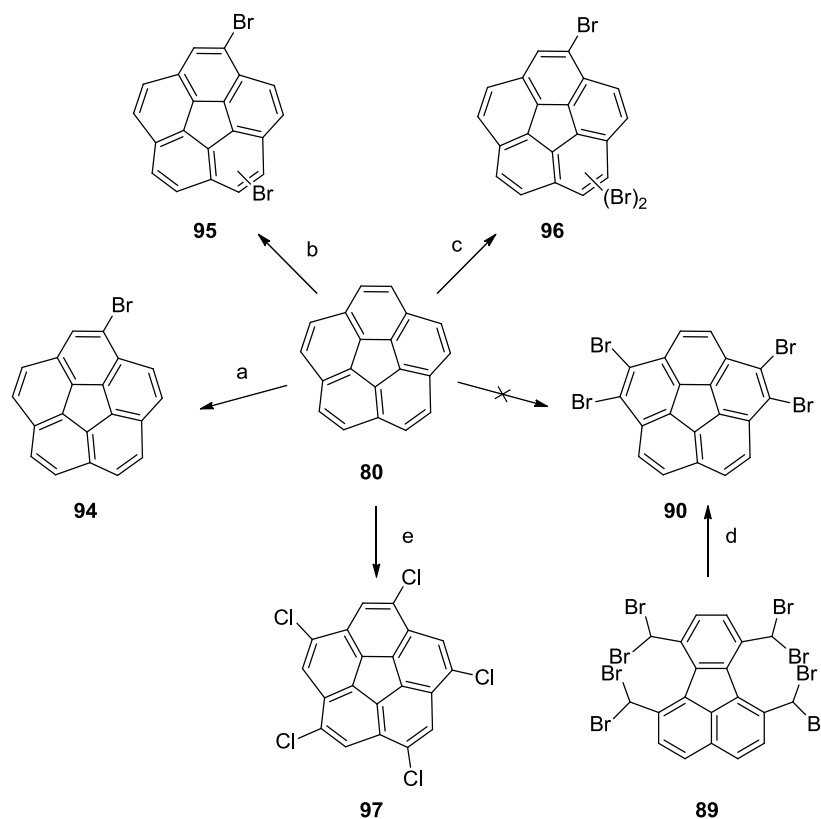
⁴⁵ T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7804-7813.

⁴⁶ A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7800-7803.

⁴⁷ A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6323-6324.

⁴⁸ A. Sygula, S. D. Karlen, R. Sygula, P. W. Rabideau, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3135-3137.

Rozwój reakcji sprzęgania palladem nagrodzony w 2010 roku Nagrodą Nobla niewątpliwie przyczynił się w nieocenionym stopniu do rozwoju chemii policyklicznych węglodorów aromatycznych. Reakcja sprzęgania Suzukiego była bardzo szeroko wykorzystywana w celu otrzymania rozmaitych niepełskich π -rozszerzonych pochodnych korannulenu. Ze względu na ograniczenia dotyczące objętości tego przewodnika zdecydowałem się przedstawić tylko najbardziej spektakularne przykłady. Grupa Scotta otrzymała szereg π -rozszerzonych indenokorannulenów poprzez połączone metody sprzęgania typu Suzuki i wewnątrzcząsteczkowego bezpośredniego arylowania. Poprzez kontrolowane bromowanie korannulenu bromkiem jodu w starannie dobranych warunkach reakcji otrzymali oni monobromokorannulen **94**, mieszaninę regioizomerów dibromokorannulenu **95**, oraz mieszaninę regioizomerów tribromokorannulenu **96**. W celu uzyskania tetrabromokorannulenu **90** autorzy posłużyli się metodą opisaną wcześniej przez Sygulę i Rabideau wychodząc z oktabromo-pochodnej fluorantenu **89**. Pentachlorokorannulen **97** otrzymali chlorując korannulen dużym nadmiarem chlorku jodu ICl w ciągu dwóch dni w temperaturze pokojowej (Schemat 29).^{49,50}



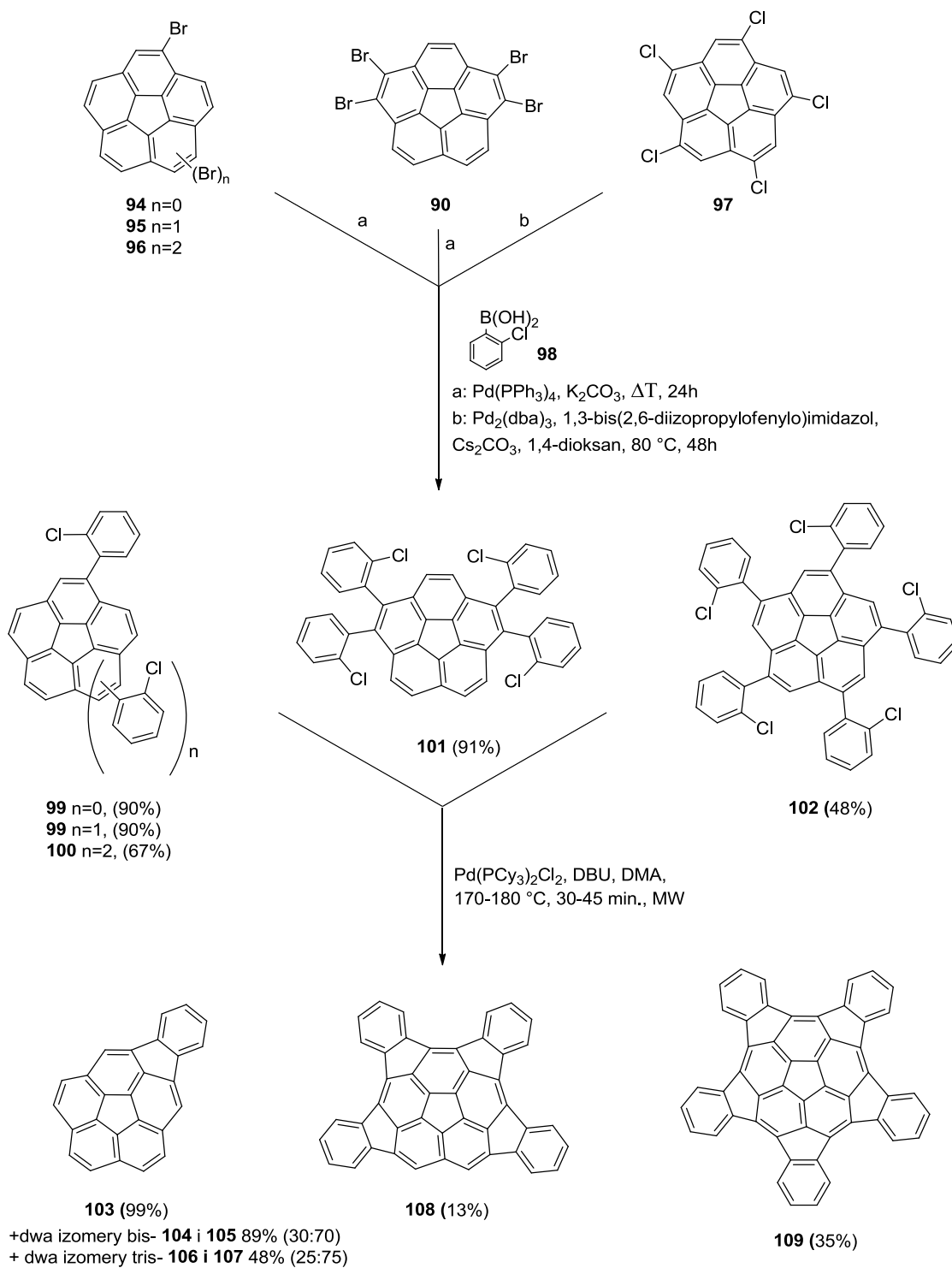
Schemat 29 Otrzymywanie polichlorowcowanych pochodnych korannulenu; a) IBr, 2 ekw. 0.1 M w DCM, t. pok. 24h, 99% b) IBr, 9 ekw. 0.25 M w DCM, t. pok. 5h, 87% c) IBr, 9 ekw. 0.25 M w DCM, 38 °C, 24h, 92% d) NaOH, dioksan/woda, 100 °C, 15 min, 83% e) ICl, 12.5 ekw. 1M w DCM, t. pok. 2 dni, 37%

Otrzymane [*n*]-chlorowcowane pochodne korannulenu (*n*=1-5) posłużyły jako substraty do reakcji Suzukiego z kwasem 2-chlorofenyloboronowym (**98**). W wyniku tych sprzęgań otrzymano szereg korannulenów **99-102** posiadających podstawniki 2-chlorofenyłowe w odpowiednich pozycjach.

⁴⁹ B. D. Steinberg, E. A. Jackson, A. S. Filatov, A. Wakamiya, M. A. Petrukhina, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10537-10545.

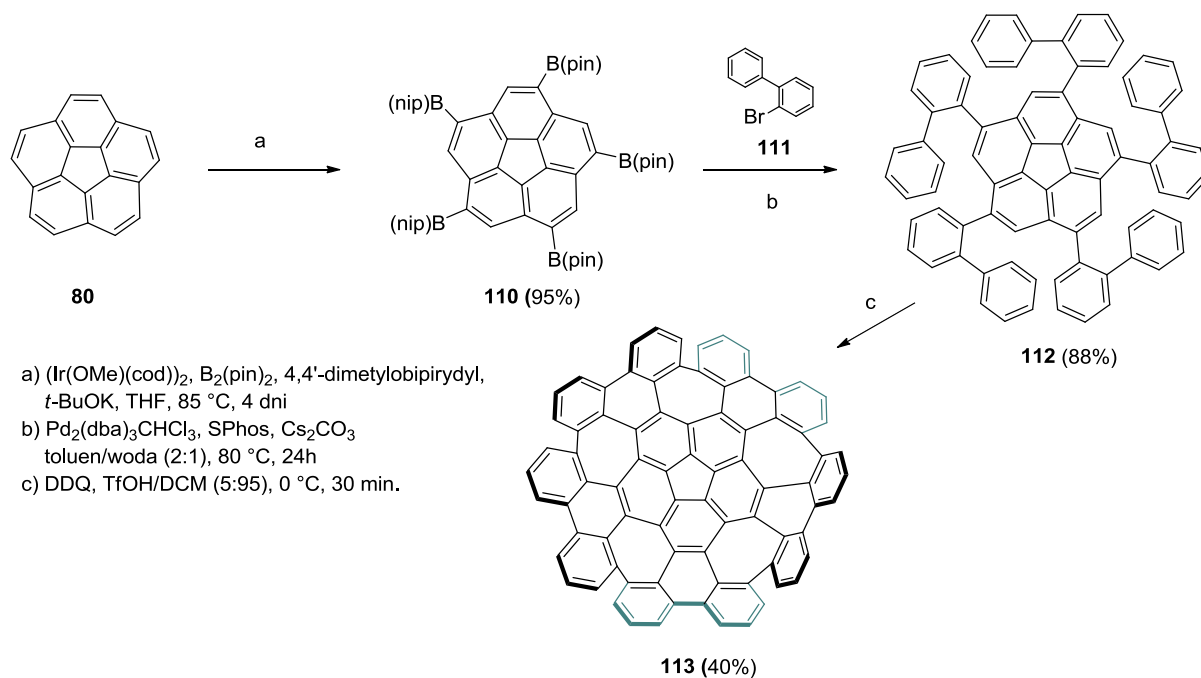
⁵⁰ E. A. Jackson, B. D. Steinberg, M. Bancu, A. Wakamiya, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 484-485.

Zostały one następnie poddane katalizowanej solami palladu reakcji wewnątrzcząsteczkowego bezpośredniego arylowania w obecności silnej zasady DBU, w wysokiej temperaturze (170-180 °C), przy wspomaganiu promieniowania mikrofalowego. W rezultacie otrzymany został szereg pochodnych multi-indenokorannulenu **103-109** z wydajnościami 13-99% (Schemat 30).

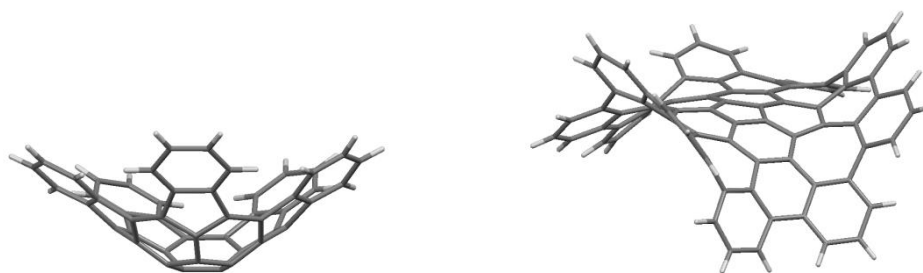


Schemat 30 Synteza korannulenu o π -rozszerzonym chromoforze

W 2013 roku Itami we współpracy ze Scottem opublikowali na łamach czasopisma *Nature Chemistry* syntezę w pełni sprzężonej π -rozszerzonej pochodnej korannulenu o strukturze siodła (*ang.* saddle-shaped). Niepodstawiony korannulen (**80**) poddany katalizowanej solami irydu reakcji bezpośredniej C-H borylacji bis(pinakolato)diborem daje ze znakomitą wydajnością pentakis(Bpin)korannulen **110**. Związek ten poddany dalej reakcji sprzęgania Suzukiego z 2-bromo-1,1'-bifenylem (**111**) daje pentabifenylokorannulen **112**. Związek ten poddany reakcji utleniającego sprzęgania za pomocą DDQ w kwasie trifluorometanosulfonowym tworzy związek z dziesięcioma nowymi wiązaniami C-C, który ze względu na bardzo duże naprężenia posiada strukturę siodła **113** (Schemat 31).⁵¹



Schemat 31 Synteza π -rozszerzonego korannulenu **113** w kształcie siodła

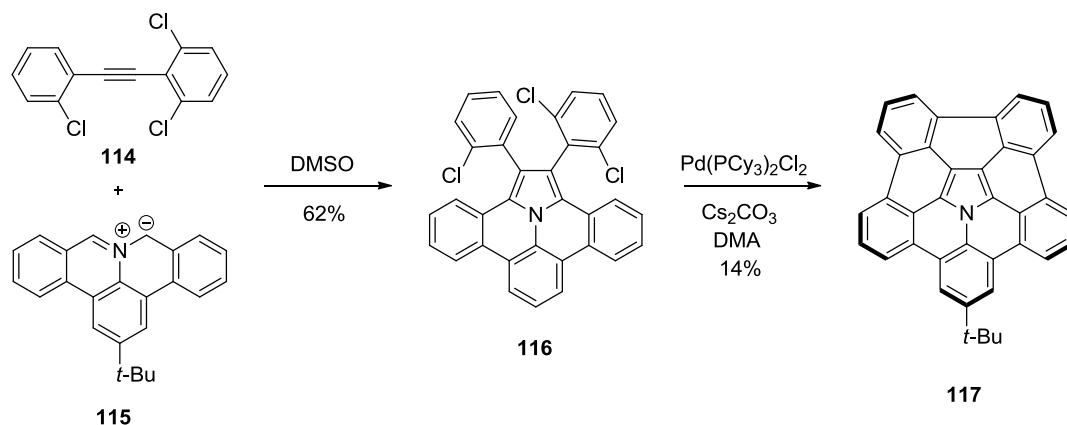


Rysunek 6 Struktury krystalograficzne pentaindenokorannulenu **109** (CCDC 624661) oraz π -rozszerzonego korannulenu **113** (CCDC 919707)

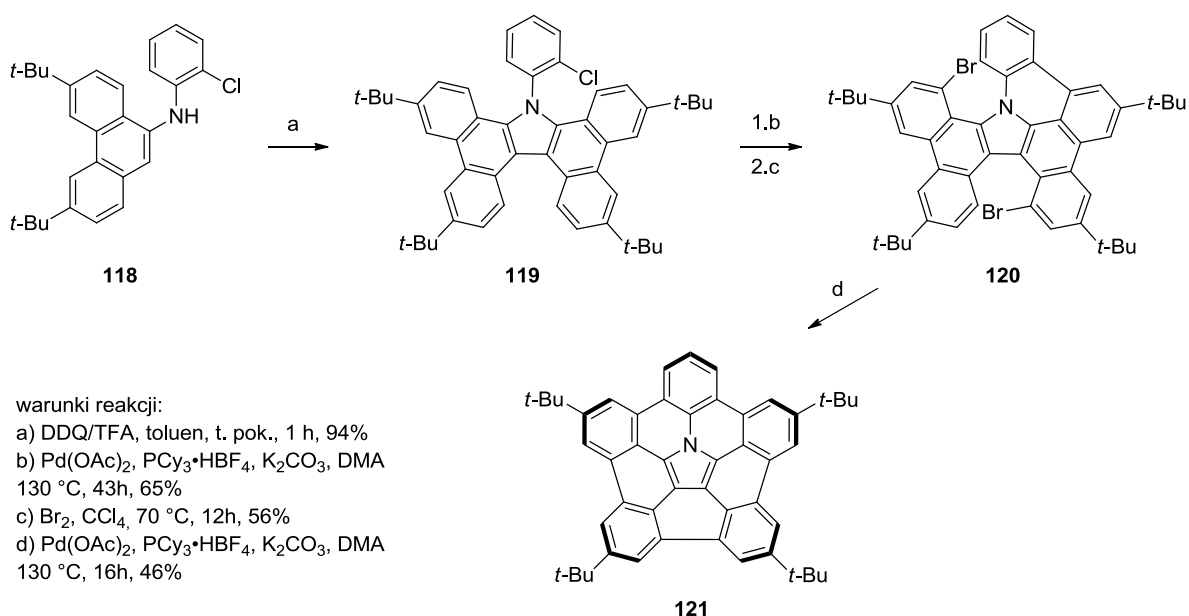
Jak dowodzą powyższe przykłady, synteza wykrzywionych π -rozszerzonych struktur, wymaga w ostatnim etapie dość drastycznych warunków reakcji, które rzadko tolerują pochodne heterocykliczne. Wbudowanie heteroatomu w strukturę powinno powodować zmianę właściwości elektronowych w porównaniu z „czystymi” węglowodorami. Pomimo, iż otrzymywanie heterocyklicznych pochodnych policyklicznych węglowodorów aromatycznych wciąż jest wyzwaniem,

⁵¹ K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 739-744.

w 2015, po raz pierwszy w historii dwa japońskie zespoły niezależnie otrzymały związki będące formalnie analogami azakorannulenu (Schematy 32 i 33).^{52,53}



Schemat 32 Synteza pierwszej pochodnej azakorannulenu **117**



Schemat 33 Synteza drugiej pochodnej azakorannulenu **121**



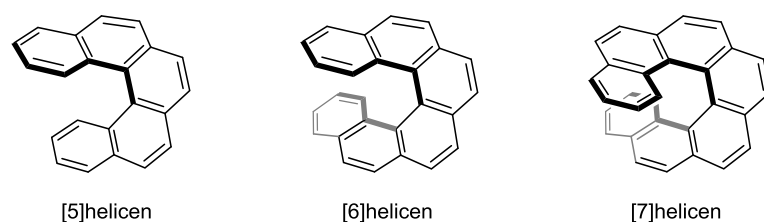
Rysunek 7 Struktura krystalograficzna azakorannulenu **117** (CCDC 1057910)

⁵² S. Ito, Y. Tokimaru, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7256-7260.

⁵³ H. Yokoi, Y. Hiraoka, S. Hiroto, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8215-8223.

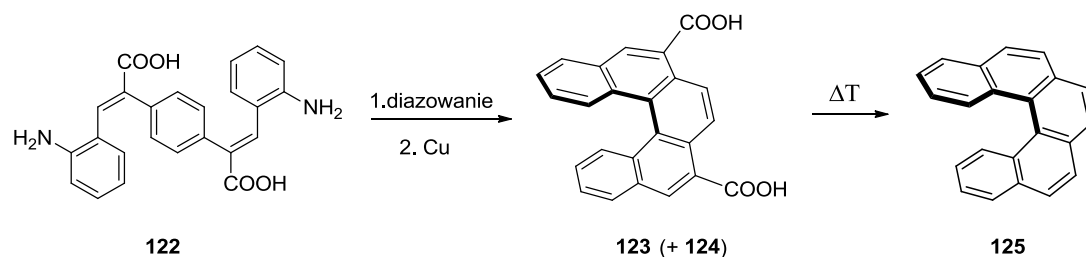
7.2.2.2. [n]Heliceny i ich heterocykliczne analogi

[n]Heliceny należą do grupy policyklicznych węglowodorów aromatycznych posiadających zakrzywioną powierzchnię.⁵⁴ Podobnie jak [n]cyrkuleny posiadają pierścienie benzenowe sprzężone ze sobą na sposób *orto*. W przeciwieństwie do [n]cyrkulenów posiadają dwa „niedomknięte” końce. Sprzężenie *orto* pierścieni benzenowych ze względu na zawadę steryczną prowadzi do powstania spiralnych struktur. Liczba *n* oznacza liczbę sprzężonych ze sobą pierścieni benzenowych. Naukowcom udało się już zsyntezować tak nieprawdopodobne struktury jak [16]helicen.⁵⁵ Heliceny są związkami chiralnymi mogą zatem występować w formie dwóch enancjomerów (P)- spirala prawoskrętna oraz (M)- spirala lewoskrętna. Jeśli nie zostało podane inaczej to wszystkie przedstawione syntezy dotyczą otrzymywania mieszanin racemicznych. Na poniższym rysunku przedstawione są struktury przykładowych helicenów.



Rysunek 8 Struktury [n]helicenów dla n=5,6,7

Pierwszy [5]helicen został otrzymany w 1918 roku przez Klinglera i współpracowników.⁵⁶ Związek **122** poddany został reakcji Pschorra,⁵⁷ polegającej na diazowaniu grup aminowych, a następnie rodnikowym sprzęganiu przy pomocy soli miedzi. W wyniku tej reakcji otrzymali mieszaninę izomerów dikwasów helikalnego **123** i płaskiego **124**. Wydajność reakcji była niska, ponadto oddzielenie tych dwóch produktów przysporzyło autorom wielu trudności. Związek **123** poddany ogrzewaniu dekarboksyluje z utworzeniem [5]helicenu (**125**). Metoda oczyszczania związku **123** była później udoskonalona przez Cooka (Schemat 34).⁵⁸



Schemat 34 Pierwsza synteza racemicznego [5]helicenu **125**

⁵⁴ a) Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463-1535; b) M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 968-1006.

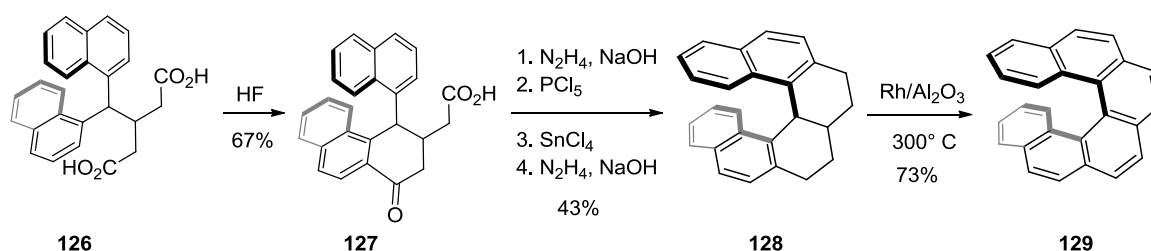
⁵⁵ K. Mori, T. Murase, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6847-6851.

⁵⁶ R. Weitzenböck, A. Klingler, *Monatsh. Chem.* **1918**, *39*, 315-323.

⁵⁷ R. Pschorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, *29*, 496-501.

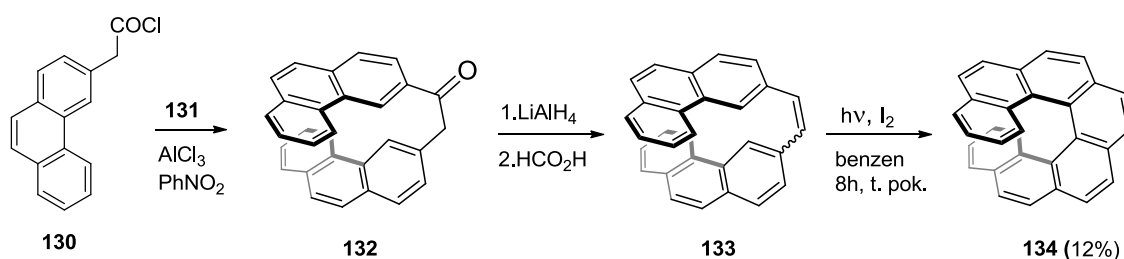
⁵⁸ J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1592-1597.

Kolejnym kamieniem milowym w chemii helicenów, było otrzymanie w 1955 roku przez grupę Newmana pierwszego [6]helicenu (**129**).⁵⁹ Dokonali oni spektakularnego jak na tamte lata rozdziału diastereoizomerów poprzez kompleksy przeniesienia ładunku. Jako substratu użyli dikwasu 3-(di(naft-1-ylo)metylo)pentanowego (**126**). Metoda polega na kolejnych reakcjach Friedla-Craftsa i redukcji grup karbonylowych w rezultacie powstaje nienasycona pochodna helicenu **128**. Związek ten poddany odwodornieniu rodem na tlenku glinu w temperaturze 300 °C prowadzi do otrzymania [6]helicenu (**129**).



Schemat 35 Pierwsza synteza [6]helicenu (**129**)

Pomimo tych dwóch odkryć liczba prac dotycząca helicenów znacząco nie wzrosła do czasu trzeciego wielkiego wydarzenia, mianowicie fotochemicznej syntezy [7]helicenu przez Martina i współpracowników w 1967 roku.⁶⁰ Od tamtego momentu można mówić o gwałtownym rozwoju chemii [*n*]helicenów, gdyż odpowiednie stilbeny wykorzystywane w tej metodzie z łatwością można otrzymać w reakcji Wittiga. Pierwszy etap syntezy to reakcja Friedla-Craftsa pomiędzy chlorkiem kwasu fenantrylooctowego **130**, a fenantrenem (**131**), w wyniku której powstaje keton **132**. Natępcza redukcja glinowodorkiem litu i odwodnienie przy użyciu kwasu mrówkowego prowadzi do mieszaniny izomerów (*E*) i (*Z*) difenantryloetylenów **133**. Poddanie tej mieszaniny reakcji z jodem przy naświetlaniu prowadzi do otrzymania mieszaniny racemicznej [7]helicenu (**134**) (Schemat 36).



Schemat 36 Pierwsza fotochemiczna synteza [7]helicenu (**133**)

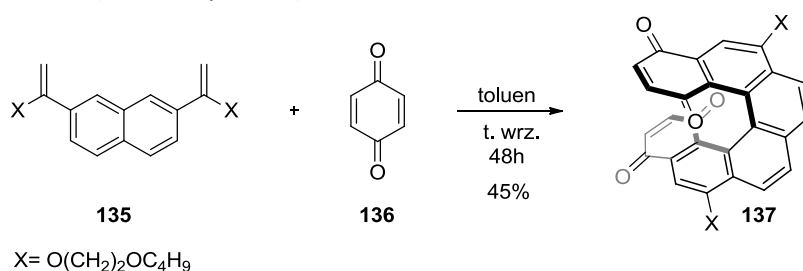
Od tamtego czasu powstało bardzo wiele publikacji dotyczących syntezy analogów [*n*]helicenów. Początkowo metody ich otrzymywania głównie opierały się na wykorzystaniu fotocyklizacji,⁶¹ reakcji

⁵⁹ a) M. S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3420-3421; b) M. S. Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4765-4770.

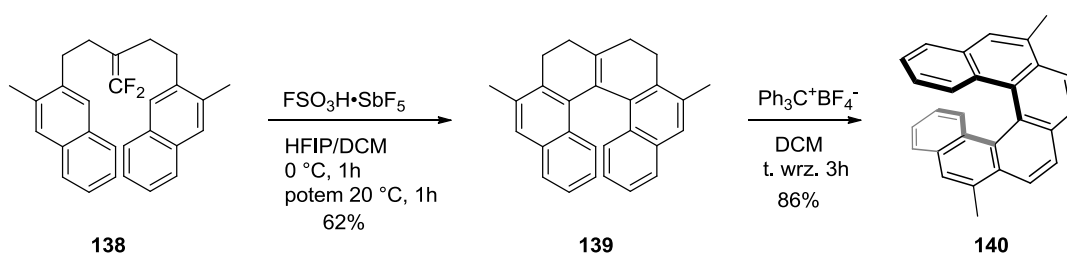
⁶⁰ M. Flammand-Barbieux, J. Nasielski, R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *7*, 743-744.

⁶¹ a) A. Sudhakar, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2231-2234; b) L. Liu, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6831-6834; c) L. Liu, B. W. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769-3775; d) R. Pathak, K. Vandayar, W. A. L. van Otterlo, J. P. Michael, M. A. Fernandes, C. B. de Koning, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3504-3509.

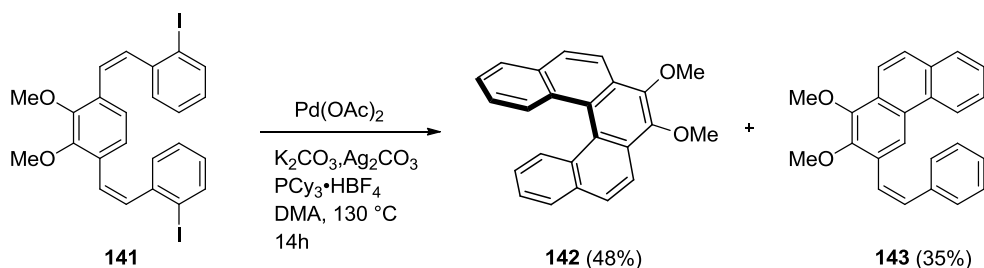
Dielsa-Aldera⁶² oraz Friedla-Craftsa.⁶³ Ostatnio równie popularne stały się reakcje katalizowane kompleksami palladu⁶⁴ i rutenu.⁶⁵ Poniżej przedstawione są przykładowe syntezy helicenów wyżej wymienionymi metodami (Schematy 37-40).



Schemat 37 Otrzymywanie analogu [6]hellicenu **137** w reakcji Dielsa-Aldera



Schemat 38 Wykorzystanie reakcji Friedela-Craftsa w syntezie pochodnej [6]hellicenu **140**



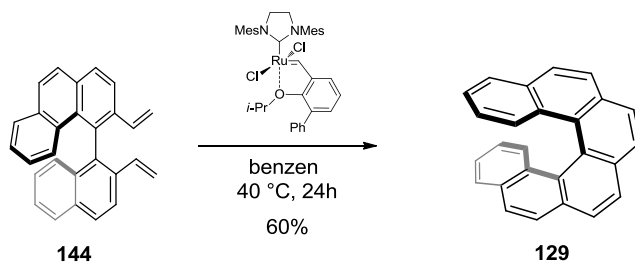
Schemat 39 Otrzymywanie podstawionego [5]hellicenu **142** w reakcji sprzęgania katalizowanej palladem

⁶² a) N. D. Willmore, L. Liu, T. J. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1093-1095; b) N. D. Willmore, D. A. Hoic, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1889-1891; b) T. J. Katz, L. Liu, N. D. Willmore, J. M. Fox, A. L. Rheingold, S. H. Shi, C. Nuckolls, B. H. Rickman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10054-10063; c) J. M. Fox, N. R. Goldberg, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7456-7462; d) M. C. Carreño, R. Hernández-Sánchez, J. Mahugo, A. Urbano, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1387-1390.

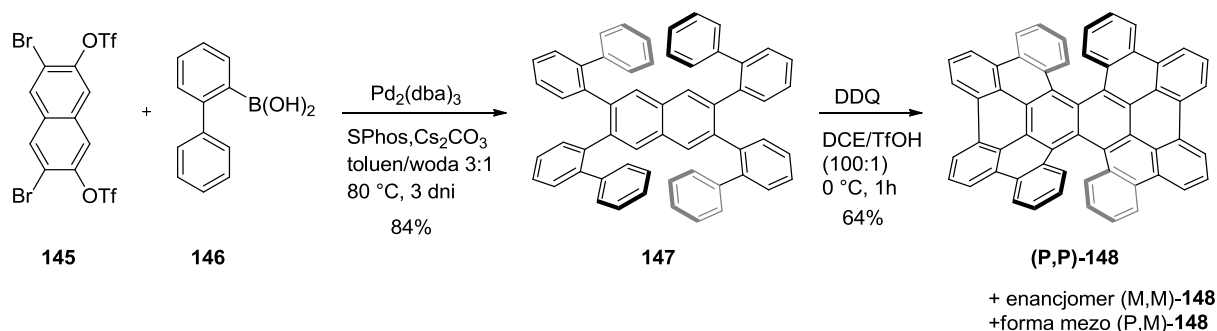
⁶³ a) J. Ichikawa, M. Yokota, T. Kudo, S. Umezaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4870-4873; b) G. Pieters, A. Gaucher, D. Prim, J. Marrot, *Chem. Commun.* **2009**, 4827-4828.

⁶⁴ a) K. Kamikawa, I. Takemoto, S. Takemoto, H. Matsuzaka, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7406-7408; b) X. Xue, L. T. Scott, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3937-3940; c) M. Shimizu, I. Nagao, Y. Tomioka, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8096-8099.

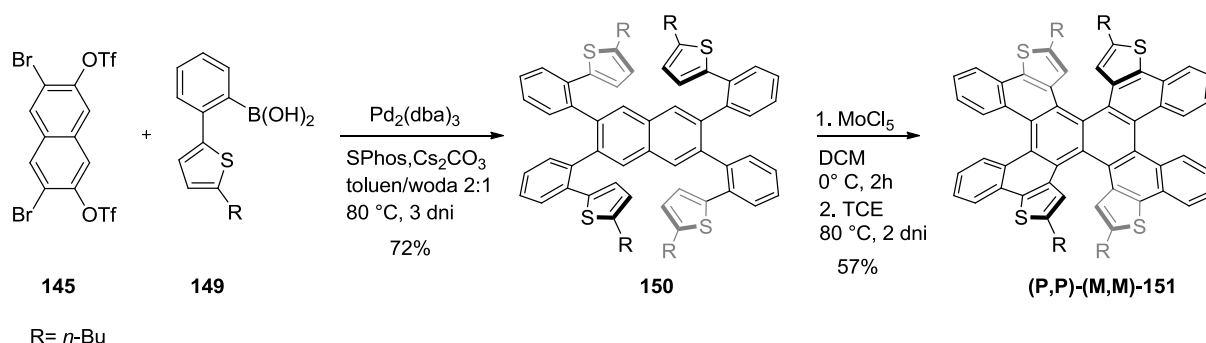
⁶⁵ S. K. Collins, A. Grandbois, M. P. Vachon, J. Côté, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2923-2926.

Schemat 40 Otrzymywanie [6]helicenu (**129**) na drodze metatezy

W 2015 roku Itami wraz ze współpracownikami wykorzystując połączenie sprzężenia Suzukiego z reakcją utleniającego sprzężenia otrzymali π -rozszerzoną pochodną podwójnego [6]helicenu **148**. Jako substratów do reakcji Suzukiego użyli kwasu 2-bifenyloboronowego (**146**) oraz tetrapodstawionego naftalenu **145**. W rezultacie otrzymali pochodną naftalenu **147** podstawioną bifenyłami w pozycjach 2, 3, 6 i 7. Poddanie związku **147** reakcji utleniającego sprzężenia z DDQ z dodatkiem kwasu triflowego prowadzi do powstania trzech diastereoizomerów π -rozszerzonego podwójnego helicenu **148**, dwóch enancjomerów (P,P) i (M,M) oraz formy mezo (P,M) (Schemat 41).⁶⁶ Autorom udało się rozdzielić wszystkie trzy diastereoizomery za pomocą chromatografii kolumnowej z chiralnym wypełnieniem.

Schemat 41 Synteza π -rozszerzonego podwójnego [6]helicenu **148**

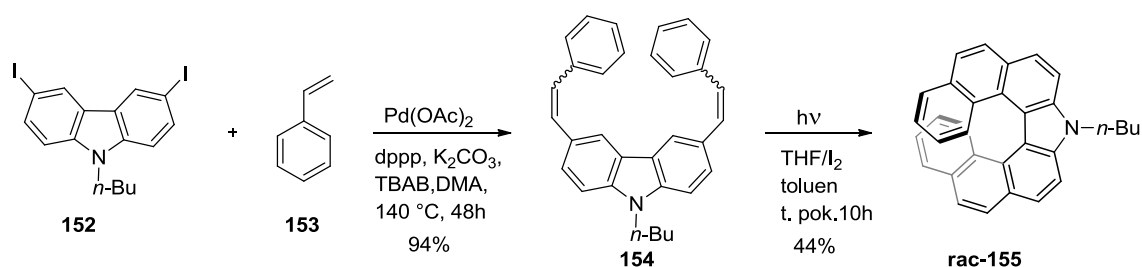
Rok później ta sama grupa opublikowała analogiczną syntezę poczwórnego helicenu zawierającego cztery pierścienie tiofenowe w swej strukturze (Schemat 42).⁶⁷

Schemat 42 Synteza heterocyklicznego analogu poczwórnego helicenu **151**

⁶⁶ T. Fujikawa, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *147*, 7763-7768.

⁶⁷ T. Fujikawa, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3587-3595.

Ze względu na rozwój optoelektroniki organicznej coraz większy nacisk kładzie się na syntezę heterocyklicznych analogów helicenu, ze względu na korzystny wpływ heteroatomu w strukturze policyklicznych węglowodorów aromatycznych na właściwości optyczne i elektroniczne.⁶⁸ Znakomita większość przykładów dotyczy syntezy analogów z wbudowanymi atomami azotu,⁶⁹ w szczególności typu pirolowego (Schemat 43) oraz tlenu i siarki (Schemat 44).⁷⁰ Jeśli chodzi o aza analogi otrzymywane są one głównie poprzez odpowiednią funkcjonalizację wyjściowego karbazolu i następcze zamykanie pierścieni metodami opisanymi wcześniej. Poniżej przedstawiona jest synteza aza[7]helicenu **155**. Odpowiedni 3,6-dijodokarbazol **152** poddany reakcji Hecka ze styrenem (**153**) przekształcany jest w 3,6-distyrylokarbazol **154** (mieszanina izomerów). Poddanie tego związku reakcji z jodem pod wpływem naświetlania prowadzi do powstania aza[7]helicenu **155**.^{69d} W analogiczny sposób otrzymano został również aza[9]helicen.^{69h}



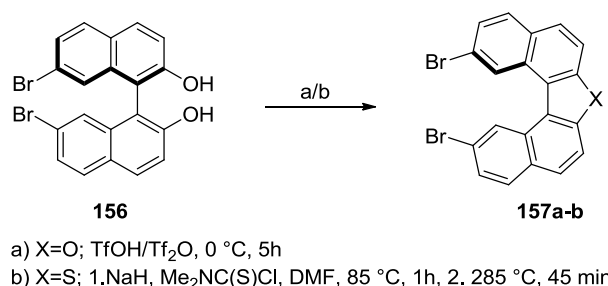
Schemat 43 Synteza aza[7]helicenu **155**

Analogi [5]helicenu zawierającego atomy tlenu lub siarki można otrzymać z odpowiednich binoli **156**. Binol **156** w reakcji z kwasem i bezwodnikiem triflowym tworzy oksa[5]helicen **157a**. Gdy natomiast do reakcji użyje się chlorku dimetylokarbamoiu, powstanie podwójny *O*-tiokarbaminian, który pod wpływem temperatury 285 °C zostaje przekształcony w tio[5]helicen **157b**.^{70c}

⁶⁸ a) T. Caronna, R. Sinisi, M. Catellani, L. Malpezzi, S. V. Meille, A. Mele, *Chem. Commun.* **2000**, 1139-1140; b) U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5037-5040; c) H. Tsuji, C. Mitsui, L. Ilies, Y. Sato, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11902-11903.

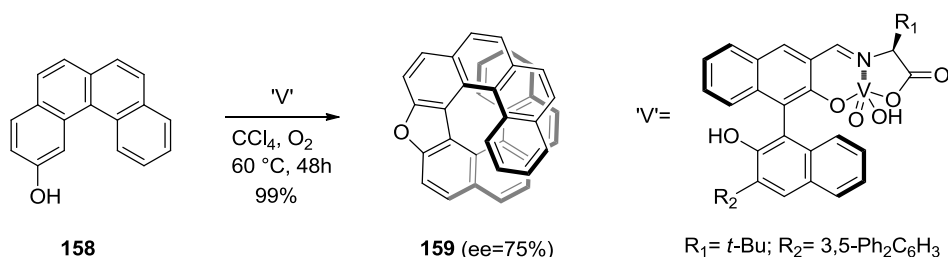
⁶⁹ a) S. D. Dreher, D. J. Weix, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3671-3678; b) K. Nakano, Y. Hidehira, K. Takahashi, T. Hiyama, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7136-7138; (c) K. Shiraishi, A. Rajca, M. Pink, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9312-9313; d) G. M. Upadhyay, H. R. Talele, S. Sahoo, A. V. Bedekar, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5394-5399; e) M. Ben Braiek, F. Aloui, B. Ben Hassine, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2763-2766; f) L. Kötzner, M. J. Webber, A. Martínez, C. De Fusco, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5202-5205; g) G. M. Upadhyay, A. V. Bedekar, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5644-5649; h) G. M. Upadhyay, H. R. Talele, A. V. Bedekar, *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (17), 7751-7759.

⁷⁰ a) A. Dore, D. Fabbri, S. Gladiali, *Tetrahedron Assym.* **1995**, *6*, 779-788; b) S. Cossu, O. De Lucchi, D. Fabbri, G. Valle, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 6073-6084; c) J. Schneider, M. Nieger, K. Nättinen, K. H. Dötz, *Synthesis* **2005**, *7*, 1109-1124; d) M. Salim, A. Akutsu, T. Kimura, M. Minabe, M. Karikomi, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4518-4520; e) M. Salim, H. Ubukata, T. Kimura, M. Karikomi, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6591-6593.



Schemat 44 Synteza heterocyklicznych analogów [5]helicenu **157** zawierającego tlen lub siarkę

Zupełnie niedawno ukazała się praca dotycząca enancjoselektywnej syntezy oksa[9]helicenu (**159**) otrzymywanego w jednym etapie z benzo[*c*]fenantren-2-olu (**158**). Reakcja ta jest katalizowana skomplikowanymi chiralnymi kompleksami wanadu(V). Jest to synteza typu one-pot, pierwszy etap polega na utleniającym sprzęganiu z wytworzeniem π -rozszerzonego analogu binolu, a następnie w tych warunkach dochodzi do wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji z utworzeniem oksa[9]helicenu (**159**). Pożądany produkt otrzymany został ze znakomitą wydajnością 99%, oraz z dobrym nadmiarem enancjomerycznym równym 75% (Schemat 45).⁷¹



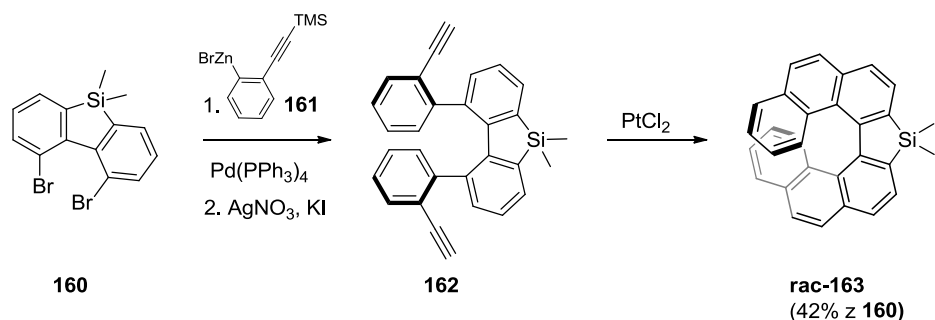
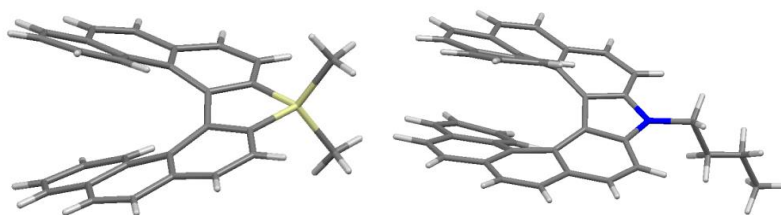
Schemat 45 Jednoetapowa, enancjoselektywna synteza oksa[9]helicenu (**159**)

Mimo, iż przytłaczająca większość przykładów dotyczy syntezy analogów posiadających azot, tlen lub siarkę, ostatnimi czasy również opublikowano przykłady zawierające krzem⁷² i fosfor⁷³. Wbudowanie krzemu w strukturę helicenu wzmacnia luminescencję oraz poprawia transport elektronów wzdłuż cząsteczki (Schemat 46),^{72a} natomiast obecność atomu fosforu w strukturze λ^5 -fosfa[7]helicenu sprawia, iż wykazuje on bardzo wysoką aktywność optyczną, dużą fotoluminescencję oraz interesujące upakowanie krystalograficzne.^{73a}

⁷¹ M. Sako, Y. Takeuchi, T. Tsujihara, J. Kodera, T. Kawano, S. Takizawa, H. Sasai, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (36), 11481-11484.

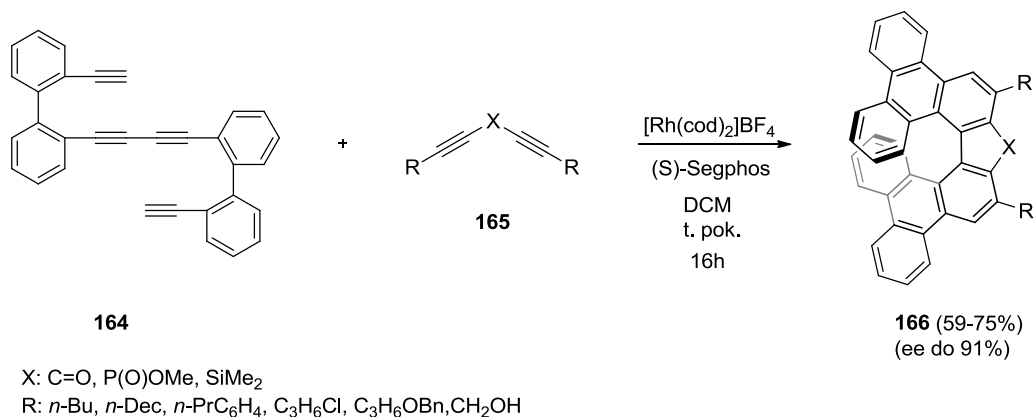
⁷² a) H. Oyama, K. Nakano, T. Harada, R. Kuroda, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2104-2107; b) M. Murai, R. Okada, A. Nishiyama, K. Takai, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4380-4383.

⁷³ a) K. Nakano, H. Oyama, Y. Nishimura, S. Nakasako, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 719-723; b) Y. Sawada, S. Furumi, A. Takai, M. Takeuchi, K. Noguchi, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4080-4083; c) K. Murayama, Y. Oike, S. Furumi, M. Takeuchi, K. Noguchi, K. Tanaka, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1409-1414.

Schemat 46 Synteza odpowiedniego sila[7]helicenu **163**

Rysunek 9 Struktury krystalograficzne sila[7]helicenu (CCDC 943238) oraz aza[9]helicenu (CCDC 1025231)

Tanaka i współpracownicy przedstawili niezwykle interesującą metodą otrzymywania π -rozszerzonych heterocyklicznych pochodnych helicenu zawierających krzem lub fosfor **166**. Autorzy wykorzystali nader pomysłową metodologię polegającą na katalizowanej solami rodu enancjoselektywnej [2+2]-cykloaddycji biarylotetraynów **164** i z 1,4-diydami **165** (Schemat 47).^{73b}

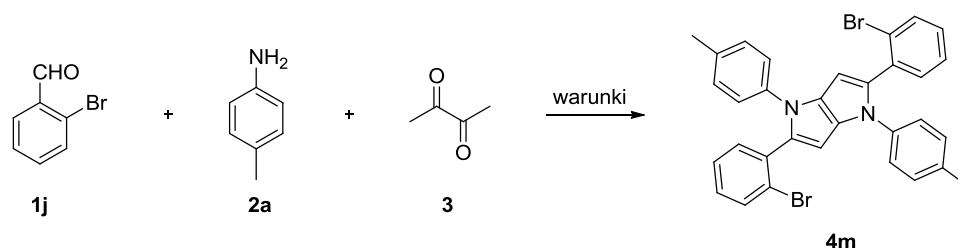
Schemat 47 Synteza π -rozszerzonych heterocyklicznych [7]helicenów **166**

7.3. Wyniki własne

Swoją pracę rozpocząłem od optymalizacji syntezy 1,2,4,5-tetraarylopirolo[3,2-*b*]piroli. Jako substraty modelowe wybrałem 2-bromobenzaldehyd (**1j**) oraz *p*-toluidynę (**2a**). Modelowy pirolo[3,2-*b*]pirol **4m** powstawał z wydajnością 35% w warunkach opisanych w publikacji.³ W celu zwiększenia wydajności przebadłem wpływ użytego rozpuszczalnika, temperatury oraz dodatku kwasu (zarówno Brønsteda jak i Lewisa). Prowadzenie reakcji w temperaturze 150 °C stosując jako rozpuszczalnika kwas *para*-toluenosulfonowy bądź trifluorometanosulfonowy prowadzi jedynie do otrzymania substancji smolistych. Okazało się jednak, że prowadzenie reakcji w kwasie octowym z katalitycznym dodatkiem

mocnych kwasów powoduje wzrost wydajności reakcji. Najskuteczniejszym okazał się kwas *para*-toluenosulfonowy dodany w ilości 10% molowych. Oczekiwany produkt otrzymałem z wydajnością 49% (Tabela 1).

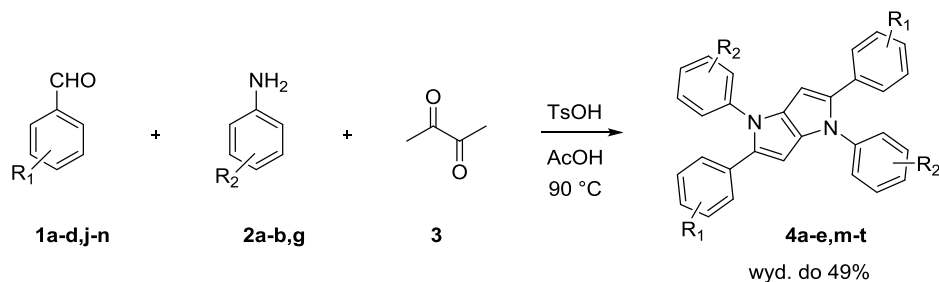
Tabela 1 Optymalizacja warunków reakcji otrzymywania tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirolu **4m**



| L.p. | Rozpuszczalnik | Katalizator ^a | Temperatura, °C | Wydajność, % |
|----------|----------------|--------------------------------|-----------------|--------------|
| 1 | AcOH | | 90 | 35 |
| 2 | TfOH | | 150 | - |
| 3 | TsOH | | 150 | - |
| 4 | TFA | | 80 | - |
| 5 | AcOH | TFA | 90 | 46 |
| 6 | AcOH | H ₂ SO ₄ | 90 | 36 |
| 7 | AcOH | AlCl ₃ | 90 | 43 |
| 8 | AcOH | TfOH | 90 | 39 |
| 9 | AcOH | TsOH | 90 | 49 |
| 10 | AcOH | TsOH ^b | 90 | 49 |
| 11 | AcOH | TsOH ^c | 90 | - |

^a 10% mol, ^b 20% mol, ^c równomolowo z aldehydem i aminą

Mając zoptymalizowany proces w ręku przystąpiłem do syntezy szeregu nowych 1,2,4,5-tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirolu z różnymi podstawnikami o charakterze elektronodonorowym (OMe, OC₃H₅) jak i elektronoakceptorowym (CN, SF₅, Br) w różnych pozycjach (Schemat 48). Wszystkie produkty zostały otrzymane z wyższymi wydajnościami w porównaniu z pierwotną procedurą gdy do reakcji użyłem dodatku kwasu *p*-toluenosulfonowego. Najbardziej zaskakującym odkryciem był fakt, iż pirolopirole zatłoczone sterycznie tworzone z *orto*-podstawionych benzaldehydów powstają z najwyższymi wydajnościami (45-49%).

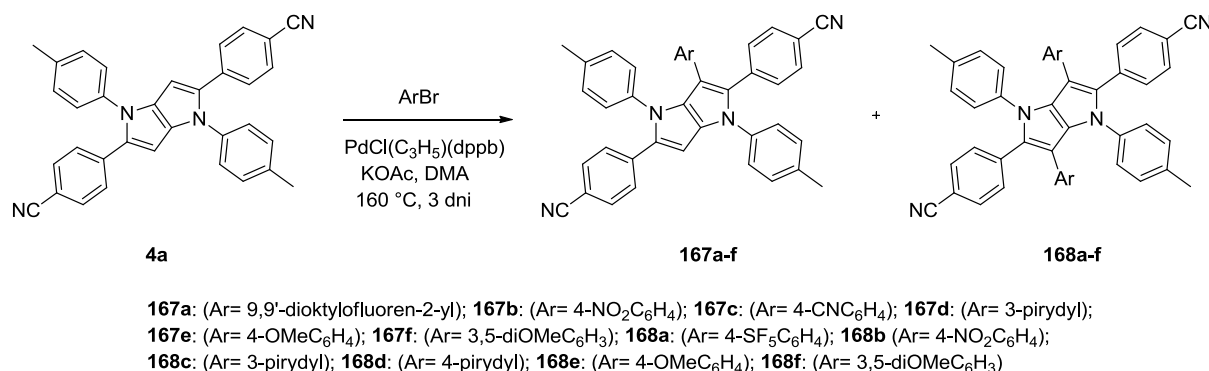


1j: (R₁= 2-Br); **1k:** (R₁= 4-SF₅); **1l:** (R₁= 2-OMe); **1m:** (R₁= 2-OC₃H₅); **1n:** (R₁= 4-CF₃) **2g:** (R₂= 4-SF₅); **4m:** (R₁= 2-Br i R₂= 4-Me); **4n:** (R₁= 2-OMe i R₂= 4-Me); **4o:** (R₁= 2-OC₃H₅ i R₂= 4-Me); **4p:** (R₁= 4-CN i R₂= 4-Br); **4r:** (R₁= 4-SF₅ i R₂= 4-SF₅); **4s:** (R₁= 4-SF₅ i R₂= 4-Me); **4t:** (R₁= 4-CF₃ i R₂= 4-Me);

Schemat 48 Otrzymywanie tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirolu **4a-t** zoptymalizowaną metodą

Kolejnym celem była synteza nieznanych wcześniej penta- oraz heksaarylowych pochodnych dihydropirolo[3,2-*b*]pirolu. W tym celu wykorzystałem mającą coraz większe znaczenie metodologię bezpośredniego arylowania. Początkowo próbowałem użyć szeroko stosowanych w tej metodzie

katalizatorów palladowych takich jak $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ czy $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Okazało się jednak, że warunki te były nieskuteczne, najprawdopodobniej ze względów sterycznych. Postanowiłem więc wykorzystać procedurę zaproponowaną przez Douceta do arylowania zatłoczonych sterycznie piroli, gdzie kluczowym elementem był katalizator $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$.⁷⁴ Warunki te okazały się skuteczne również w przypadku arylowania tetraarylopirolopiroli (Schemat 49).

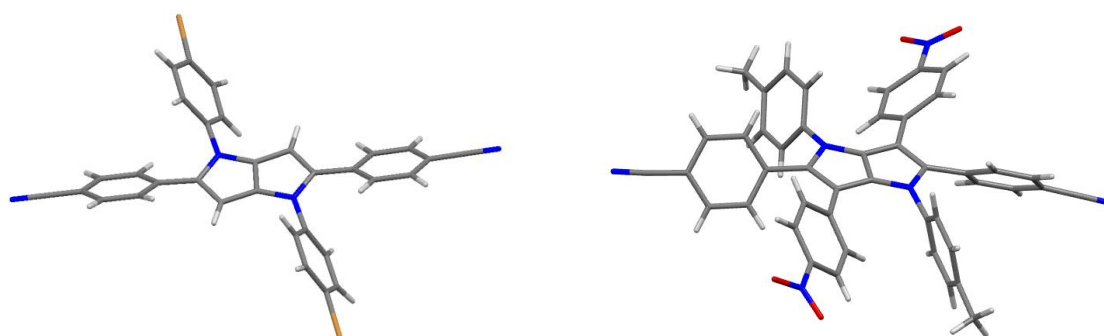


Schemat 49 Synteza penta- i heksaarylowych pochodnych pirolo[3,2-*b*]pirolu

Istotny wpływ na wynik reakcji miał charakter elektronowy użytego bromku (bądź jodku). W przypadku elektronodonorowych czynników aryłujących w przewodzie powstawały produkty monoarylowania. Produkty bisarylowania (heksaarylopirolo[3,2-*b*]pirole) powstawały głównie dla bromków elektroakceptorowych. Otrzymawszy bibliotekę nowych tetra-, penta- oraz heksaarylowych pochodnych 1,4-dihydropirolo[3,2-*b*]pirolu postanowiłem zbadać ich właściwości optyczne poprzez zmierzenie widm absorpcji i emisji. Na podstawie tych widm obliczyłem przesunięcia Stokesa oraz wydajności kwantowe fluorescencji (Φ_{fl}). Otrzymane barwniki funkcjonalne cechowały się intrygującymi właściwościami, przede wszystkim bardzo wysokimi wartościami Φ_{fl} nawet do 88%. Wpływ dodatkowych pierścieni aryłowych na widma absorpcyjne i emisyjne w penta- i heksapochodnych, w porównaniu z tetraarylopirolopirolami, był znikomy. Można zauważyć niewielkie przesunięcia batochromowe w widmach absorpcyjnych. Jeśli chodzi o widma emisyjne to nie obserwowałem żadnego przesunięcia, bądź było to niewielkie przesunięcie hipsochromowe. Racjonalnym wyjaśnieniem tych obserwacji, może być szczególne ułożenie wszystkich sześciu pierścieni w formie podwójnego śmigła. Kąt dwuścienny pomiędzy rdzeniem pirolo[3,2-*b*]pirolu a grupami aryłowymi w heksaarylowych pochodnych jest większy niż w porównaniu z tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirolami, co powoduje gorsze sprzężenie układu wiązań podwójnych π . Część związków została również zbadana pod kątem absorpcji dwufotonowej (2PA). Wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową (σ_2) były rzędu kilkuset GM ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1} \text{ foton}^{-1}$). Wartości te należy uznać za wysokie, biorąc pod uwagę ograniczone oddziaływanie donora z akceptorami w tych cząsteczkach, połączonych ze sobą wiązaniami biaryłowymi (kąt dwuścienny $35,6^\circ$). Tak wysokie wartości wynikają moim zdaniem z dwóch czynników. Po pierwsze mamy tu do czynienia ze związkami o budowie kwadrupolowej, które wykazują silniejszą absorpcję dwufotonową niż cząsteczki dipolowe. Nie mniej istotne jest jednak to, że donorem jest unikalnie bogaty w elektrony pirolo[3,2-*b*]pirol. Ze względu na ograniczenia sprzętowe, wartości σ_2 można było zbadać tylko w przedziale 700-1100 nm. To ograniczenie było o tyle niekorzystne, że w wielu przypadkach

⁷⁴ a) S. Bensaid, H. Doucet, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7655-7662; b) Y. Xu, L. Zhao, Y. Li, H. Doucet, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1423-1432; c) L. Zhao, C. Bruneau, H. Doucet, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 255-262.

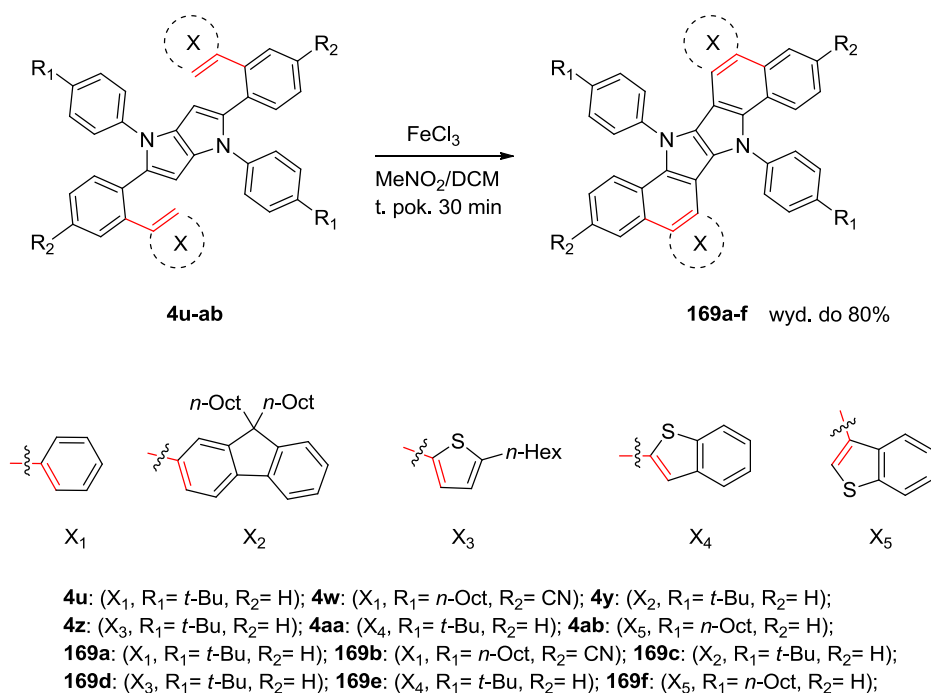
obserwowałem wzrost wartości σ_2 wraz z przesuwaniem się w kierunku 700 nm bez wyraźnego maksimum. Wyniki te umieszczone są w publikacji *J. Org. Chem.* **2014**. Omówione powyżej dane sugerowały, że absorpcja dwufotonowa w zakresie 560-700 nm jest warta głębszej analizy. W związku z tym te same związki zostały później zbadane przy użyciu bardziej zaawansowanego lasera, gdzie można było sprawdzić wartości σ_2 poniżej 700 nm. Wyniki tych pomiarów znajdują się w publikacji *Chem. Eur. J.* **2015**. Badania te wykazały, że maksima absorpcji dwufotonowej dla tetra- i pentapodstawionych pirolo[3,2-*b*]piroli znajdują się zazwyczaj przy $\lambda \approx 700$ nm, a w niektórych przypadkach (związki **4s** i **4t**) w okolicach 650 nm. Warto w tym miejscu zauważyć, że osiągnięcie znaczących wartości σ_2 w tym zakresie nie jest łatwe, ponieważ zazwyczaj czynniki które wpływają pozytywnie na przekrój czynny na absorpcję dwufotonową (tzn. rozszerzenie układu sprzężonych wiązań π oraz duża różnica rozkładu gęstości elektronowej pomiędzy stanem podstawowym a stanem wzbudzonym) jednocześnie batochromowo przesuwają widmo absorpcji liniowej (a tym samym również dwufotonowej). Uzyskane wyniki wyraźnie potwierdzają, że zarówno tetra- jak i pentapodstawione pochodne pirolo[3,2-*b*]pirolu zachowują się jak chromofory centrosymetryczne. Kwantowe reguły wyboru stanowią, że dla chromoforów centrosymetrycznych przejścia dozwolone jednofotonowo nie są dozwolone dwufotonowo i *vice versa*.⁷⁵



Rysunek 10 Struktury krystalograficzne tetraarylopirolo[3,2-*b*]pirolu **4p** (CCDC 1404494) i heksaarylopirolo[3,2-*b*]pirolu **168b** (struktura nieopublikowana)

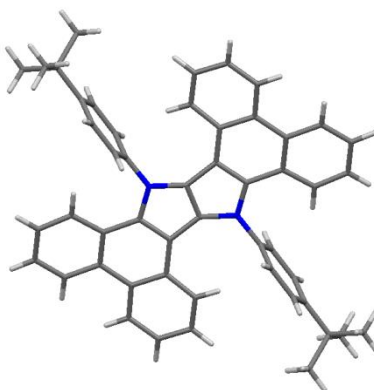
Kolejnym celem syntetycznym było otrzymanie płaskich π -rozszerzonych pochodnych o strukturze drabinkowej (*ang.* ladder-type). Głównym założeniem było wykorzystanie dwóch wolnych pozycji 3 i 6 bogatego w elektrony rdzenia pirolo[3,2-*b*]pirolu. Opierając się na wiedzy z poprzedniej publikacji, postanowiłem wykorzystać fakt, iż najwyższe wydajności otrzymywane są dla zatłoczonych sterycznie benzaldehydów. Rzeczywiście, gdy do reakcji użyłem aldehydu bifenylo-2-karboksyowego (**1o**) pożądany pirolo[3,2-*b*]pirol **4u** powstał z wydajnością 48%. Otrzymany związek poddałem reakcji utleniającego sprzęgania z chlorkiem żelaza(III). W rezultacie powstały dwa nowe wiązania C-C tworząc produkt będący π -rozszerzonym analogiem **169a**. Opracowawszy strategię syntetyczną otrzymałem serię π -rozszerzonych pochodnych pirolo[3,2-*b*]pirolu **169a-f** o budowie drabinkowej zawierające różne podstawniki oraz dodatkowe pierścienie heterocykliczne w swej strukturze (Schemat 50).

⁷⁵ M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **2009**, *48*, 3244-3266.



Schemat 50 Synteza π -rozszerzonych pirolo[3,2-*b*]piroli **169a-f** o budowie drabinkowej

Tak jak poprzednio postanowiłem zbadać właściwości fotofizyczne wszystkich otrzymanych związków. Zgodnie z oczekiwaniem rozszerzenie sprzężenia π powoduje znaczący wzrost wartości molowego współczynnika ekstynkcji (ϵ), w skrajnym przypadku nawet blisko trzykrotny. Powoduje również nieznaczne przesunięcie batochromowe absorpcji. Małe przesunięcie wynikać może z kąтового połączenia pierścieni. Nieoczekiwane natomiast są wyniki dotyczące widm emisyjnych. Otóż we wszystkich przypadkach zaobserwowałem, że rozszerzenie układu wiązań podwójnych π prowadzi do hipsochromowego przesunięcia emisji. Rozsądne wytłumaczenie przynosi struktura krystalograficzna związku **169a**. Wynika z niej, że kąt dwuścienny pomiędzy aryłem pochodzącym od aminy, a rdzeniem pirolo[3,2-*b*]piroli wynosi blisko 90°. Dla porównania ten sam kąt w tetraarylowej pochodnej pirolo[3,2-*b*]piroli **4p** wynosi 46°.

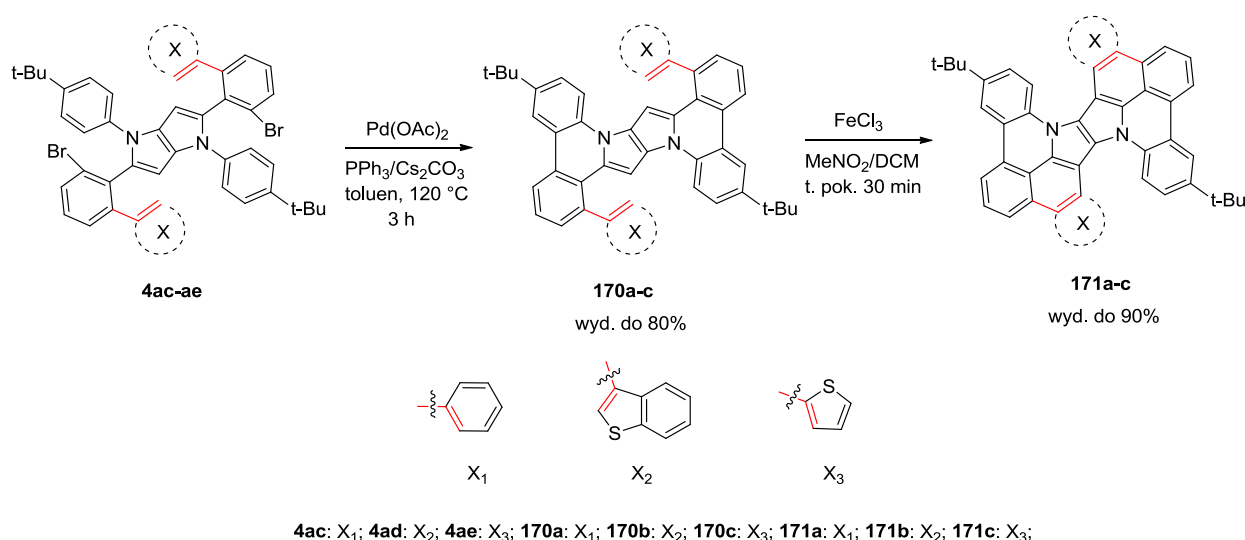


Rysunek 11 Struktura krystalograficzna (CCDC 1036922) π -rozszerzonego pirolo[3,2-*b*]piroli **169a** o budowie drabinkowej

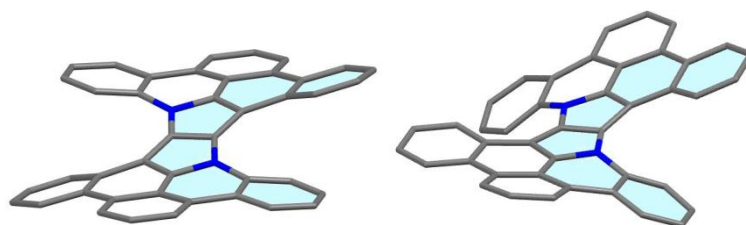
Wszystkie π -rozszerzone pochodne **169** są emiterami światła niebieskiego. Na uwagę zasługuje fakt, iż krzywe emisyjne tych związków są bardzo wąskie. Zmierzona szerokość połówkowa związku **169b**

wynosi zaledwie 45 nm. Jest to niezwykle istotny parametr z punktu widzenia zastosowań w organicznych diodach luminescencyjnych OLED (*ang.* Organic Light Emitting Diode), gdyż można mówić o „czystym” świetle niebieskim. Wyniki te znajdują się w publikacji *J. Org. Chem.* **2015**.

Podbudowany osiągniętymi wynikami postawiłem sobie kolejny ambitny cel, jakim było otrzymanie niepłaskich heterocyklicznych analogów policyklicznych węglowodorów aromatycznych zawierających rdzeń 1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]pirolu. Wykorzystując wiedzę dotyczącą pozytywnych wyników bezpośredniego arylowania oraz utleniającego sprzęgania, postanowiłem połączyć te dwie metodologie w jednym projekcie. Zaprojektowałem tetraarylopirololo[3,2-*b*]pirole **4ac-ae** posiadające w pozycjach 2 i 5 pierścienie fenylowe posiadające w pozycjach *ortho* atomy bromu i pierścienie aromatyczne bądź heteroaromatyczne. Również i tym razem odpowiednie pirololo[3,2-*b*]pirole otrzymałem z bardzo dobrymi wydajnościami (do 45%). Odpowiednie usytuowanie atomu bromu w pozycji *ortho* względem rdzenia, pozwoliło na wydajne otrzymanie π -rozszerzonych pochodnych **170a-c** w wyniku wewnątrzcząsteczkowego bezpośredniego arylowania katalizowanego octanem palladu. W kolejnym etapie, te płaskie związki zostały poddane reakcji utleniającego sprzęgania chlorkiem żelaza(III) tworząc pochodne **171a-c** o zakrzywionych strukturach, będące formalnie analogami podwójnego azahelicenu.



Schemat 51 Otrzymywanie niepłaskich π -rozszerzonych pirololo[3,2-*b*]pirolu **171a-c** o budowie podwójnego helicenu

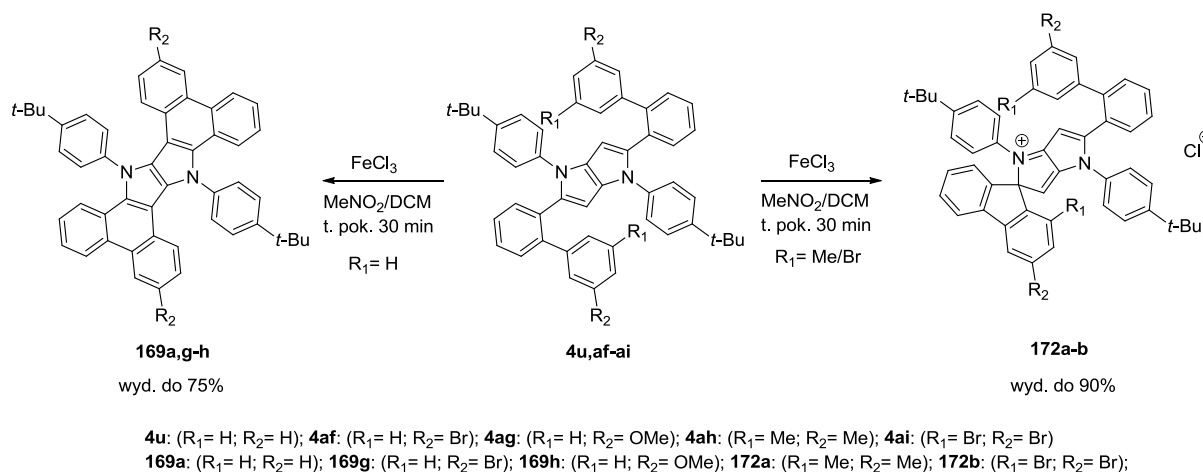


Rysunek 12 Struktury krystalograficzne (CCDC 1478563) dwóch diastereoizomerów związku **171a** (grupy *t*-butylowe i atomy wodoru zostały pominięte ze względu na przejrzystość)

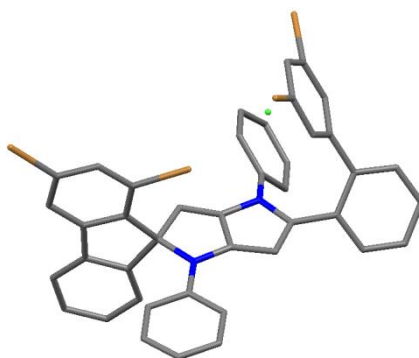
Ze względu na helikalne struktury, cząsteczki mogą występować w trzech diastereoizomerycznych formach: dwóch enancjomerów (*P,P*), (*M,M*) oraz formy mezo (*P,M*). Bariera energetyczna pomiędzy

przejściem z jednej formy w drugą, jest na tyle niska, że niemożliwe było oddzielenie tych izomerów na chiralnym HPLC. Negatywny wynik doświadczenia był później podparty odpowiednimi obliczeniami kwantowo-mechanicznymi. Niemniej jednak struktura krystalograficzna jednoznacznie potwierdziła obecność dwóch form, gdyż oba izomery kokryształują. Niezwykłą cechą jaką wykazują zsyntezowane heliceny jest ich solwatofluorochromizm, czyli czułość emisji na zmianę użytego rozpuszczalnika. Według mojej najlepszej wiedzy, nie ma w literaturze przykładu helicenu wykazującego podobne właściwości. Wyniki te opisane są w publikacji *Chem. Eur. J.* **2016**.

Ukoronowaniem moich badań było niespodziewane odkrycie dokonane podczas badań nad π -rozszerzonymi pirolo[3,2-*b*]pirolami. Okazuje się, że zawada steryczna przy atomie węgla biorącym bezpośredni udział w reakcji utleniającego sprzęgania pirolo[3,2-*b*]piroli ma kluczowy wpływ na ostateczny wynik reakcji (Schemat 52). Mianowicie, gdy zawada jest mała, powstają dwa nowe pierścienie sześciocłonowe z utworzeniem pochodnych o strukturze drabinkowej opisane wcześniej. Inna sytuacja następuje gdy zawada staje się duża. Okazuje się, że powstają wtedy sole zawierające atom węgla spiro. Zatem powstaje nowy pierścień pięciocłonowy, a atak kationorodnika wytworzonego przez chlorek żelaza(III) następuje na zajęty już atom węgla. Ponieważ powstały kation jest ubogi w elektrony, atak następuje tylko z jednej strony cząsteczki. Wyniki te były *post factum* w pełni potwierdzone obliczeniami kwantowo-mechanicznymi. Nowe chromofory emitują światło czerwone z umiarkowaną intensywnością Φ_{fl} = 22-34%. Wyniki te zostały opublikowane w *Chem. Commun.* **2016**.



Schemat 52 Produkty reakcji utleniającego sprzęgania pirolo[3,2-*b*]piroli **4** w zależności od zawady sterycznej



Rysunek 13 Struktura krystalograficzna soli pirolopiroliowej **172b** (CCDC 1487685) zawierającej atom węgla spiro w swojej strukturze (grupy *t*-butylowe i atomy wodoru zostały pominięte ze względu na przejrzystość)

Podsumowując w pełni wykorzystałem możliwości wynikające z obecności dwóch wolnych pozycji 3 i 6 w strukturze bardzo bogatego w elektrony rdzenia pirolo[3,2-*b*]pirolo w celu wytworzenia nowych wiązań C_{aryl}-C_{aryl} za pomocą bezpośredniego arylowania oraz utleniającego sprzęgania. Udało mi się zgromadzić bogatą bibliotekę bezprecedensowych pochodnych i analogów pirolo[3,2-*b*]pirolo. Otrzymane związki posiadały struktury zarówno płaskie, typu drabinkowego oraz niepłaskie przyjmujące budowę 'podwójnego śmigła' i helikalną. Zsyntezowane produkty posiadały intrygujące właściwości fotofizyczne, w tym wysokie wydajności kwantowe fluorescencji. Otrzymane związki typu drabinkowego odznaczały się bardzo wąskimi pasmami emisji światła niebieskiego, co jest bardzo istotnym parametrem jeśli chodzi o dobór barwnika w technologii OLED. Otrzymane pochodne azahelicenu niespodziewanie wykazywały znaczny solwatofluorochromizm i według mojej najlepszej wiedzy są to pierwsze przykłady związków o strukturze helikalnej wykazujące takie właściwości. Pochodne pirolo[3,2-*b*]pirolo posiadające w pozycjach 2 i 5 podstawniki elektrono-akceptorowe posiadały znaczące przekroje czynne na absorpcję dwufotonową przy bardzo krótkich długościach fali. Ponadto wykazałem zależność pomiędzy zawadą steryczną, a wynikiem reakcji utleniającego sprzęgania pirolo[3,2-*b*]piroli. W toku tych badań, odkryłem nowe chromofory będące solami pirolopiroliowymi, które odznaczały się umiarkowanie silną czerwoną fluorescencją. Prowadzone przeze mnie badania nad pochodnymi i analogami pirolo[3,2-*b*]pirolo przyczyniły się do znaczącego poszerzenia wiedzy nad reaktywnością i właściwościami optycznymi tego typu związków. Obiecujące własności fotofizyczne mogą również przyczynić się do wykorzystania tych barwników w zaawansowanych technologiach w przyszłości.

8. PUBLIKACJE ORYGINALNE

Tetraaryl-, Pentaaryl-, and Hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles: Synthesis and Optical Properties

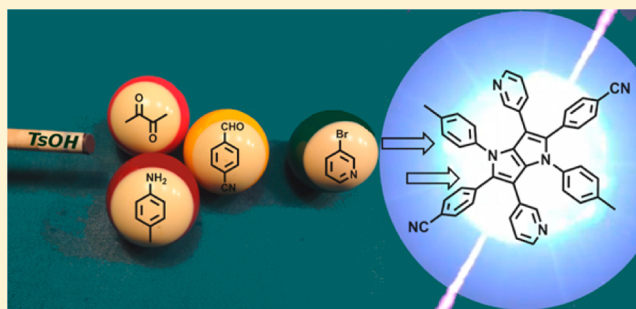
Maciej Krzeszewski,[†] Bjarne Thorsted,[‡] Jonathan Brewer,[‡] and Daniel T. Gryko^{*,†}

[†]Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 00-224 Warsaw, Poland.

[‡]Department of Biochemistry and Molecular Biology, University of Southern Denmark, Odense 200-701 Denmark. Tel: 45 6550 3505

S Supporting Information

ABSTRACT: Efficient conditions for the synthesis of tetra-, penta-, and hexasubstituted derivatives of 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole were developed. The tetraaryl derivatives were obtained in a novel one-pot reaction among aromatic aldehydes, aromatic amines, and butane-2,3-dione. After a thorough examination of various reaction parameters (solvent, acid, temperature) *p*-toluenesulfonic acid was identified as the crucial catalyst. As a result, 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles were obtained in the highest yields reported to date. The scope and limitation studies showed that this new method was particularly efficient for sterically hindered aldehydes (yields 45–49%). Pentaaryl- and hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles were prepared from tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles via direct arylation by employing both electron-poor and electron-rich aromatic and heteroaromatic haloarenes. Strategic placement of electron-withdrawing substituents at the 2-, 3-, 5-, and 6-positions produced an acceptor–donor–acceptor type fluorophore. The resulting multiply substituted heteropentalenes displayed intriguing optical properties. The relationship between the structure and photophysical properties for all compounds were directly compared and thoroughly elucidated. All synthesized products displayed strong blue fluorescence and exhibited moderate to large Stokes shifts (3000–7300 cm⁻¹) as well as high quantum yields of fluorescence up to 88%. Two-photon absorption cross-section values measured in the near-IR region were surprisingly high (hundreds of GM), given the limited conjugation in these propeller-shaped dyes.



INTRODUCTION

The ongoing development of new fluorescent dyes has proved to be an applicable and relevant field of organic chemistry. Over recent years, applications for fluorescent probes have expanded and the need for dyes with diverse spectral and physicochemical properties has increased. Despite numerous available fluorophores, new dyes for more specialized applications including single-photon fluorescence imaging,¹ two-photon absorption, and two-photon fluorescence microscopy are still required.^{2,3} In addition to classic fluorescent chemical platforms such as coumarins,^{4–6} fluorescein,^{7,8} and BODIPYs,^{9–11} investigators continue to seek new scaffolds.^{12–15}

1,4-Dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles are the least elaborated compounds among the family of 10- π -electron heterocycles called diheteropentalenes. The analogous thieno[3,2-*b*]thiophene^{16,17} and thieno[3,2-*b*]pyrrole¹⁸ cores are well-known and have been thoroughly studied and widely utilized in diverse fields of research. Their electronic structures make them interesting from both theoretical and synthetic perspectives. They have attracted the greatest interest in such fields as optoelectronics¹⁹ and polymers for organic light emitting diodes (OLEDs) and for other photovoltaic applications,²⁰ as well as organic dyes in dye-sensitized solar cells.²¹ In addition to their

ubiquity in materials science, thieno[3,2-*b*]thiophenes and thieno[3,2-*b*]pyrroles can be applied in biology and medicine.^{22–24}

The 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole scaffold was discovered in 1972 by Hemetsberger and Knittel.²⁵ Only a few methods for the synthesis of these cores were known until 2013, and they all require multiple-step syntheses and produce low overall yields. Mukai and co-workers obtained a derivative of 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole in the reaction between 1,4-bis(trimethylsilyl)benzene and methyl azidoformate followed by subsequent oxidation by DDQ.^{26,27} Dieck and co-workers reported the interesting methodology of treating diazasilacyclopentene with alcohol to generate N,N-disubstituted 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole.²⁸ Suzukamo et al. developed the synthesis of asymmetrical 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles utilizing derivatives of pyrrole-2-carboxyaldehyde in the Knoevenagel reaction with ethyl azidoacetate followed by thermal cyclization to form a new five-membered ring.²⁹ This method was improved by utilizing ruthenium salts to close the second pyrrole ring.³⁰ Recently, a new, versatile method for the

Received: February 3, 2014

Published: March 12, 2014

Supporting information for:

Tetra, Penta- and Hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles- Synthesis and Optical Properties

Maciej Krzeszewski,[†] Bjarne Thorsted,[‡] Jonathan Brewer[‡] and Daniel T. Gryko^{*†}

Table of contents

| | |
|---|--------|
| 1. Cyclic voltammetry of compounds 18 and 41..... | S2 |
| 2. Normalized absorption and emission spectra for synthesized compounds. | S3-S5 |
| 3. ¹ H and ¹³ C NMR spectra of compounds 4,14-23, 25,26,34-44. | S6-S50 |

1. General remarks.

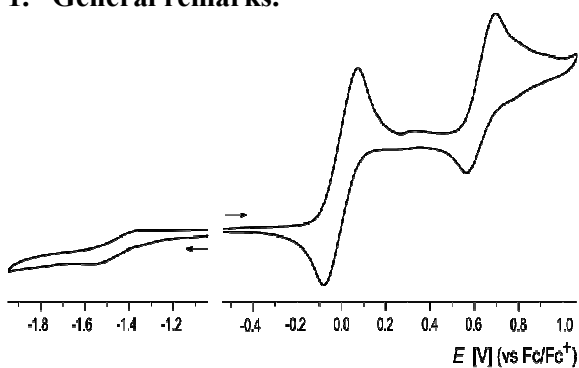


Figure S1. Cyclic voltammogram of compound 18

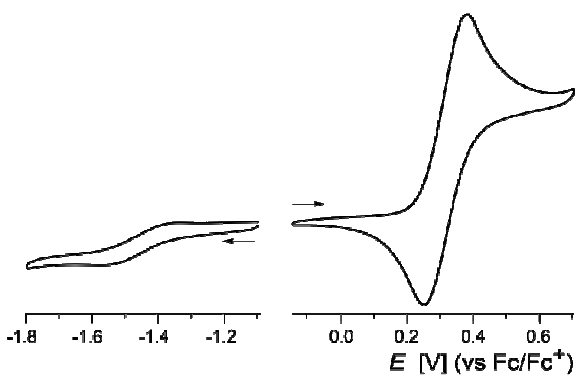


Figure S2. Cyclic voltammogram of compound 41

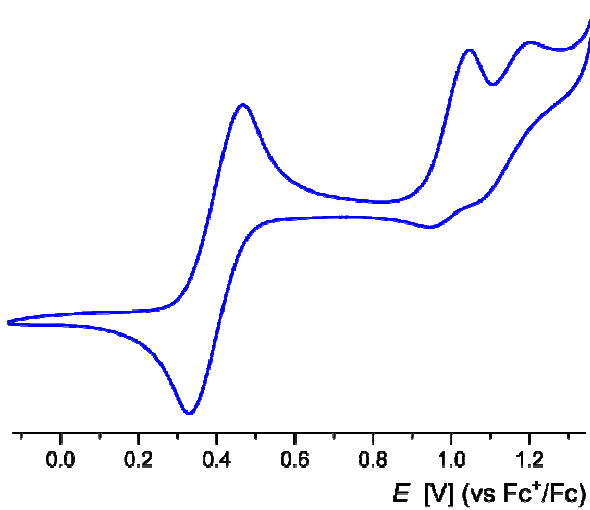
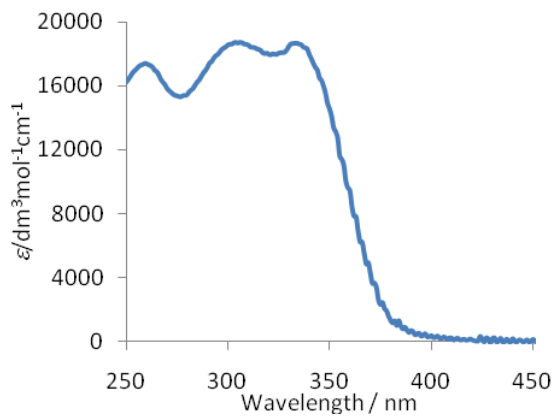


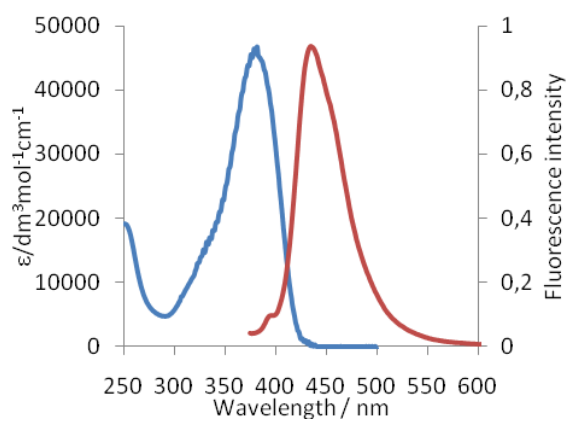
Figure S3. Cyclic voltammogram of compound 15

2. Normalized absorption and emission spectra for synthesized compounds.

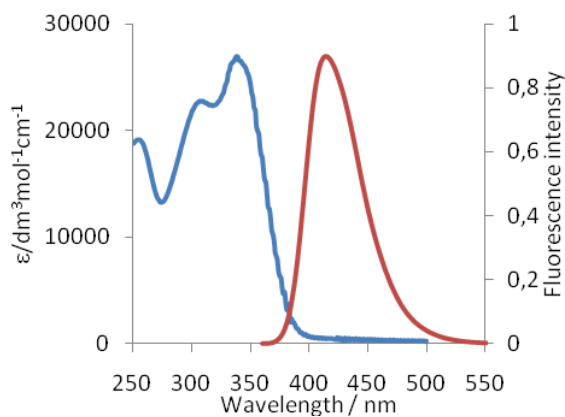
4



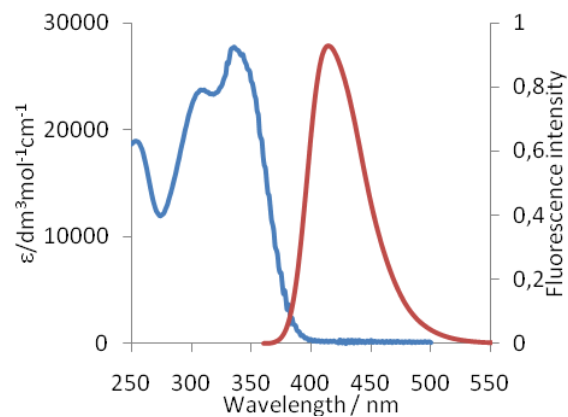
15



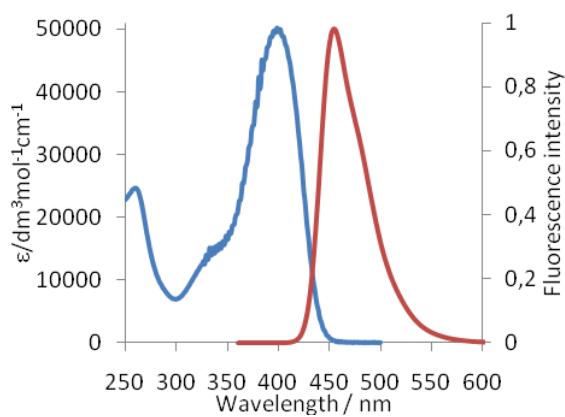
17



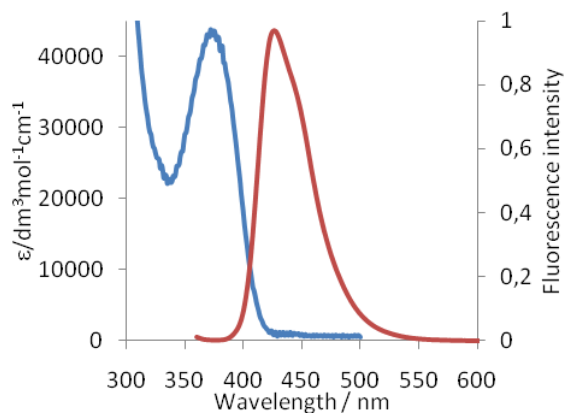
18



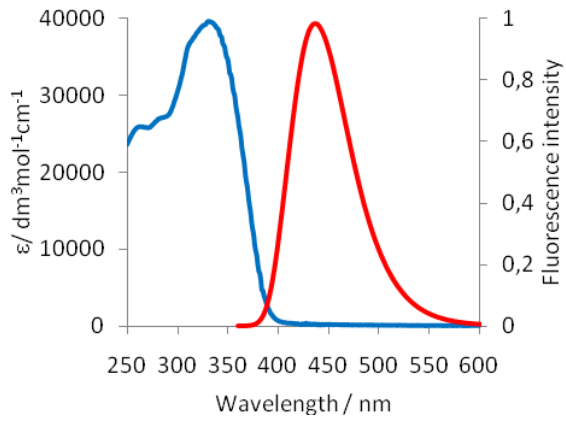
19



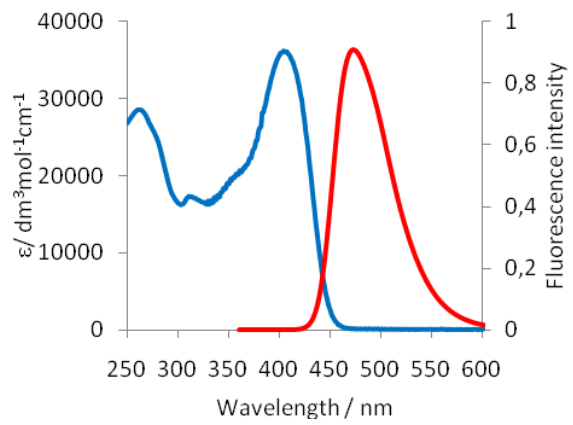
20



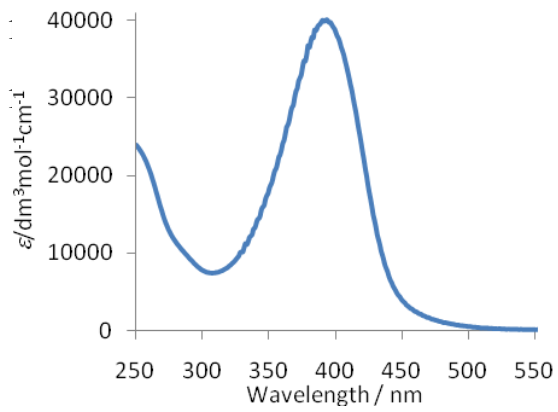
25



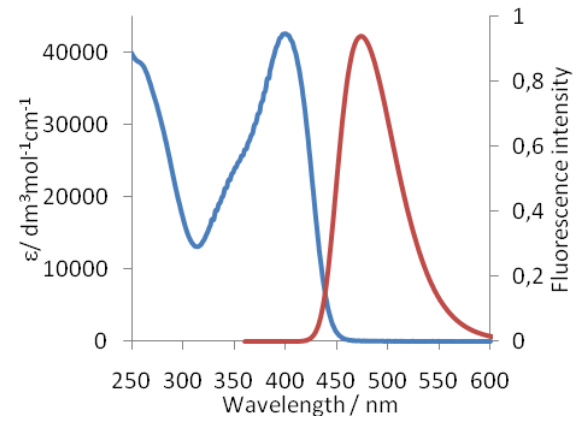
26



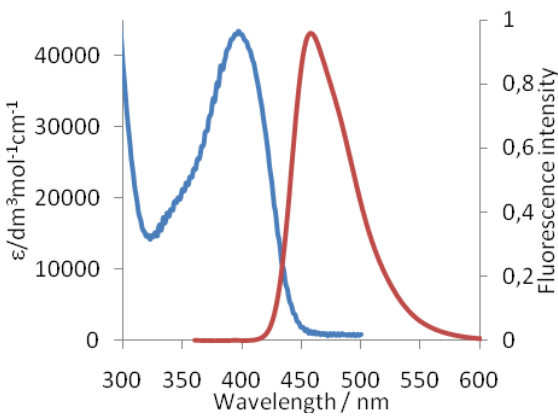
34



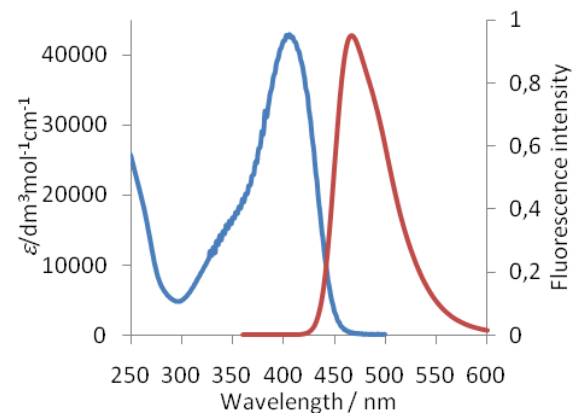
35

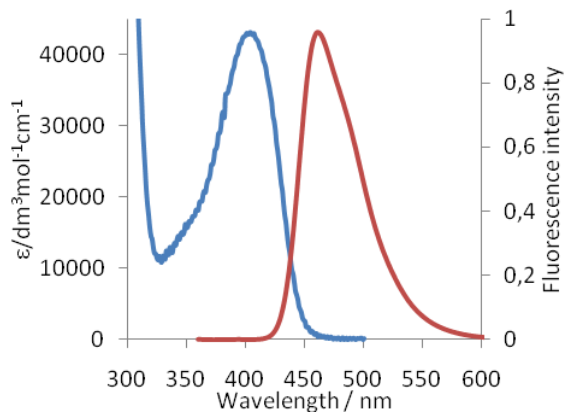
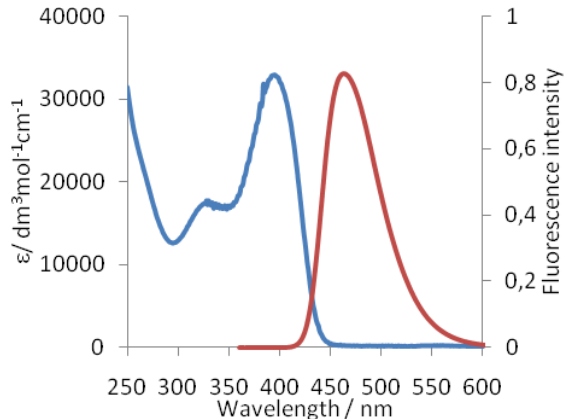
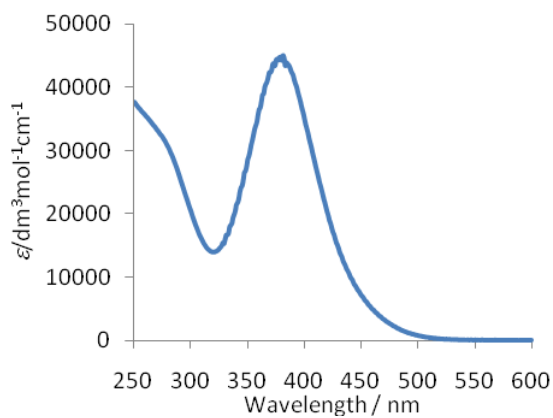
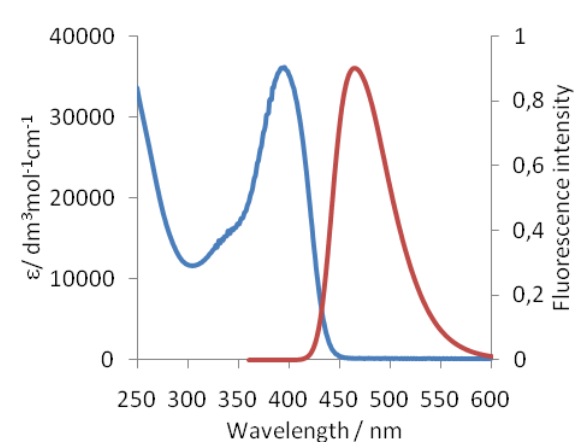
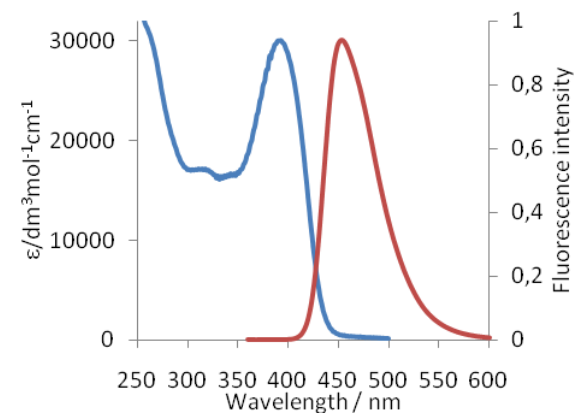
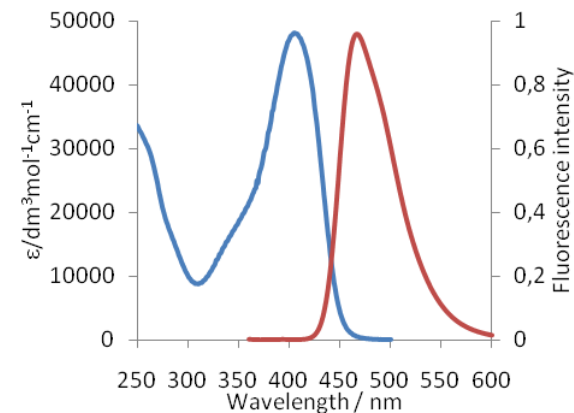
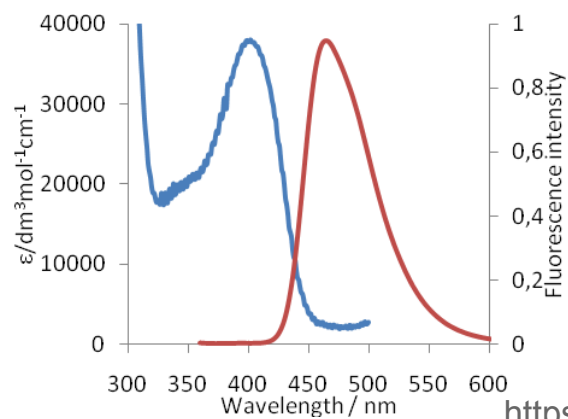


36

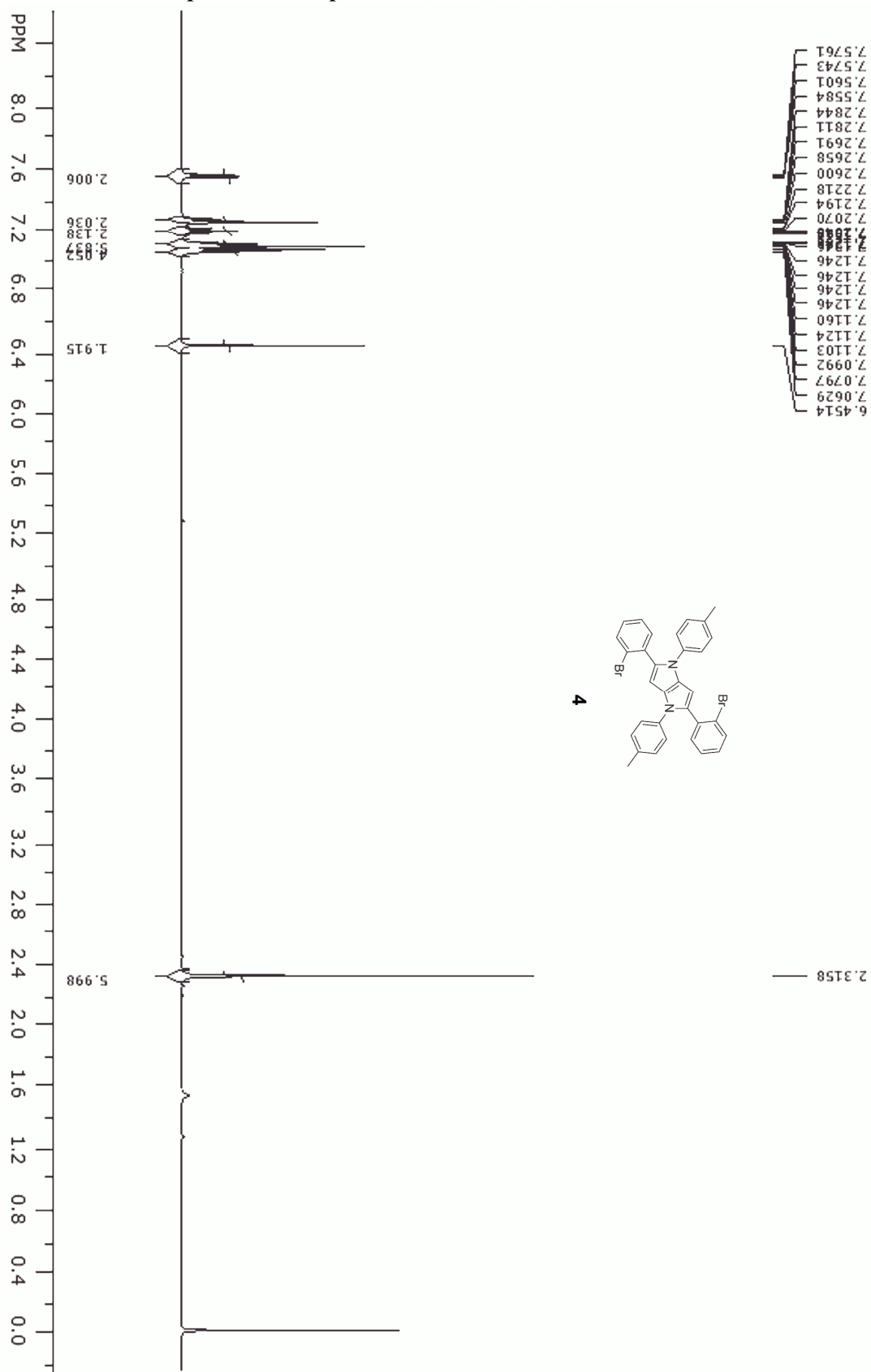


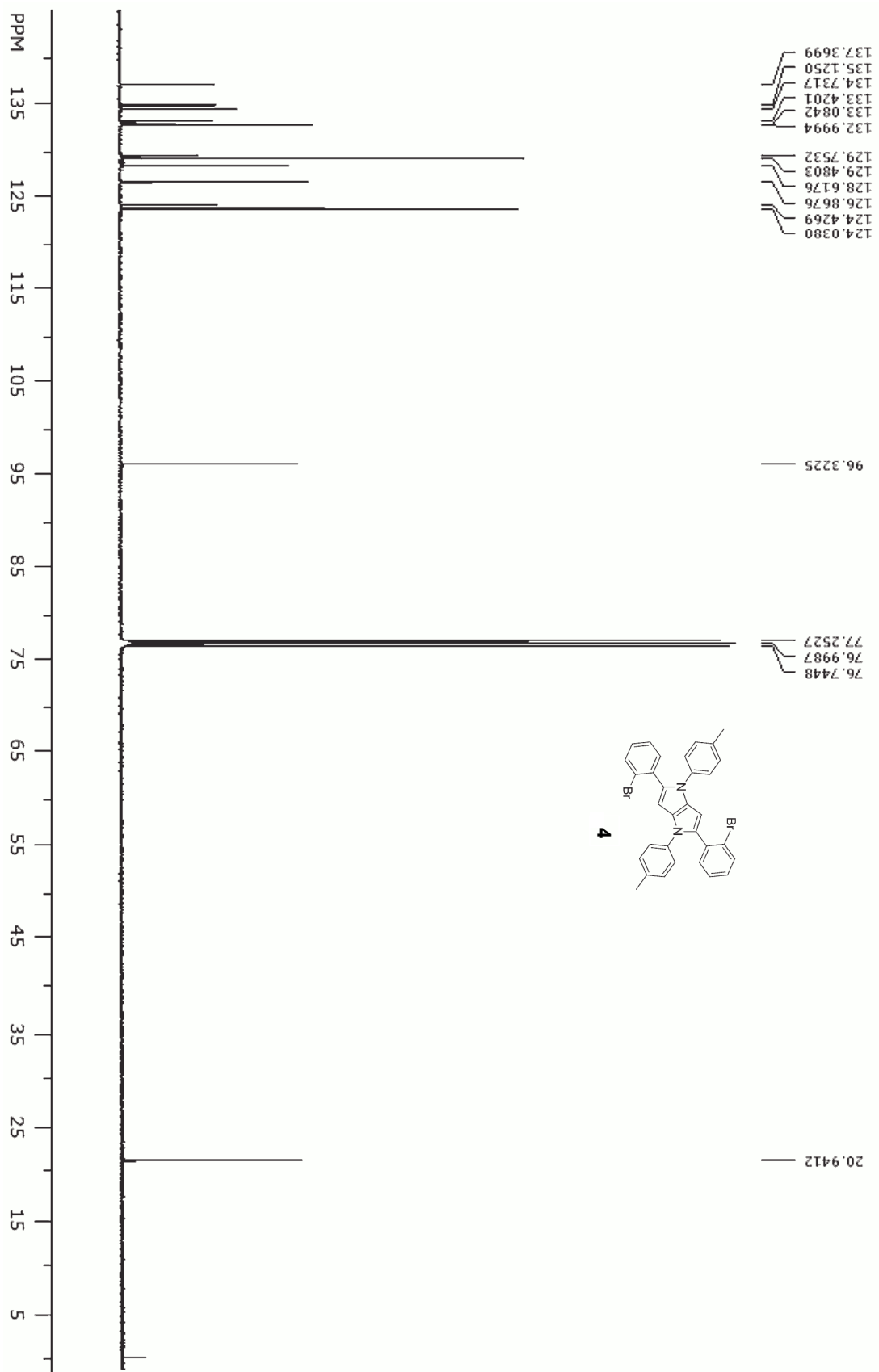
37

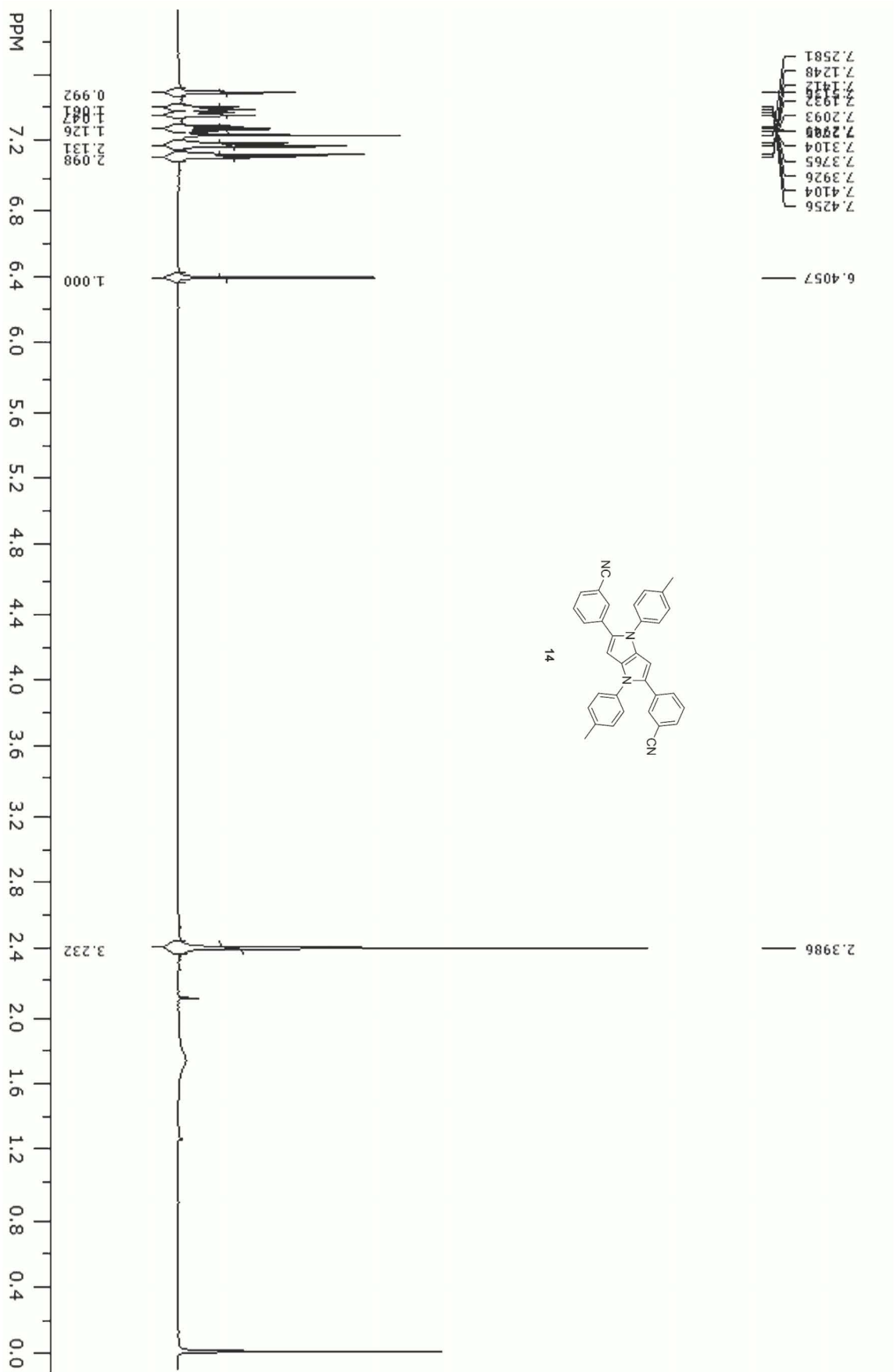


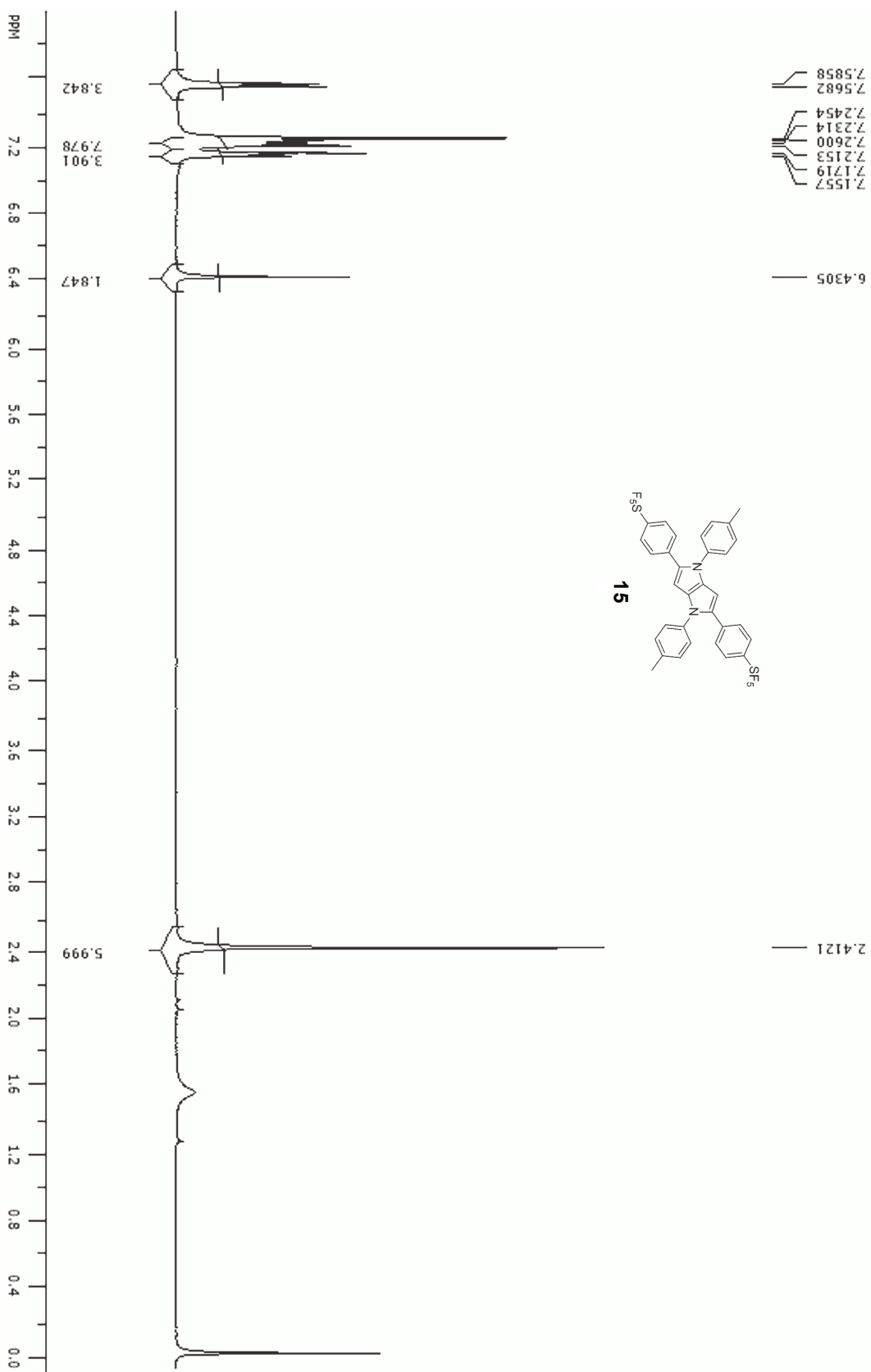
38**39****40****41****42****43****44**

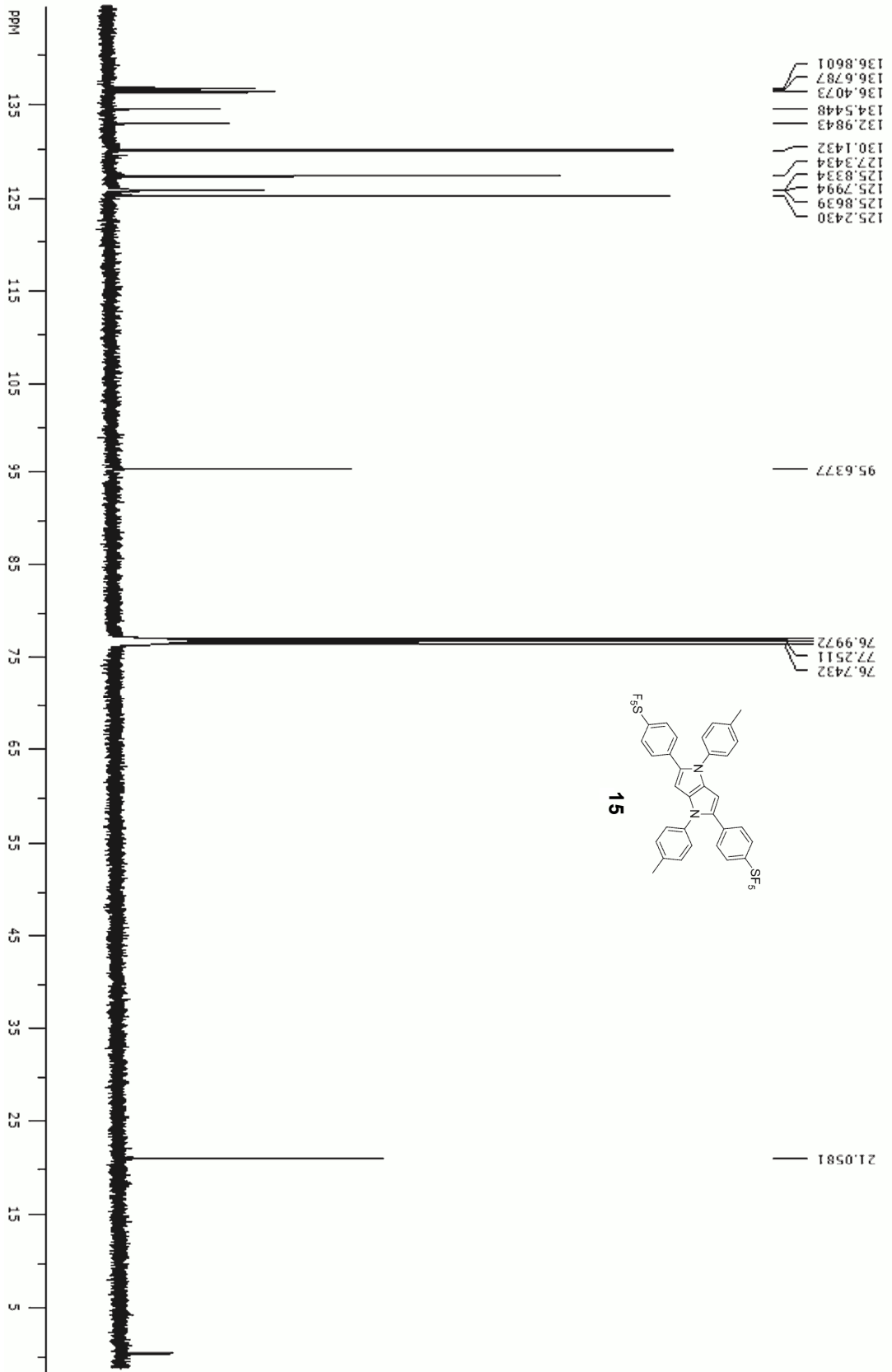
3. ^1H and ^{13}C NMR spectra of compounds 4,14-23, 25,26,34-44.

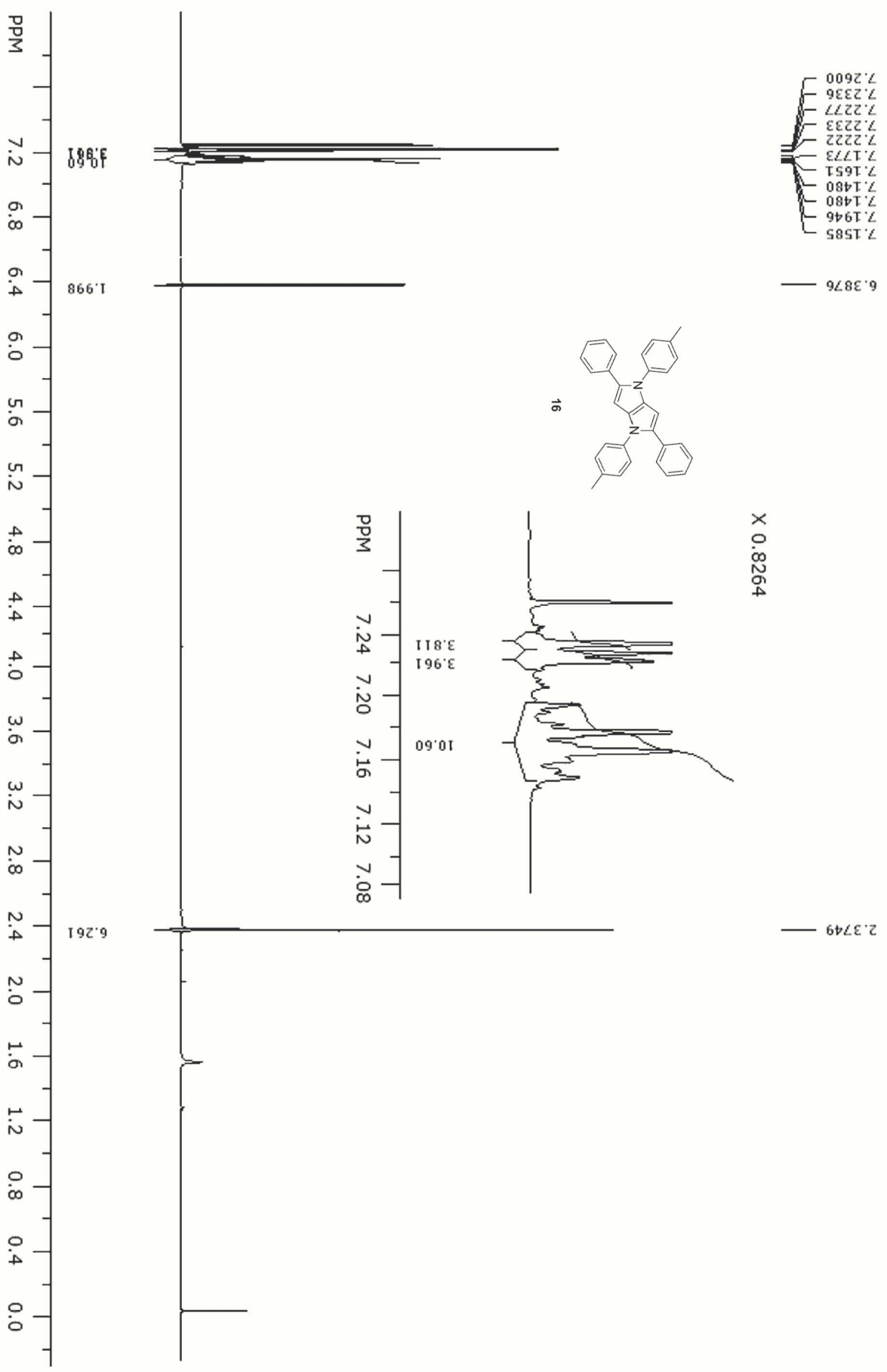


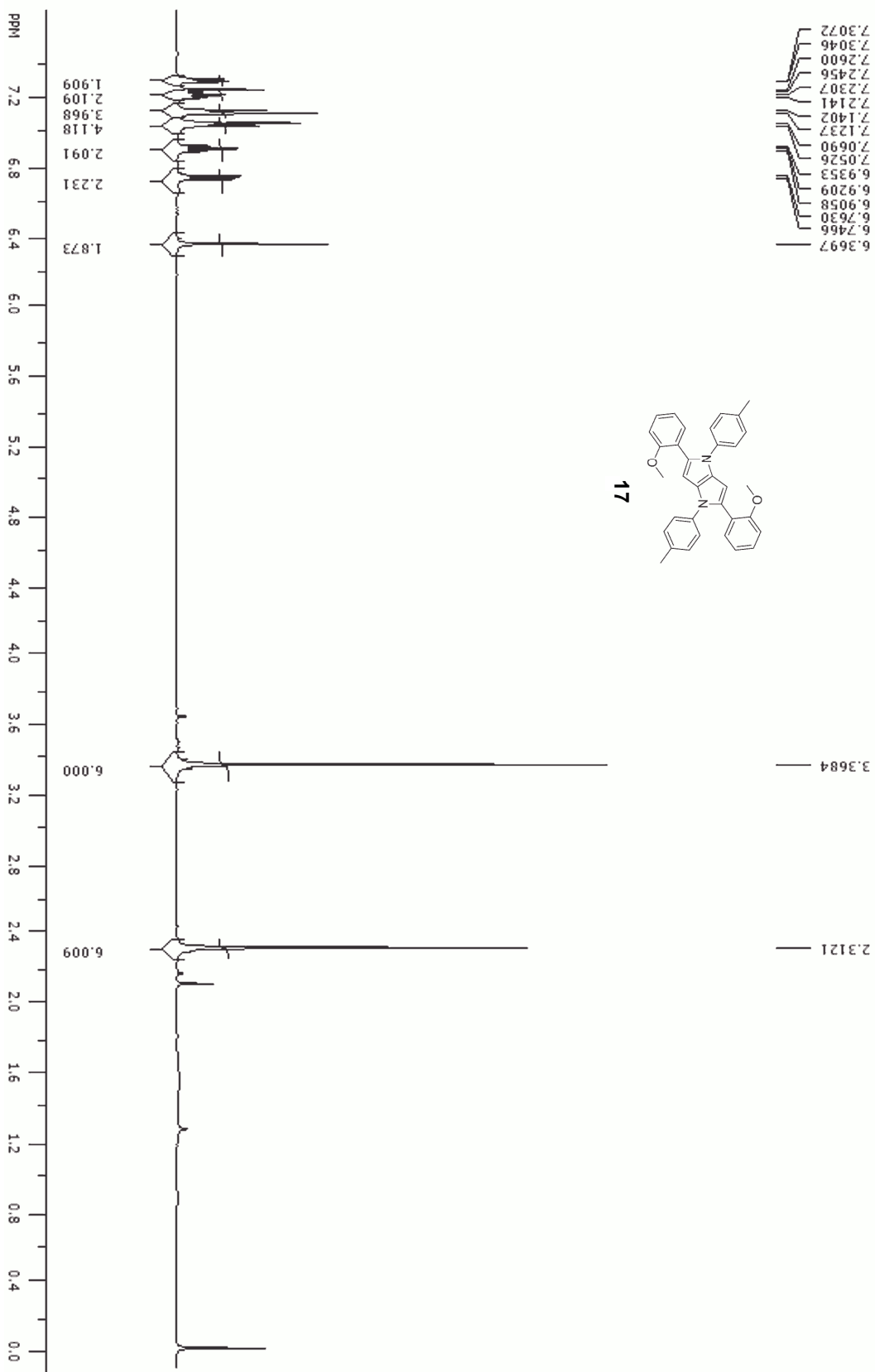


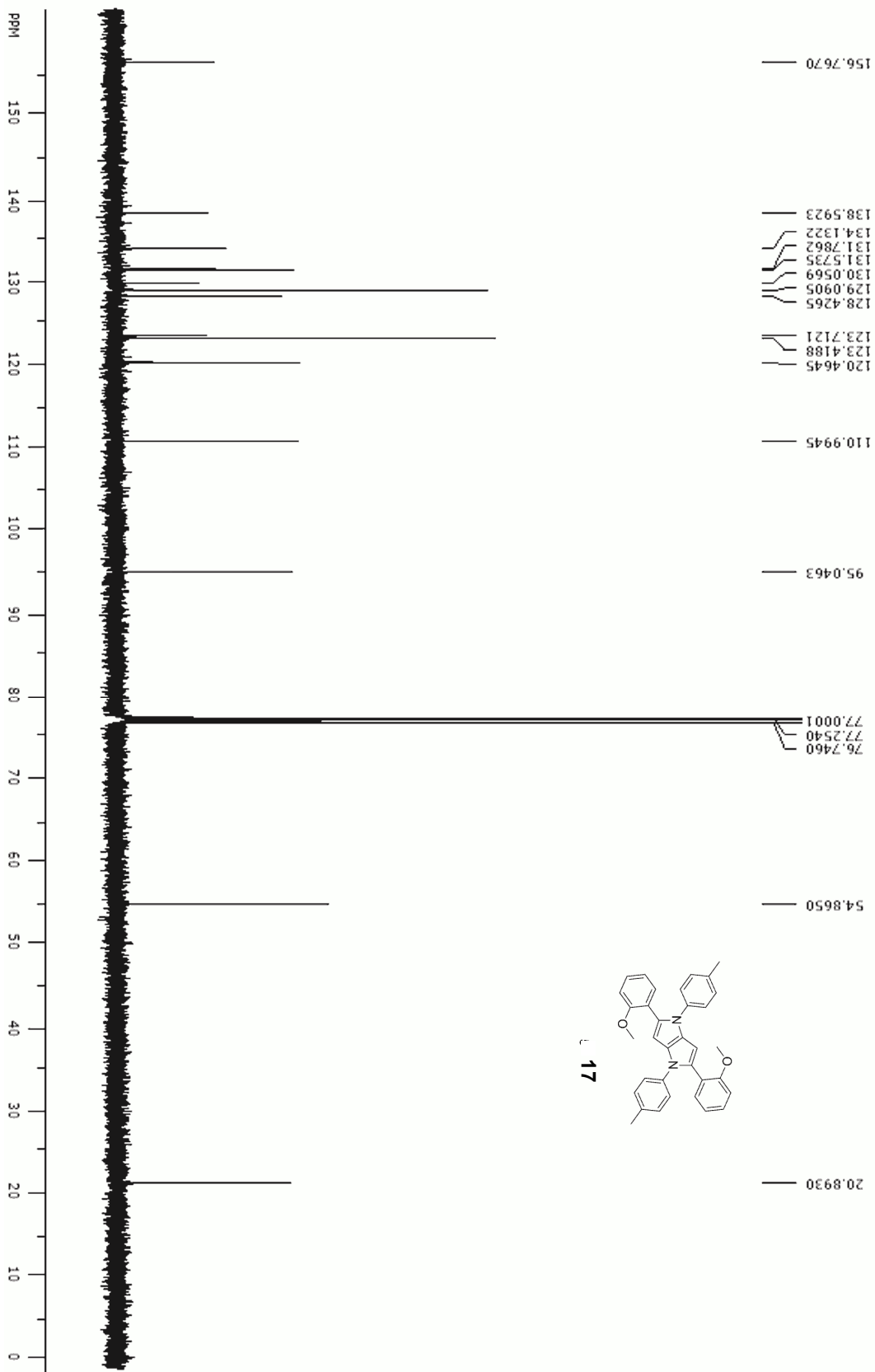


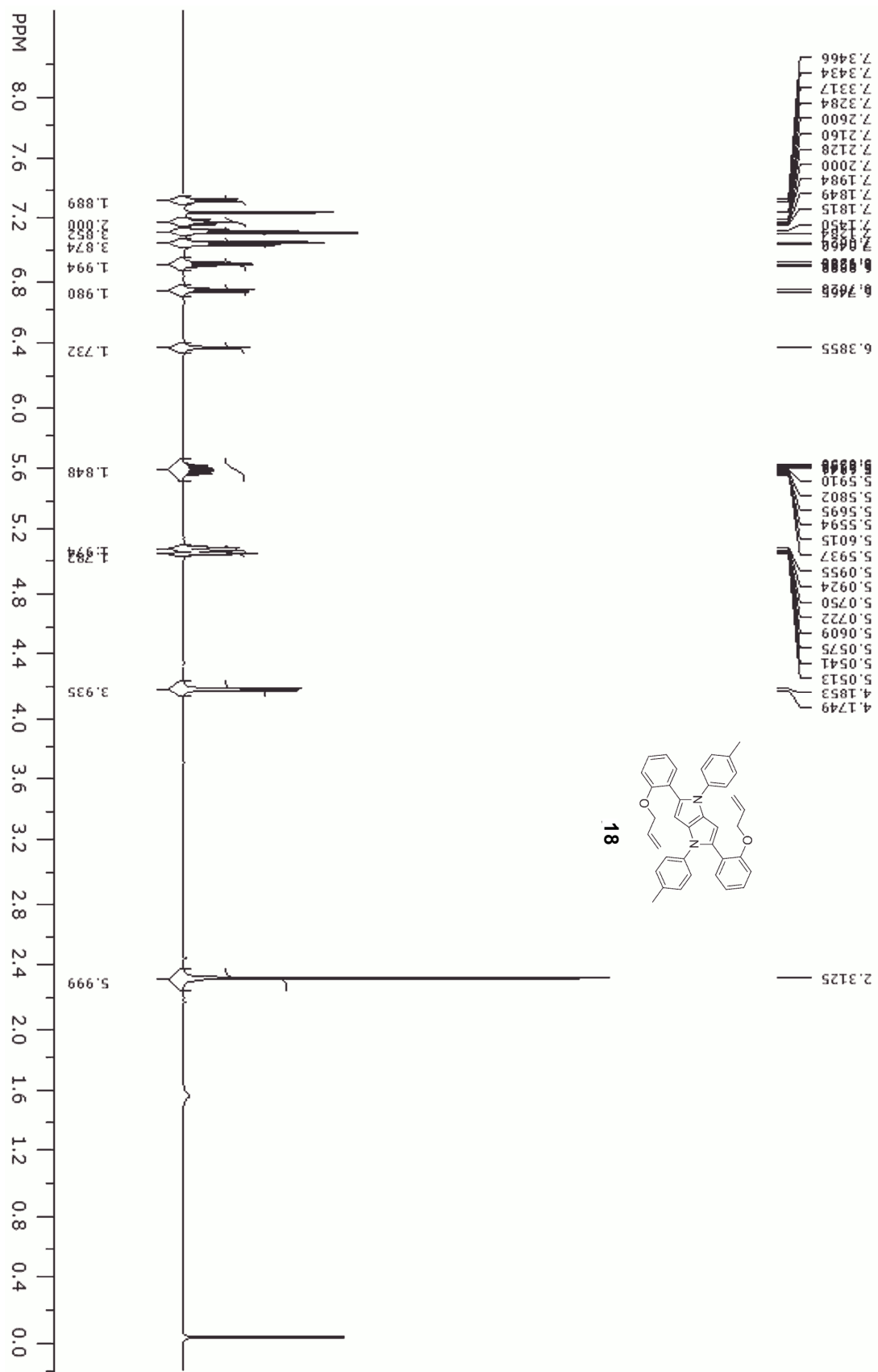


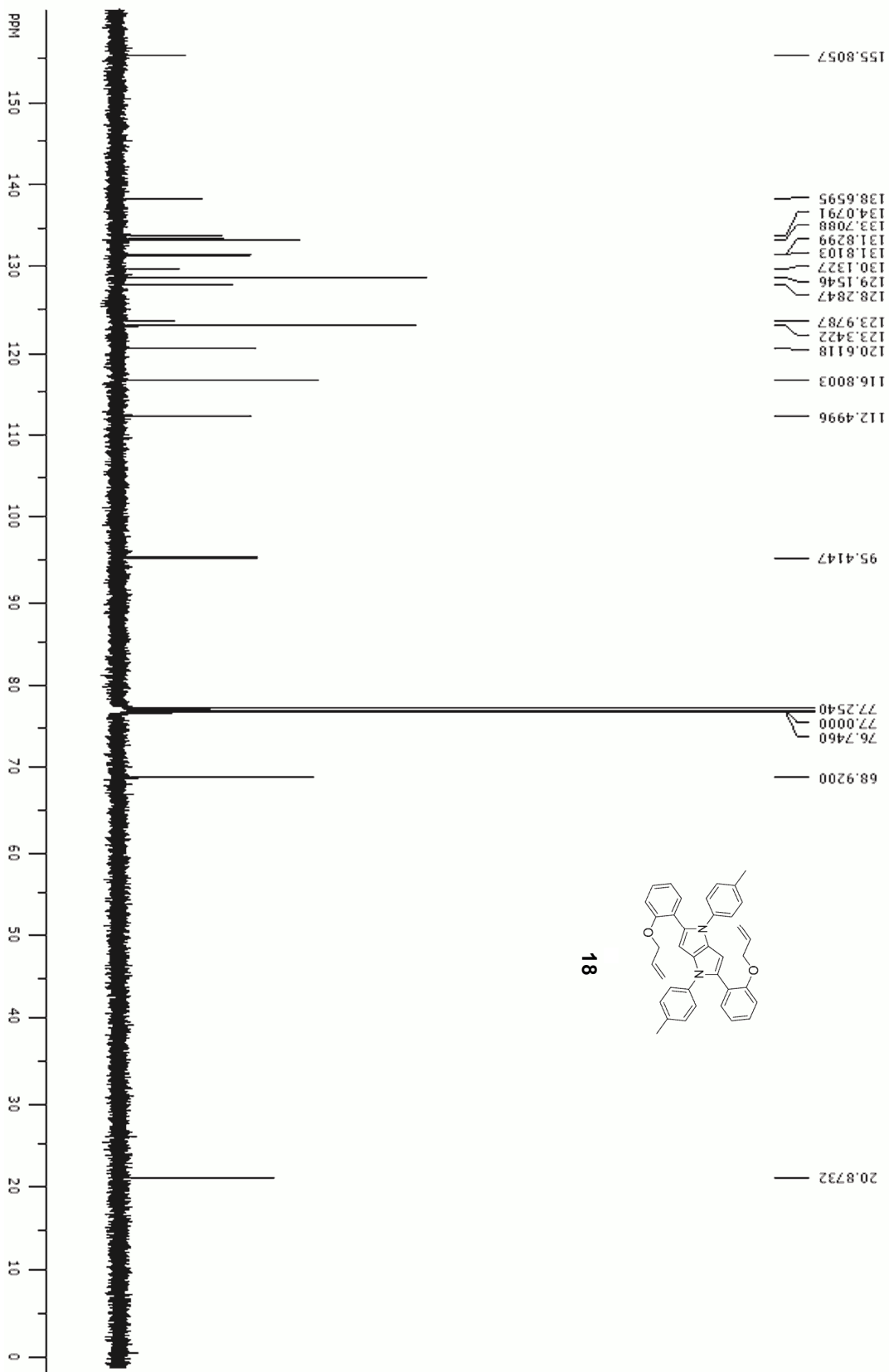


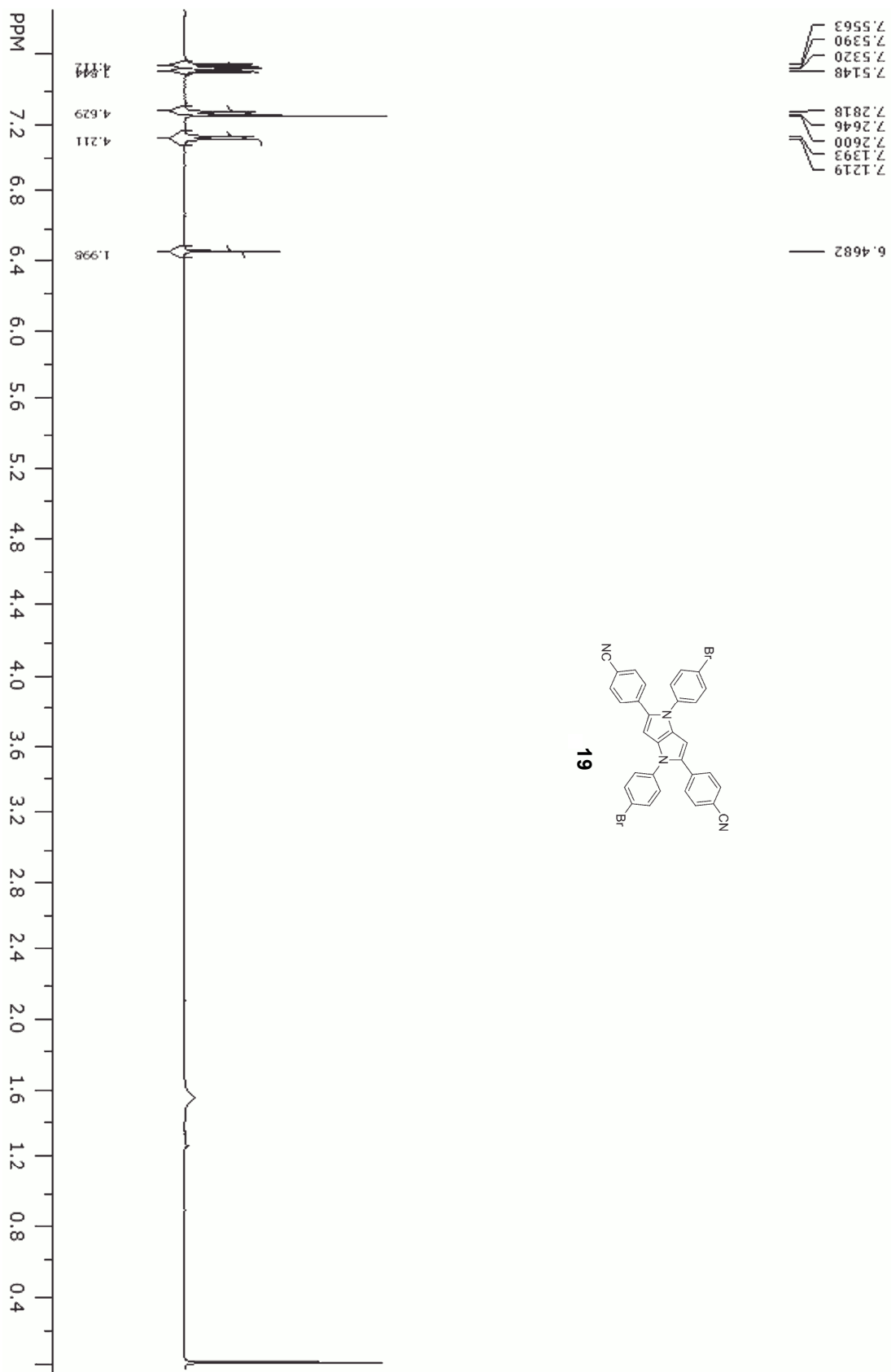


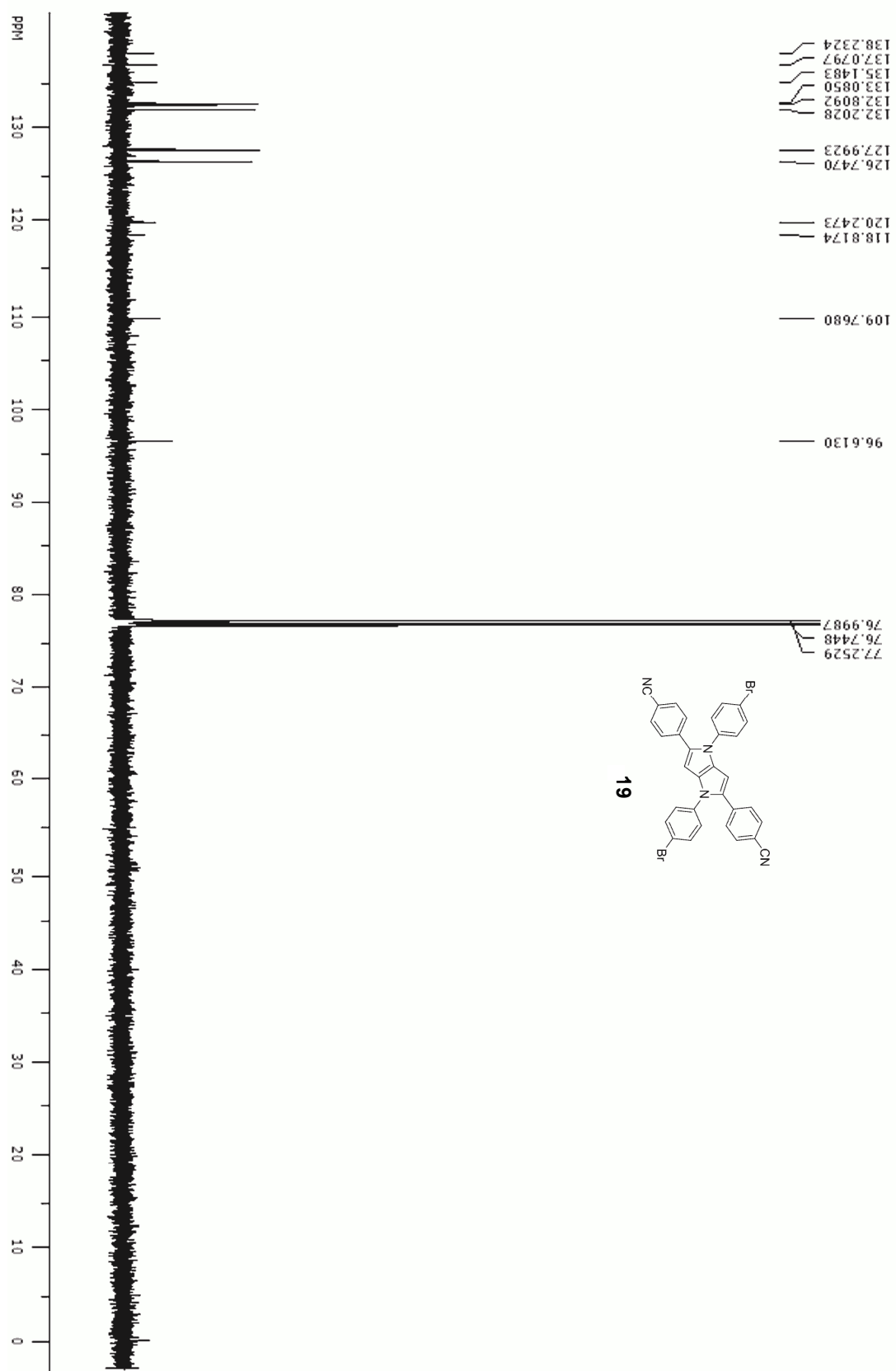


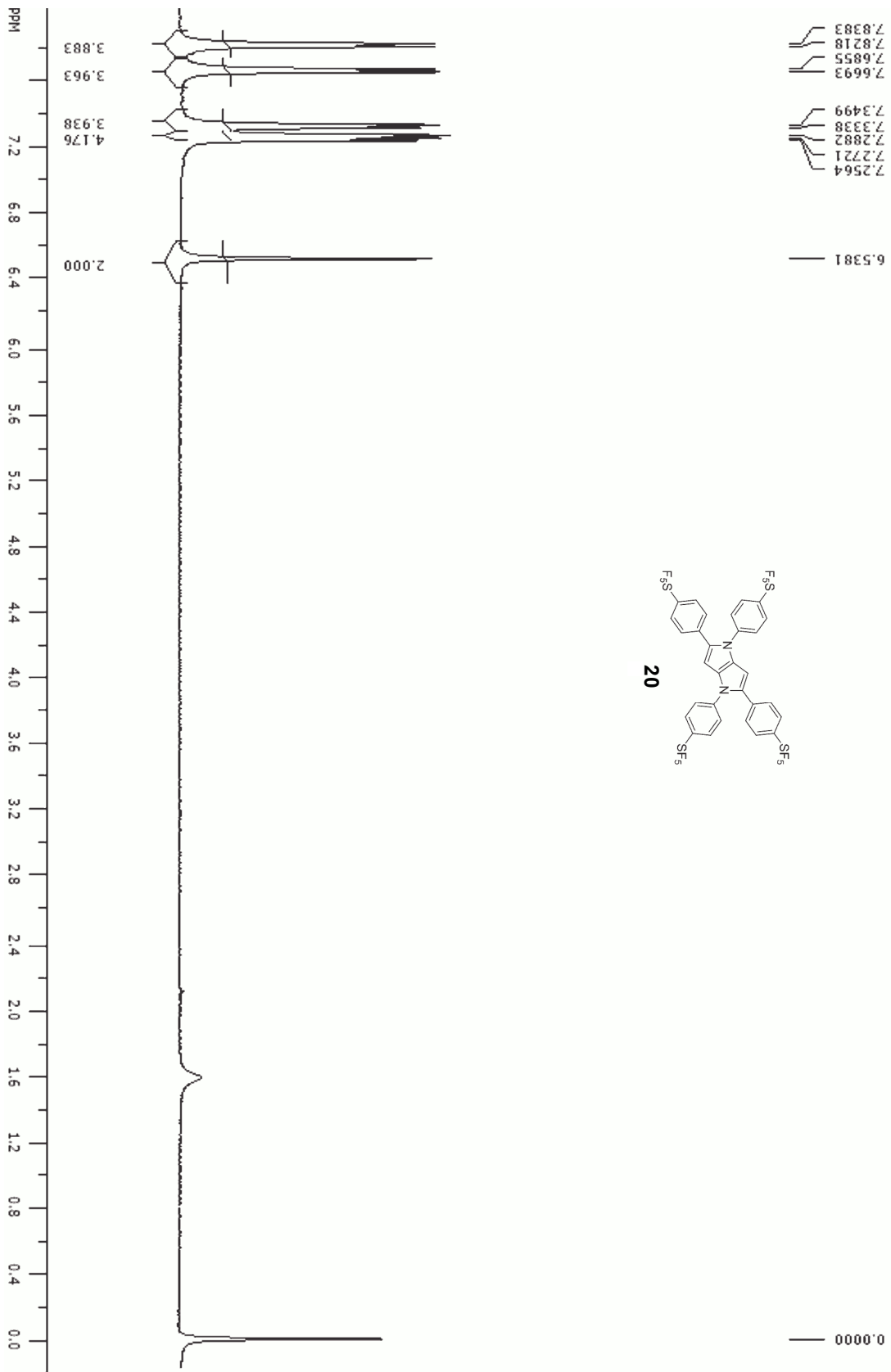


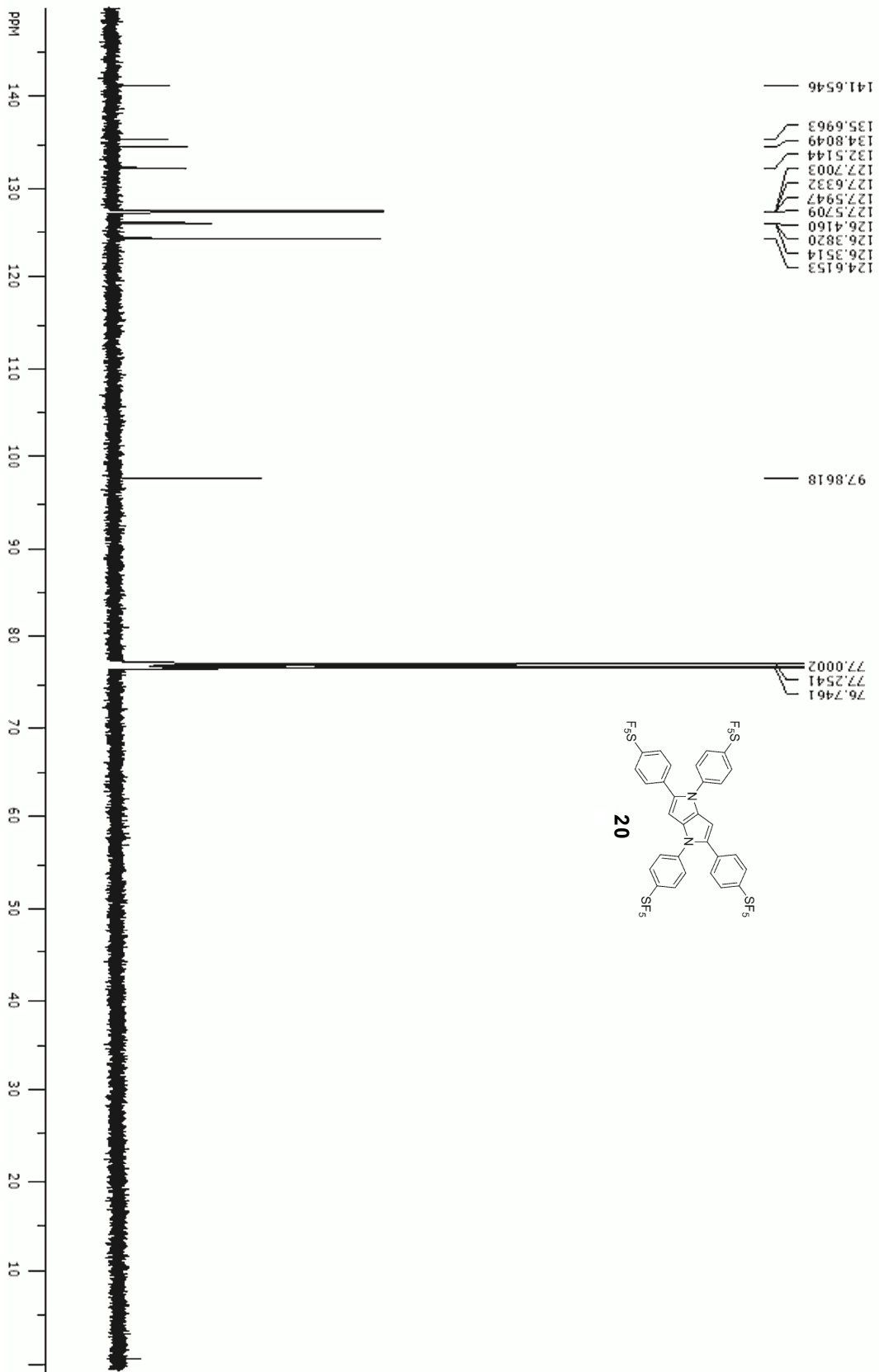


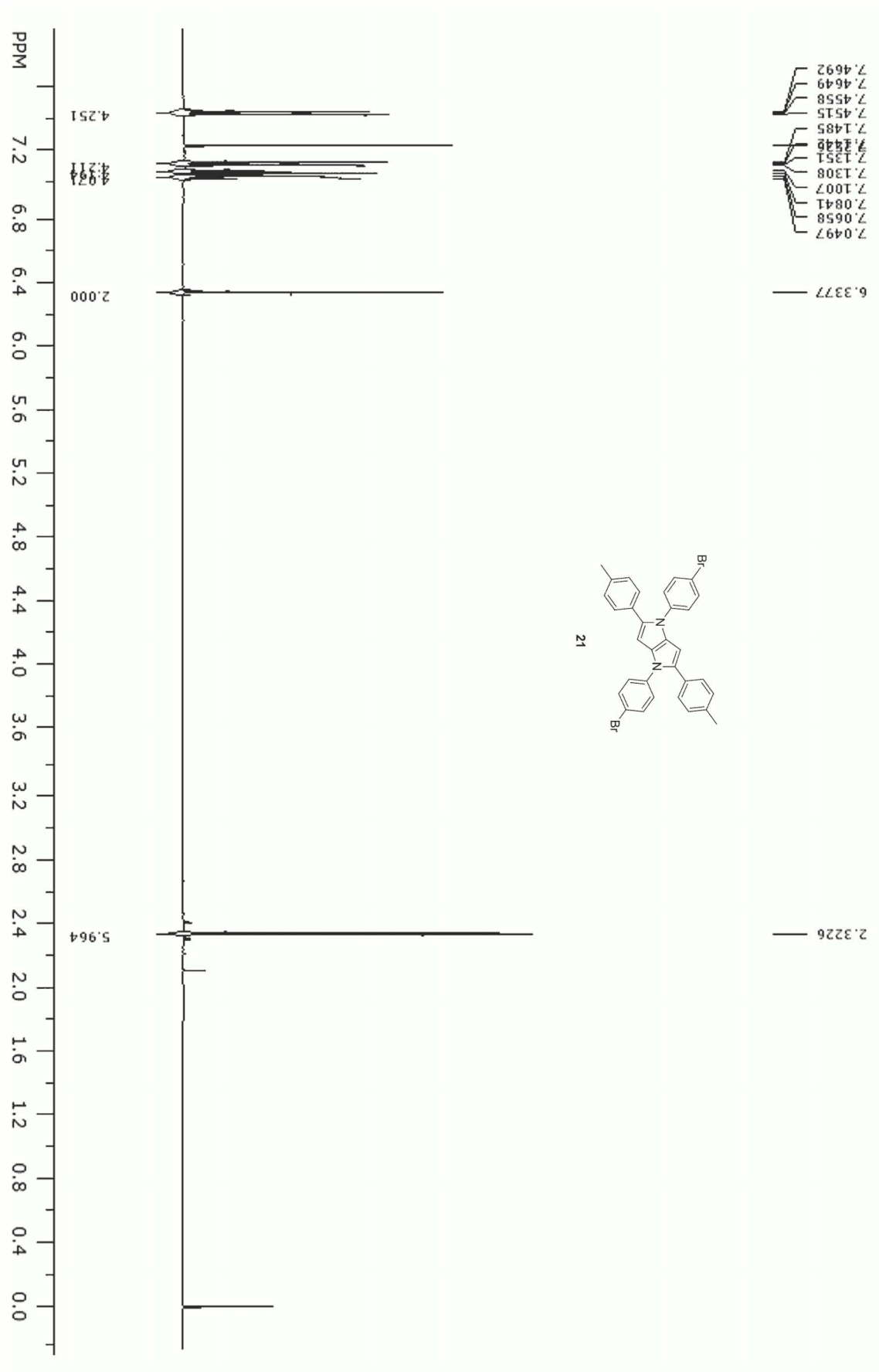


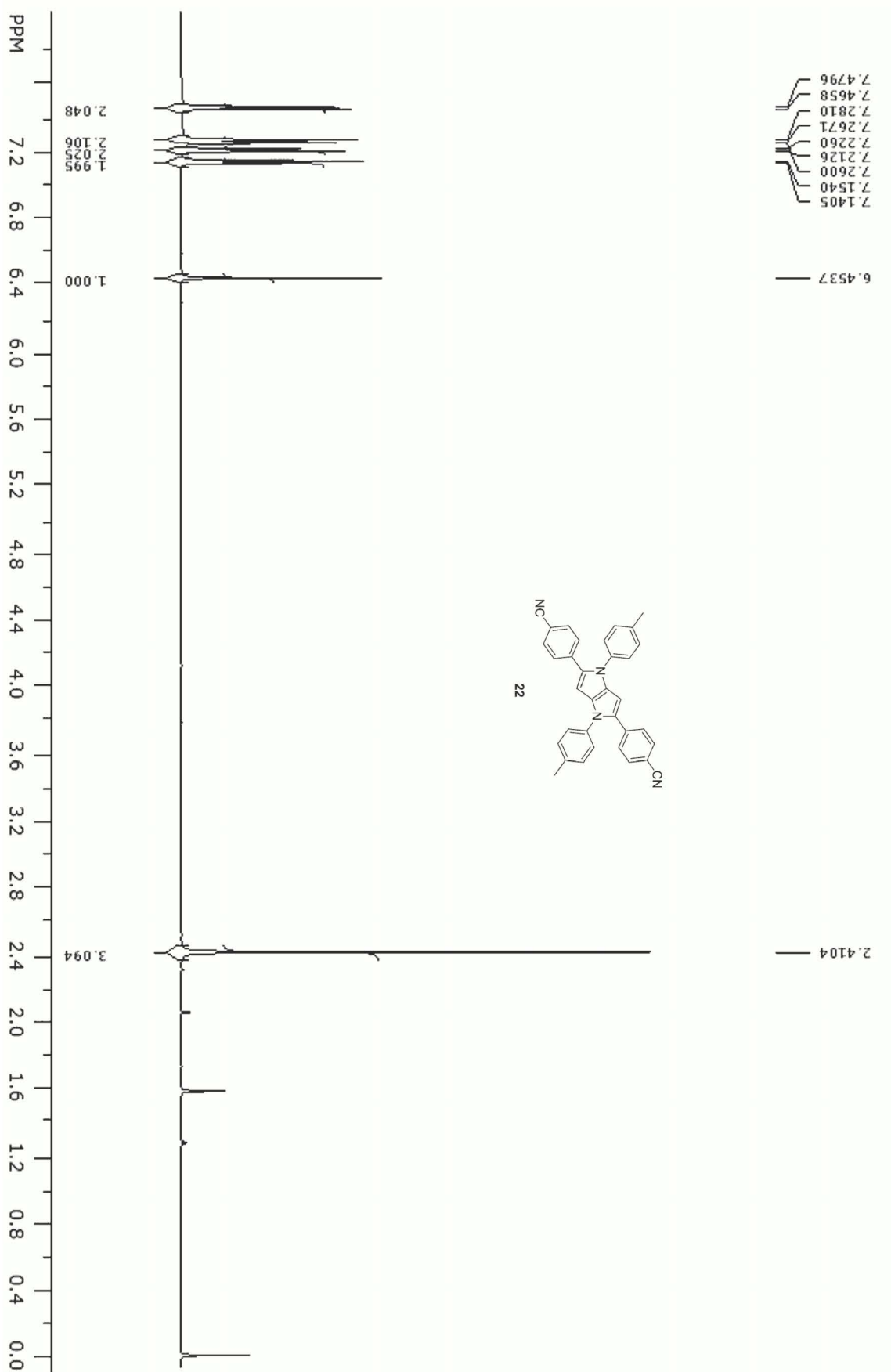


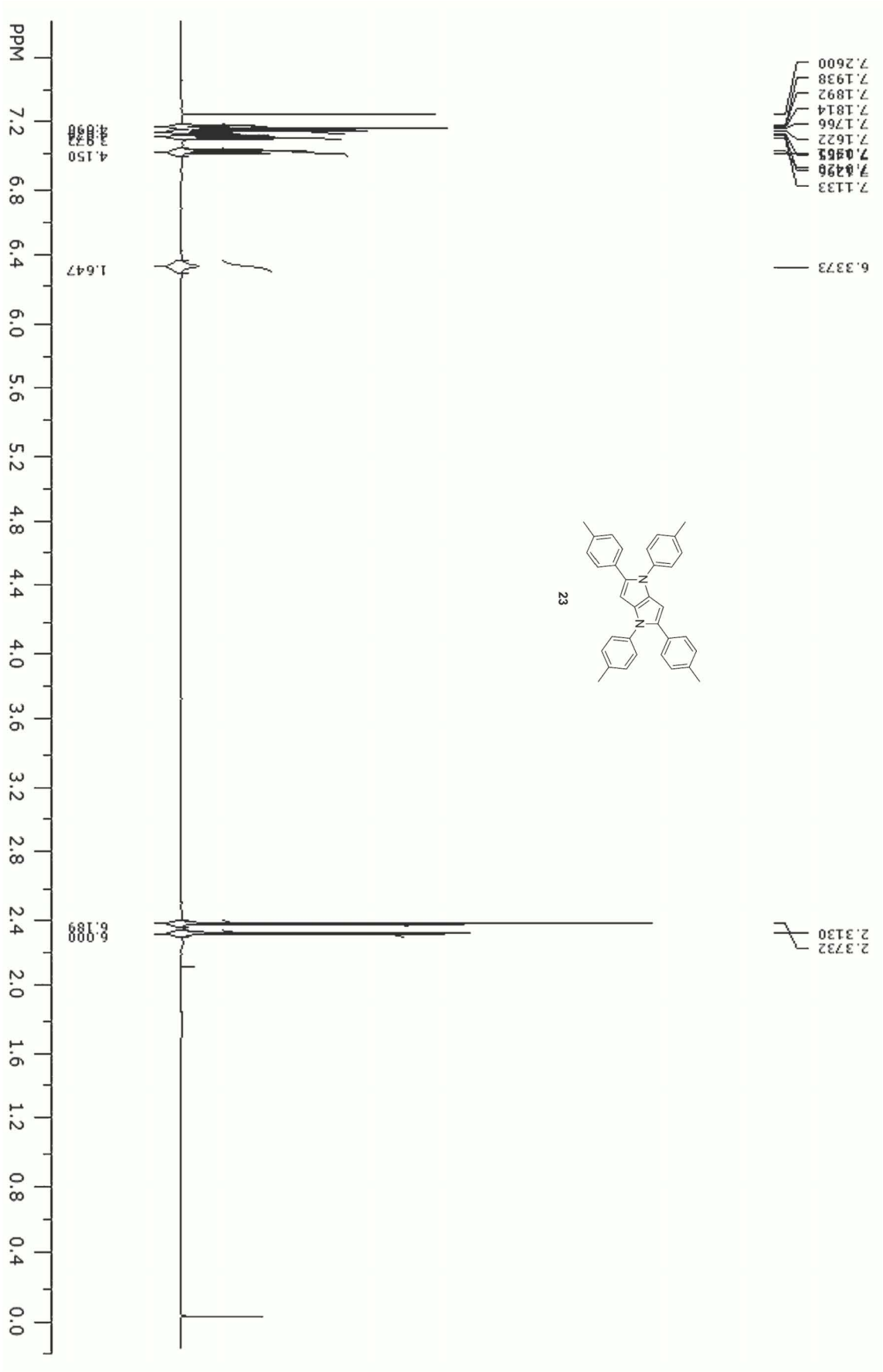


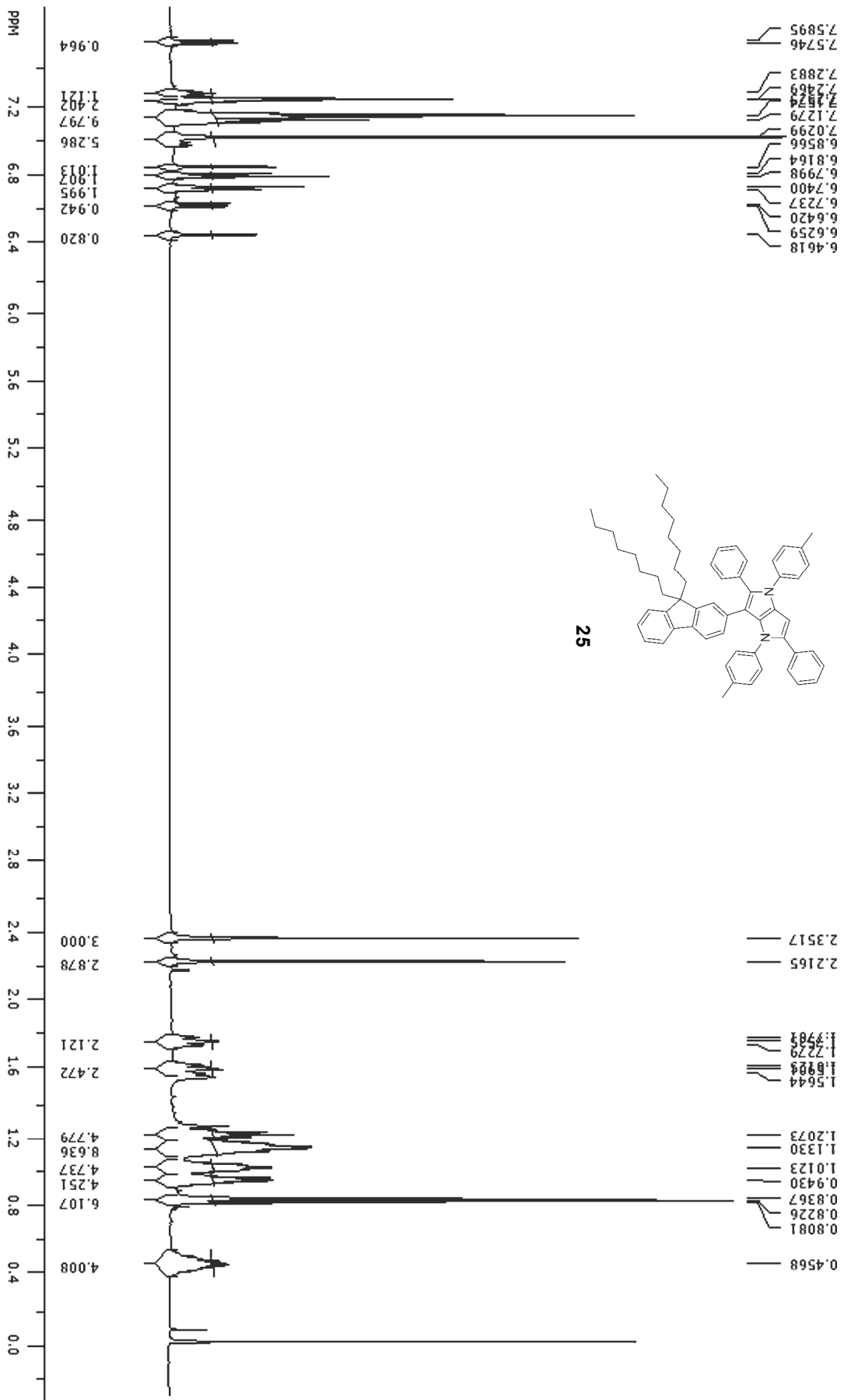


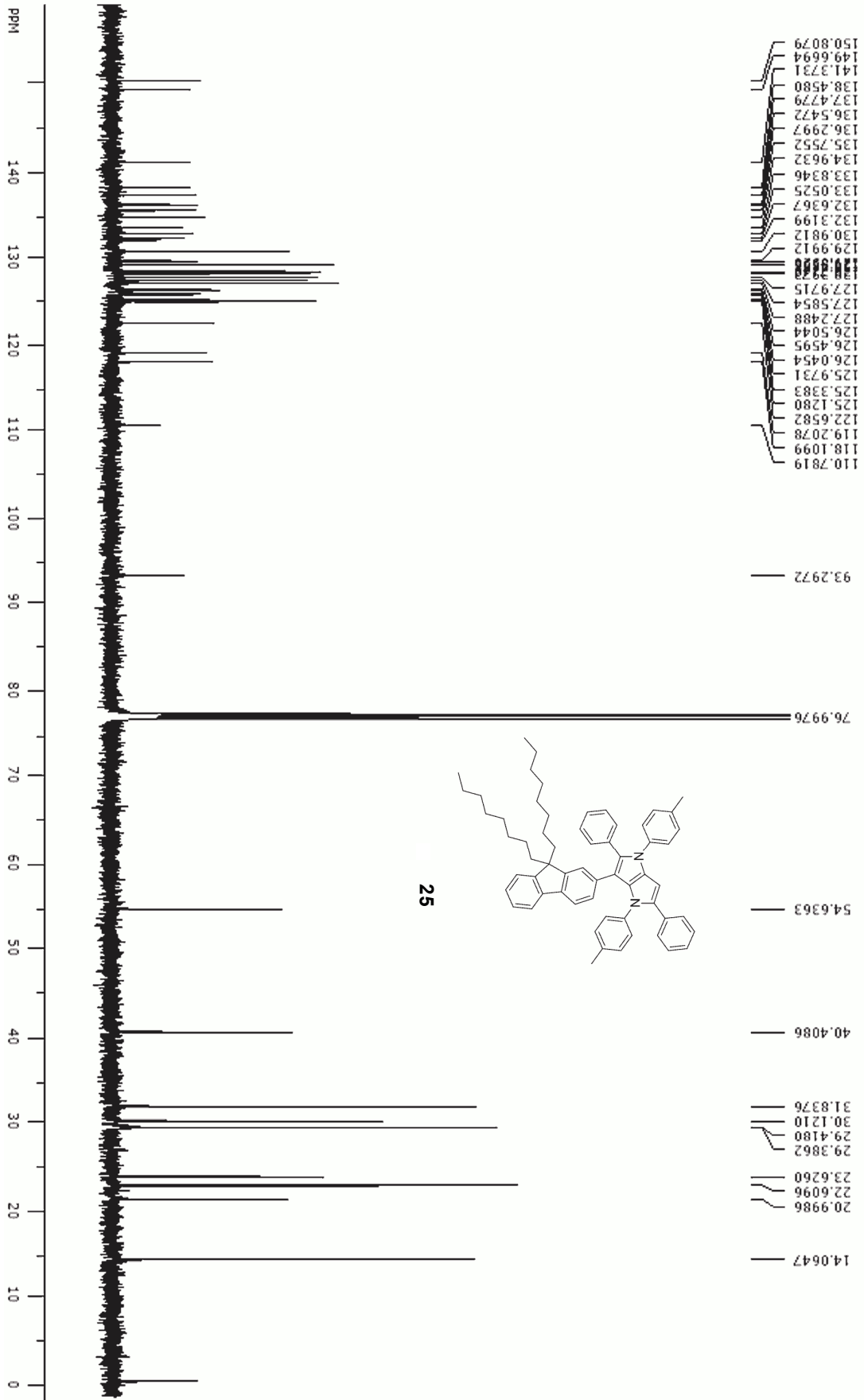


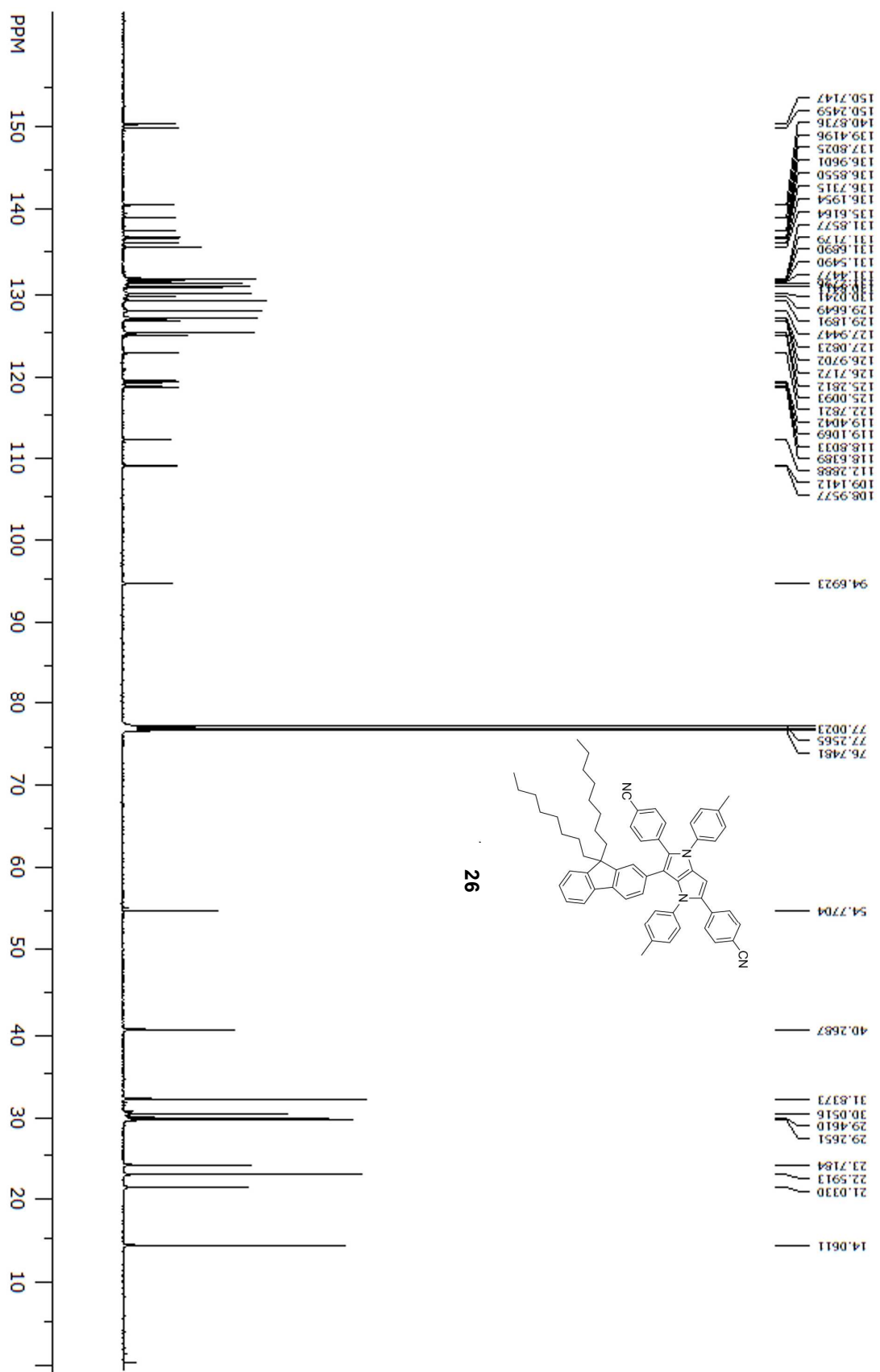


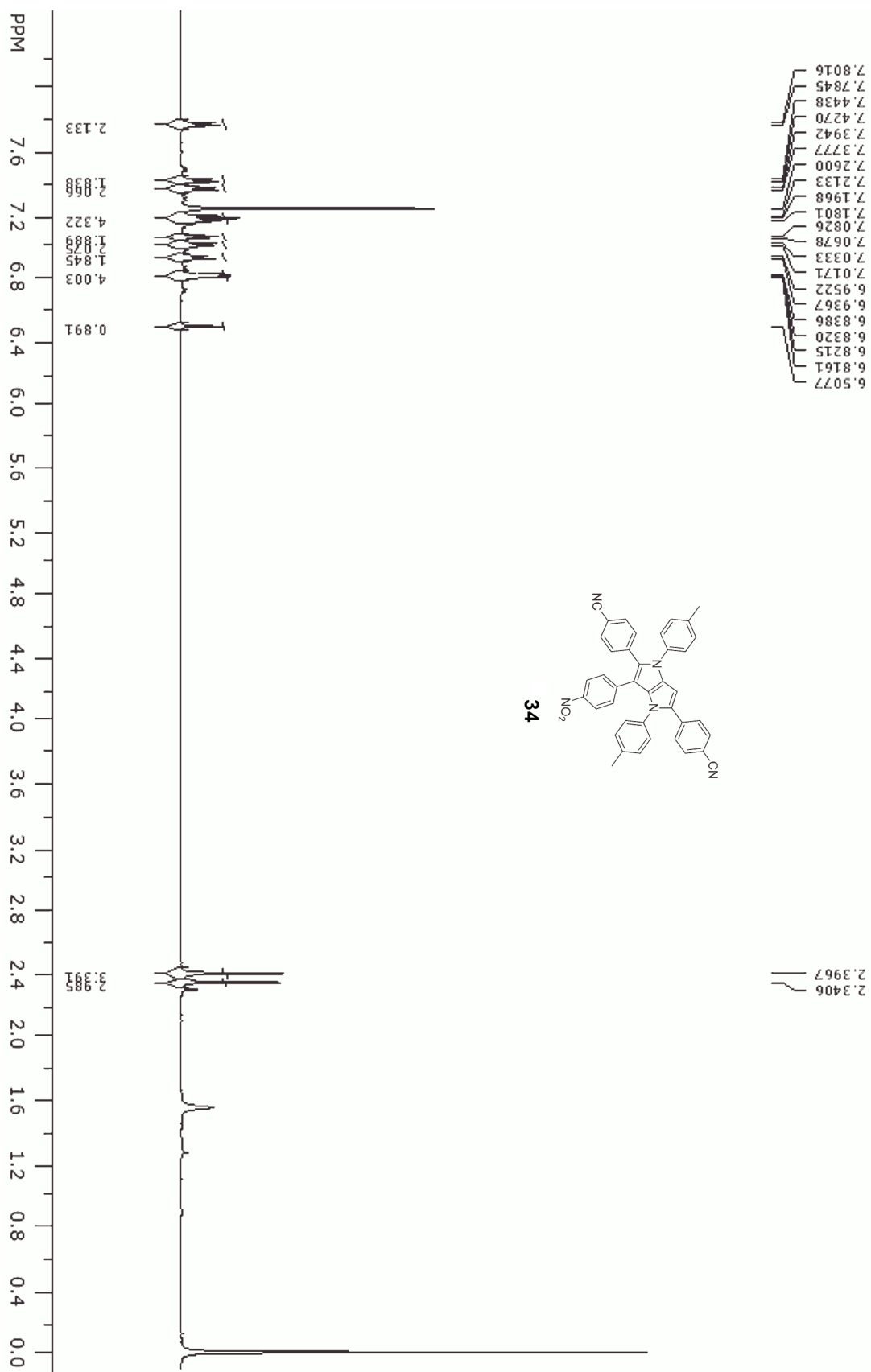


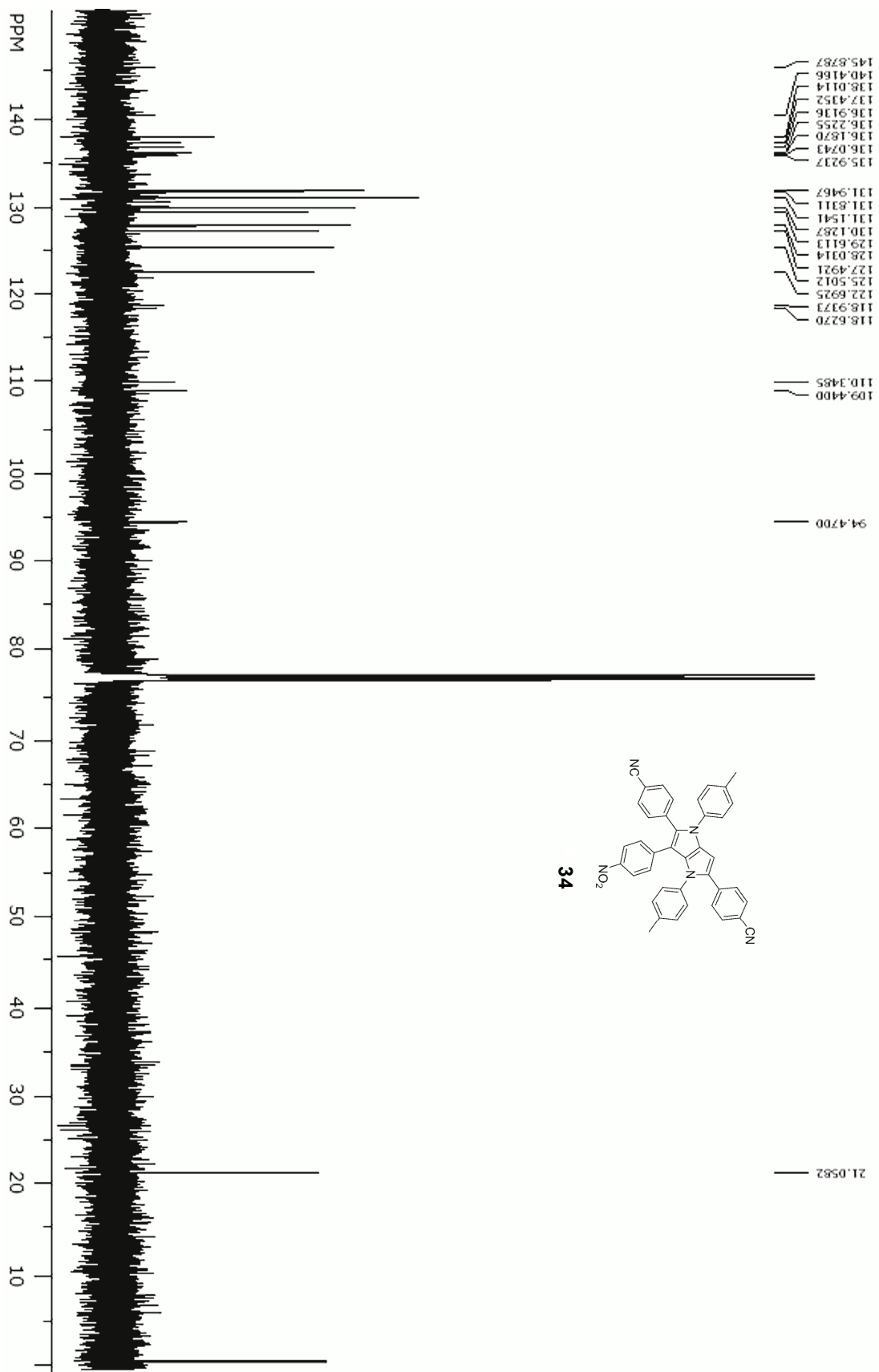


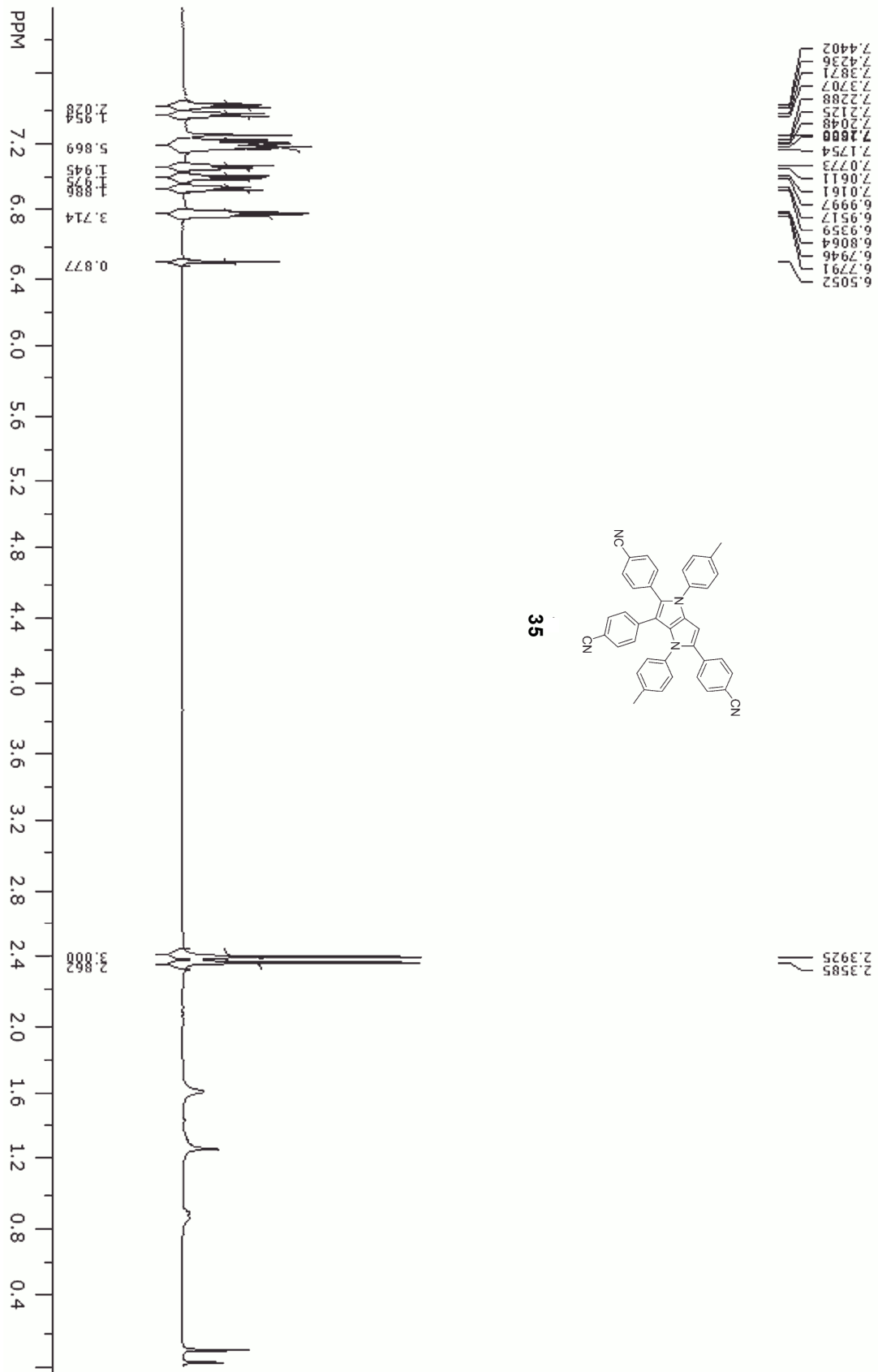


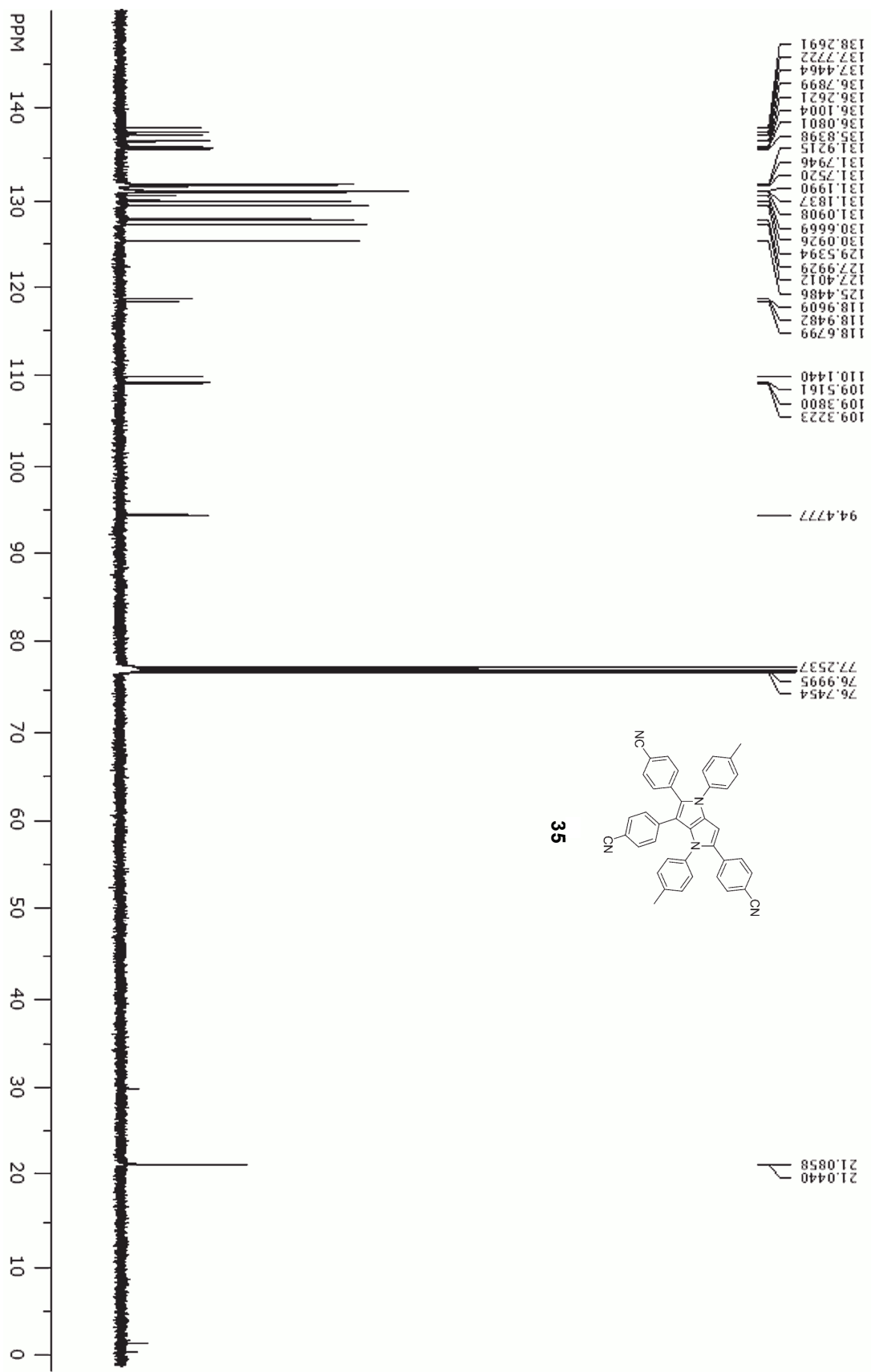


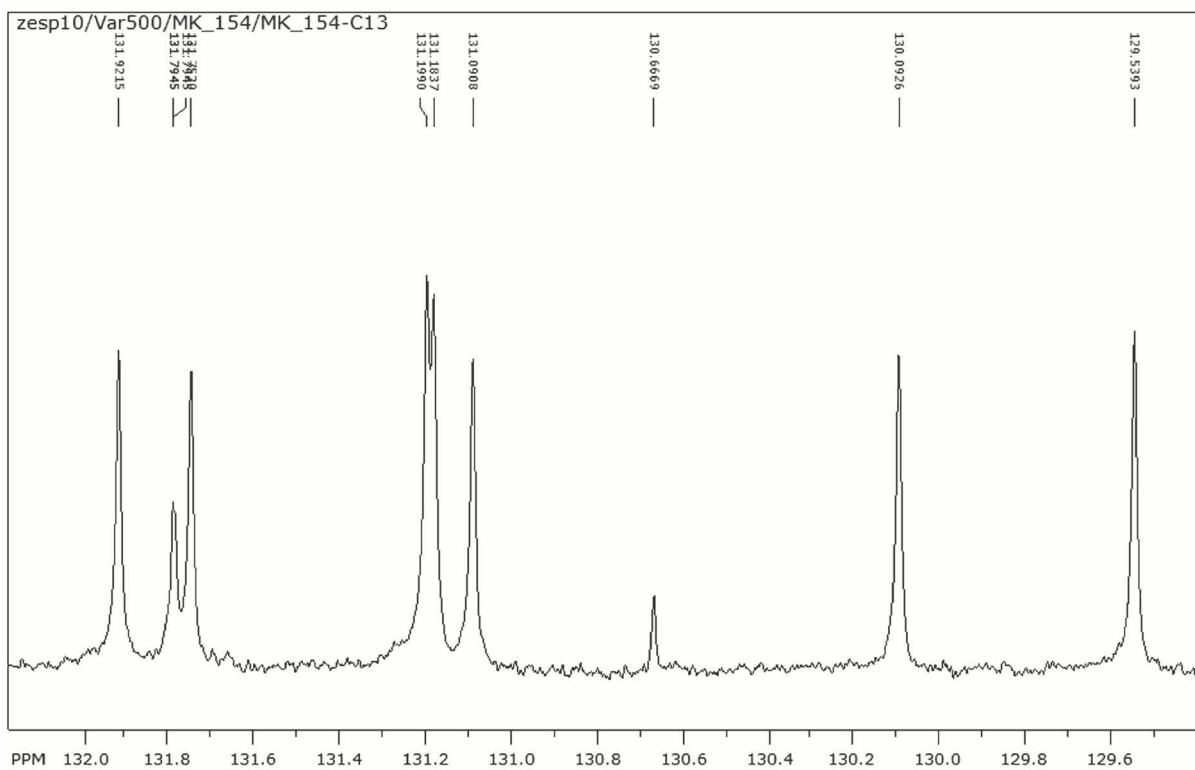
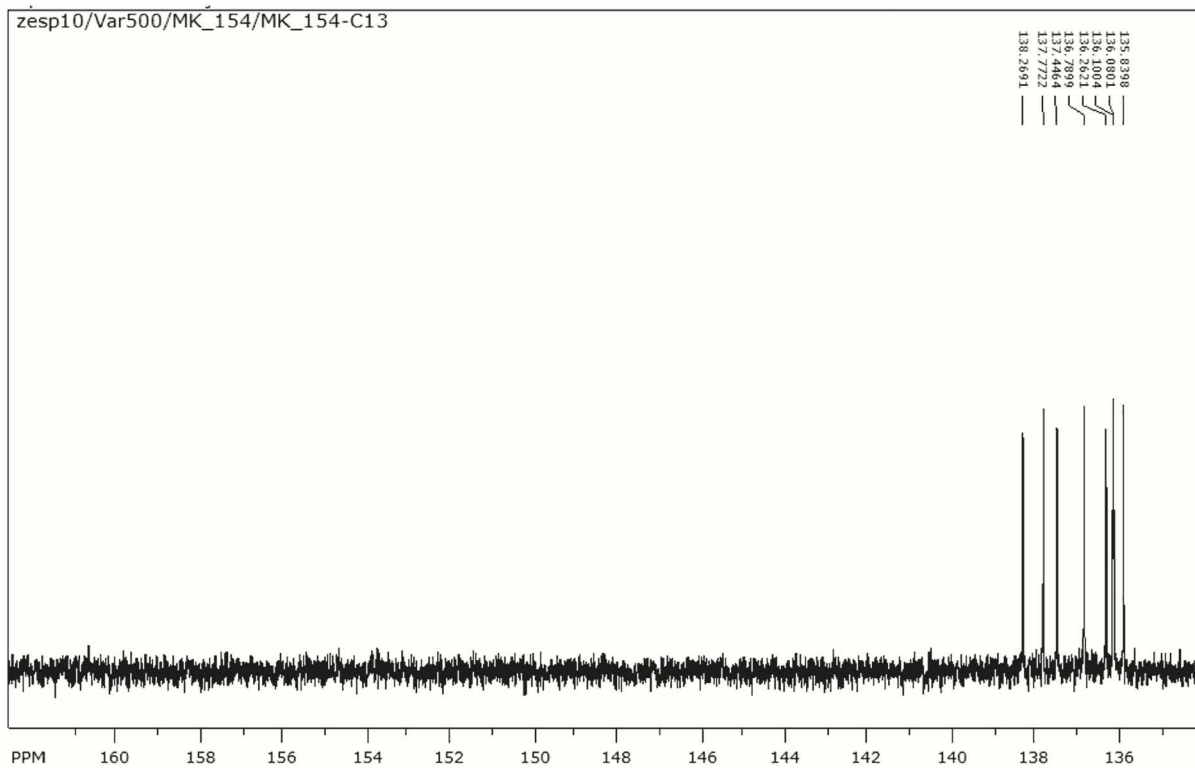


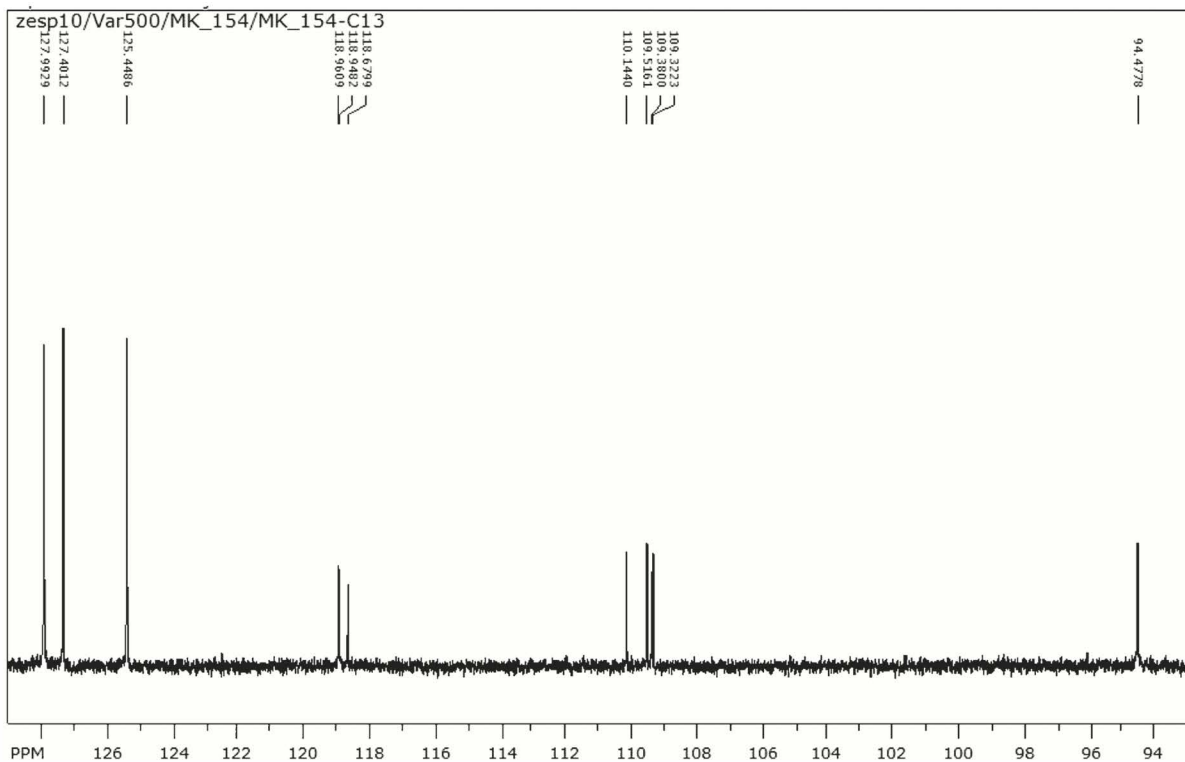


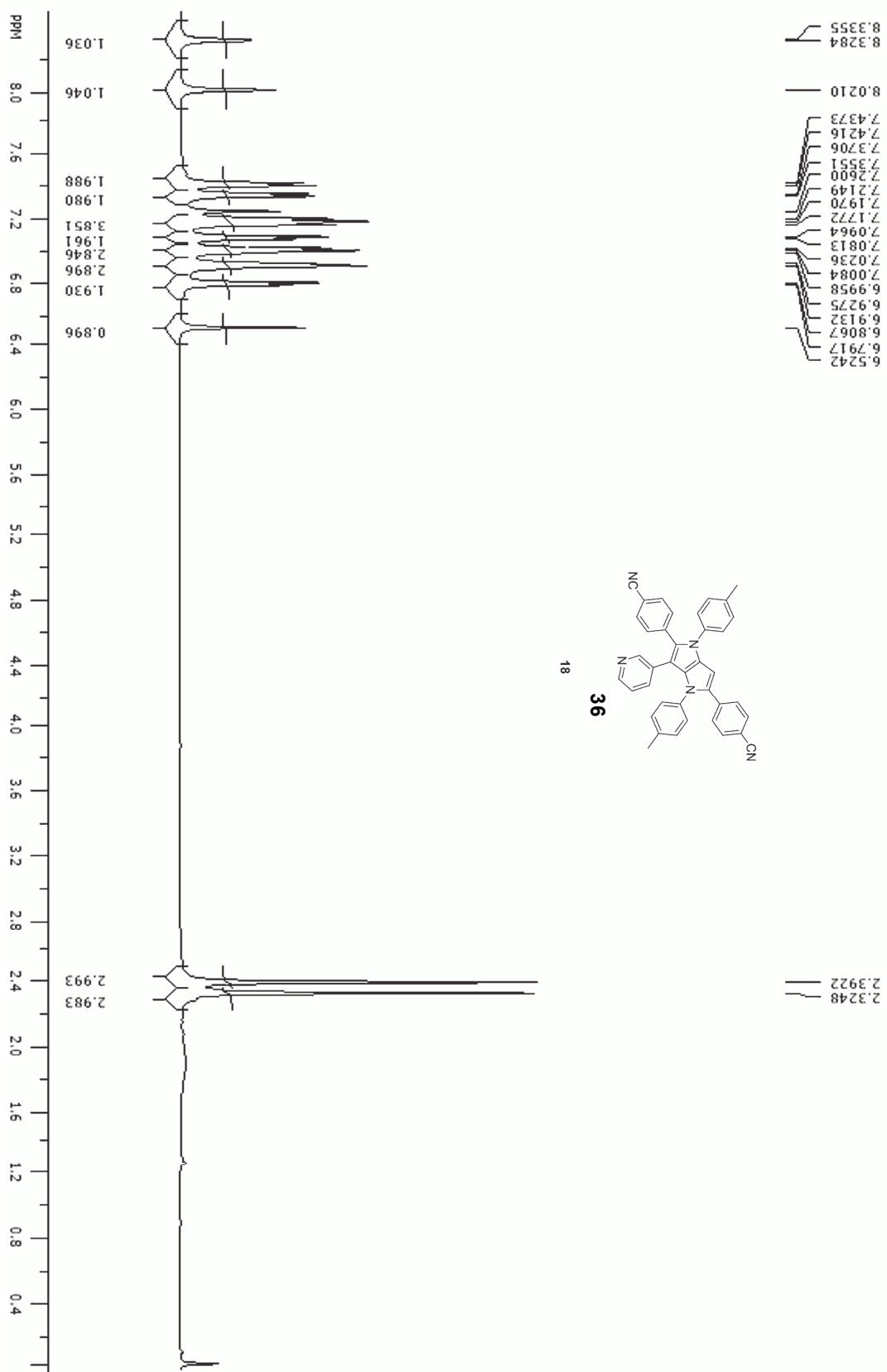


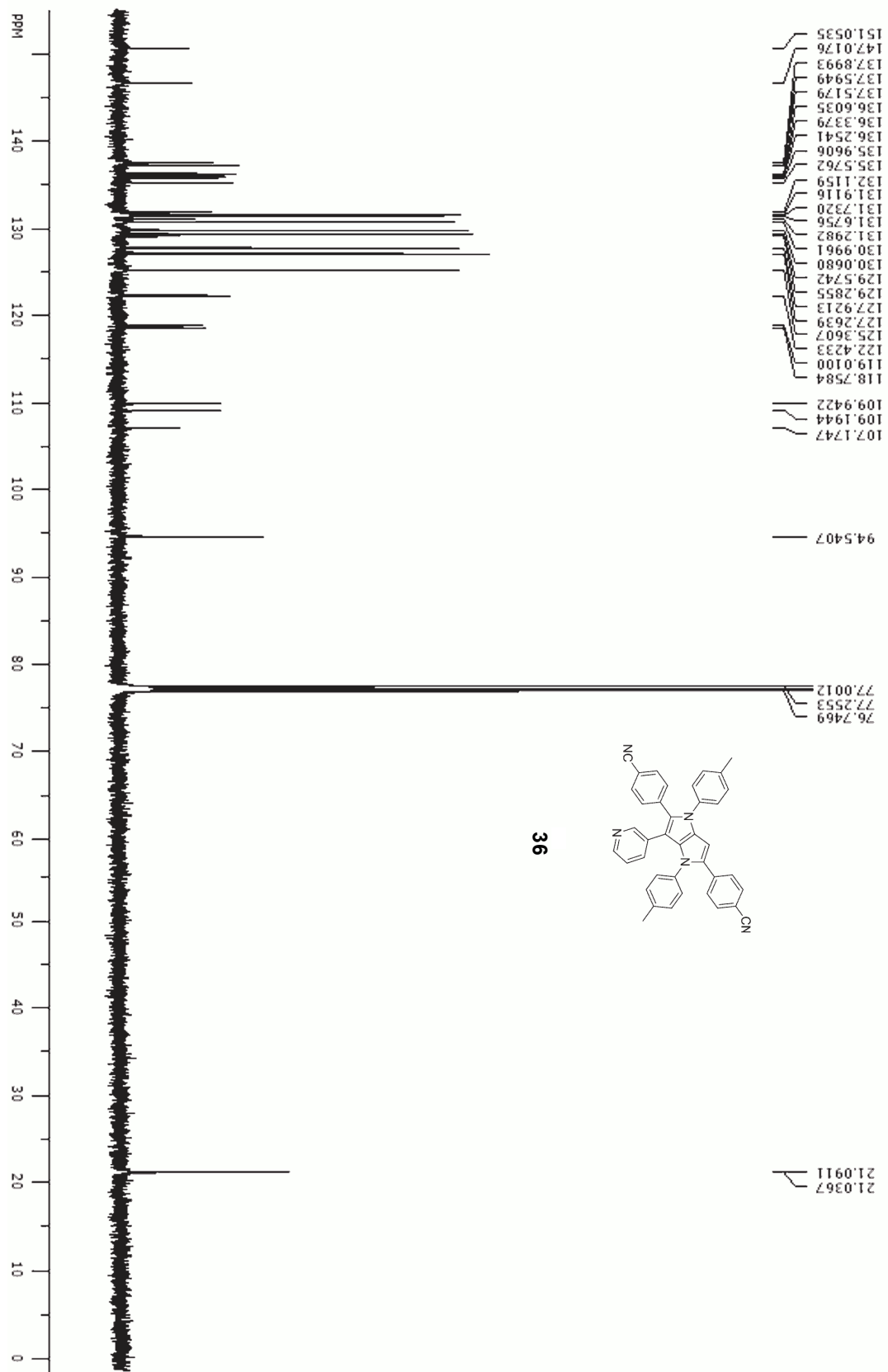


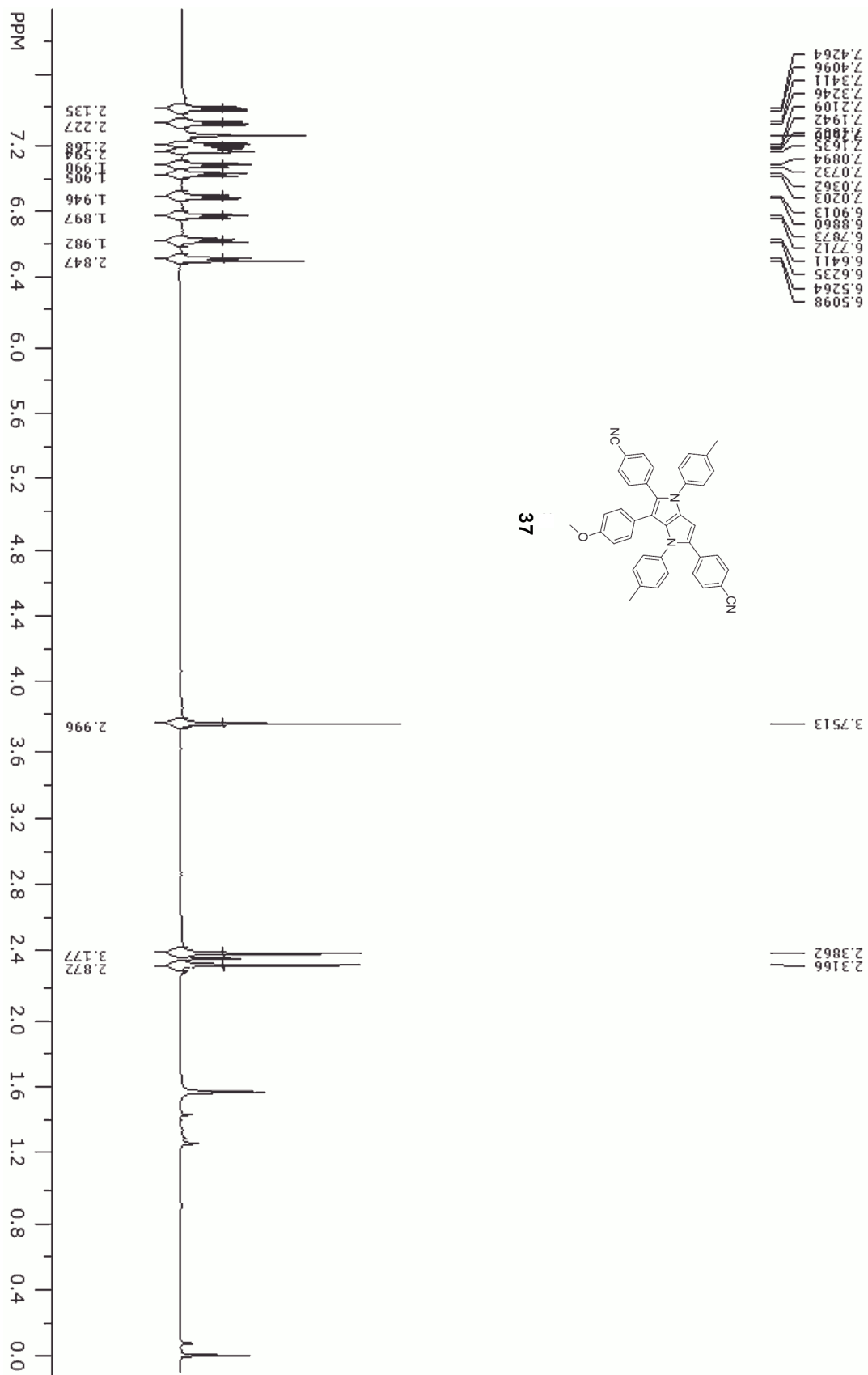


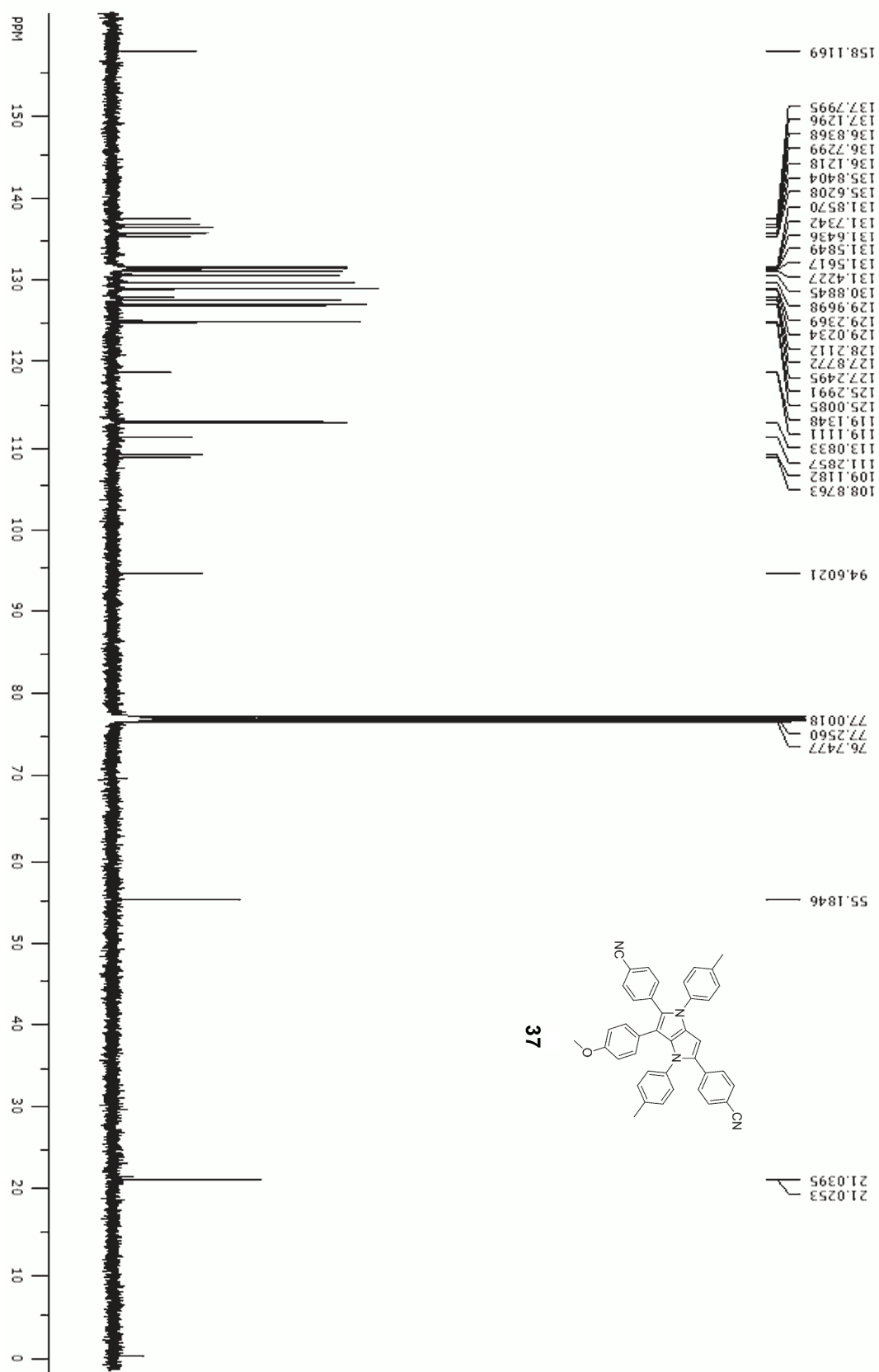


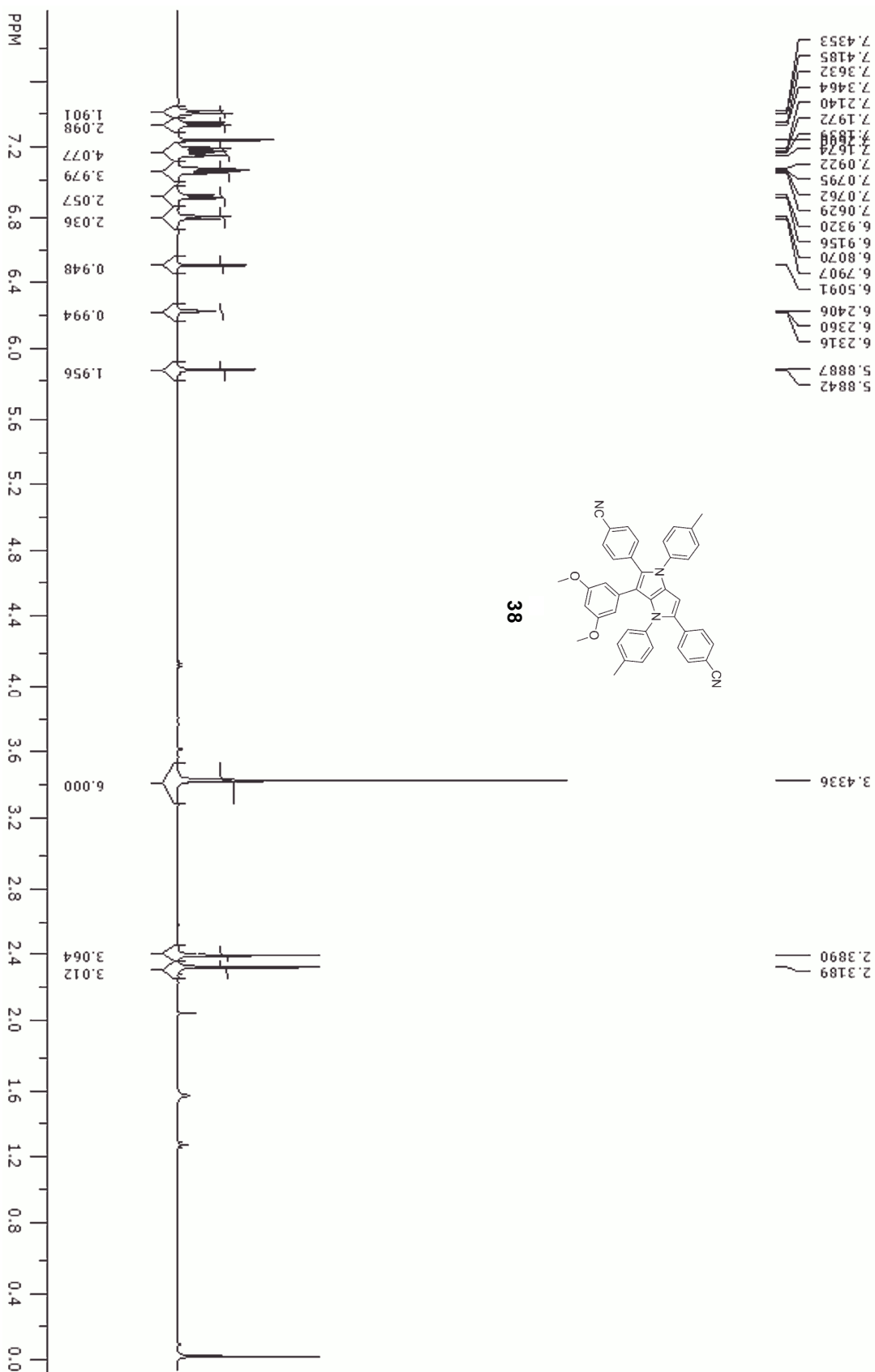


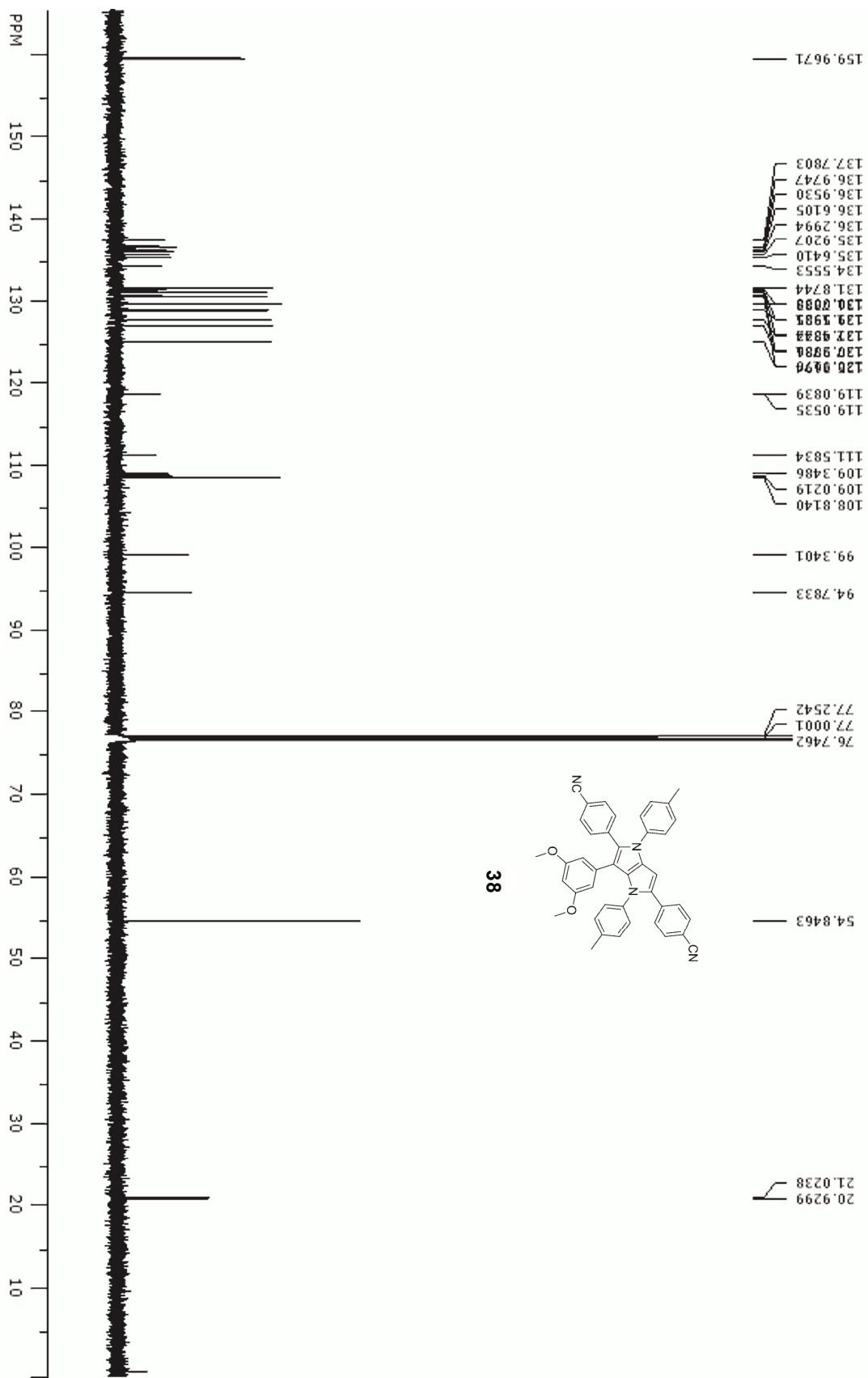


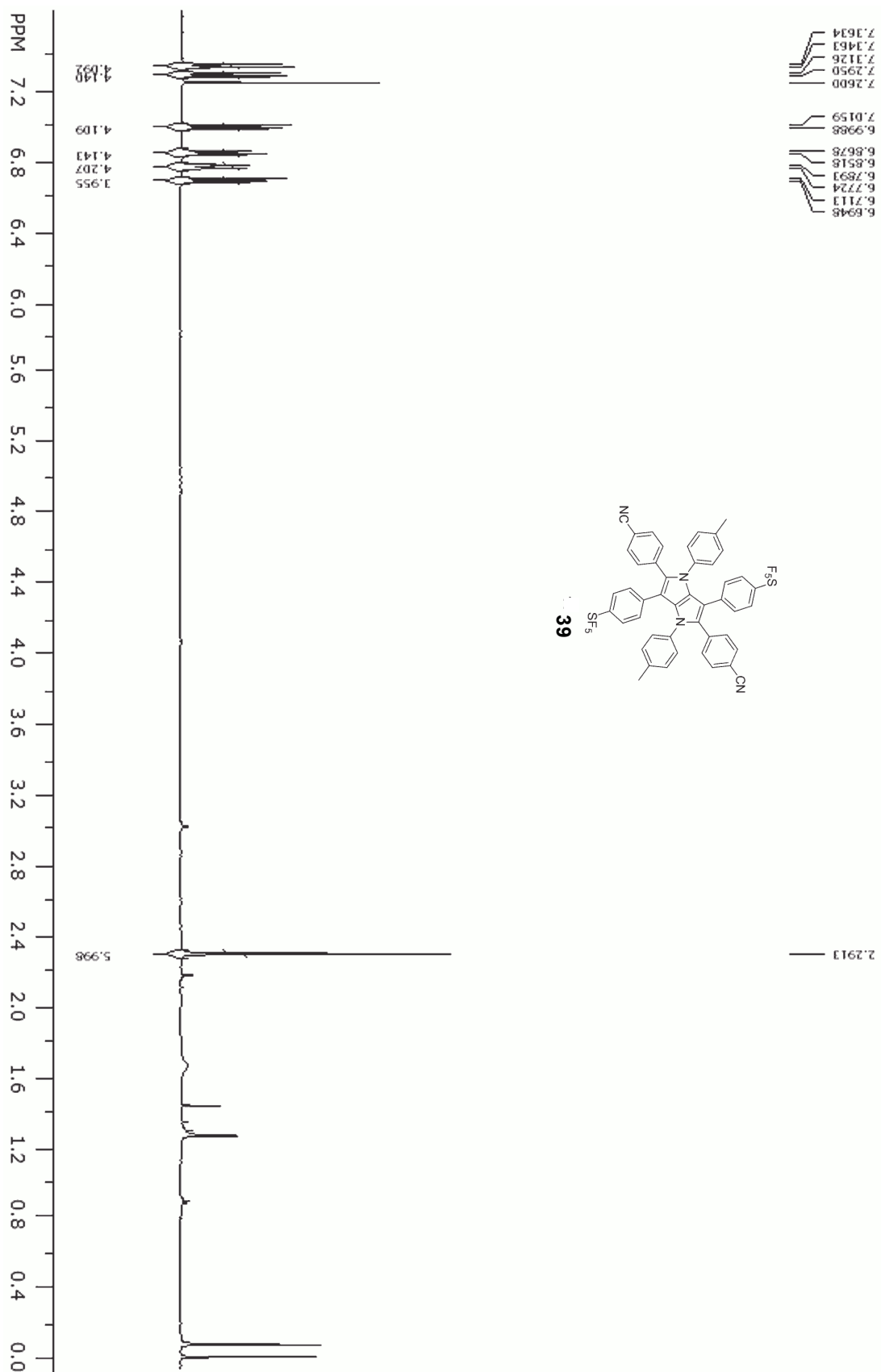


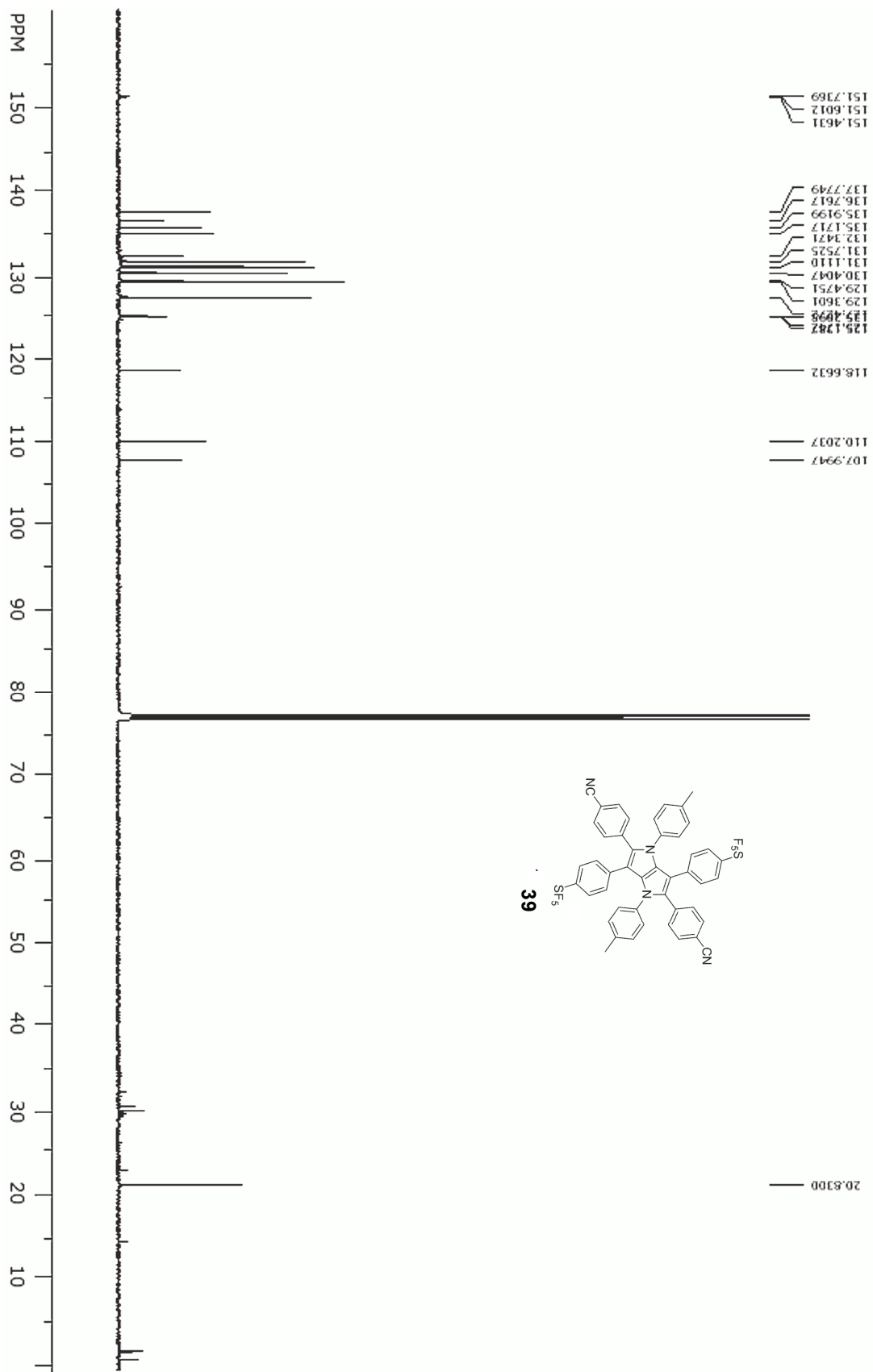


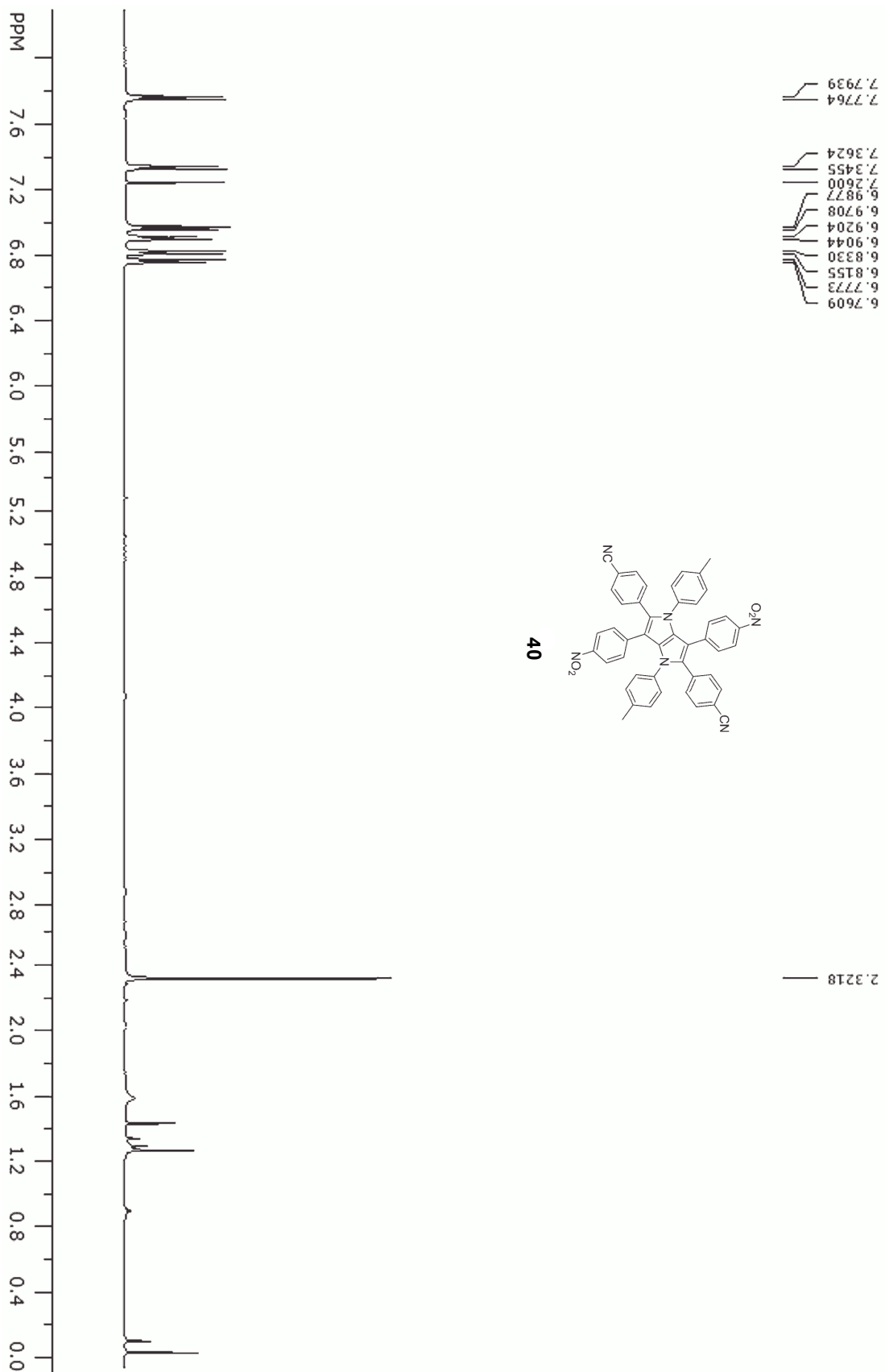


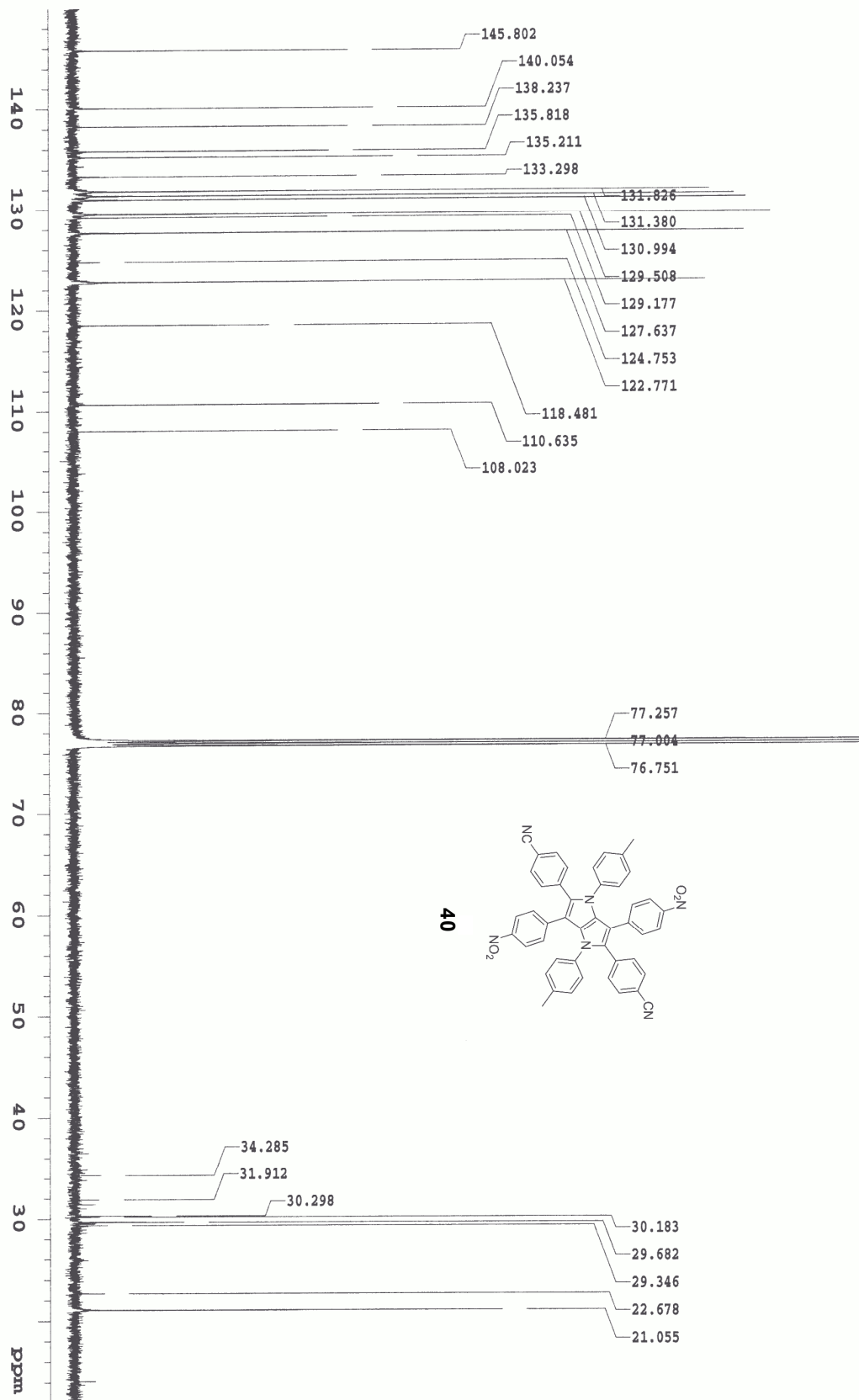


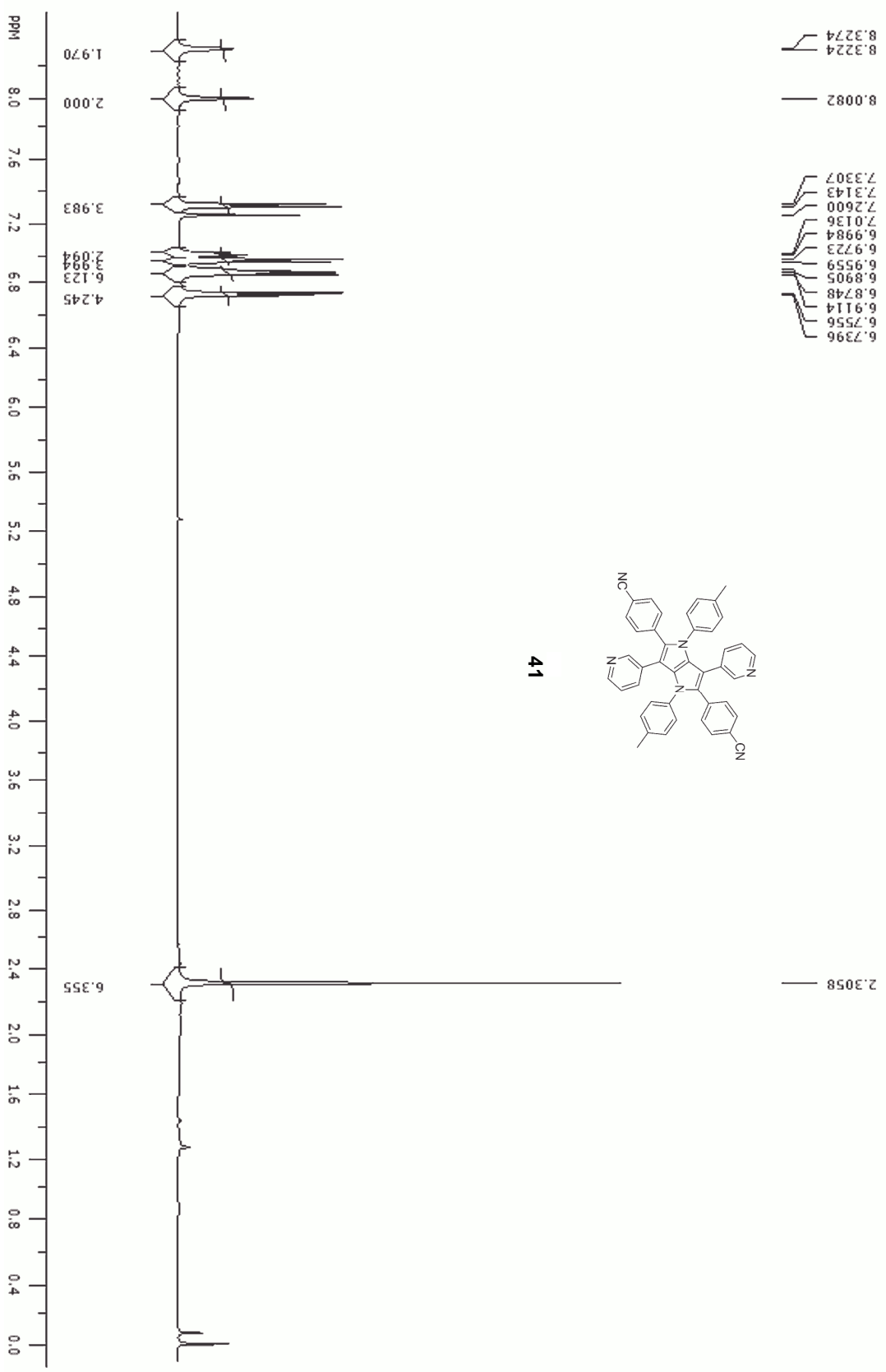


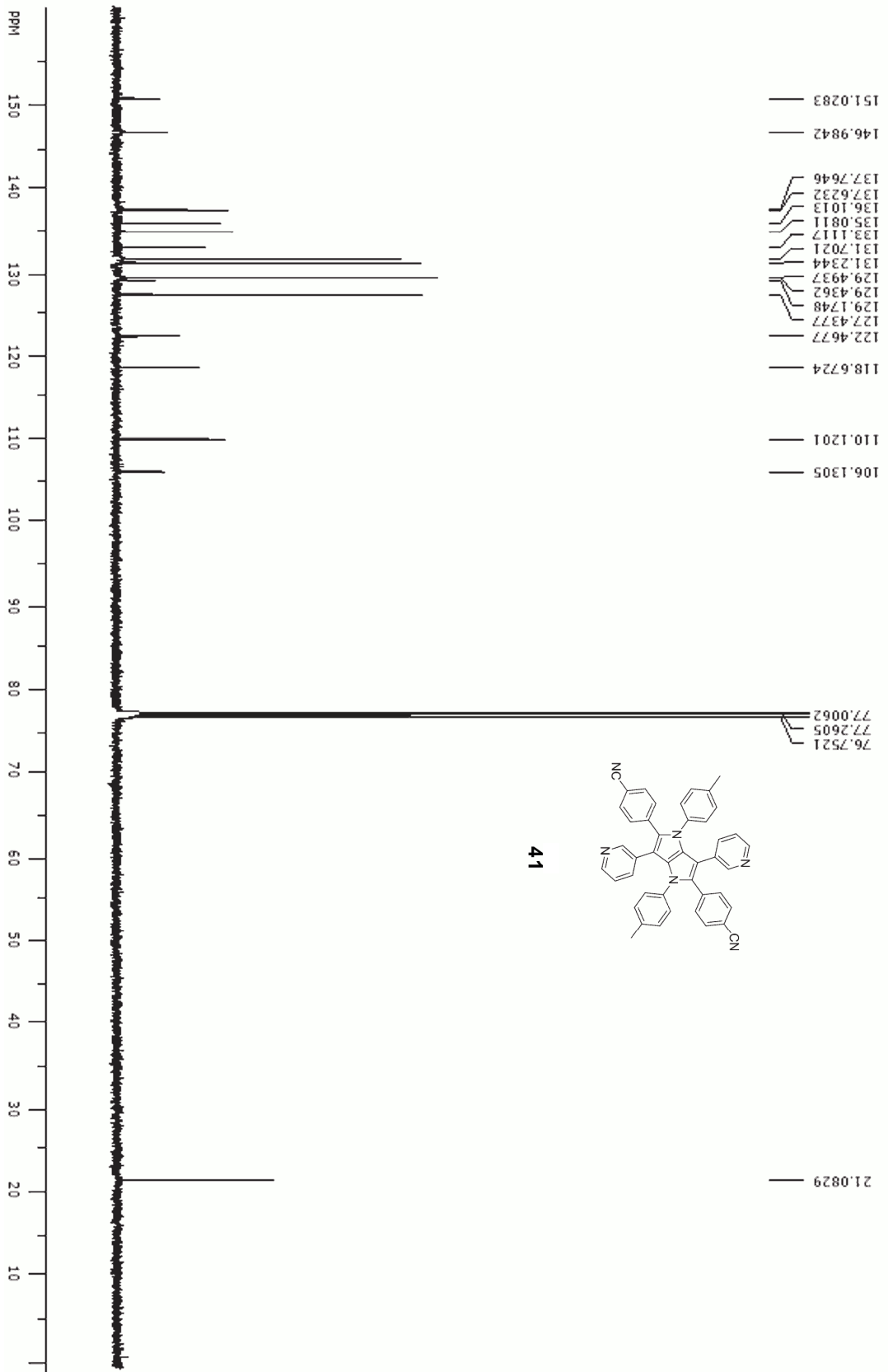


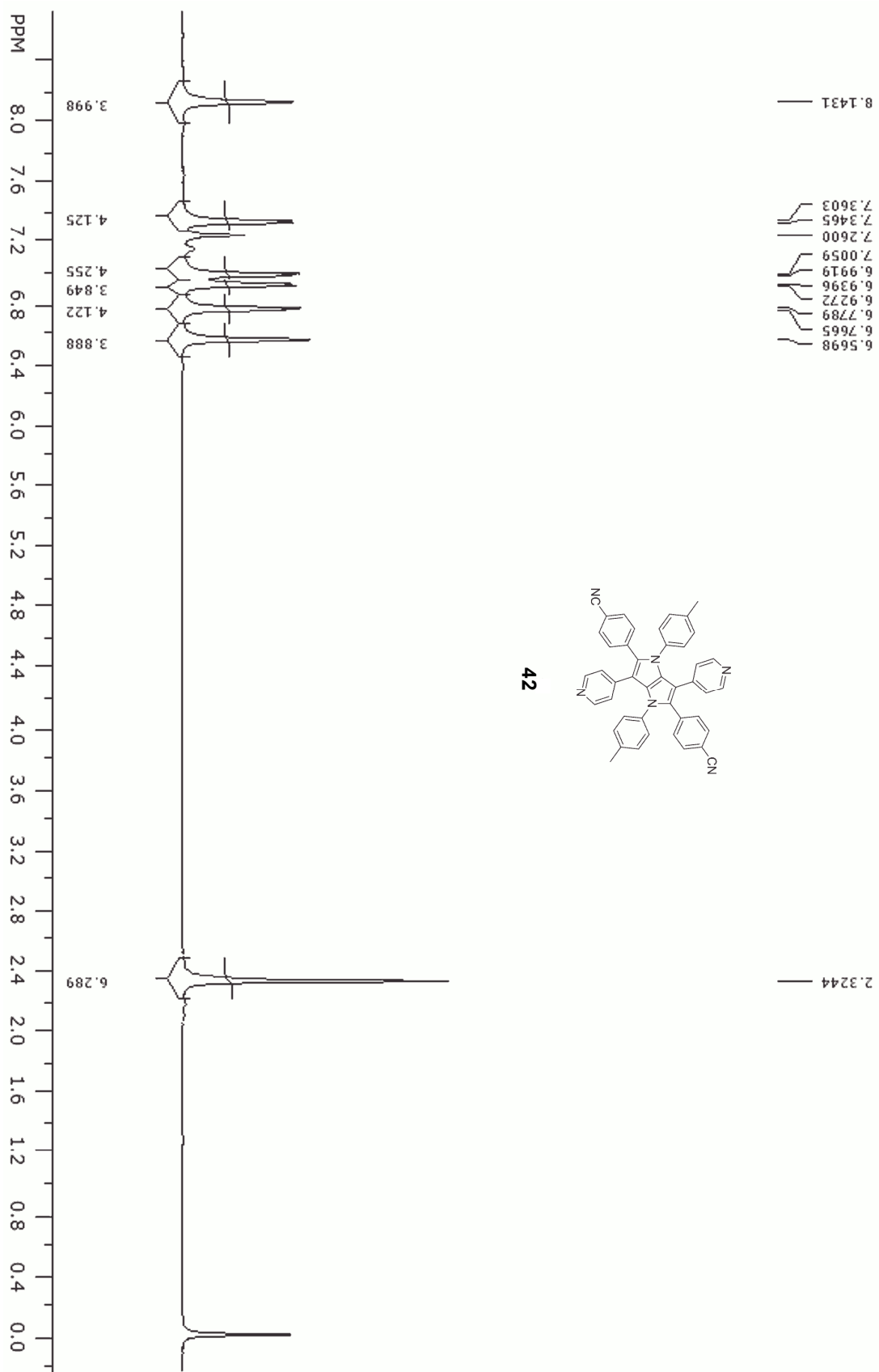


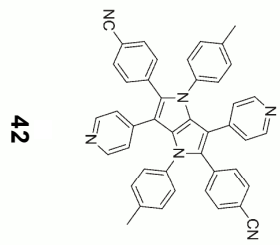
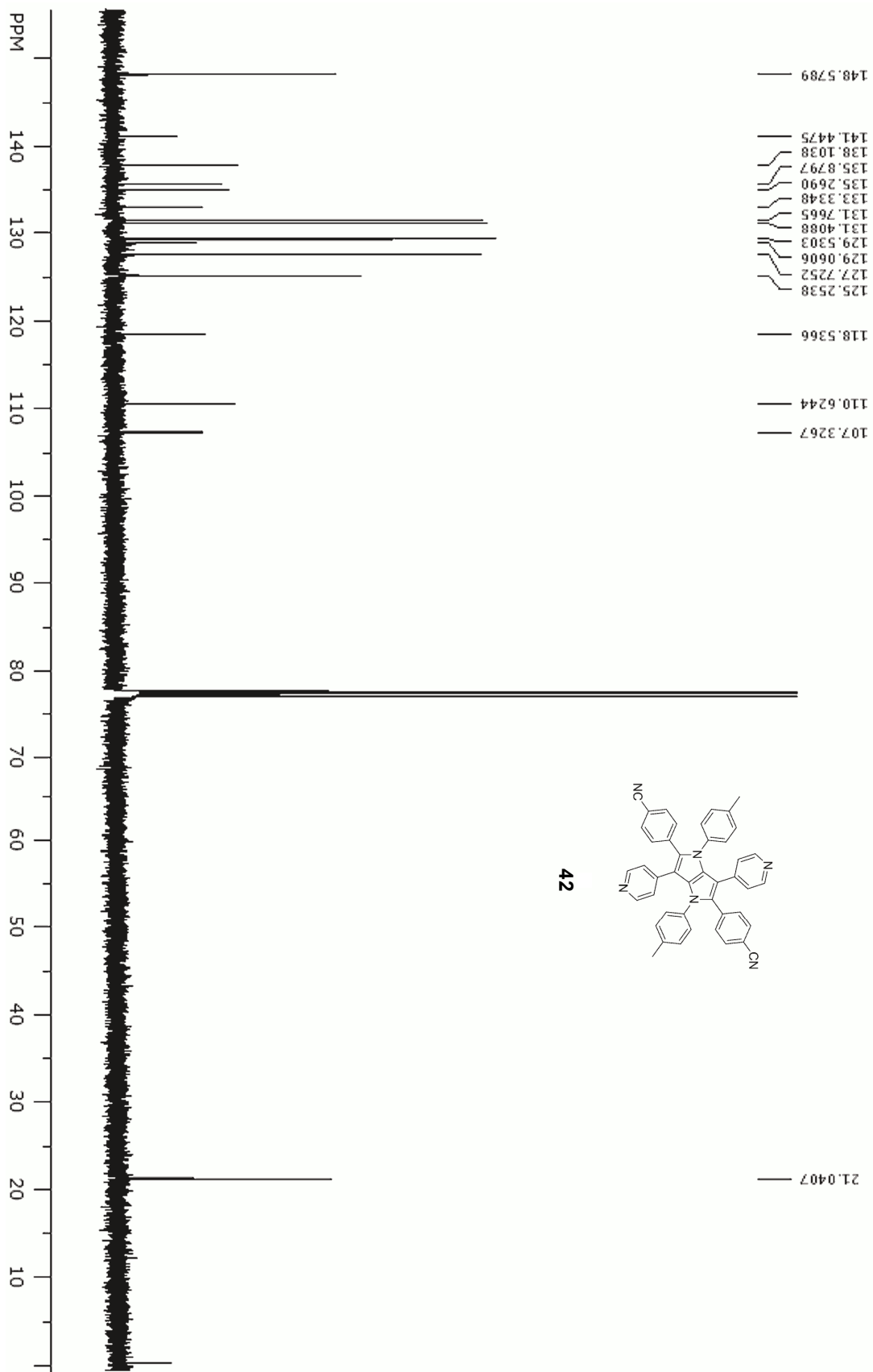


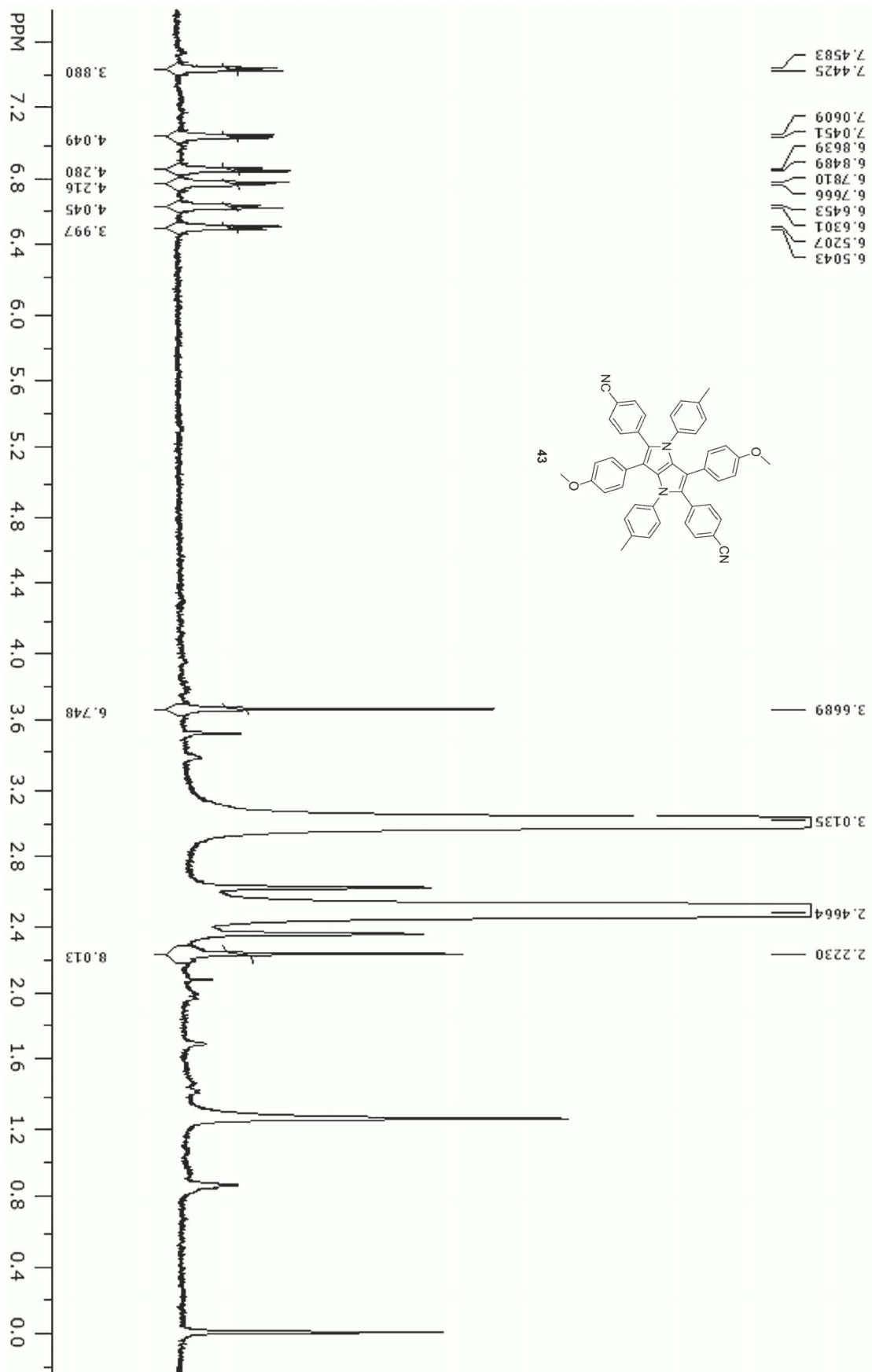


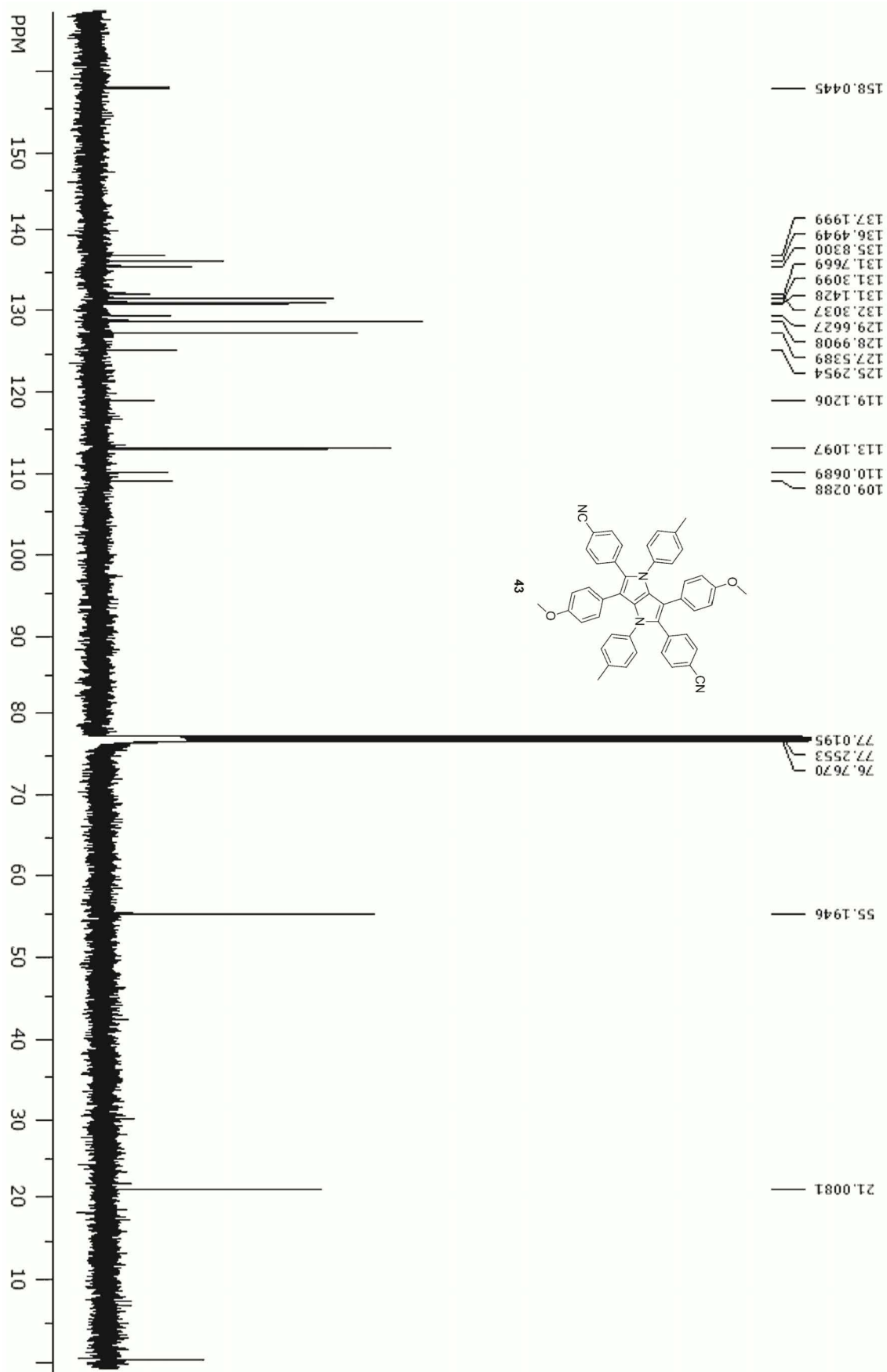


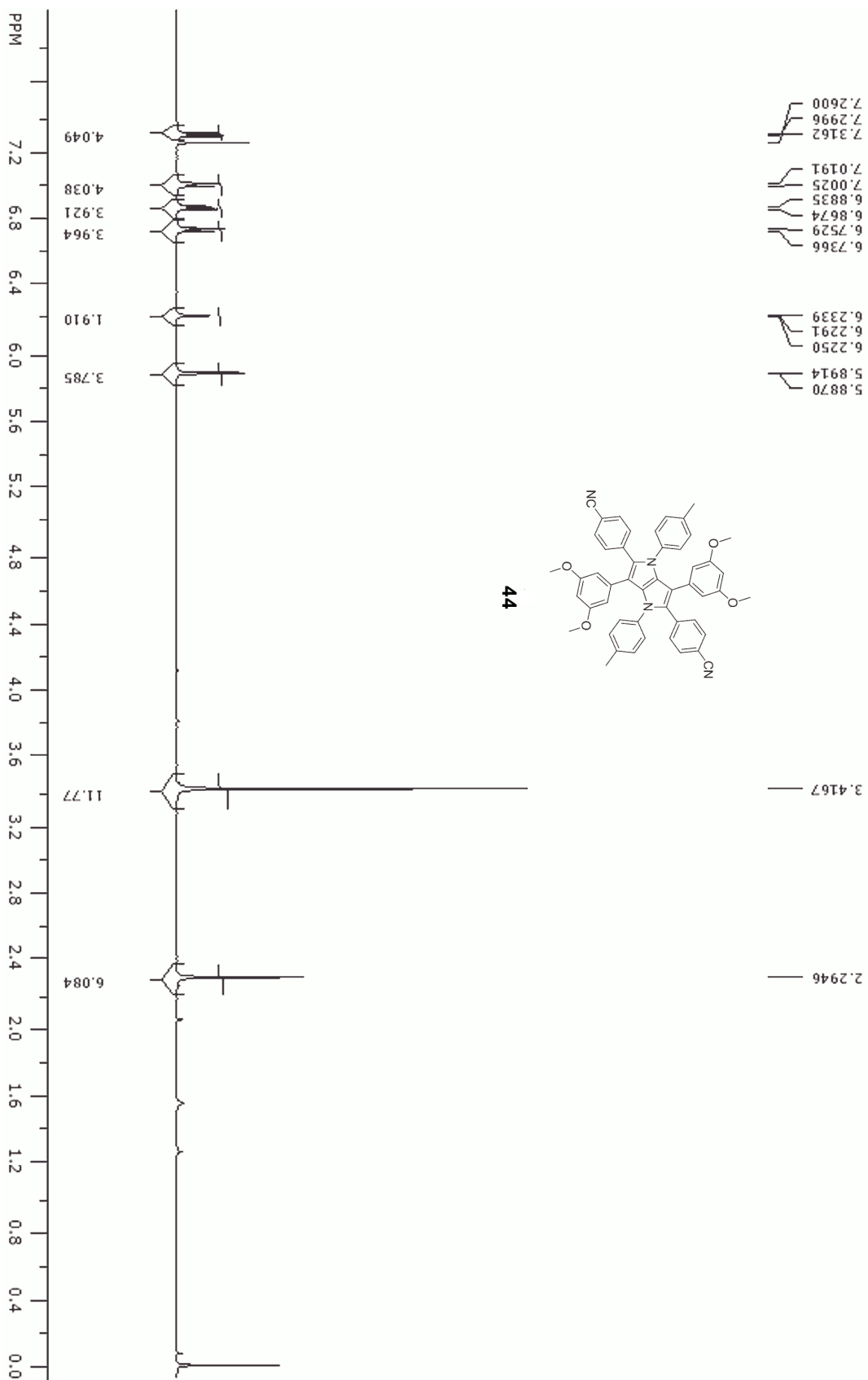


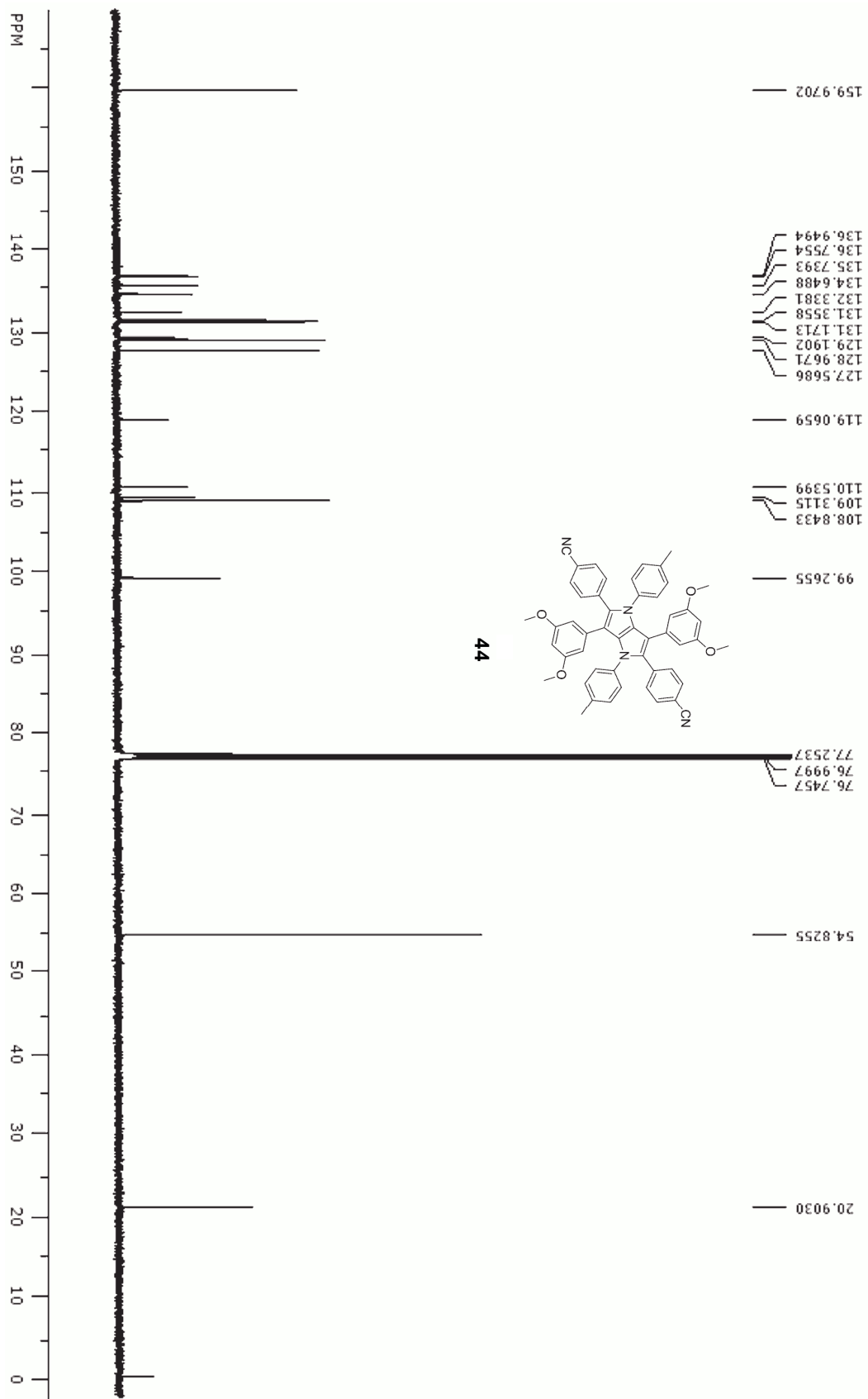












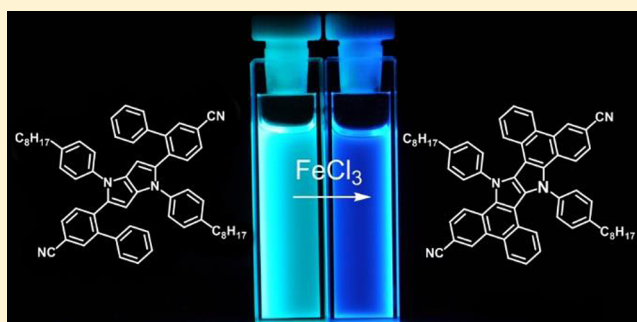
χ -Shaped Bis(areno)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles Generated by Oxidative Aromatic Coupling

Maciej Krzeszewski and Daniel T. Gryko*

Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

S Supporting Information

ABSTRACT: A synthesis of dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles fused with two peripheral arenes or heterocyclic units has been realized through the concise route. These nearly planar compounds were prepared starting from assembling the central core via condensation of 2-aryl or 2-heteroarylbenzaldehydes with aromatic amines and diacetyl, followed by double intramolecular oxidative aromatic coupling. This two-step procedure afforded the desired products in overall yields of 5–36%, and it tolerates structural diversity of starting materials. All the final dyes exhibit strong blue fluorescence in solution.



Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)^{1–5} and their heterocyclic analogues possessing π -expanded structures^{6–21} are undergoing a renaissance due to their potential applications in the field of organic electronics, such as organic light emitting diodes (OLEDs),^{22,23} organic field effect transistors (OFETs)^{24,25} as well as dye-sensitized solar cells.²⁶ Particular contributions in this ongoing development have ladder-type compounds.^{9–19} In contrast to linear heteroacenes, which have been investigated for a long time,^{27,28} ladder-type heterocycles became widely studied rather recently.^{29–34} A vast majority of known heteroacenes belonging to heteropentalenes family are built on the thieno[3,2-*b*]thiophene, as well as on thieno[3,2-*b*]pyrrole cores.^{35–40} In contrast, 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles (DHPP) are much less investigated.^{41,42} Very recently novel methodologies for the synthesis of tetraaryl-pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles (TAPP)^{43,44} and indolo[3,2-*b*]indoles were discovered.^{45,46} Herein we would like to present a straightforward and efficient methodology for the synthesis of χ -shaped π -expanded 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles together with their photophysical properties.

Oxidative aromatic coupling has a potential to furnish unprecedented polycyclic aromatic compounds.⁴⁷ Conditioning that reacting positions possess reasonable electron-density, >100 C–C bonds can be formed at once.⁴⁸ We reasoned that intrinsically electron-excessive positions 3 and 6 of 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrole core offer an ideal, electron-rich reacting site. To prove this hypothesis, reaction of commercially available biphenyl-2-carboxaldehyde (**1a**) with 4-*tert*-butylaniline (**2a**) and diacetyl (**3**) in the presence of catalytic amount of TsOH afforded the desired product **4a** in 48% yield (Table 1), which was subjected to intramolecular oxidative aromatic coupling.⁴⁹ The use of the classical one-electron oxidant, i.e., iron(III) chloride, smoothly gave π -expanded DHPP **5a** in 75% yield. Its structure was confirmed by X-ray crystallography (Figure 1).

It is noteworthy that the molecular structure of polycyclic ring system of compound **5a** is slightly tilted from planarity at phenanthrene moieties, owing to the reasons, which are unclear at the moment (Figure 1).

Once the synthetic protocol was established, we were able to synthesize the library of π -expanded pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles **5a–g**. To obtain series of 2-aryl and 2-heteroarylbenzaldehydes **1b–f** as well as 3-phenylthiophene-2-carboxaldehyde (**1g**) we employed two methodologies namely Suzuki coupling⁵⁰ and direct arylation reaction.⁵¹ Aldehydes **1b**, **1c**, **1f** and **1g** were synthesized via Suzuki coupling utilizing either 2-bromo-4-cyanobenzaldehyde, 2-bromobenzaldehyde with corresponding boronic acid, or 2-formylphenylboronic acid with corresponding bromide. Compound **1g** was obtained from 3-bromothiophene-2-carbaldehyde. Aldehydes **1d** and **1e** were synthesized employing direct arylation protocol utilizing 2-bromobenzaldehyde (see Experimental Section). Having these starting materials, the set of 1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles was obtained in yields up to 48% (Table 1). In different example heterocyclic aldehyde **1g** undergoes the reaction of formation TAPP, however in much lower yield (only 10%) (Scheme 1). These compounds were subsequently transformed into π -expanded DHPPs via oxidative aromatic coupling reaction mediated by iron(III) chloride in nitromethane. We were delighted to find that in all cases oxidation smoothly afforded desired products in yields ranging from 45 to 80%. 4-*tert*-Butylaniline (**2a**) was chosen as the building block imparting reasonable solubility. Bulky *t*-butyl groups should have prevented from π -stacking observed in a large planar aromatic systems, which is responsible for decreasing their solubility. It turned out that in two cases solubility of final product was so

Received: January 9, 2015

Published: February 18, 2015

χ -Shaped bis(areno)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles generated by oxidative aromatic coupling

Maciej Krzeszewski and Daniel T. Gryko*

Institute of Organic Chemistry PAS, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

E-mail: dtgryko@icho.edu.pl

Table of contents

| | |
|--|-----|
| 1. General remarks..... | S2 |
| 2. Normalized absorption and emission spectra for synthesized compounds. | S3 |
| 3. Cyclic voltammetry for selected compounds. | S6 |
| 4. Crystal packing for compound 5a..... | S9 |
| 5. Differential Scanning Calorimetry curve for compound 5b..... | S10 |
| 6. ¹ H and ¹³ C NMR spectra of compounds 1b-g, 4a-g and 5a-g. | S11 |

1. General remarks.

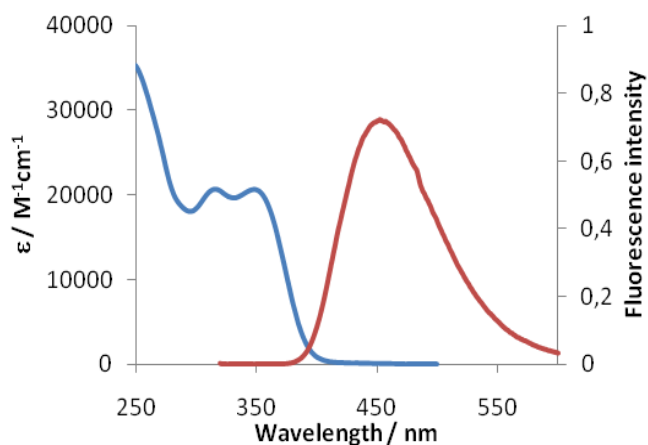
All reagents and solvents were purchased from commercial sources and were used as received unless otherwise noted. Reagent grade solvents (CH_2Cl_2 , hexanes) were distilled prior to use. DMF was dried over magnesium sulfate, then distilled and stored under argon. Transformations with moisture and oxygen sensitive compounds were performed under a stream of argon. The reaction progress was monitored by means of thin layer chromatography (TLC), which was performed on aluminum foil plates, covered with Silica gel 60 F₂₅₄ or Aluminum oxide 60 F₂₅₄ (neutral). Products purification was done by means of column chromatography with Kieselgel 60 or Aluminum oxide. Occasionally, dry column vacuum chromatography (DCVC) for purification of products obtained was performed using Silica gel Type D 5F. The identity and purity of prepared compounds were proved by ¹H NMR and ¹³C NMR spectrometry as well as by MS-spectrometry (*via* EI-MS or ESI-MS). For HRMS measurements both quadruple and TOF mass analyzer types were used. NMR spectra were measured on 500 MHz, 600 MHz or 400 MHz instruments with TMS as internal standard. All chemical shifts are given in ppm. All melting points for crystalline products were measured with automated melting point apparatus and were given without correction. The absorbance and fluorescence spectra were measured in dichloromethane.

Linear optical measurements

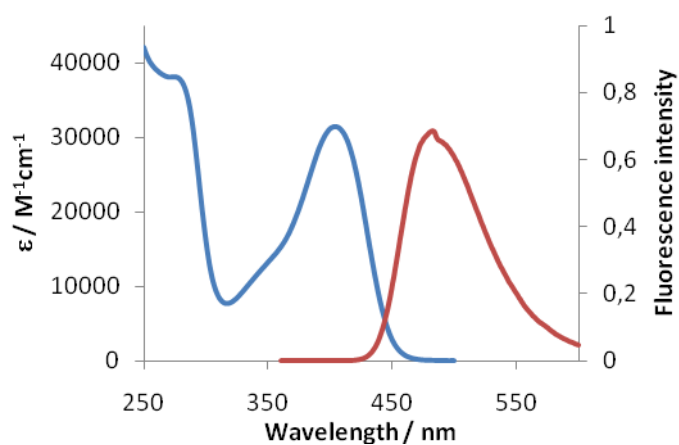
Steady-state fluorescence measurements were performed with dilute solutions (10^{-6}M , optical density < 0.1) contained in standard 1 cm quartz cuvettes at room temperature. Compounds were dissolved in dichloromethane unless otherwise noted. Emission spectra were obtained, for each compound, under excitation at $\lambda=350$ nm. Fluorescence quantum yields were measured by using quinine hemisulphate monohydrate in 0.5M sulfuric acid as a standard.

2. Normalized absorption and emission spectra for synthesized compounds.

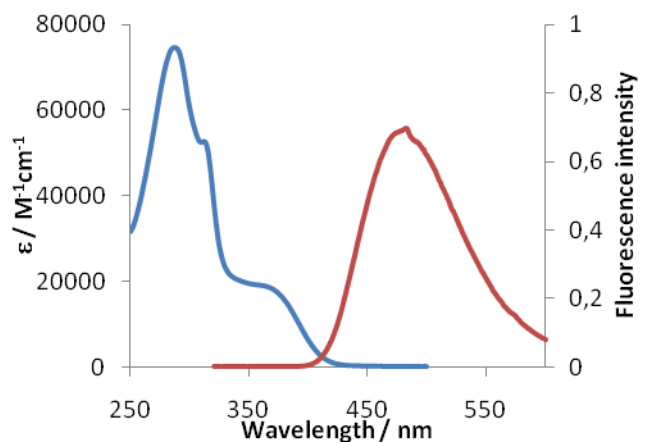
4a



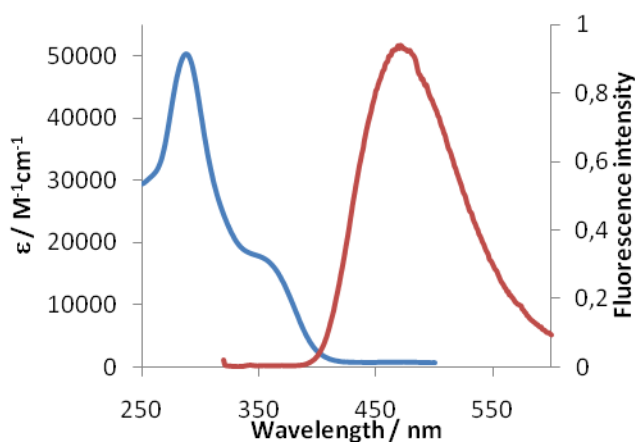
4b



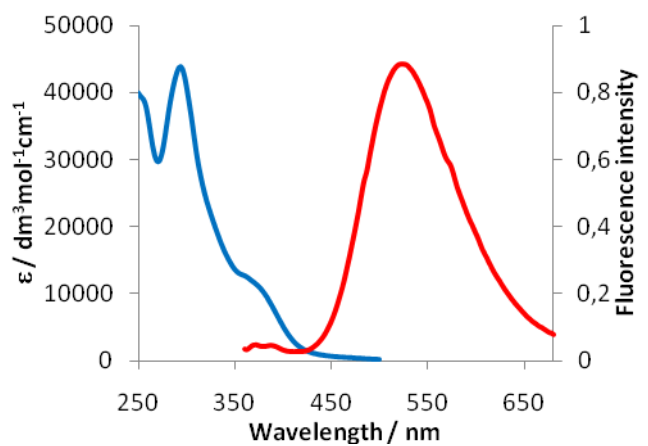
4c



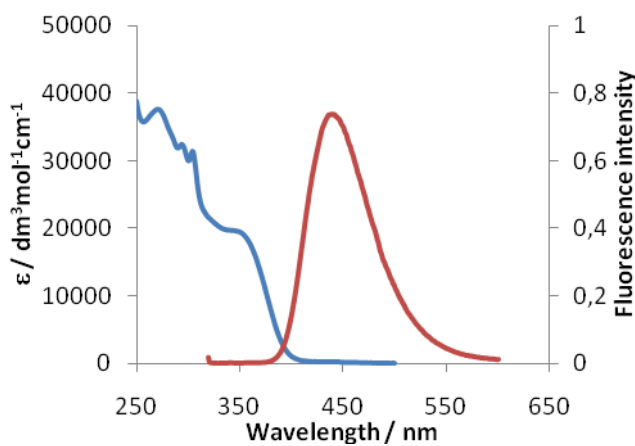
4d

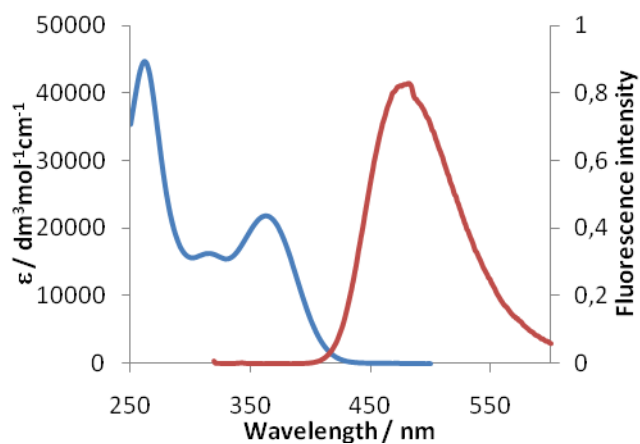
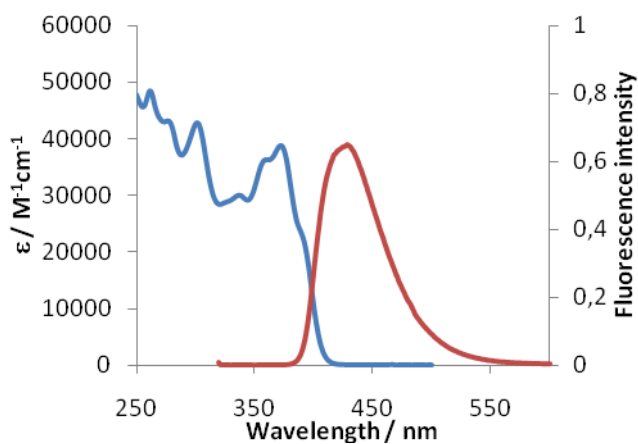
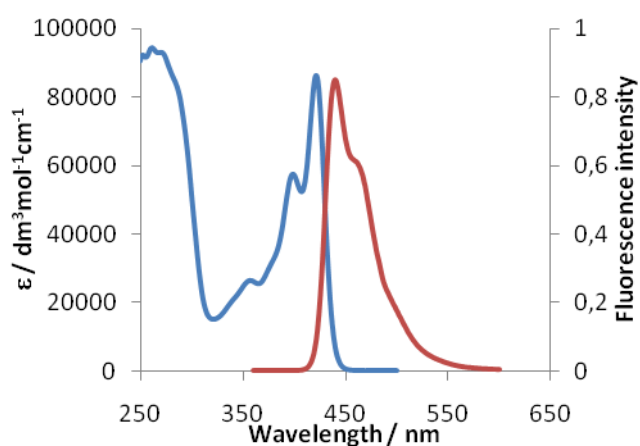
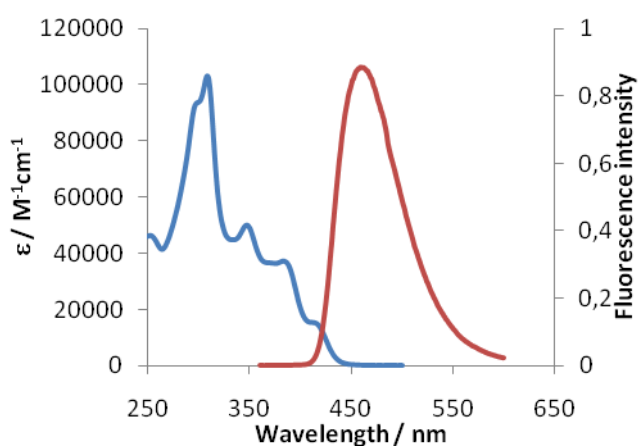
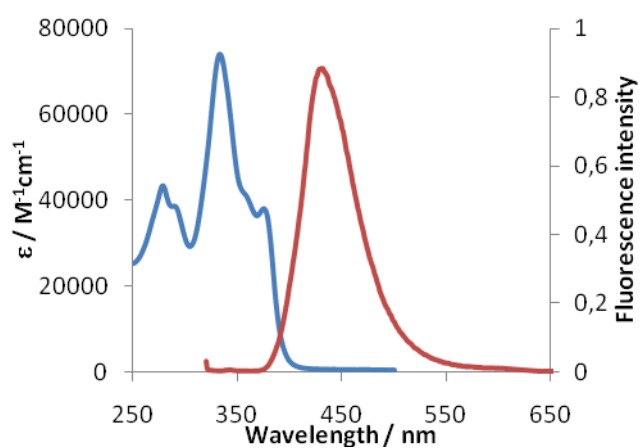
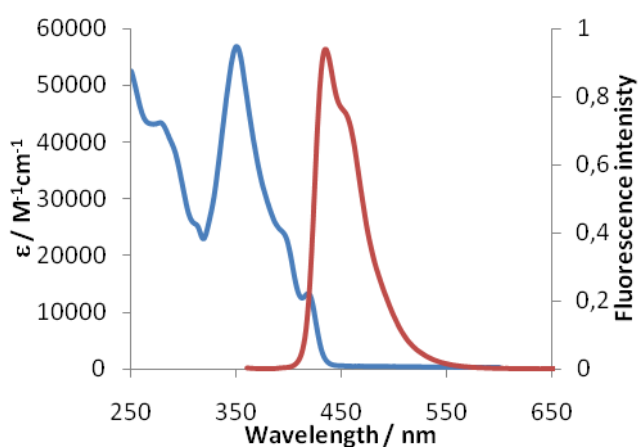


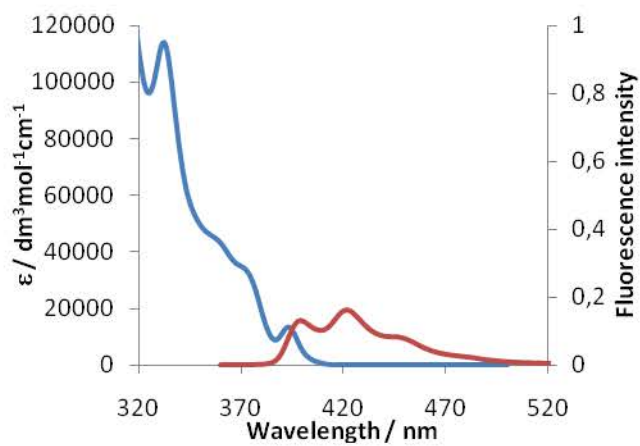
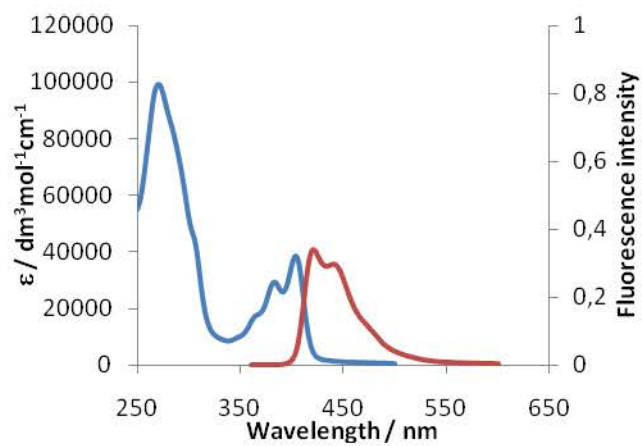
4e



4f

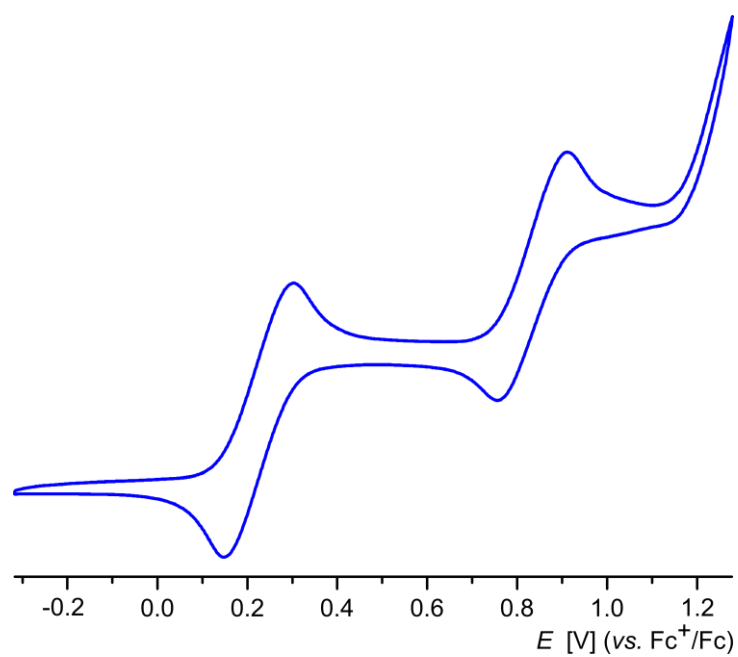


4g**5a****5b****5c****5d****5e**

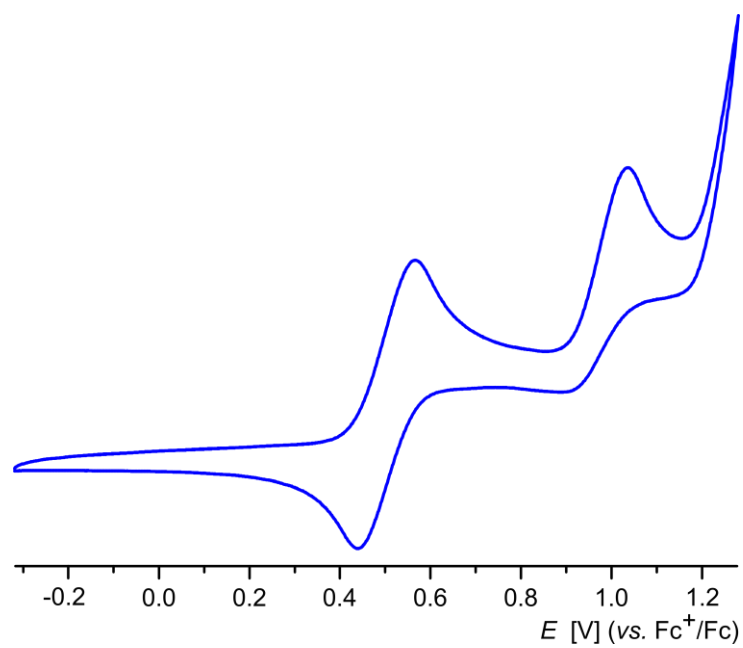
5f**5g**

3. Cyclic voltammetry for selected compounds.

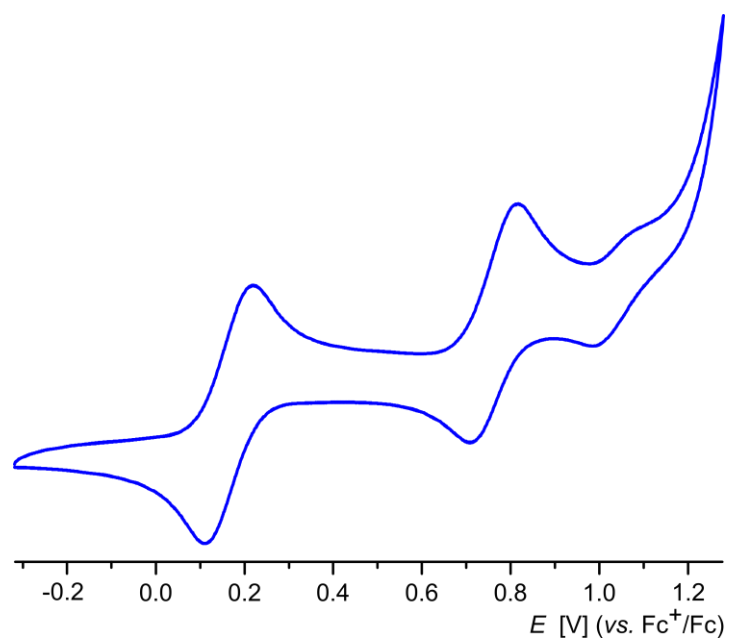
5a



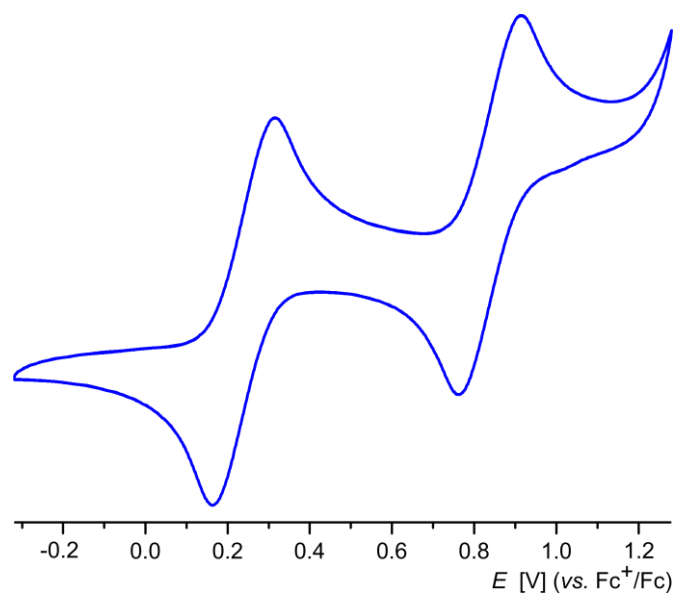
5b



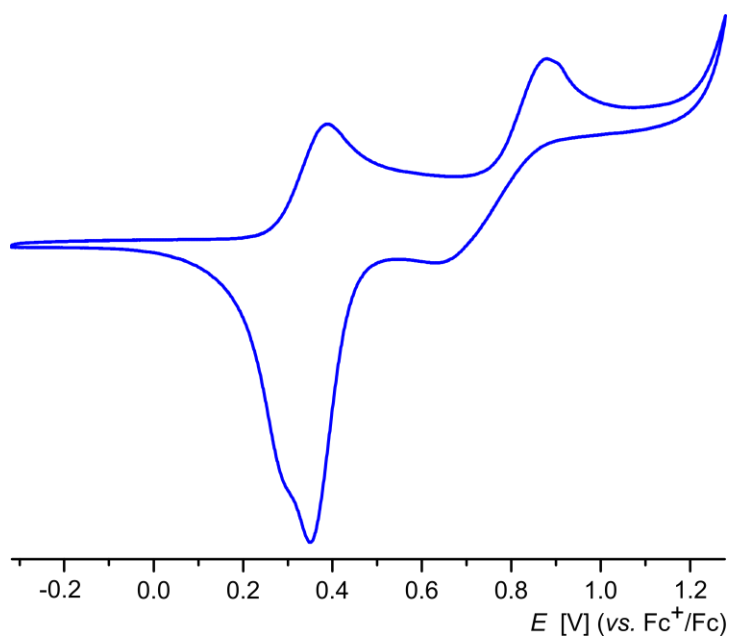
5c



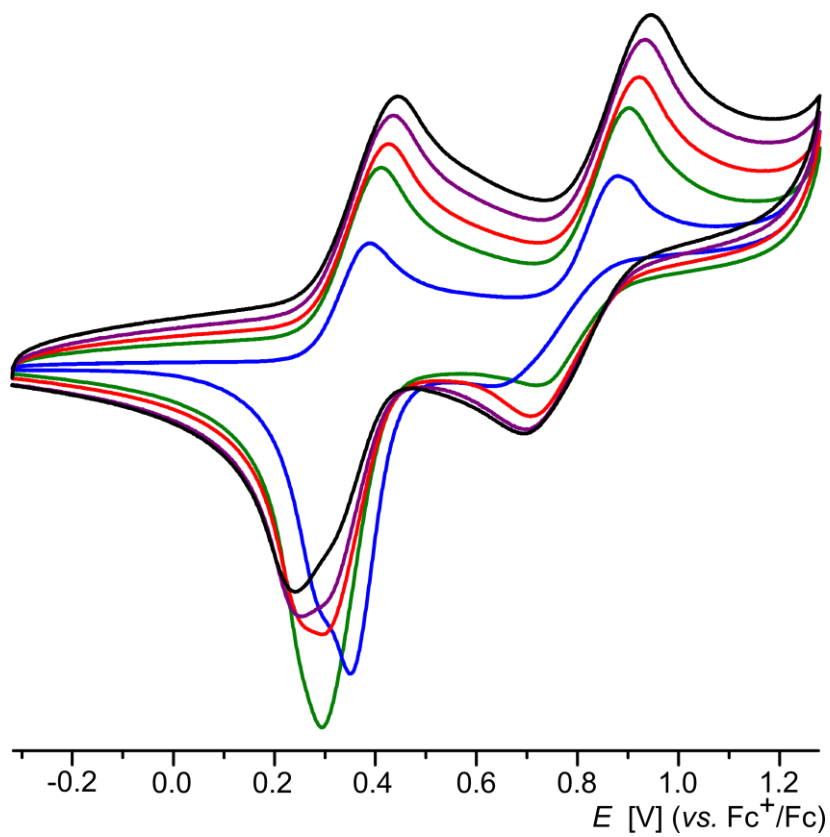
5d



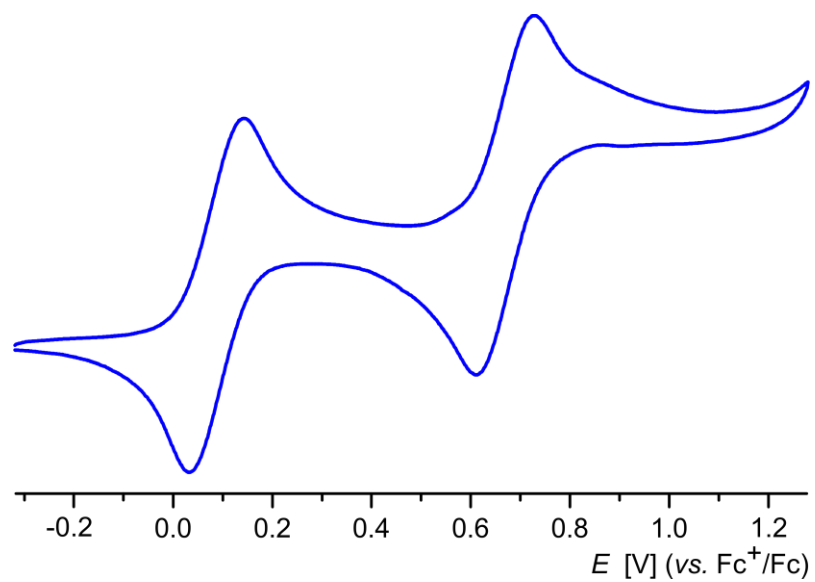
5f



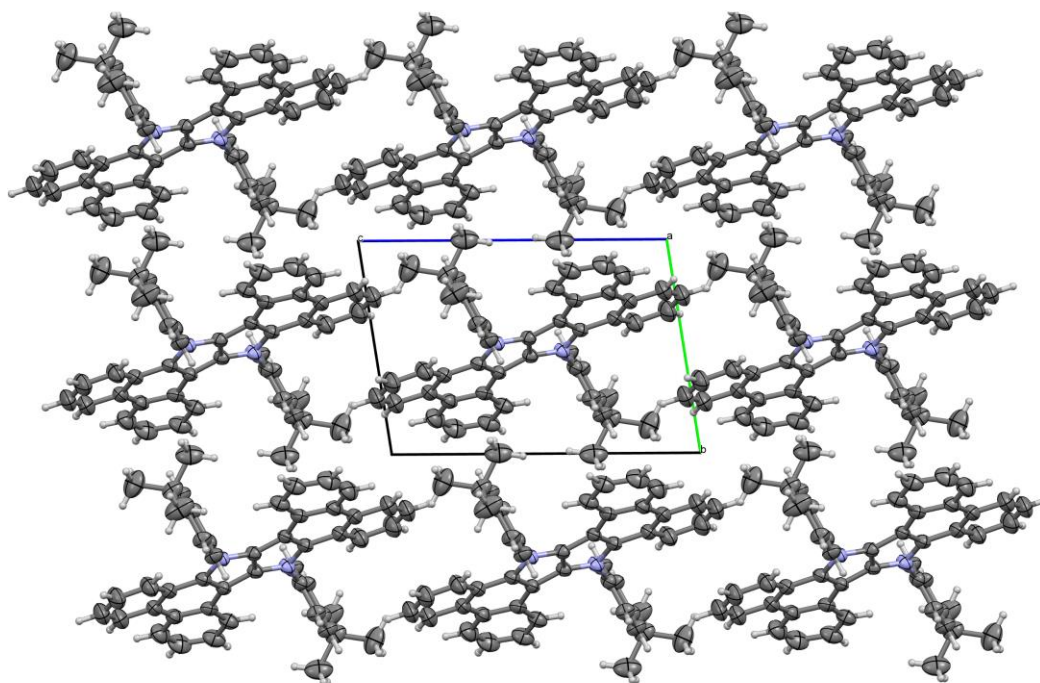
5f at $\nu = 50, 250, 500, 750$ and 1000 mVs⁻¹



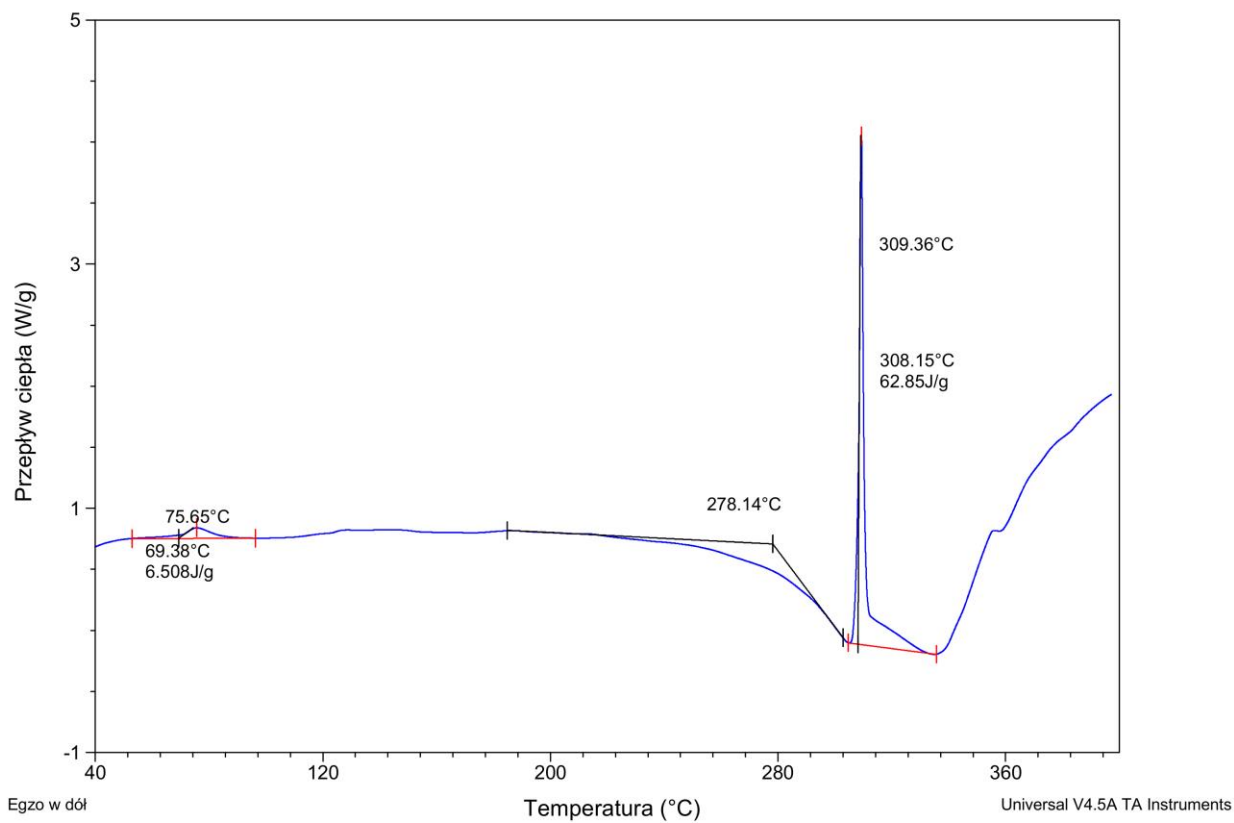
5g



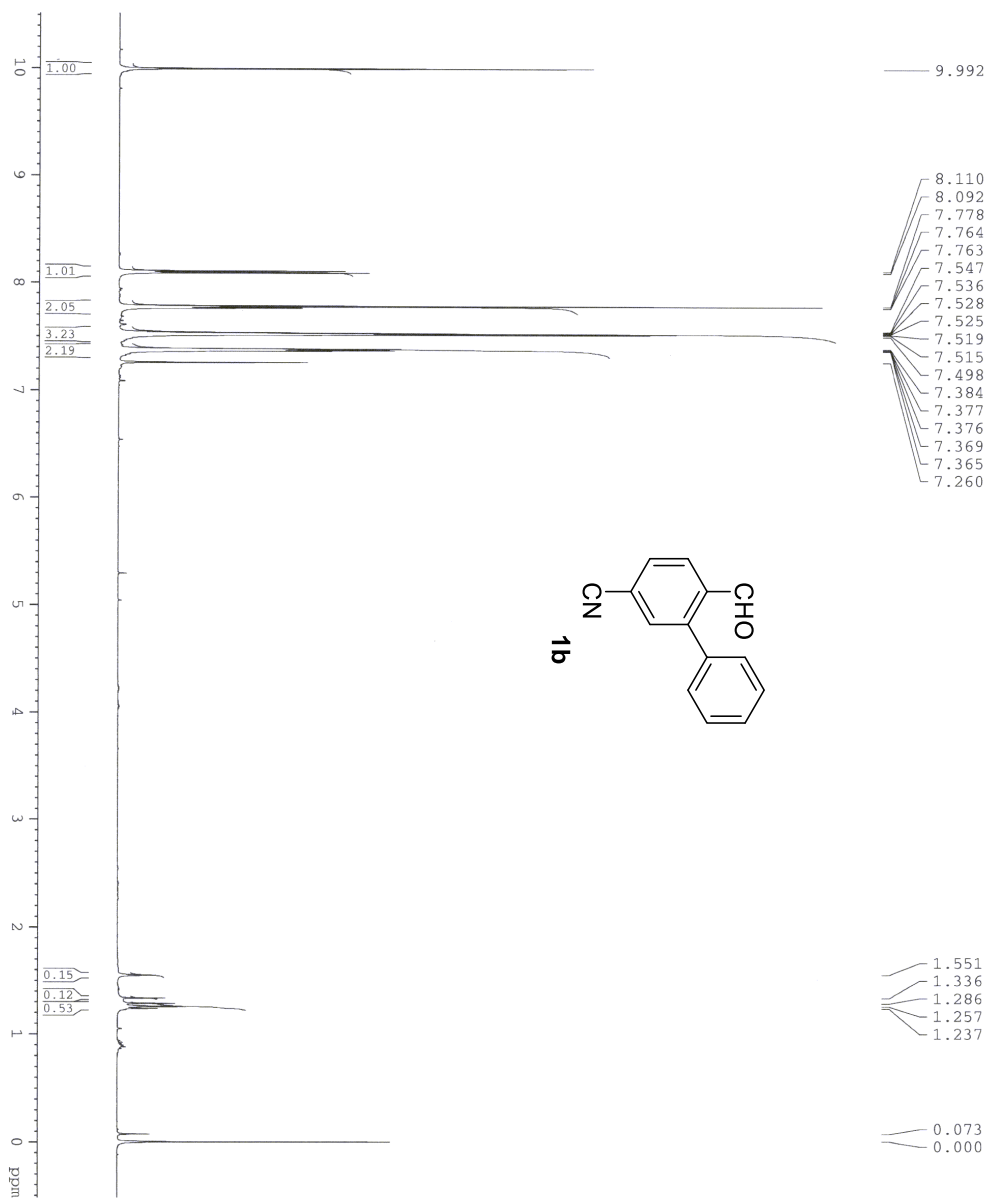
4. Crystal packing for compound 5a.



5. Differential Scanning Calorimetry curve for compound 5b.



6. ¹H and ¹³C NMR spectra of compounds 1b-g, 4a-g and 5a-g.



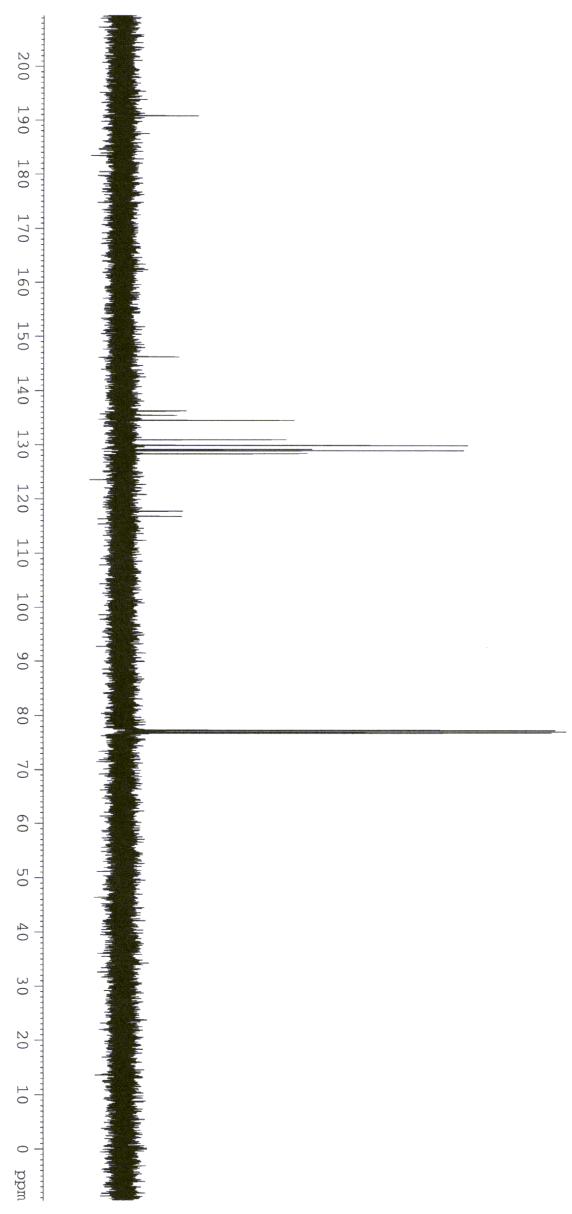
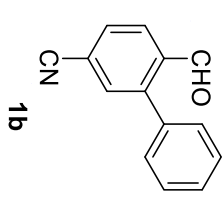
Current Data Parameters
 NAME MK210
 EXPNO 1
 FROCN0 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140507
 Time 12.18
 INSTRUM DRX
 PROBHD 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SWH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.1719923 sec
 RG 181
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 PE 303.0 K
 DI 1.00000000 sec
 TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 8.20 usec
 PL1 5.00 dB
 SFO1 500.1330895 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300230 MHz
 WDW ho
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

190.81
 190.79
 146.25
 136.26
 135.45
 134.51
 130.94
 129.88
 129.15
 128.91
 128.35
 117.70
 116.82
 77.25
 77.00
 76.75



```

Current Data Parameters
NAME      MK210
EXPNO     1
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20140507
Time      12.20
INSTRUM   DRX
PROBHD    5 mm TBI H1/13
PULPROG   zgpg
TD         65536
SOLVENTP  CDCl3
NS         405
DS         4
SWH        32679.738 Hz
FIDRES     0.49853 Hz
AQ         1.0032708 sec
RG         327.8
DE         15.300 usec
TE         303.0 K
D1         1.00000000 sec
d11       0.03000000 sec
DELTA     0.89999999 sec
TD0

===== CHANNEL F1 =====
NUC1       13C
P1         5.00 usec
PL1        3.00 dB
SFO1       125.7703643 MHz

===== CHANNEL F2 =====
CPDPRG2    waltz16
NUC2       1H
PCPD2     98.00 usec
PL2        3.00 dB
PL3        2.00 dB
PL4        32.00 dB
SFO2       500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
ND0        128
SI         500.132 MHz
RG01       7.812500 Hz
FIDRES     1.999 ppm
PWR0DE     QF

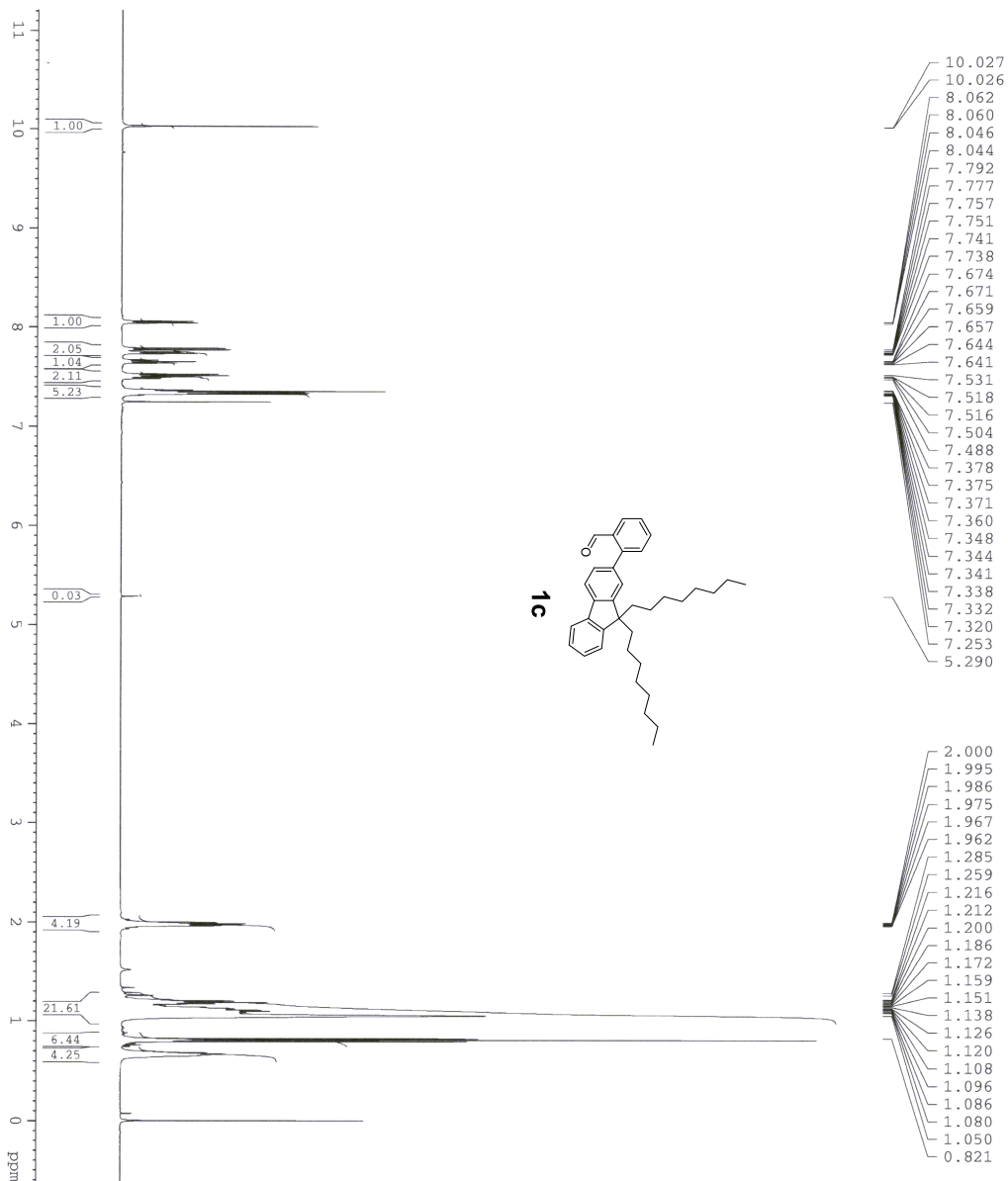
F2 - Processing parameters
SI         1024
MC2        QF
SF         500.1300000 MHz
WDW        SINE
SSB        0
GB         0.30 Hz
PC         1.40
  
```



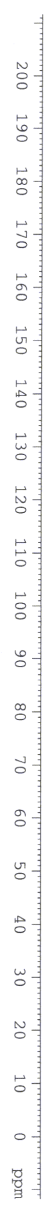
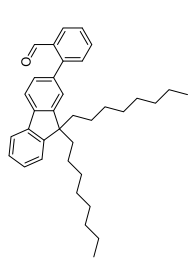
Current Data Parameters
 NAME MK214
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140411
 Time 12.19
 INSTRUM DRX
 PROBHD 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SMH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.171923 sec
 RG 101.6
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

==== CHANNEL F1 =====
 NUCL1 1H
 P1 8.20 usec
 PL1 5.00 dB
 SF01 500.1330885 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300274 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0
 GB 0
 PC 1.00



192.36
 151.12
 146.50
 141.25
 140.32
 136.31
 133.99
 133.42
 130.86
 128.97
 127.61
 127.58
 127.50
 126.93
 124.70
 122.98
 119.97
 119.57
 77.25
 77.00
 76.75
 55.22
 40.27
 31.74
 29.96
 29.18
 29.16
 23.83
 22.57
 14.03



```

Current Data Parameters
NAME      MR214
EXPNO    2
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20140411
Time     12.26
INSTRUM  DRX
PROBHD   5 mm TBI 1H/13
PULPROG  zgpg
TD        65536
SOLVENT  CDCl3
NS        359
DS        4
SWH       32679.738 Hz
FIDRES    0.498653 Hz
AQ        1.0027508 sec
RG         512
AQ        15.2168 usec
DE         7.10 usec
TE         303.0 K
D1         1.00000000 sec
d111      0.03000000 sec
DELTA     0.89999998 sec
TD0       1

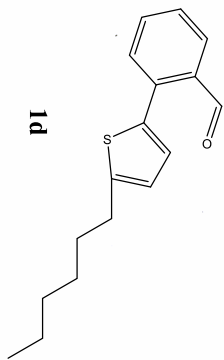
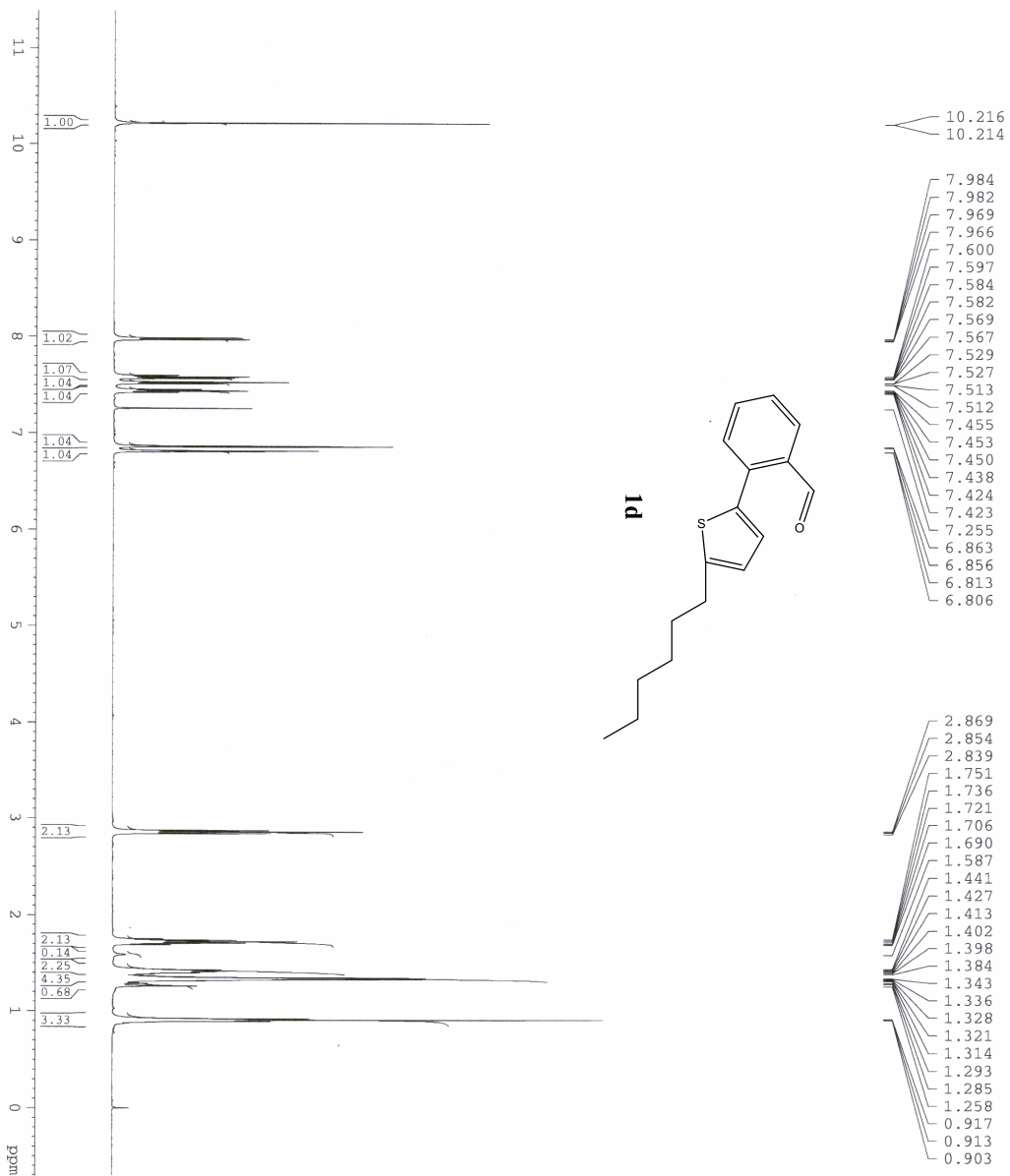
===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1         5.00 usec
PL1       -3.00 dB
SFO1      125.7703643 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2   waltz16
NUC2      1H
PCPD2     98.00 usec
PL2       3.00 dB
PL12      23.00 dB
SFO2      500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
ND0        1
TD         128
SFO1       500.132 MHz
FIDRES     7.61422 Hz
SWH        1.399 ppm
PULPROG    OP

F2 - Processing Parameters
SI         262144
SF         125.7577931 MHz
RG         512
SSB        0
LB         0.50 Hz
GB         0
PC         1.40

F1 - Processing parameters
SI         104
SF         500.1300000 MHz
WDW        SINE
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0.1
  
```

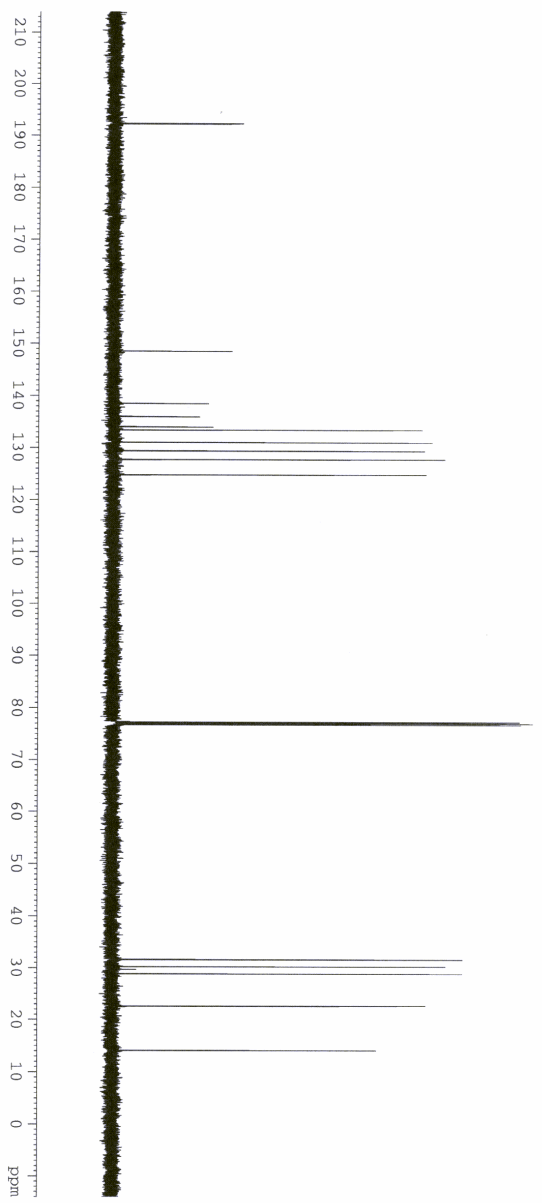
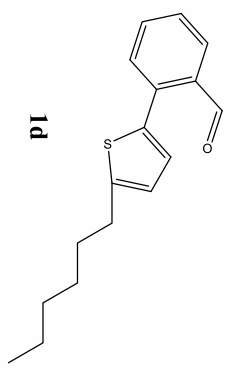


Current Data Parameters
 NAME MKI192
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140317
 Time 11.03
 INSTRUM 5 mm TBI 1H/13
 PROBHD 65326
 PULPROG zgpg30
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SWH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.1719923 sec
 RG 64
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 8.20 usec
 PL1 5.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300264 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00



```

Current Data Parameters
NAME          MK192
EXPNO        2
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20140317
Time         11:07
INSTRUM      1
PROBHD       5 mm TBI 1H/13
PULPROG      zgpg
TD           65536
SOLVENT      CDCl3
NS           600
DS           4
SWH          32679.738 Hz
FIDRES      0.448653 Hz
AQ          1.0027508 sec
RG          203.2
DM          15.300 usec
DE          30.110 usec
TE          300.2 K
D1          1.00000000 sec
d11         0.03000000 sec
DELTA       0.89999998 sec
TDO         1

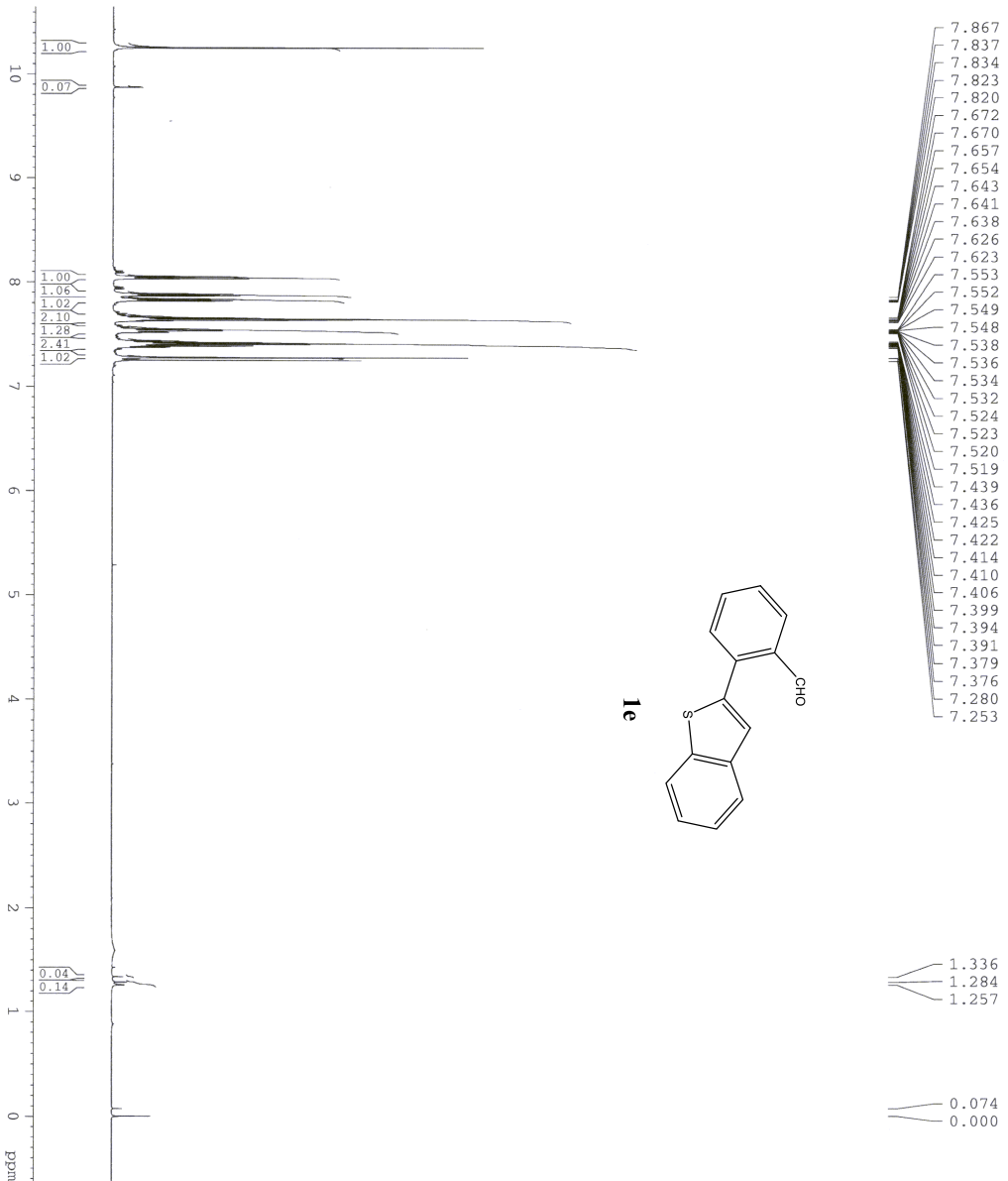
===== CHANNEL f1 =====
NUC1         13C
P1           5.00 usec
PL1         -3.00 dB
SFO1        125.7703643 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2     waltz16
NUC2         13C
PCPD2       98.00 usec
PL2         3.00 dB
PL12        23.00 dB
PL13        32.00 dB
SFO2        500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
ND0         128
TD         65536
SFO1       500.132 MHz
FIDRES     7.812500 Hz
SFO2       1.999 ppm
F1MODE     QF

F2 - Processing parameters
SI         262144
SF         125.7577945 MHz
WDW        EM
SSB        0 Hz
GB         0
PC         1.40

F1 - Processing parameters
SI         1024
SF         500.1300000 MHz
WDW        SINE
SSB        0
GB         0.1
  
```



Current Data Parameters
 NAME MK196
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140317
 Time 10:34
 INSTRUM DRA
 PULPROG zgpg30
 PRDPROG 5 mm TBI 1H/13
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SWH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157633 Hz
 AQ 3.1719923 sec
 RG 287.4
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 8.20 usec
 PL1 5.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300274 MHz
 WDM no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00



Current Data Parameters
 NAME MK196
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140317
 Time_ 11:00:00

PROBHD 5 mm TBI IH/13
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 606
 DS 4
 SWH 32679.738 Hz
 FIDRES 0.49653 Hz
 AQ 1.0027508 sec
 RG 32768
 DW 15.300 usec
 DE 303.0 usec
 TE 303.2 K
 D1 1.00000000 sec
 d11 0.03000000 sec
 DELTA 0.89999998 sec
 TDO 1

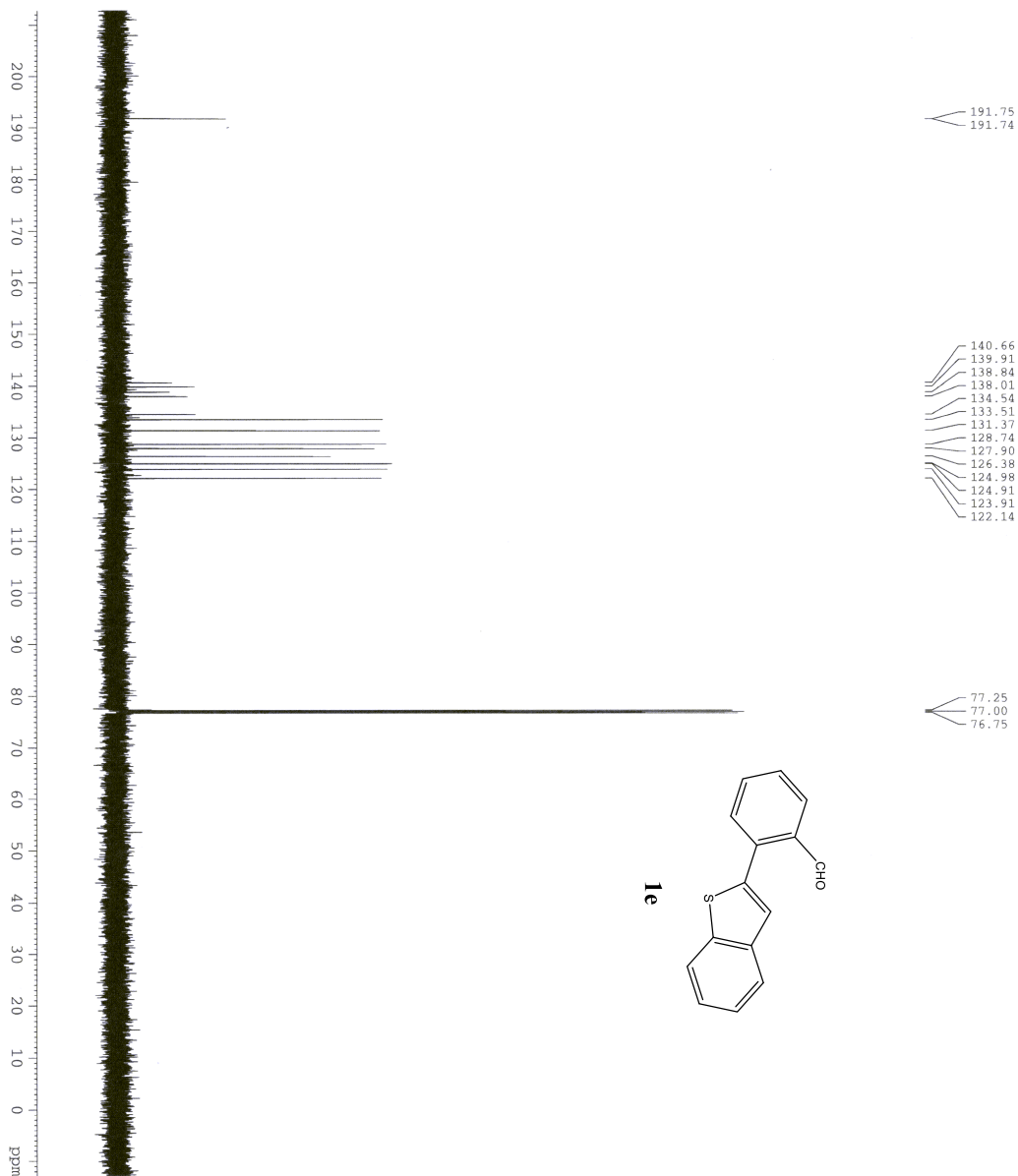
----- CHANNEL F1 -----
 NUC1 13C
 P1 5.00 usec
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 125.7703643 MHz

----- CHANNEL F2 -----
 Channel 2
 NUC2 1H
 P2 98.00 usec
 PL2 3.00 dB
 PL12 23.00 dB
 PL13 32.00 dB
 SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
 NDO 1
 TD 128
 SFO1 500.132 MHz
 FIDRES 7.812500 Hz
 SW 1.999 ppm
 FWHODE QF

F2 - Processing parameters
 SI 262144
 SF 125.7577942 MHz
 WDM EM
 LSH 0.50 Hz
 GB 0
 PC 1.40

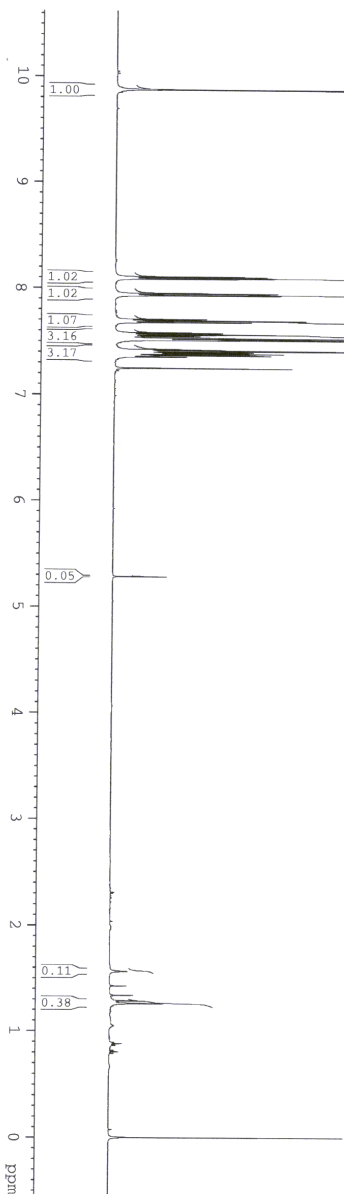
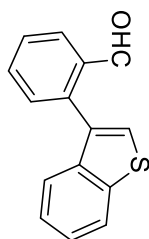
F1 - Processing parameters
 SI 1024
 SF 500.1300005 MHz
 WDM SINE
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0.1





0.000
1.258
1.284
1.337
1.426
1.565

5.286
7.250
7.354
7.356
7.368
7.370
7.384
7.386
7.393
7.396
7.411
7.423
7.425
7.514
7.517
7.527
7.529
7.548
7.550
7.551
7.565
7.578
7.580
7.582
7.676
7.679
7.691
7.694
7.707
7.710
7.732
7.734
7.934
7.948
7.949
7.950
8.090
8.092



Current Data Parameters
NAME MK215
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20140411
Time 11.58
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 0
SWH 10330.578 Hz
FIDRES 0.157632 Hz
AQ 3.171923 sec
RG 161.3
DW 48.400 usec
DE 6.78 usec
TE 303.0 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====

NUC1 1H
P1 8.20 usec
PL1 5.00 dB
SFO1 500.1330885 MHz

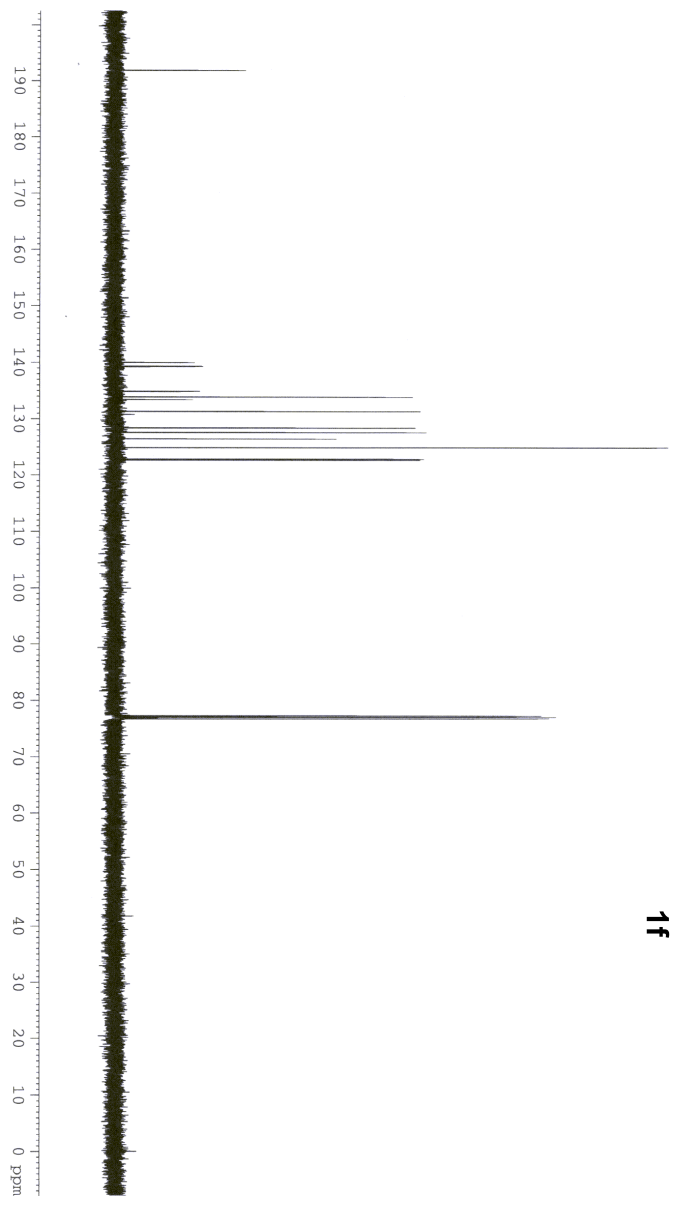
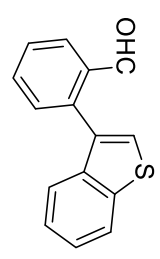
F2 - Processing parameters

SI 32768
SF 500.1300287 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00

191.91
191.89

139.97
139.34
139.30
134.89
133.89
133.42
131.32
128.41
127.59
126.43
124.89
122.85
122.69

77.25
77.00
76.74



```

Current Data Parameters
NAME          MK215
EXPNO        2
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20140909
Time         12.11
INSTRUM      DRX
PROBHD       5 mm TBI 1H/13
PULPROG      zgpg30
TD           65536
SOLVENT      CDCl3
NS           512
DS           4
SWH          32679.738 Hz
FIDRES       0.498653 Hz
AQ           1.0027508 sec
RG           32768
DM           15.710 usec
DE          7.710 usec
TE           303.0 K
D1           1.00000000 sec
d11          0.03000000 sec
DELTA        0.89999998 sec
TD0          1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1         13C
P1           5.00 usec
PL1          -3.00 dB
SFO1         125.7703643 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2      waltz16
NUC2         1H
PCPDZ        98.00 usec
PL2           3.00 dB
PL12         23.00 dB
PL13         32.00 dB
SFO2         500.1326005 MHz

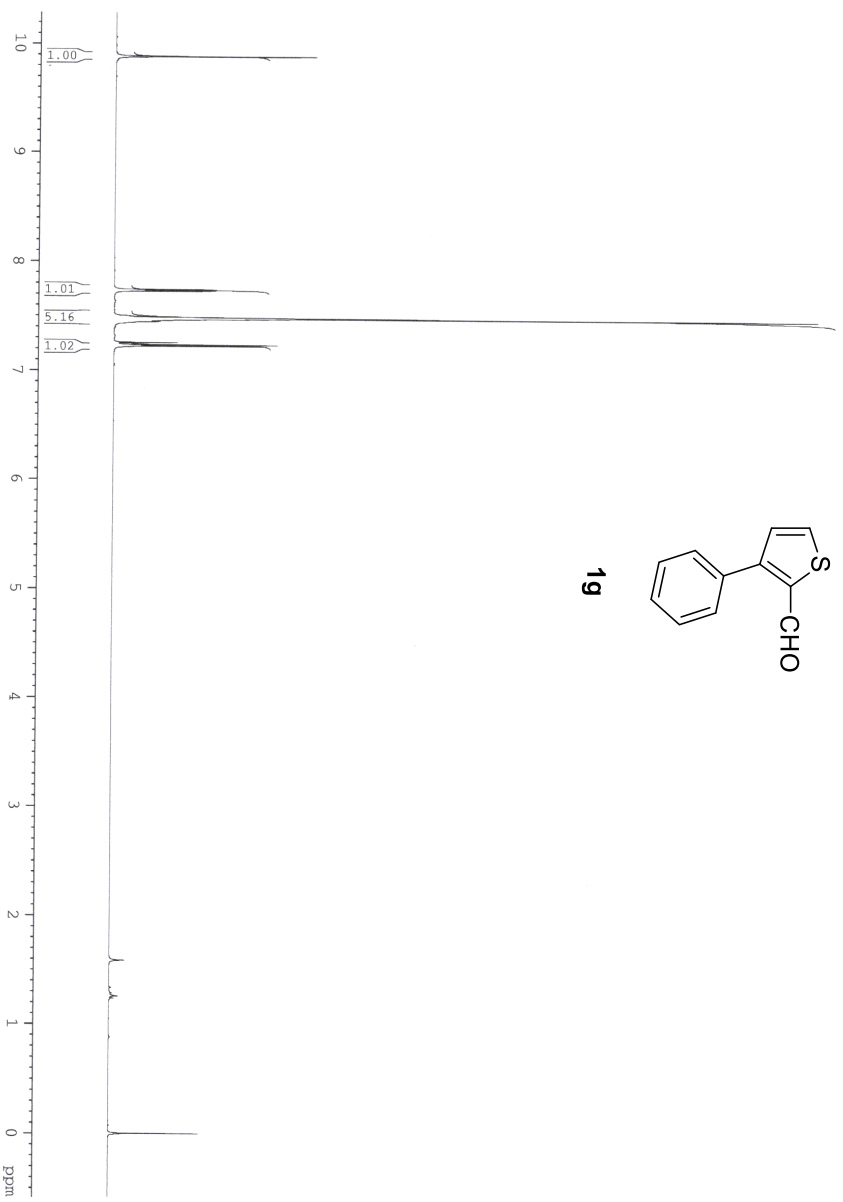
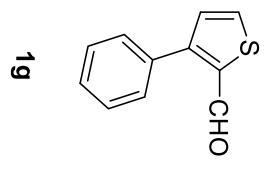
F1 - Acquisition parameters
ND0          1
TD           128
SFO1         500.132 MHz
SFRS         7.81259 Hz
SFO         1.299 ppm
PwMODE       gpc

F2 - Processing parameters
SI           262144
SF           125.7577957 MHz
RG           65536
WDW          EM
SSB          0
LB           0.50 Hz
GB           0
PC           1.40

F1 - Processing parameters
SI           1024
SF           500.1300000 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           0.30 Hz
GB           0.1
  
```



9.885
 7.741
 7.731
 7.482
 7.476
 7.470
 7.467
 7.458
 7.455
 7.450
 7.256
 7.234
 7.224
 1.588
 0.000

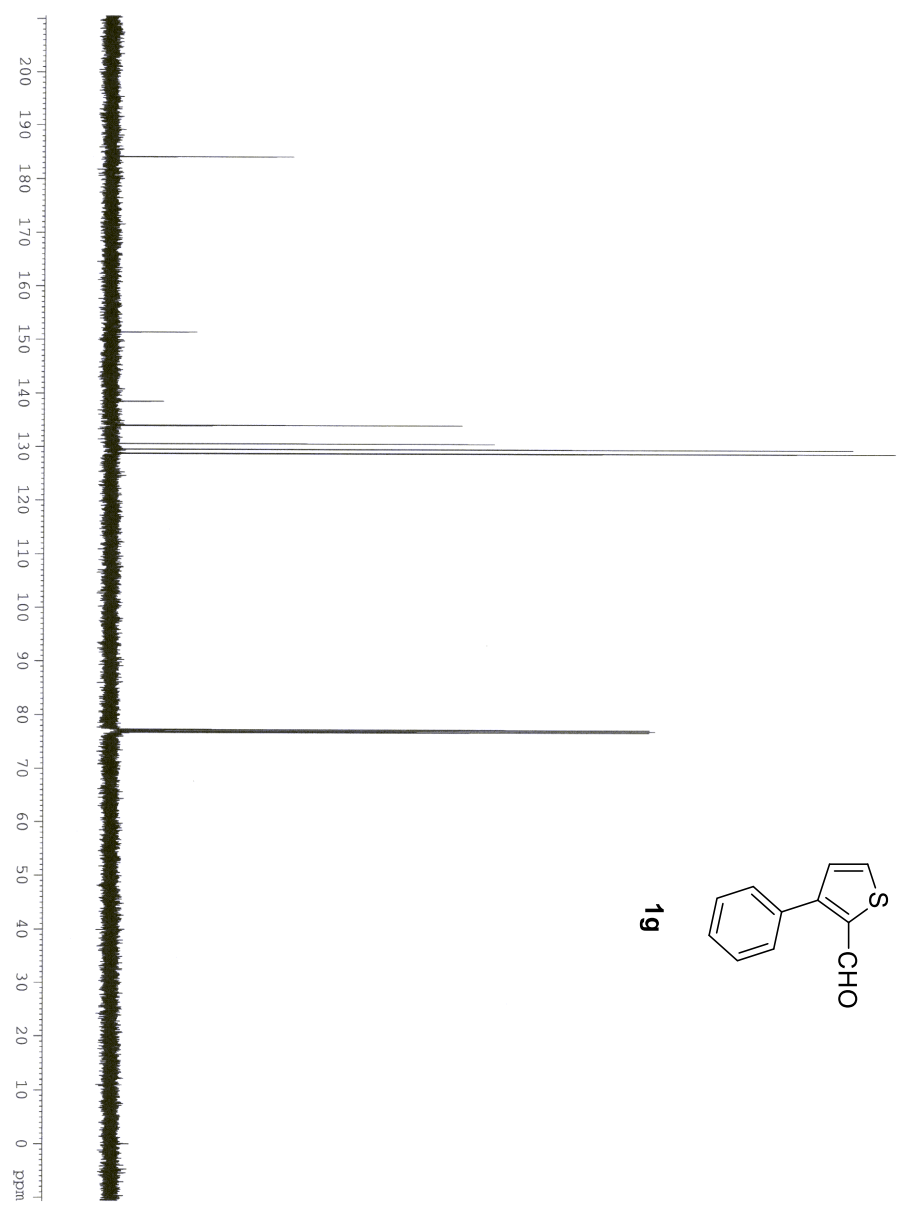
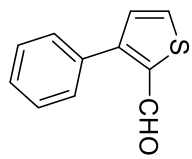
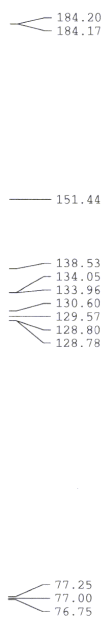


Current Data Parameters
 NAME MK209
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140507
 Time_ 11:39
 INSTRUM dpx
 PROBD 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SMH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.171923 sec
 RG 181
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

==== CHANNEL F1 =====
 NUCL1 1H
 P1 8.20 usec
 PL1 5.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300252 MHz
 MWDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00



```

Current Data Parameters
NAME          MK209
EXPNO         2
PROCNO        1

P2 - Acquisition Parameters
Date_         20140507
Time          12.08
INSTRUM       DDX
PROBHD        5 mm TBI IH/13
PULPROG       zgpg
SOLVENT       CDCl3
NS            836
DS            4
SWH            32679.738 Hz
FIDRES        0.498653 Hz
AQ            1.0027508 sec
RG            32768
DE            1.5730
TE            303.0 K
DE            7.10 usec
D1            1.00000000 sec
d11           0.03000000 sec
DELTA         0.89999998 sec
TD0           1

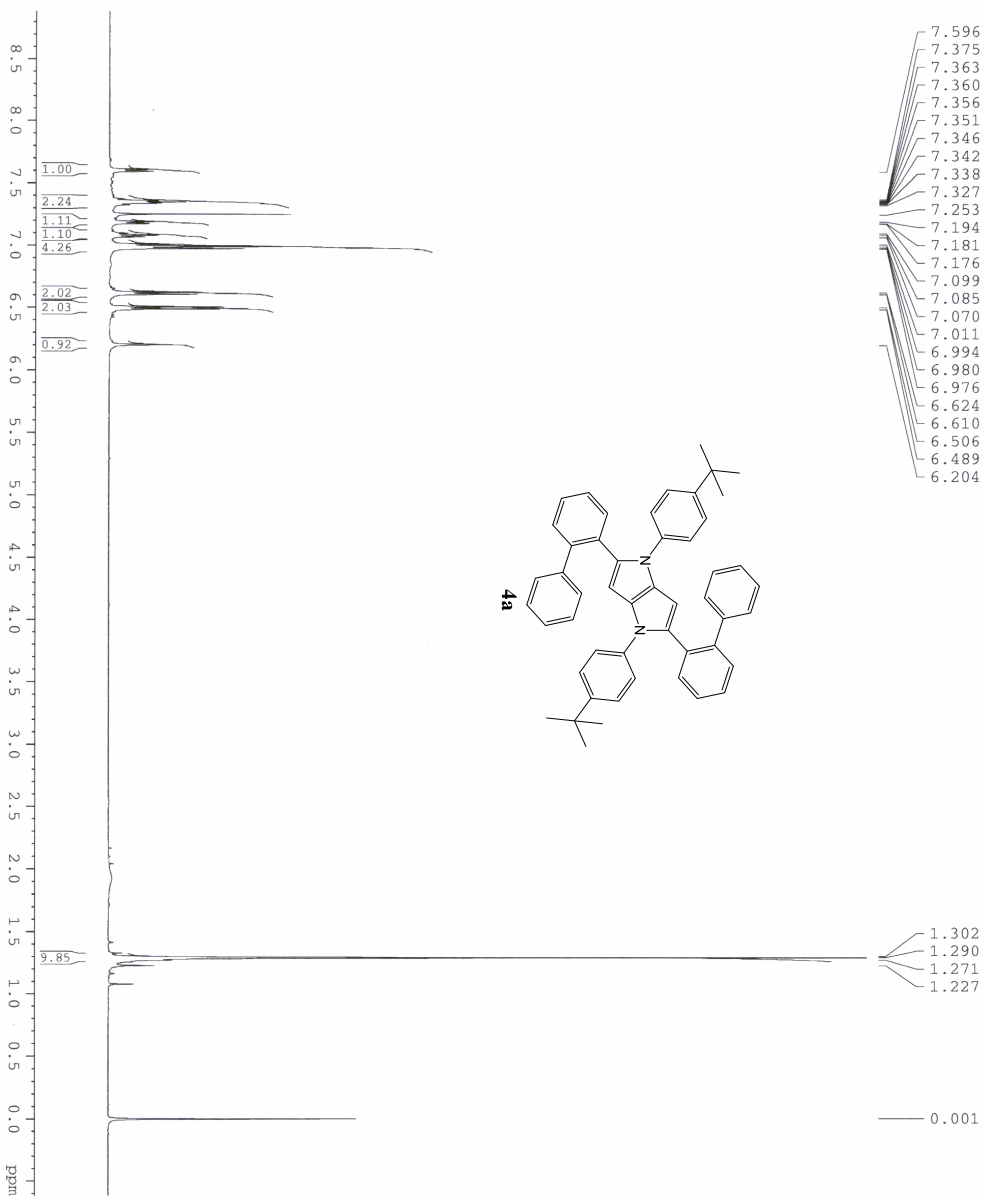
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            5.00 usec
PL1           3.00 dB
SFO1          125.7703643 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPOPRG2       waltz16
NUC2          1H
PCPD2         98.00 usec
PL2           3.00 dB
PL12          3.00 dB
PL11          3.00 dB
SFO2          500.1320005 MHz

P1 - Acquisition parameters
ND0           1
TD            128
SFO1          500.132 MHz
FIDRES        7.8014504 Hz
SW            1.999 ppm
PnMODE        QF

P2 - Processing parameters
SI            262144
SF            125.7577949 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.50 Hz
GB            0
PC            1.40

P1 - Processing parameters
SI            1024
MC2           OF
SF            500.1300000 MHz
WDW           SINE
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0.1
  
```

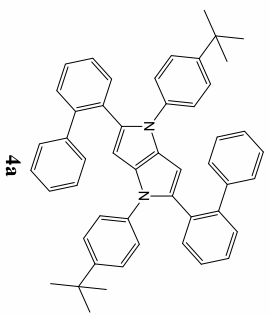
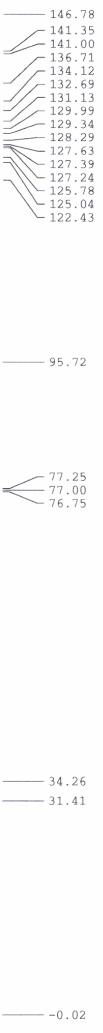


Current Data Parameters
 NAME MK188
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140507
 Time 13.06
 INSTRUM DRX
 PROBHD 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SMH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.1719923 sec
 RG 287.4
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUCL1 1H
 P1 8.20 usec
 PL1 5.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300271 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00



Current Data Parameters
 NAME MK188
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140507
 Time 13:01
 INSTRUM 130PX
 PROBHD 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 2501
 DS 4
 SWH 32679.738 Hz
 FIDRES 0.498653 Hz
 RG 1.0027508 sec
 AQ 32768
 DW 15.300 usec
 DE 3.014 usec
 TE 303.2 K
 D1 1.00000000 sec
 d11 0.03000000 sec
 DELTA 0.89999998 sec
 TDO 1

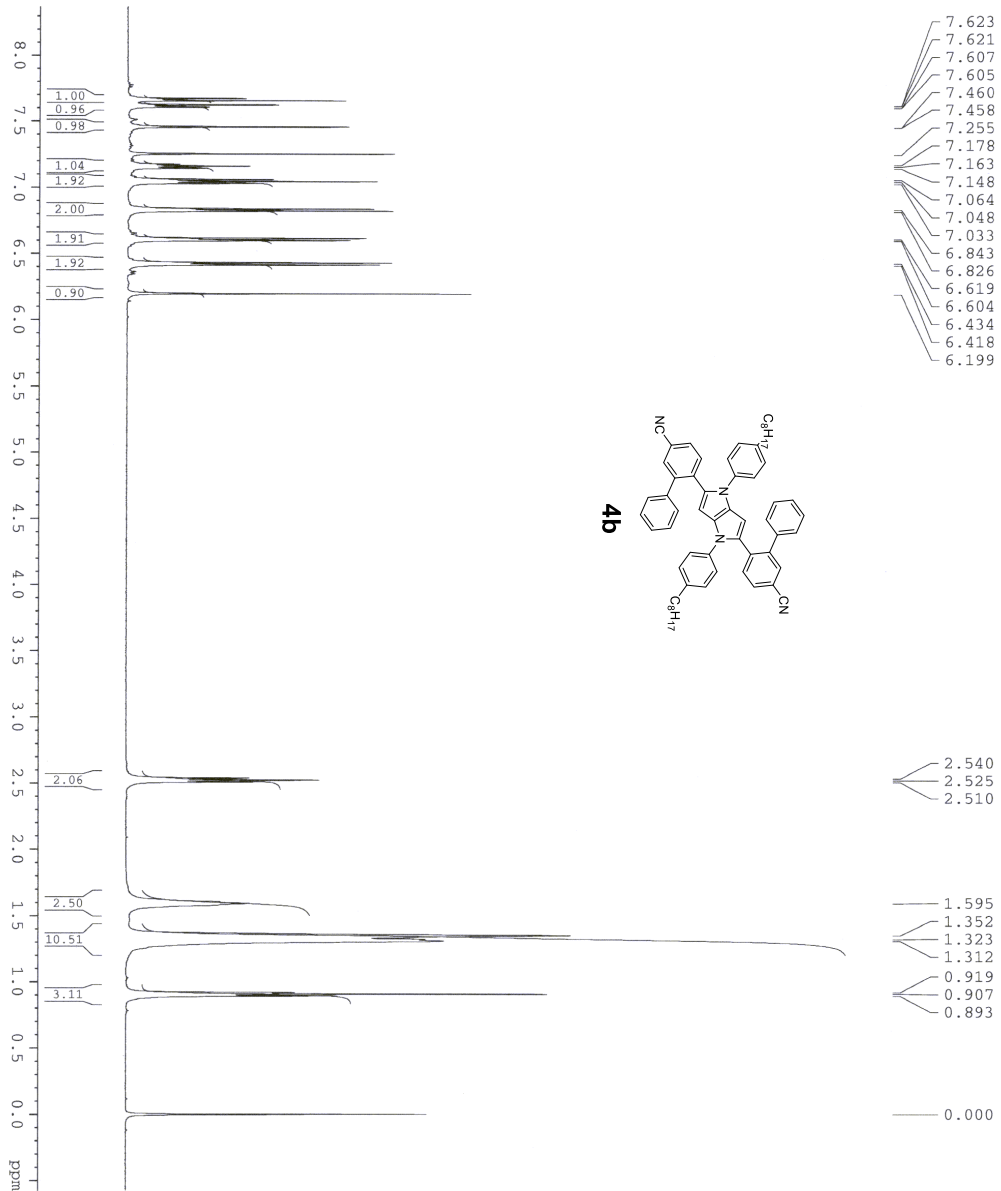
==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 5.00 usec
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 125.7703643 MHz

==== CHANNEL f2 =====
 GPPPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 98.00 usec
 PL2 3.00 dB
 PL12 23.00 dB
 PL13 32.00 dB
 SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
 ND0 1
 TD 128
 SFO1 500.132 MHz
 FIDRES 7.812500 Hz
 RMODE 1.999 ppm
 RMODE QF

F2 - Processing parameters
 SI 262144
 SF 125.7577925 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.50 Hz
 GB 0
 PC 1.40

F1 - Processing parameters
 SI 1024
 SF 500.1300000 MHz
 WDW STINE
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0.1



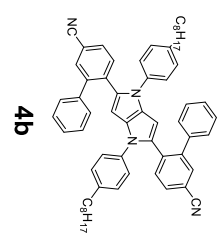
Current Data Parameters
 NAME MK250
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140701
 Time 15.38
 INSTRUM DRX
 PROSHD 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG zg
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 2
 SWH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.171923 sec
 RG 143.7
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 DI 1.00000000 sec
 TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 2.50 usec
 PL1 0.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300260 MHz
 MDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

141.75
139.71
139.21
136.96
136.30
133.76
133.24
131.49
130.65
130.63
128.60
128.08
127.96
126.94
122.81
118.91
111.16
96.53
77.25
77.00
76.75
35.34
31.91
31.68
29.50
29.34
29.27
22.68
14.11
-0.02



Current Data Parameters
NAME MK250
EXNO 1
PROCNO 2

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20141031
Time_ 12:49:31
INSTRUM 1 DRX
PROBHD 5 mm TBI IH/13
PULPROG zgpg
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 4394
DS 2
SWH 32679.738 Hz
FIDRES 0.498653 Hz
AQ 1.0027508 sec
RG 32768
RG 15.300 usec
DM 3.00
DE 303.0 X
TE 1.00000000 sec
D1 0.03000000 sec
DELTA 0.89999998 sec
TDU 1

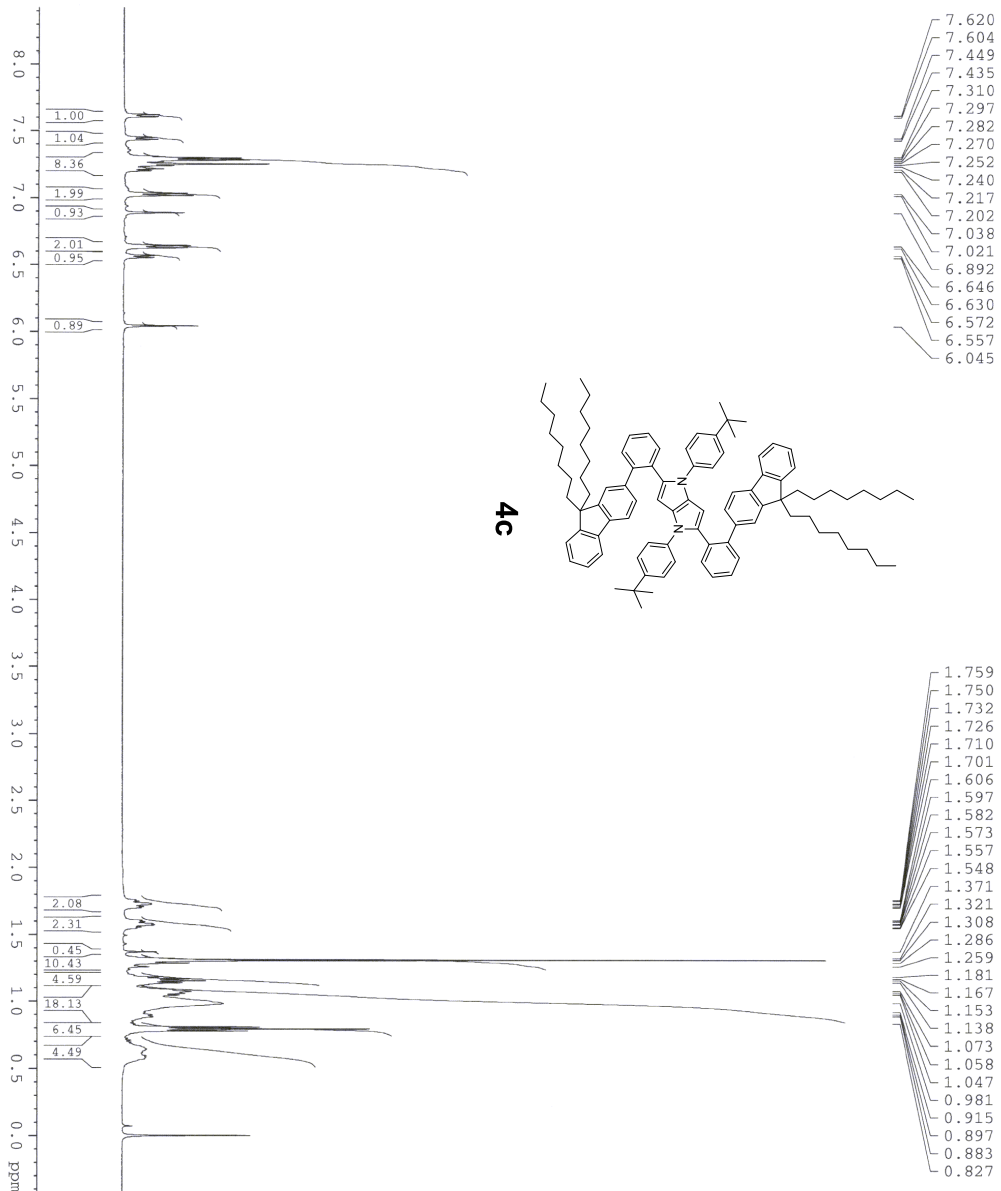
===== CHANNEL F1 =====
NUC1 13C
P1 5.00 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 125.7703643 MHz

===== CHANNEL F2 =====
CpPPROG2 waltz16
NUC2 1H
RCPD2 98.00 usec
PL2 3.00 dB
PL12 23.00 dB
PL13 22.00 dB
SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
ND0 1
TD 128
SF01 500.132 MHz
FIDRES 7.812500 Hz
SFO 1.392 ppm
PnMODE QF

F2 - Processing parameters
SI 262144
SF 125.7577925 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.50 Hz
GB 0
PC 1.40

F1 - Processing parameters
SI 128
MC 1024
SF 500.1300000 MHz
WDW STINE
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0.11



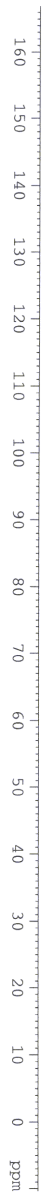
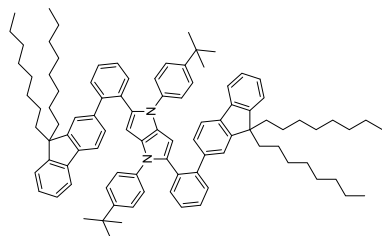
Current Data Parameters
 NAME MK216
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140415
 Time 10.41
 INSTRUM DRX
 PROBHID 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 2
 SMH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.171923 sec
 RG 128
 DM 48,400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

==== CHANNEL F1 =====
 NUCL 1H
 P1 8.20 usec
 PL1 5.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300278 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

- 151.08
- 150.33
- 145.96
- 141.67
- 141.00
- 140.72
- 138.62
- 137.40
- 134.08
- 132.42
- 131.91
- 130.59
- 129.96
- 127.42
- 127.13
- 126.71
- 126.57
- 126.45
- 125.23
- 123.27
- 123.16
- 123.03
- 119.39
- 118.84
- 95.87
- 77.25
- 77.00
- 76.75
- 54.63
- 39.63
- 34.32
- 31.84
- 31.51
- 31.46
- 30.02
- 29.26
- 29.18
- 23.93
- 22.59
- 14.05



```

Current Data Parameters
NAME          RK216
EXPNO         2
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20140415
Time          11.19
INSTRUM      5 mm WB1 HX/13
PROBHD       QNP1HHR
PULPROG      zgpg30
TD            65536
SOLVENT      CDCl3
NS            1800
DS            4
SMH           32679.738 Hz
RG            1.0496653 Hz
AQ            1.0032768 sec
RG            15.300 usec
DE            7.10 usec
TE            303.0 K
D1            1.0000000 sec
d11           0.8000000 sec
DELTA        0.8999999 sec
TD0           1

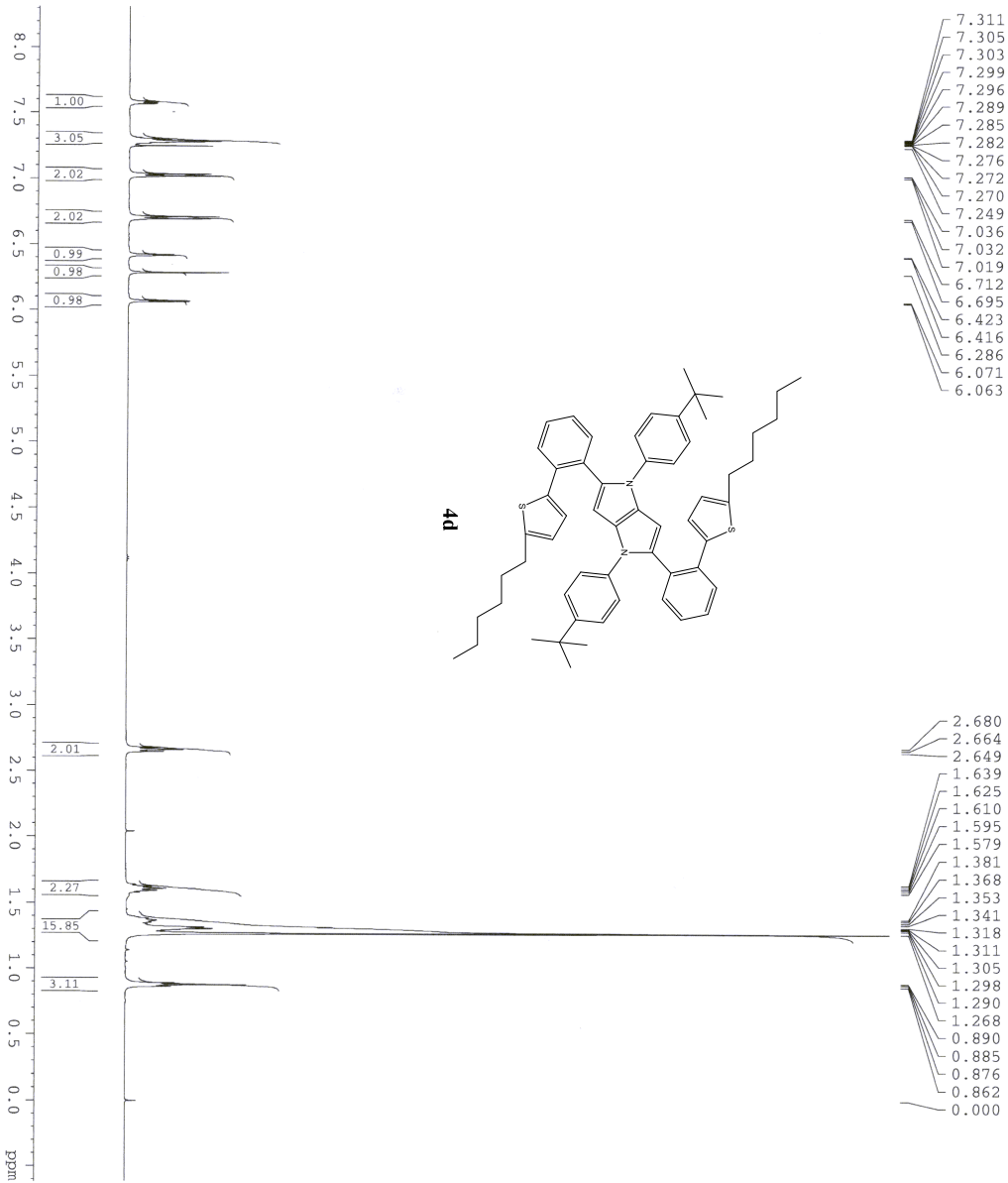
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          13C
P1            5.00 usec
SFO1          125.7703643 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2      waltz16
NUC2          1H
PCPD2        98.00 usec
P2           0.0000000 sec
PL12         23.00 dB
PL13         32.00 dB
SFO2          500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
TD0           1
SFO1          500.132 MHz
FIDRES        7.812500 Hz
SW            1.999 ppm
PRIMODE       QF

F2 - Processing parameters
SI            65536
SF            125.777924 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.50 Hz
GB            0
EC            1.40

F1 - Processing parameters
SI            1024
MC2           QF
SF            500.1300000 MHz
WDW           SINE
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0.1
  
```



7.311
7.305
7.303
7.299
7.296
7.289
7.285
7.282
7.276
7.272
7.270
7.249
7.036
7.032
7.019
6.712
6.695
6.423
6.416
6.286
6.071
6.063

2.680
2.664
2.649
1.639
1.625
1.610
1.595
1.579
1.381
1.368
1.353
1.341
1.318
1.311
1.305
1.298
1.290
1.268
0.890
0.885
0.876
0.862
0.000



```

Current Data Parameters
NAME          MK193
EXPNO         1
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20140317
Time          12.09
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm TBI 1H/1
PULPROG       zgpg30
TD            65536
SOLVENT       CDCl3
NS            32
DS            0
SWH           10330.578 Hz
FIDRES        0.157632 Hz
AQ            3.171923 sec
RG            128
DW            48.400 usec
DE            6.78 usec
TE            303.0 K
D1            1.00000000 sec
TD0           1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            8.20 usec
PL1           5.00 dB
SFO1         500.130885 MHz

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            500.1300292 MHz
WDW           no
SSB           0
LB            0.00 Hz
GB            0
PC            1.00
  
```



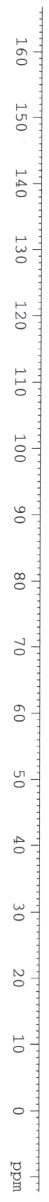
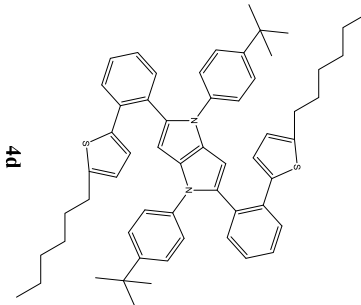
- 146.95
- 145.95
- 140.44
- 136.61
- 135.14
- 133.97
- 132.33
- 131.63
- 129.49
- 129.28
- 127.73
- 126.92
- 124.99
- 124.96
- 123.73
- 122.64

95.52

- 77.25
- 77.00
- 76.75

- 34.24
- 31.96
- 31.61
- 31.39
- 31.05
- 28.93
- 22.64

14.07



```

Current Data Parameters
NAME          MKI193
EXPNO        2
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20140317
Time          12.21
INSTRUM      DRX
PROBHD       5 mm TBI 1H/13
PULPROG      zgpg30
TD            65536
SOLVENT      CDCl3
NS            880
DS            4
SWH           32679.738 Hz
FIDRES        0.4027503 Hz
AQ            1.0027503 sec
RG            32768
DW            15.300 usec
DE            7.10 usec
TE            303.0 K
D1            1.0000000 sec
d11           0.0000000 sec
DELTA         0.9399998 sec
TDO           1

===== CHANNEL F1 =====
NUC1          13C
P1            5.00 usec
PL1           -3.00 dB
SFO1          125.7703643 MHz

===== CHANNEL F2 =====
CPDPRG2      waltz16
NUC2          1H
P2            98.00 usec
PL2           23.00 dB
PL12          23.00 dB
PL13          32.00 dB
SFO2          500.1320005 MHz

F1 - Acquisition Parameters
NUC1          13C
P1            128
SFO1          500.132 MHz
FIDRES        7.812500 Hz
SW            1.999 ppm
P1KMODE       QF

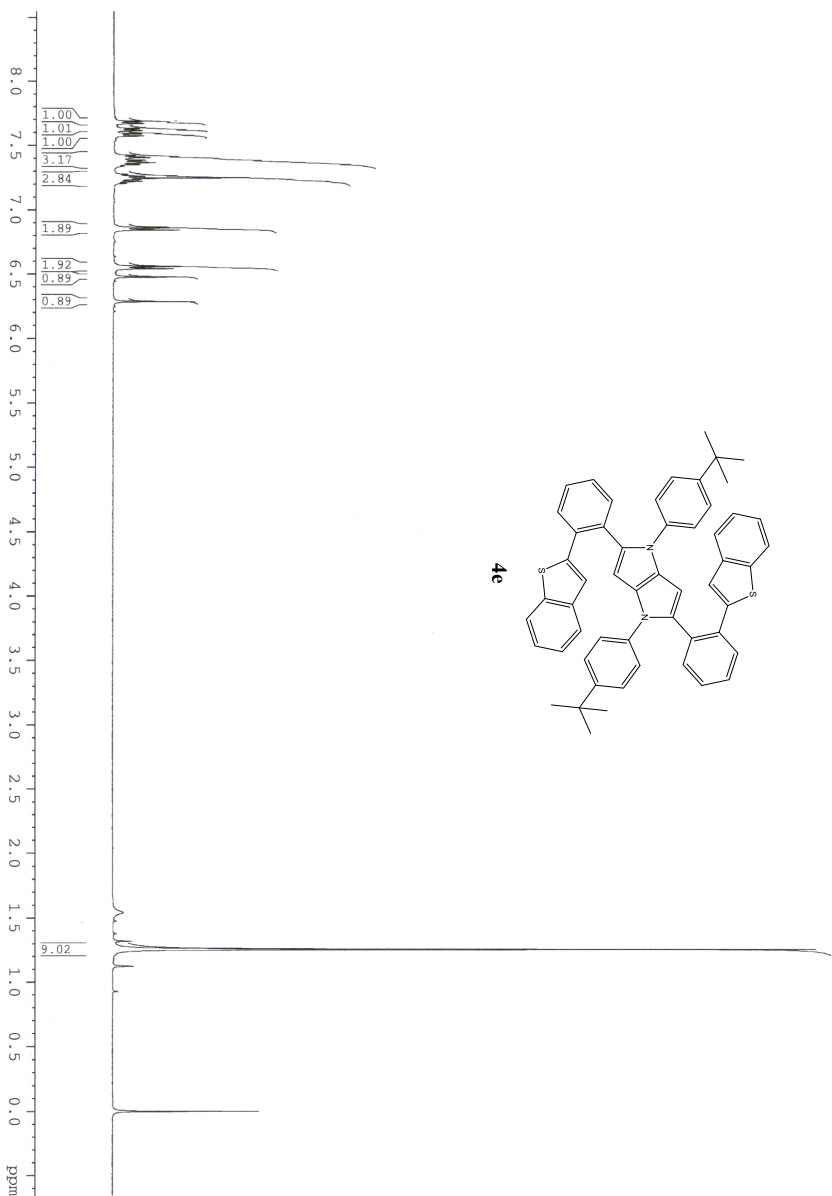
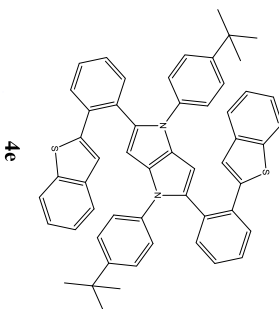
F2 - Processing Parameters
SI            3268144
SF            125.7577930 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.50 Hz
GB            0
PC            1.40

P1 - Processing parameters
SI            1024
OP            QF
SF            500.1300000 MHz
WDW           SINE
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0.1
    
```



7.424
7.413
7.410
7.401
7.389
7.386
7.375
7.371
7.368
7.357
7.354
7.280
7.279
7.266
7.251
7.241
7.239
7.225
7.211
6.865
6.848
6.562
6.545
6.480
6.287

1.254
0.000



Current Data Parameters
NAME MK199-new
EXNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140521
Time 10.29
INSTRUM DRX
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 0

SMH 10330.578 Hz
FIDRES 0.157632 Hz
AQ 3.171923 sec
RG 287.4
DW 48.400 usec
DE 6.78 usec
TE 303.0 K
DL 1.0000000 sec
TDO 1

==== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 8.20 usec
PL1 5.00 dB
SFO1 500.1330885 MHz

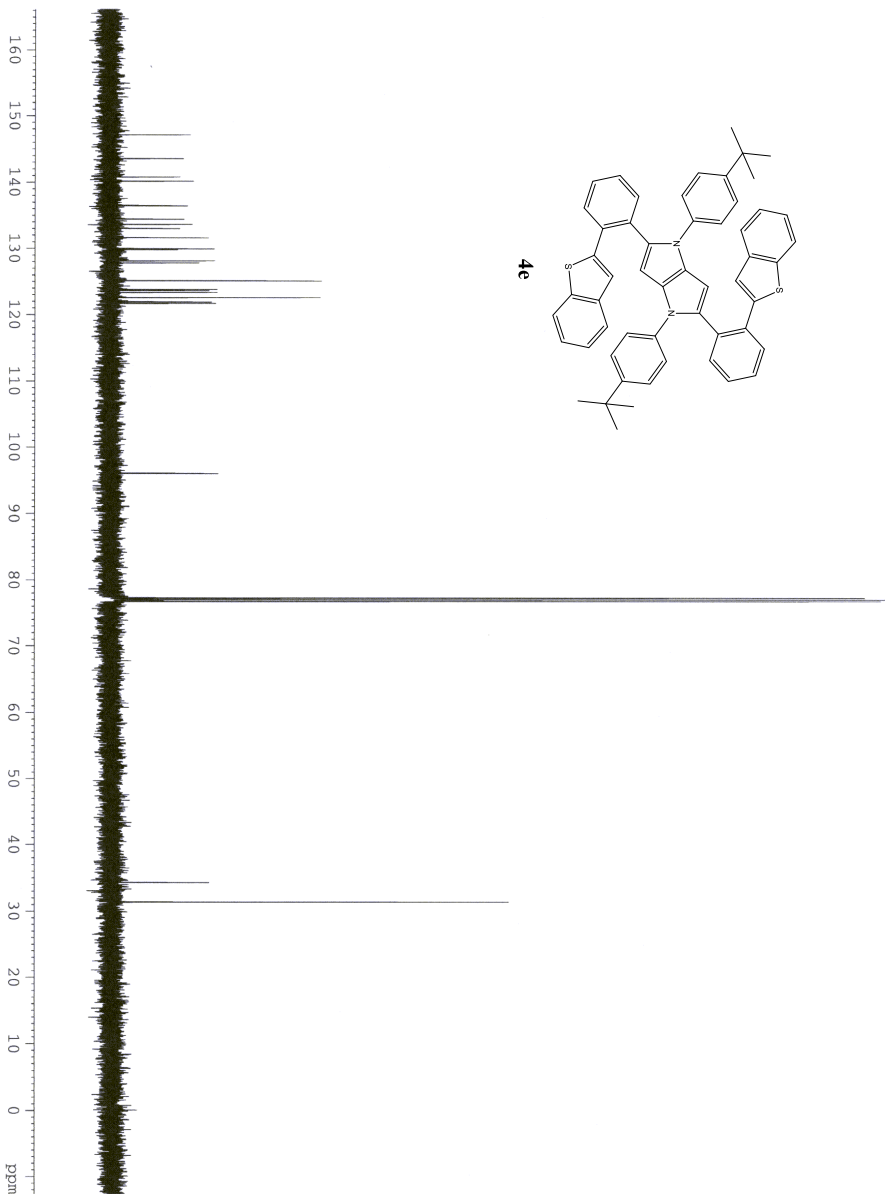
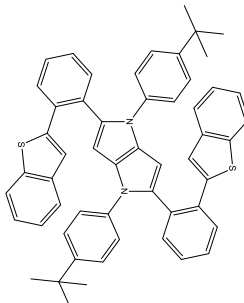
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 500.1300278 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00

147.18
143.60
140.82
140.20
136.51
134.44
133.65
133.03
131.63
129.98
129.85
128.16
127.84
125.13
123.81
123.63
123.38
122.61
121.93
121.71

96.03

77.25
77.00
76.75

34.27
31.34



Current Data Parameters
NAME MK19-new
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140521

Time 10.46
INSTRUM dx
PROBHD 5 mm TBI 1H/3
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 1020
DS 4
SWH 32679.728 Hz
FIDRES 0.499642 Hz
AQ 1.0027508 sec
RG 32768
TM 15.300 usec
TE 303.0 K
DE 7.10 usec
d1 1.000000 sec
d11 0.030000 sec
DELTA 0.89999998 sec
TD0 1

==== CHANNEL F1 =====
NUC1 13C
P1 5.00 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 125.7703643 MHz

==== CHANNEL F2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
P2 98.00 usec
PL2 3.00 dB
PL12 23.00 dB
PL13 32.00 dB
SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition Parameters
NUC 13C
TD 128
SFO1 500.132 MHz
FIDRES 7.812500 Hz
SW 1.999 ppm
P1MODE QF

F2 - Processing Parameters
SI 26214
SF 125.7577927 MHz
WDW EM
SSB 0
GB 0.50 Hz
PC 1.40

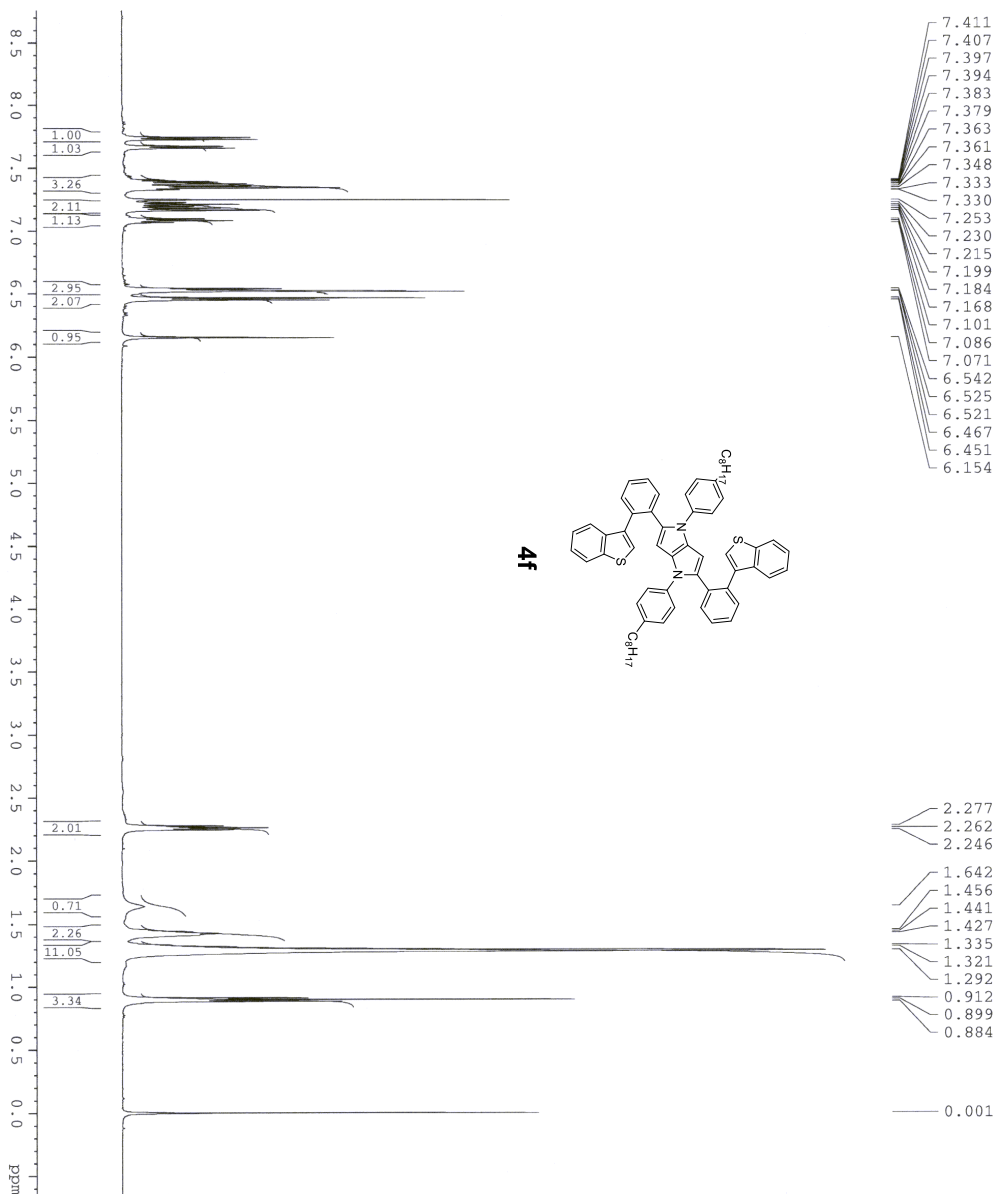
F1 - Processing Parameters
SI 1024
MC2 500.130000 MHz
WDW QF
SSB 0
GB 0.30 Hz
PC 0.1



Current Data Parameters
 NAME MK251
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140702
 Time 14.06
 INSTRUM DRX
 PROBHD 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG zg
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SFO 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.1719923 sec
 RG 128
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TDO 1

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 2.50 usec
 PL1 0.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300271 MHz
 MDW no
 SSB no
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00



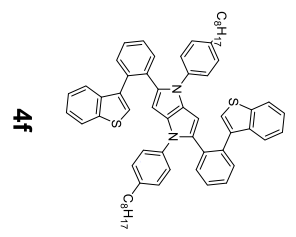
139.36
138.99
138.00
136.64
136.04
134.93
133.98
133.97
131.25
130.03
129.44
127.88
127.54
127.22
123.90
123.36
122.44
122.35
121.92

95.78

77.25
77.00
76.75

35.11
31.92
31.08
29.50
29.49
29.30
22.69
14.12
-0.01

150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0 ppm



Current Data Parameters
NAME HK231
EXPNO 1
PROCNO 1



F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140702
Time 14.42
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG zgpg2
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 2610
DS 4
SFO 32679.734 Hz
SWH 0.4498653 Hz
AQ 1.0027508 sec
RG 32768
DW 15.300 usec
DE 7.10 usec
TE 303.0 K
TR 1.000000 sec
d11 0.0300000 sec
DELTA 0.8999998 sec
TPO 1

==== CHANNEL F1 =====
NUC1 13C
P1 5.00 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 125.7703643 MHz

==== CHANNEL F2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
P2 98.00 usec
PL2 3.00 dB
PL12 23.00 dB
PL13 32.00 dB
SFO2 500.1320005 MHz

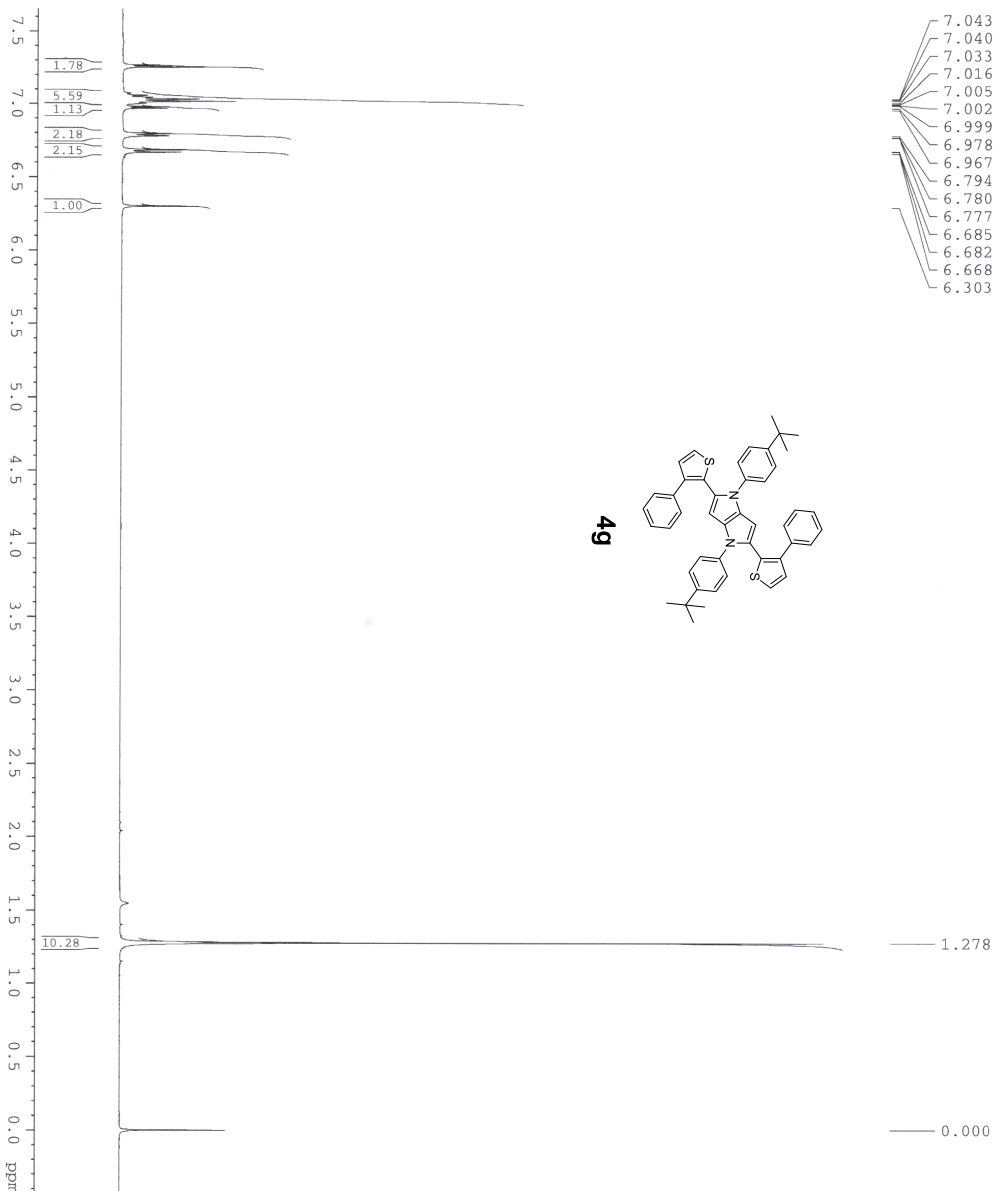
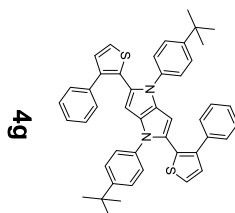
F1 - Acquisition Parameters
NUC1 13C
SFO1 500.132 MHz
FIDRES 7.812500 Hz
SW 1.999 ppm
FNUC2 1H
PC 1.40

F2 - Processing Parameters
SI 262144
SF 125.7577924 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.50 Hz
GB 0

F1 - Processing Parameters
SI 1024
SF 500.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0.1



7.043
7.040
7.033
7.016
7.005
7.002
6.999
6.978
6.967
6.794
6.780
6.777
6.685
6.682
6.668
6.303



Current Data Parameters
NAME MK212
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140508
Time 10.46
INSTRUM DRX
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 0
SMH 10330.578 Hz
FIDRES 0.157632 Hz
AQ 3.1719923 sec
RG 287.74
DM 48.400 usec
DE 6.78 usec
TE 303.0 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 8.20 usec
PL1 5.00 dB
SFO1 500.1330885 MHz

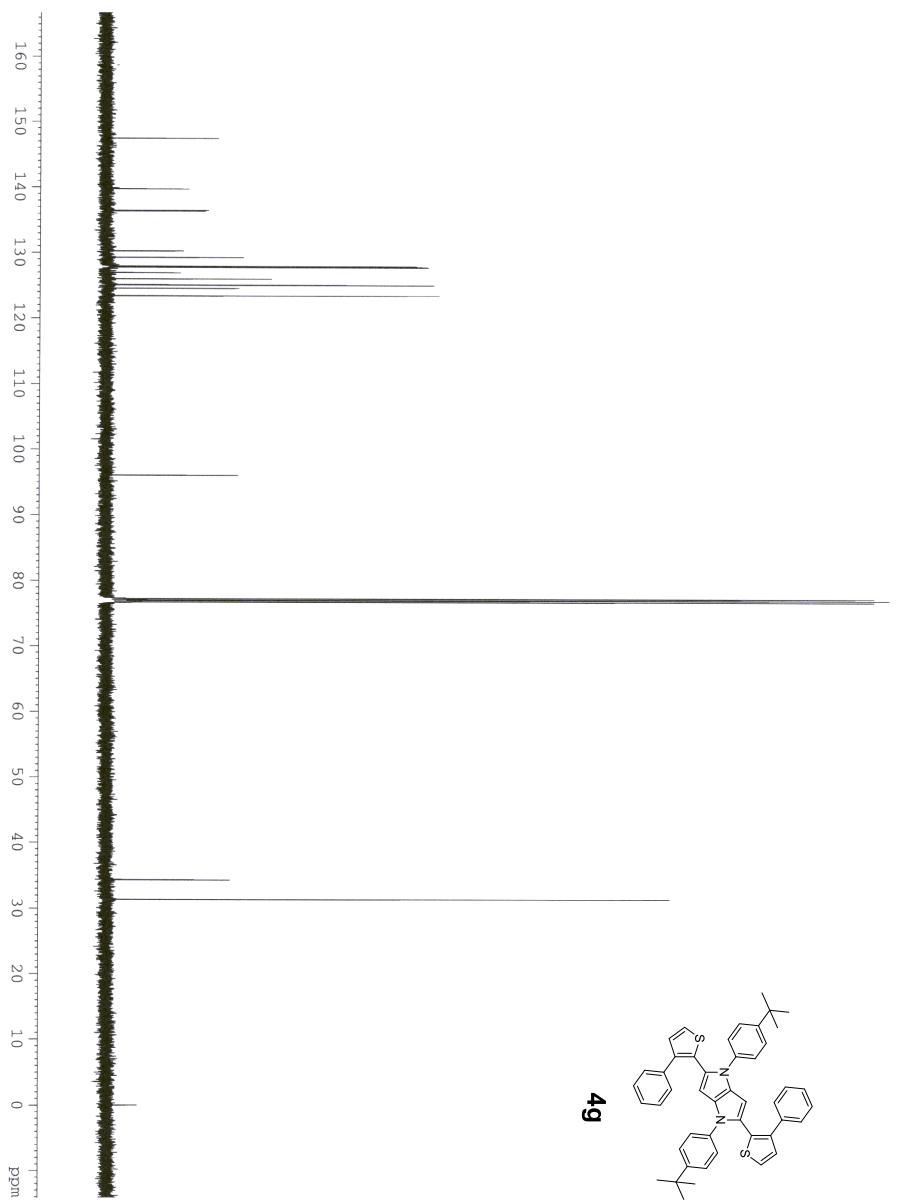
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 500.1300278 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00

147.45
 139.77
 136.50
 136.40
 130.28
 130.24
 129.31
 127.95
 127.81
 126.95
 126.02
 125.08
 124.58
 123.44

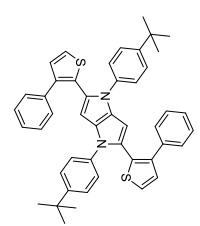
96.05
 77.25
 77.00
 76.75

34.29
 31.37

-0.01



4g



Current Data Parameters
 NAME MK212
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140508
 Time 11.01
 INSTRUM DRX
 PROBHD 5 mm TBI 1H/13
 TUNPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 3225
 DS 4
 SWH 32679.738 Hz
 FIDRES 0.498553 Hz
 AQ 1.0027268 sec
 RG 32728
 DW 15.300 usec
 DE 7.10 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 d11 0.03000000 sec
 DELTA 0.85959599 sec
 TDD 1

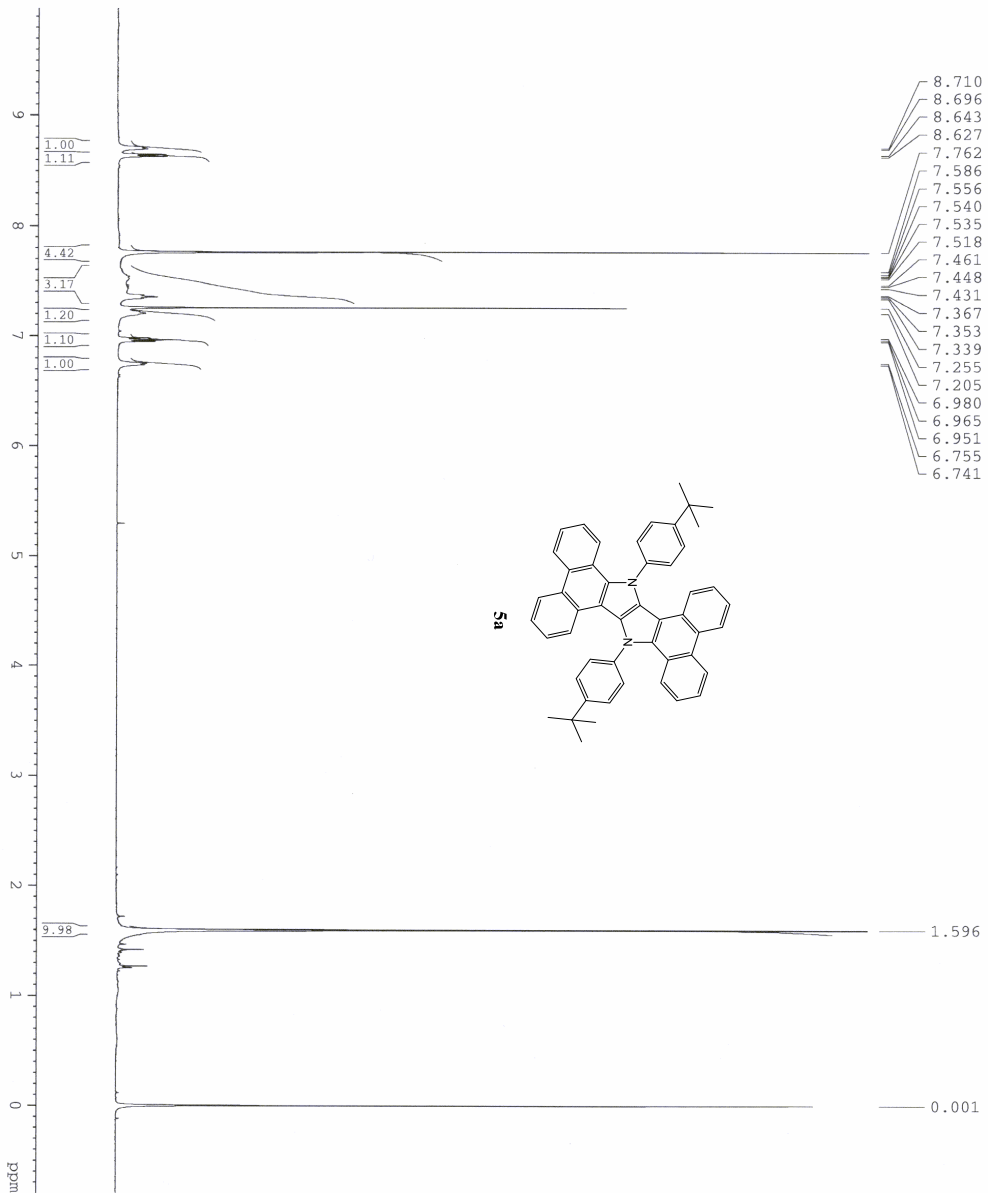
===== CHANNEL F1 =====
 NUC1 13C
 P1 5.00 usec
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 125.7705693 MHz

===== CHANNEL F2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 98.00 usec
 PL2 2.00 dB
 PL12 2.00 dB
 PL13 32.00 dB
 SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
 NDU 132
 SFO1 500.132 MHz
 FIDRES 7.812500 Hz
 SW 1.999 ppm
 PRNDODE QP

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 125.7577923 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.50 Hz
 GB 0
 PC 1.40

F1 - Processing parameters
 SI 1024
 MC2 500.1300000 MHz
 SF SINE
 WDM SINE
 SSB 1
 GB 0.1



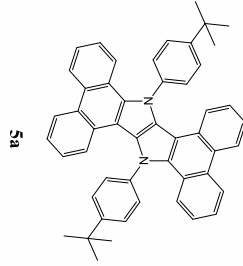
Current Data Parameters
 NAME WK189-new
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140508
 Time 15.15
 INSTRUM DRX
 PROBHD 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 64
 DS 0
 SWH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.171923 sec
 RG 512
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 8.20 usec
 PL1 5.00 dB
 SF01 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300265 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

153.38
141.04
130.58
127.21
127.00
126.44
125.83
123.32
123.01



77.25
77.00
76.75

35.21
31.68

-0.02



Current Data Parameters
NAME MKL189-new
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140509
Time 9.07

PROBHD 5 mm TBI 1H1.3
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 31500
DS 4
SWH 32670.728 Hz
FIDRES 0.000000 Hz
AQ 1.0027502 sec
RG 32768
DM 15.300 usec
DE 7.10 usec
TE 303.2 K
TD0 1.0000000 sec
d11 0.0200000 d11
DECTA 0.83999998 sec
TDO 1

==== CHANNEL F1 =====
NUC1 13C
P1 5.00 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 125.7703643 MHz

==== CHANNEL F2 =====
CEPPRG2 waltz16
NUC2 1H
NOVD2 98.10 usec
PL2 3.00 dB
PL12 23.00 dB
PL13 32.00 dB
SFO2 500.1320005 MHz

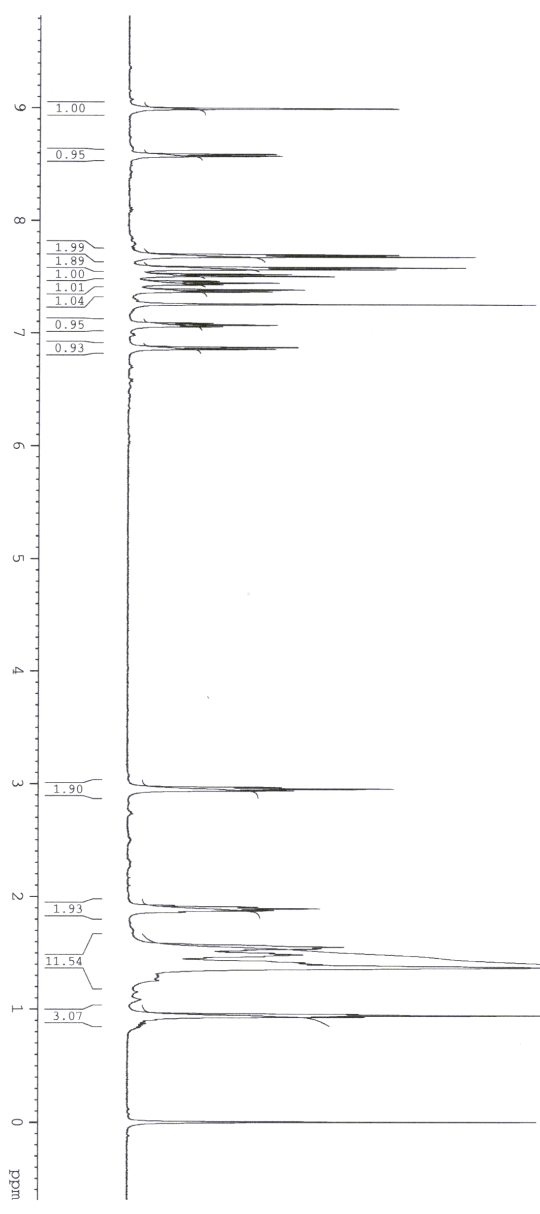
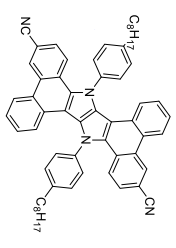
F1 - Acquisition parameters
MD0
TD 128
SFO1 500.132 MHz
FIDRES 7.812500 Hz
SW 1.999 ppm
FINDODE QP

F2 - Processing parameters
SI 262144
SF 125.7577929 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.50 Hz
GB 0
PC 1.40

F1 - Processing parameters
SI 1024
MC2 QP
SC2 500.1300000 MHz
WDW SINC
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0.1

8.996
8.590
8.574
7.697
7.681
7.584
7.569
7.524
7.506
7.461
7.446
7.431
7.385
7.367
7.256
7.087
7.072
7.057
6.875
6.859

2.969
2.954
2.939
1.922
1.907
1.893
1.879
1.863
1.553
1.539
1.525
1.512
1.500
1.485
1.456
1.413
1.399
1.372
1.289
1.255
0.955
0.942
0.929
0.905
0.000



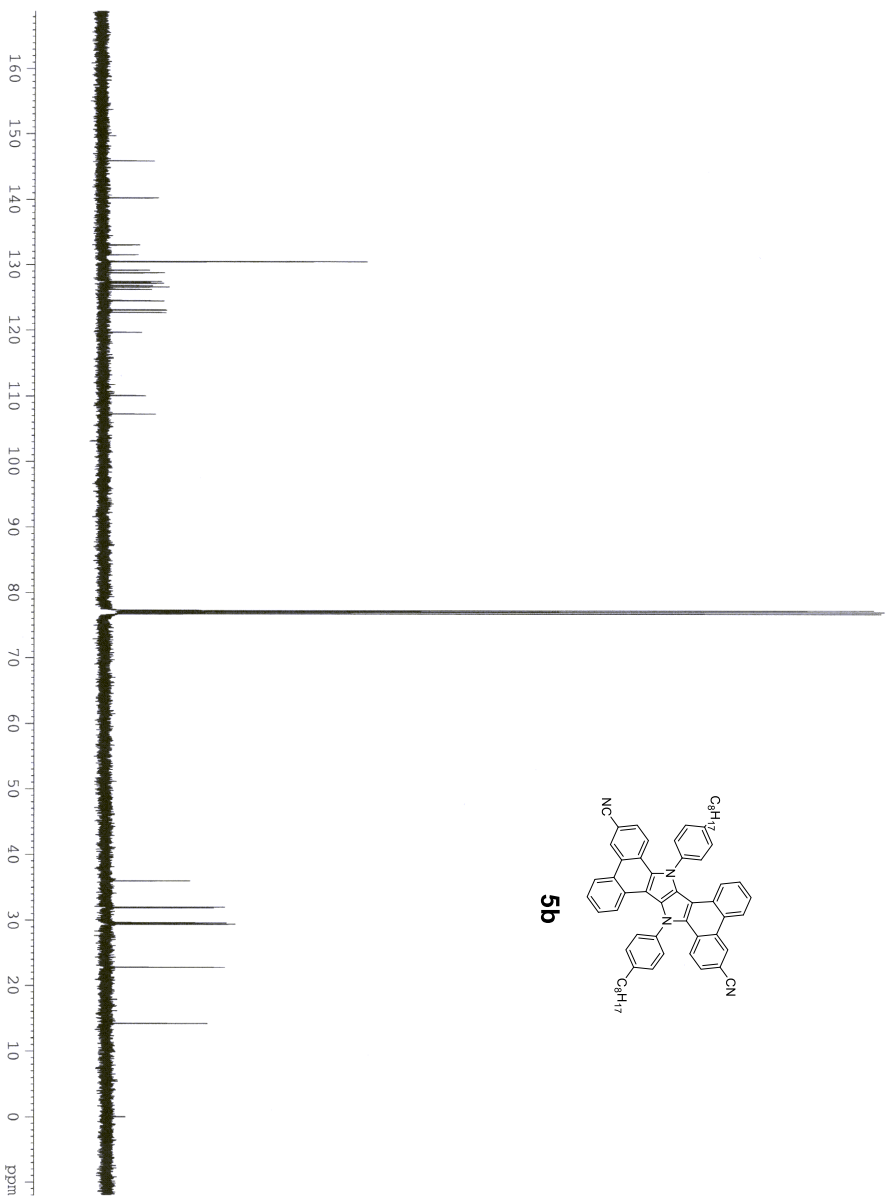
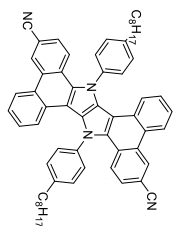
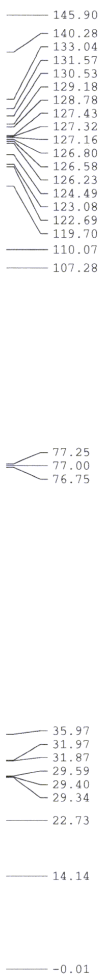
```

Current Data Parameters
NAME          MK252
EXPNO         1
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20140703
Time          14.41
INSTRUM       DRX
PROBHD        5 mm TBI 1H/13
PULPROG       zg
TD            65536
SOLVENTF1    CDCl3
NS            32
DS            0
SMH           10330.578 Hz
FIDRES        0.157632 Hz
AQ            3.1175923 sec
RG            203.2
DM            48.400 usec
DE            6.78 usec
TE            303.0 K
D1            1.00000000 sec
TD0           1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            2.50 usec
PL1           0.00 dB
SFO1          500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            500.1300258 MHz
WDW           no
SSB           0
LB            0.00 Hz
GB            0
PC            1.00
  
```



Current Data Parameters
 NAME: MK252
 EXPNO: 1
 PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20140703
 Time: 15.01
 PROBHD: 5 mm TBI 1H/1X
 PULPROG: zgpg
 TD: 65536
 SOLVENT: CDCl3
 NS: 8000
 DS: 4
 SWH: 32679.73 Hz
 FIDRES: 0.498653 Hz
 AQ: 1.0027508 sec
 RG: 32768
 LW: 15.300 usec
 DR: 7.10 usec
 TR: 3.030 K
 TE: 300.2 K
 DELTA: 0.0300000 sec
 TDO: 0.8999998 sec
 1

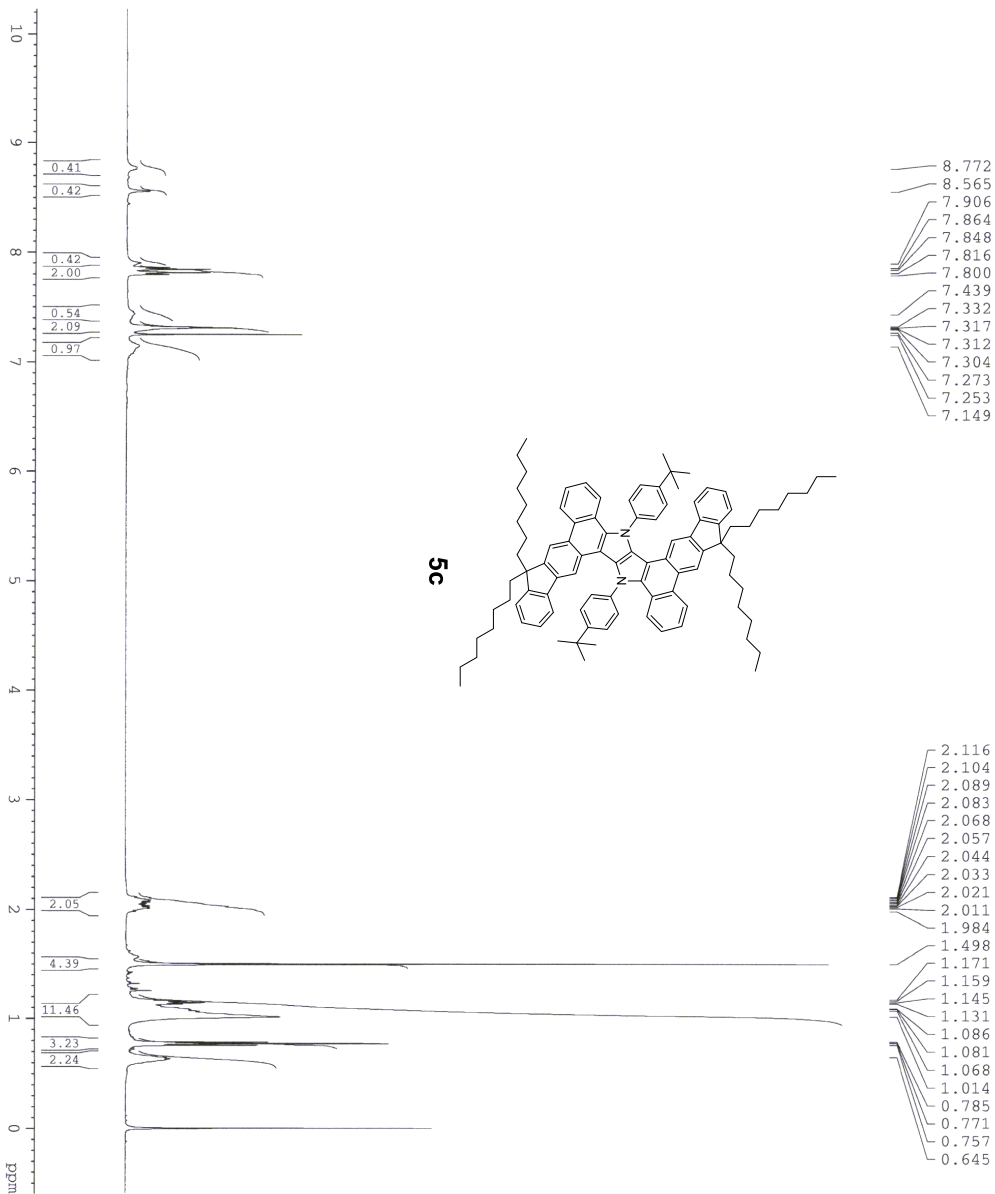
===== CHANNEL F1 =====
 NUC1: 13C
 P1: 5.00 usec
 PL1: -3.00 dB
 SFO1: 125.7703643 MHz

===== CHANNEL F2 =====
 GPRG2: waltz16
 NS2: 98.00 usec
 PL2: 3.00 dB
 PL12: 23.00 dB
 PL13: 32.00 dB
 SFO2: 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
 MD0: 128
 TD: 500.132 MHz
 SFO1: 7.812500 Hz
 FIDRES: 1.999 ppm
 SW: 0F

F2 - Processing parameters
 SI: 262144
 SF: 125.7577918 MHz
 MW: EM
 SSB: 0
 GB: 0.50 Hz
 PC: 1.40

F1 - Processing parameters
 SI: 1024
 KC2: 0F
 SFO: 500.130000 MHz
 SW: SFO
 SSB: 0
 GB: 0.30 Hz
 LB: 0.1



5c

```
Current Data Parameters
NAME          MK223-new
EXPNO         1
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20140520
Time          15.09
INSTRUM      DRX
PROBHD       5 mm TBI 1H/13
PULPROG      zgpg30
TD           65536
SOLVENT      CDCl3
NS           64
DS           0
SWH          10330.578 Hz
FIDRES       0.157632 Hz
AQ           3.1719923 sec
RG           143.7
DM           486.400 usec
DE           6.778 usec
TE           303.0 K
D1           1.00000000 sec
TD0          1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1           2.50 usec
PL1          0.00 dB
SFO1         500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
SI           32768
SF           500.1300271 MHz
WDW          no
SSB          0
LB           0.00 Hz
GB           0
PC           1.00
```


152.91
151.39
146.29
141.21
141.12
140.02
134.40
130.60
130.37
129.71
127.25
127.04
126.91
126.74
126.51
125.41
124.73
123.89
122.73
122.01
120.97
117.77
116.99
109.56

77.25
77.00
76.75

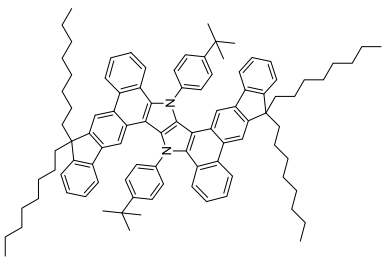
54.67

41.02

35.16
31.77
31.49
30.07
29.21
29.19
23.82
22.55

14.01
13.95

-0.02



170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 ppm



Current Data Parameters
 NAME BKZ23-new
 DATE 20140521
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140521
 Time 7.18
 INSTRUM spect
 PULPROG zgpg
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 28800
 DS 4
 SWH 32679.734 Hz
 FIDRES 0.498658 Hz
 AQ 1.0027508 sec
 RG 32768
 DW 15.300 usec
 DE 7.10 usec
 TE 303.2 K
 D1 1.0000000 sec
 d11 0.0300000 sec
 DELTA 0.89999998 sec
 TDO 1

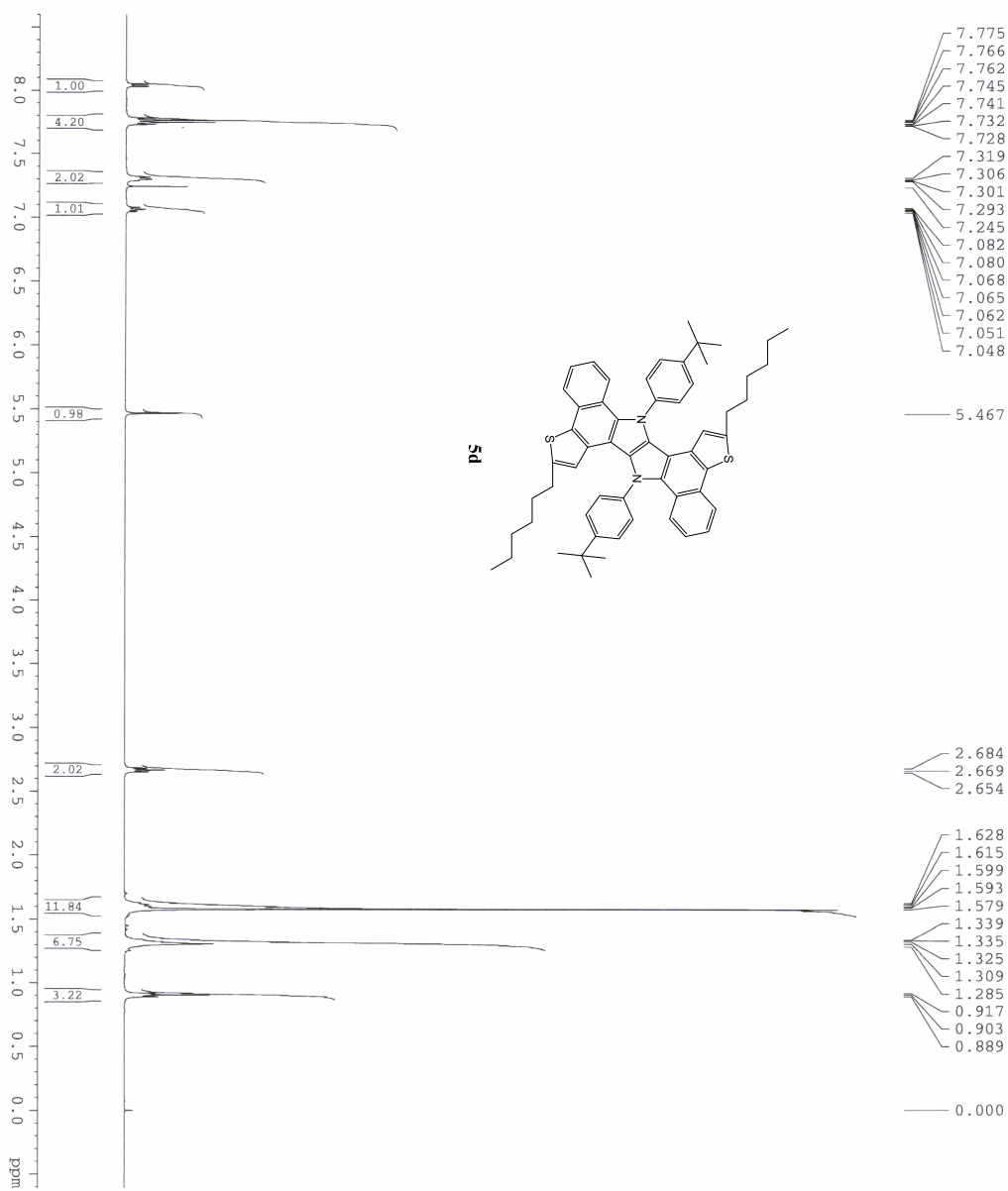
==== CHANNEL F1 =====
 NUCL1 13C
 P1 5.00 usec
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 125.7703643 MHz

==== CHANNEL F2 =====
 GPRG22 waltz16
 NUCL2 1H
 P2 98.00 usec
 PL2 3.00 dB
 PL12 23.00 dB
 PL13 32.00 dB
 SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition Parameters
 MDO 128
 TD 500.132 MHz
 SFO1 7.812500 Hz
 FIDRES 1.999 PPM
 SW QF
 FWHM QF

F2 - Processing Parameters
 SI 262144
 SF 125.777925 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 GB 0.50 Hz
 PC 1.40

F1 - Processing Parameters
 SI 1024
 KC2 QF
 SF 500.130000 MHz
 WDW SINC
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0.1



Current Data Parameters
 NAME MK194
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140317
 Time 13.26
 INSTRUM 5 mm TBI 1H/13
 PROBHD 4/13
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SWH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.171923 sec
 RG 181
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 TD 1.00000000 sec
 TDO 1

==== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 8.20 usec
 PL1 5.00 dB
 SFO1 500.130885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300315 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00





Current Data Parameters
 NAME HK194
 EXNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140317
 Time_ 14:46
 INSTRUM 1H
 PROBRD 5 mm TBI H/13
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 1200
 DS 4
 SFO 32779.738 Hz
 FIDRES 0.498653 Hz
 AQ 1.0027508 sec
 RG 32768
 DW 15.300 usec
 DE 3.710 usec
 TE 300.2 K
 D1 1.00000000 sec
 d11 0.03000000 sec
 DELTA 0.89999998 sec
 TDO 1

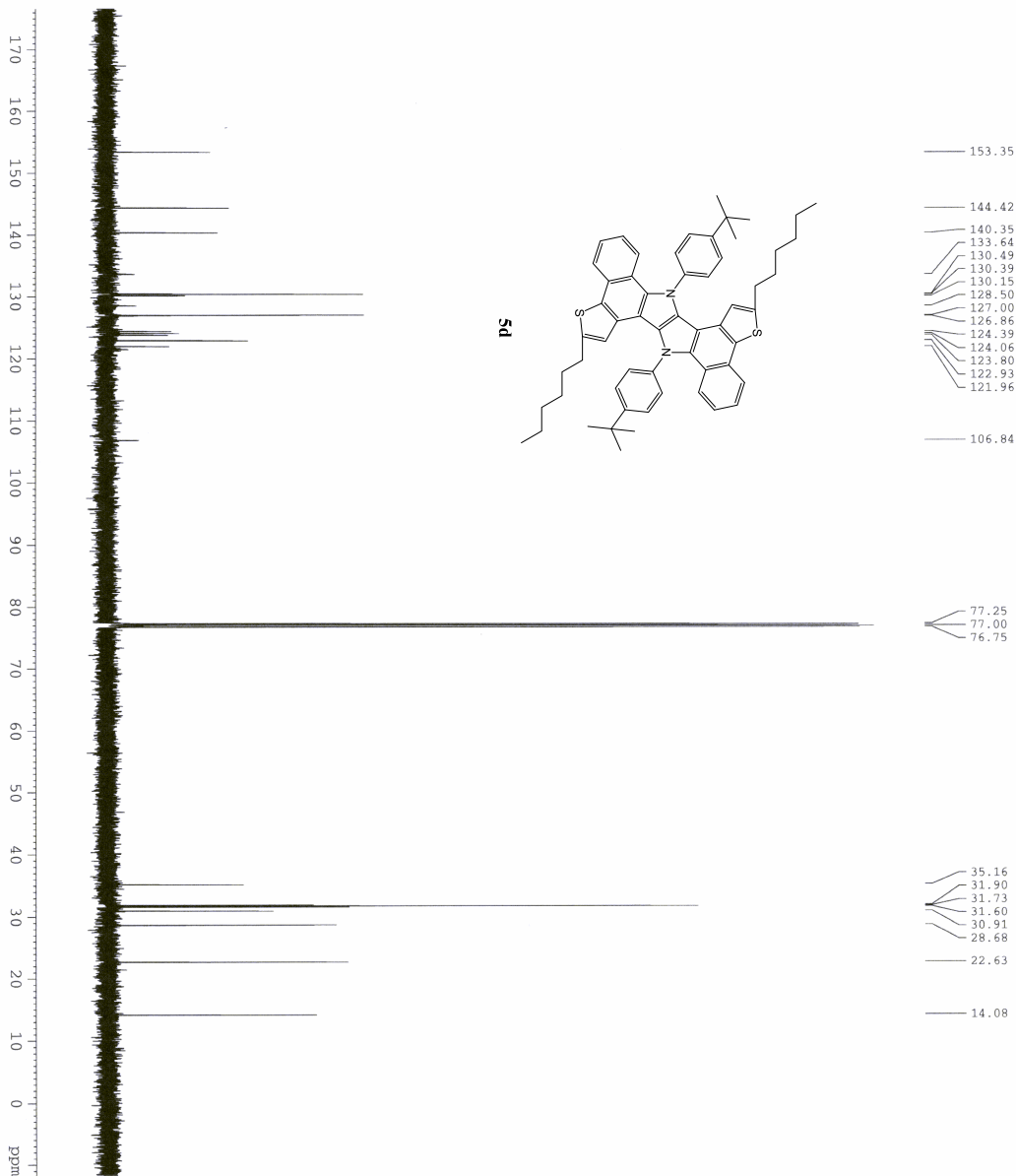
==== CHANNEL F1 =====
 NUC1 13C
 P1 5.00 usec
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 125.7703643 MHz

==== CHANNEL F2 =====
 NUC2 1H
 P2 98.00 usec
 PL2 3.00 dB
 PL12 23.00 dB
 PL13 32.00 dB
 SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
 NDO 1
 TD 128
 SFO1 500.132 MHz
 FIDRES 7.812500 Hz
 SW 1.999 ppm
 FWHODE QF

F2 - Processing parameters
 SI 262144
 SF 125.7577935 MHz
 WDM EX
 SSB 0.50 Hz
 GB 0
 PC 1.40

F1 - Processing parameters
 SI 1024
 SF 500.130000 MHz
 WDM SSB
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0.1



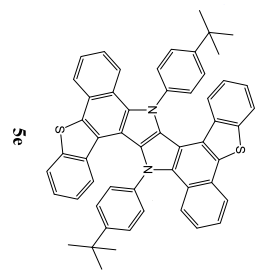
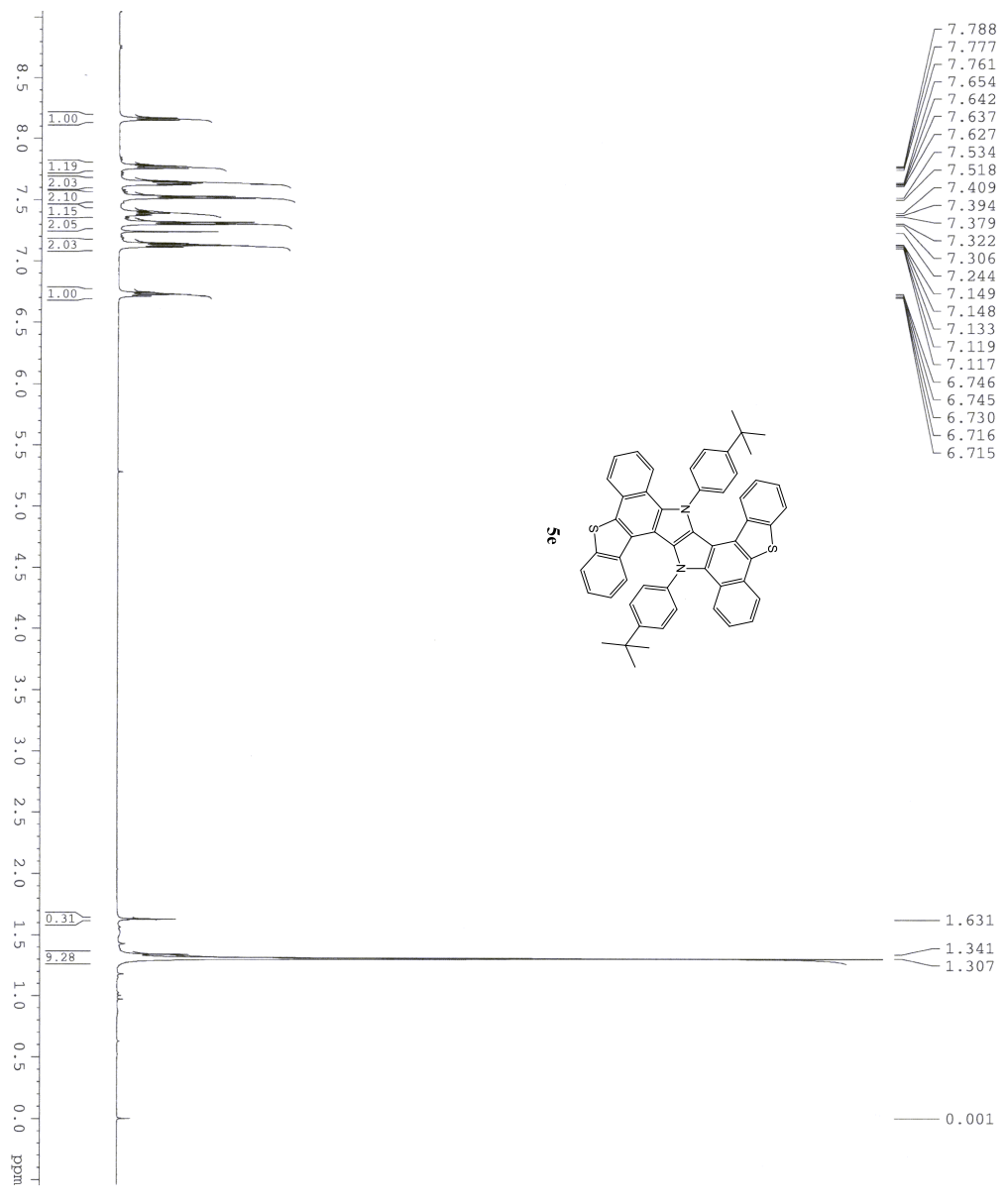


Current Data Parameters
 NAME MK200
 EXPNO 1
 PROCNO 1

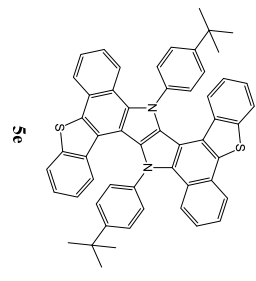
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20140317
 Time 12.47
 INSTRUM 5 mm TBI H1/13
 PROBHD 5 mm TBI H1/13
 PULPROG zgpg30
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SWH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.1719923 sec
 RG 181
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 8.20 usec
 PL1 5.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 500.1300318 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00



- 152.02
- 139.05
- 137.62
- 137.22
- 131.72
- 129.18
- 128.93
- 126.56
- 125.64
- 125.46
- 125.23
- 124.31
- 124.21
- 123.65
- 123.27
- 122.80
- 121.87
- 121.47
- 106.29
- 77.25
- 77.00
- 76.74
- 34.72
- 31.43



Current Data Parameters
 Name: 20140317
 EXPNO: 1
 PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_: 20140317
 Time: 13:06
 Instrument: spect
 PROBHD: 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG: zgpg30
 TD: 65536
 SOLVENT: CDCl3
 NS: 900
 DS: 4
 SFO: 32679.738 Hz
 FIDRES: 0.498653 Hz
 AQ: 1.0027508 sec
 RG: 32768
 DW: 15.300 usec
 DE: 7.10 usec
 TE: 300.2 K
 D1: 1.00000000 sec
 d11: 0.03000000 sec
 DELTA: 0.89999998 sec
 TDO: 1

==== CHANNEL F1 =====
 NUC1: 13C
 P1: 120 usec
 PL1: -3.00 dB
 SFO1: 125.7703643 MHz

==== CHANNEL F2 =====
 CDPRG2: waltz16
 NS2: 1800
 P2: 98.00 usec
 PL2: 3.00 dB
 PL12: 23.00 dB
 PL13: 32.00 dB
 SFO2: 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition Parameters
 NDO: 128
 TD: 128
 SFO1: 500.132 MHz
 FIDRES: 7.812500 Hz
 SW: 1.999 ppm
 FWHM: 0.1999
 QF: 0.1

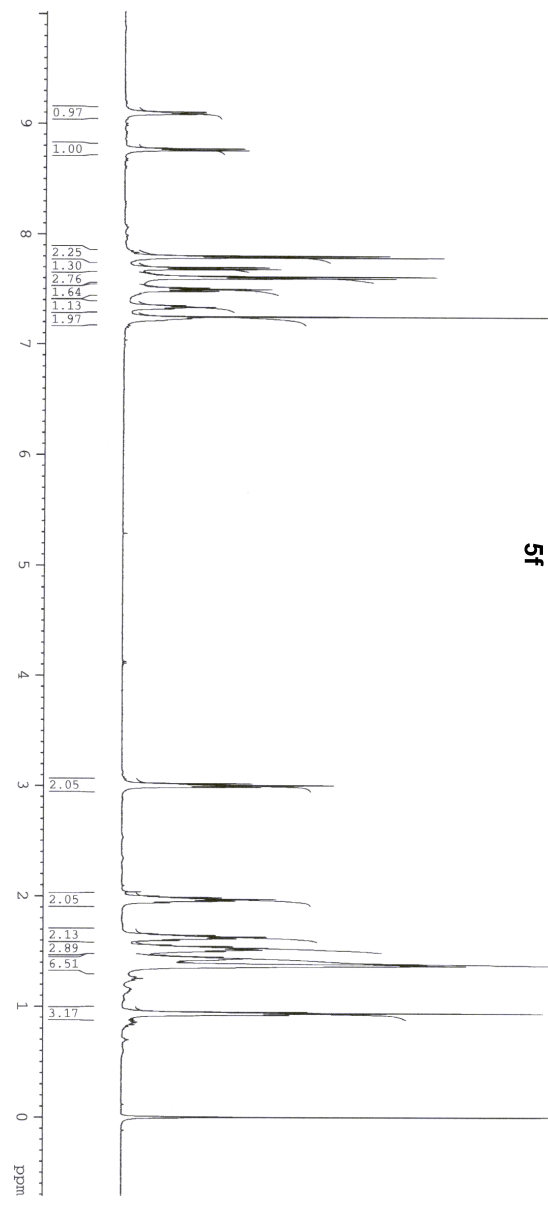
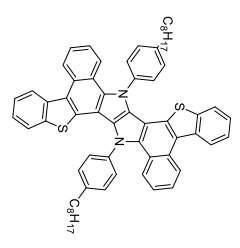
F2 - Processing Parameters
 SI: 262144
 SF: 125.7577941 MHz
 WDM: EM
 SSB: 0
 GB: 0.30 Hz
 PC: 1.40

F1 - Processing Parameters
 SI: 1024
 SF: 500.1300000 MHz
 WDM: SSB
 SSB: 0
 LB: 0.30 Hz
 GB: 0.1



9.102
9.086
8.776
8.759
7.806
7.790
7.700
7.684
7.651
7.616
7.600
7.514
7.499
7.484
7.351
7.337
7.322
7.250
7.234

3.019
3.004
2.989
2.039
2.001
1.986
1.971
1.956
1.941
1.660
1.646
1.631
1.615
1.601
1.559
1.546
1.540
1.530
1.514
1.501
1.448
1.437
1.427
1.410
1.382
1.376
1.368
0.948
0.935



```

Current Data Parameters
NAME          MK253
EXPNO         1
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20140704
Time          10.33
INSTRUM       DRX
PROBHD        5 mm TBI 1H/13
PULPROG       zg
TD            65536
SOLVENT       CDCl3
NS            32
DS            0
SHE          10330.578 Hz
FIDRES        0.157632 Hz
AQ            3.171923 sec
RG            181
DW            48.400 usec
DE            6.78 usec
TE            303.0 K
D1            1.00000000 sec
TD0           1

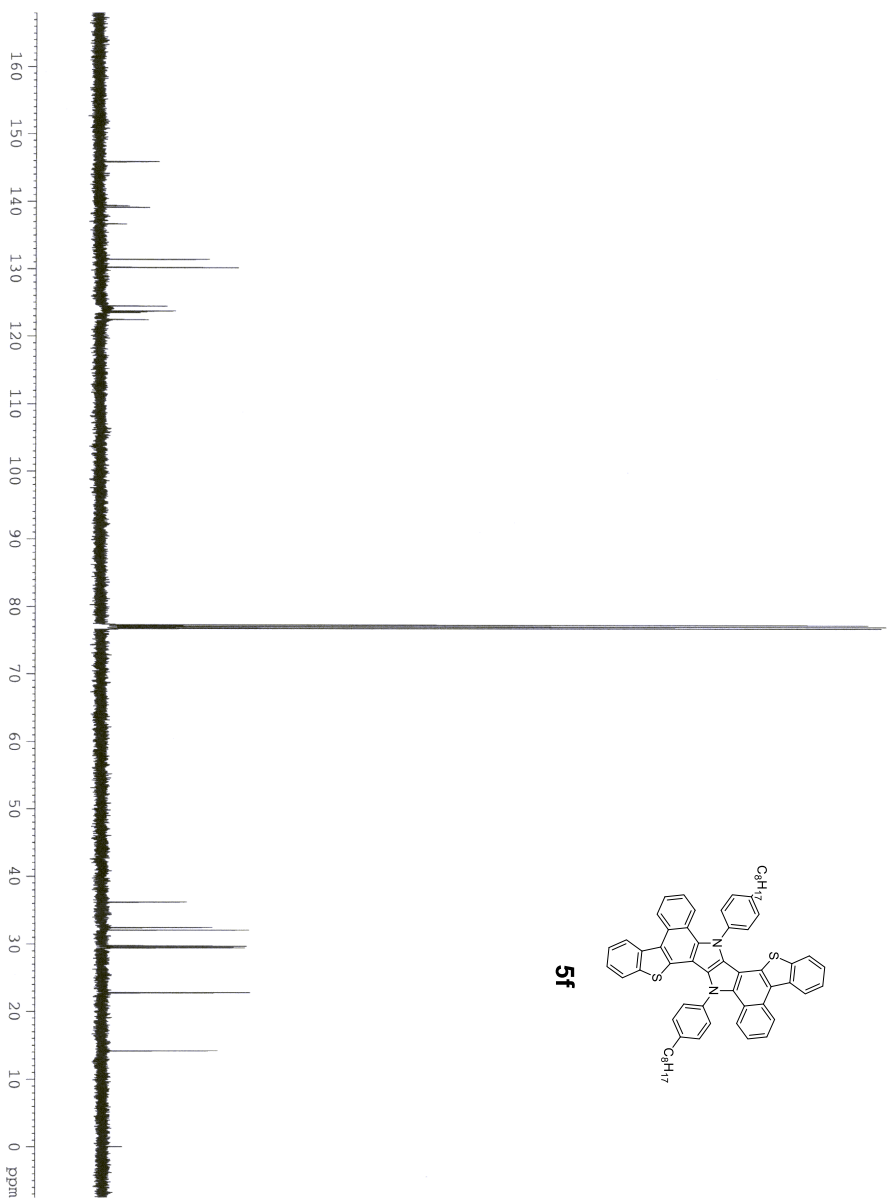
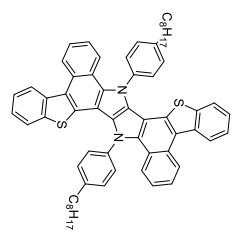
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            2.50 usec
PL1           0.00 dB
SFO1         500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF           500.1300284 MHz
WDW           no
SSB           0
LB            0.00 Hz
GB            0
PC            1.00
  
```

145.87
139.39
139.14
136.69
131.44
130.22
124.44
123.72
123.64
123.50
122.44

77.25
77.00
76.75

36.18
32.42
32.04
29.69
29.47
29.41
22.75
14.15
-0.02



Current Data Parameters
NAME HK32
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140704
Time 10:49
Date_ 20140704
Time 10:49
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 4502
DS 4
SWH 32679.738 Hz
FIDRES 0.498653 Hz
AQ 1.0027508 sec
RG 32768
DW 15.300 usec
DE 7.110 usec
TE 300.2 K
D1 1.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 0.89999998 sec
TDO 1

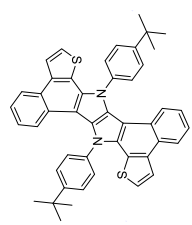
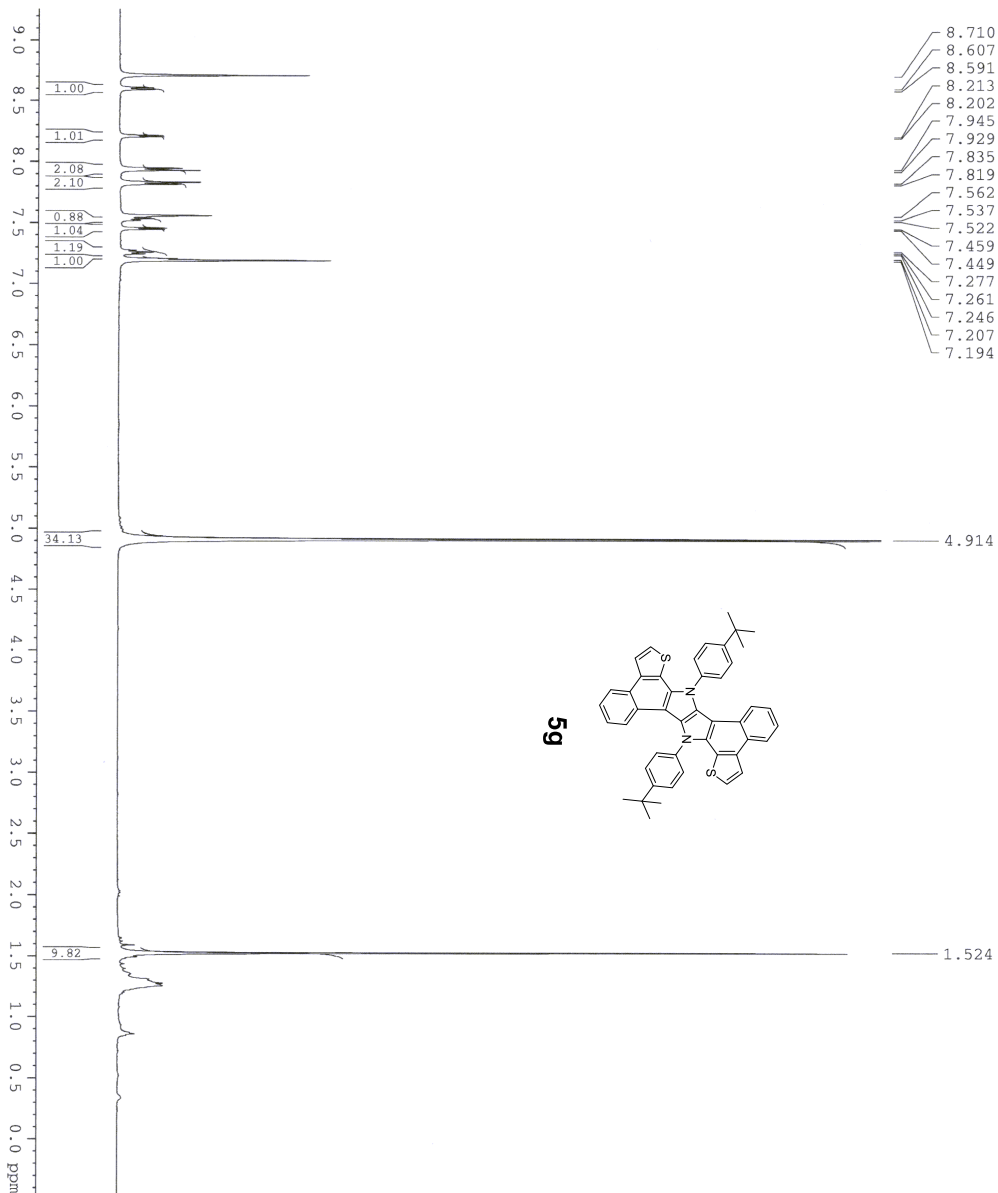
==== CHANNEL F1 =====
NUC1 13C
P1 5.100 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 125.7703643 MHz

==== CHANNEL F2 =====
NAME waltz16
VPPROG2 waltz16
PCPD2 98.00 usec
PL12 3.00 dB
PL13 23.00 dB
PL14 32.00 dB
SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters
NUC1 13C
TD 128
SFO1 500.132 MHz
FIDRES 7.812500 Hz
SW 1.999 ppm
F2 - Processing parameters
SI 262144
SF 125.7577929 MHz
WDW EM
SSB 0 Hz
GB 0 Hz
PC 1.40
F1 - Processing parameters
SI 1024
RC2 500.130000 MHz
WDW SINC
SSB 0 Hz
LB 0.30 Hz
GB 0.1

Pomiar w temp. pokojowej (303 K)

8.710
8.607
8.591
8.213
8.202
7.945
7.929
7.835
7.819
7.562
7.537
7.522
7.459
7.449
7.277
7.261
7.246
7.207
7.194



Current Data Parameters
NAME MK225
EXPNO 1
PROCNO 1

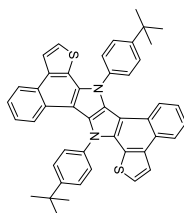
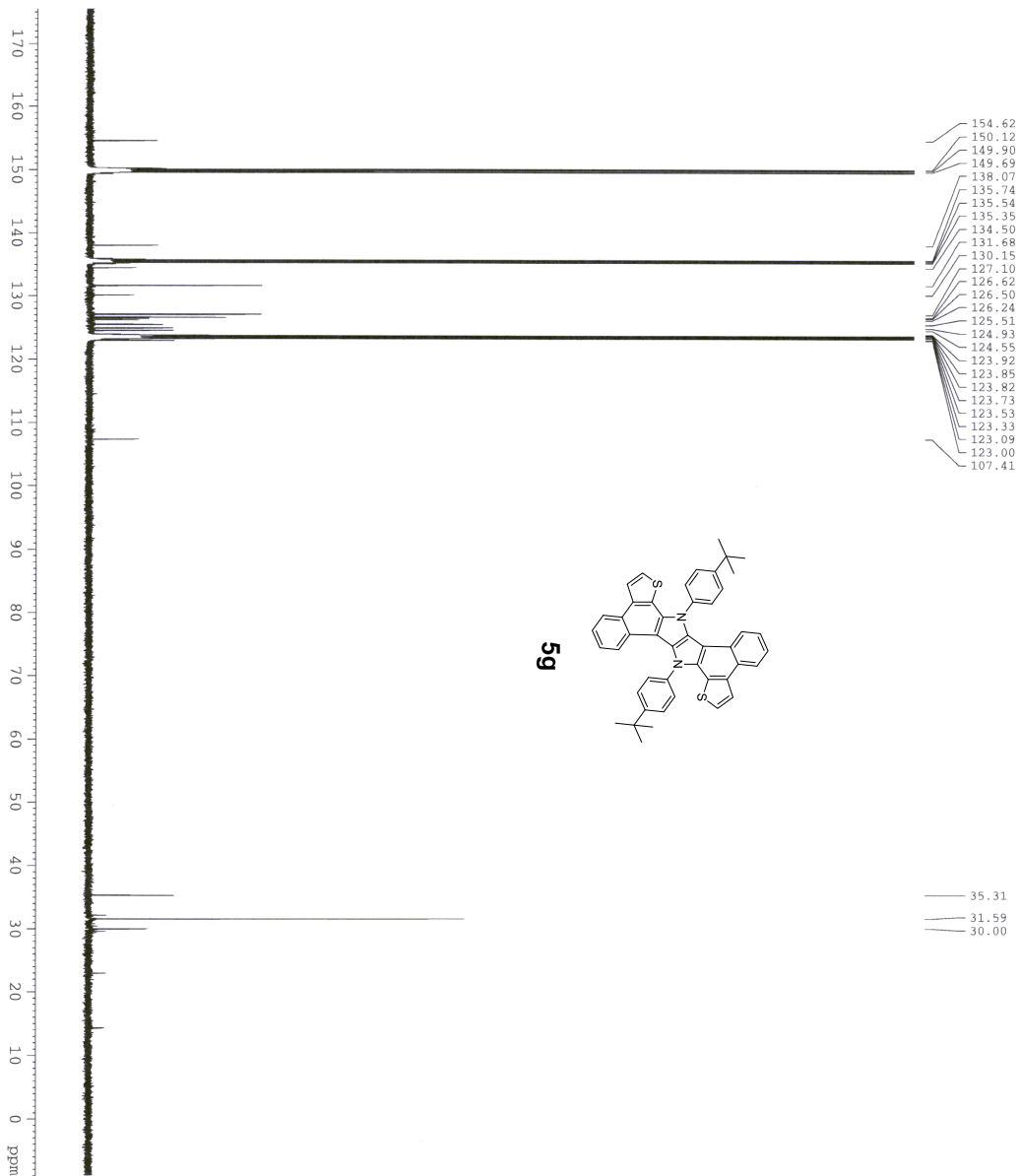
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20140521
Time 13.57
INSTRUM DRX
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT PYR
NS 32

DS 0
SWH 10330.578 Hz
FIDRES 0.157632 Hz
AQ 3.1719923 sec
RG 181
DM 48.400 usec
DE 6.78 usec
TE 303.0 K
D1 1.00000000 sec
TDO 1

==== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 8.20 usec
PL1 5.00 dB
SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 500.129983 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00

Pomiar w temp. pokojowej (303 K)



35.31
31.59
30.00



Current Data Parameters
NAME BK25
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20140521
Time 14.15
Date_ 20140521
Time_ 14.15
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT PYR
NS 32650
DS 4
SWH 32679.774 Hz
FIDRES 0.4498653 Hz
AQ 1.0027508 sec
RG 32768
DW 15.300 usec
DE 7.10 usec
TE 303.2 K
TD0 1.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 0.89999998 sec
TDO 1

==== CHANNEL F1 =====
NUC1 13C
P1 5.00 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 125.7703643 MHz

==== CHANNEL F2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
P2 98.00 usec
PL2 3.00 dB
PL12 23.00 dB
PL13 32.00 dB
SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition Parameters
NUC1 13C
TD 128
SFO1 500.132 MHz
FIDRES 7.812500 Hz
SW 1.999 ppm
F2 - Processing Parameters
SI 262144
SF 125.7577561 MHz
WDW EM
SSB 0
GB 0.50 Hz
PC 1.40

F1 - Processing Parameters
SI 1024
MC2 500.1300000 MHz
WDW SINE
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0.1

Structure–Activity Relationships

Pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles—From Unprecedented Solvatofluorochromism to Two-Photon AbsorptionDaniel H. Friese,^[a] Alexander Mikhaylov,^[b] Maciej Krzeszewski,^[c] Yevgen M. Poronik,^[c] Aleksander Rebane,^{*,[b, d]} Kenneth Ruud,^{*,[a]} and Daniel T. Gryko^{*,[c]}*Dedicated to Professor Harry B. Gray on the occasion of his 80th birthday*

Abstract: A combined experimental and theoretical study of the two-photon absorption (2PA) properties of a series of quadrupolar molecules possessing a highly electron-rich heterocyclic core, pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole, is presented. In agreement with quantum-chemical calculations, large 2PA cross-section values, $\sigma_{2PA} \approx 10^2\text{--}10^3$ GM (1 GM = 10^{50} cm⁴ s photon⁻¹), are observed at wavelengths of 650–700 nm, which correspond to the two-photon allowed but one-photon forbidden transitions. The calculations also pre-

dict that increased planarity of this molecule through removal of two *N*-substituents leads to further increase in the σ_{2PA} values. Surprisingly, the most quadrupolar pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole derivative, containing two 4-nitrophenyl substituents at positions 2 and 5, demonstrates a very strong solvatofluorochromic effect, with a fluorescence quantum yield as high as 0.96 in cyclohexane, whereas the fluorescence vanishes in DMSO.

Introduction

Pioneering studies performed in the 1990s put forward two basic designs for organic compounds with enhanced two-photon absorption (2PA) cross-sections in the visible and near-IR ranges of wavelengths.^[1] The first class possesses a centrosymmetric structure, in which the highest 2PA cross-section (σ_{2PA}) corresponds to the two-photon allowed but one-photon forbidden transition. It was observed that the maximum 2PA cross-section increased with increasing quadrupolar character of the chromophore,^[1b,2] which was related to the increased excited-state transition dipole moments. The second class comprises dipolar molecules, in which the two- and one-photon transitions are simultaneously allowed,^[1a] and the maxi-

imum σ_{2PA} value correlates with the change of the permanent electric dipole moment in the transition from the ground to the final excited state.^[3] In recent years, a variety of quadrupolar chromophores that possess different electron-donating and -accepting groups linked in a specific manner (so-called acceptor–donor–acceptor (A-D-A) and donor–acceptor–donor (D-A-D) structures) have been synthesized and studied,^[4] although some octupolar architectures^[5] have also been investigated. Materials based on porphyrins,^[6] multi-annulenes,^[7] radical cations,^[8] and diradicals^[9] have also been extensively explored. Although the arrangement of electron-donating and -withdrawing groups is crucial for modulating the nonlinear response, the actual electron density of the A and D moieties may also guide the increase of the 2PA cross-section. Recently, we discovered a new and efficient methodology for the synthesis of pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles,^[10] which are the most electron-rich heterocycles among aromatic two-ring systems.^[11] It became tempting to utilize this scaffold in the construction of even stronger quadrupolar A-D-A chromophores and to study their 2PA properties. In a preliminary study, we found that, for a series of tetraaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles (TAPPs), the 2PA cross-sections reached values of $\sigma_{2PA} \approx 700$ GM at 700 nm, and were limited by the wavelength tuning range of the laser system.^[10b,12] Tetra- and hexa-substituted pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles are centrosymmetric, whereas pentasubstituted compounds are nominally noncentrosymmetric, although their backbone structure still behaves in a centrosymmetric manner. The remaining uncertainty concerning the location and values of 2PA maxima and the potential use of dyes that possess large nonlinear responses at wavelengths shorter than 700 nm in areas such as two-photon-excited polymerization^[13] and op-

[a] Dr. D. H. Friese, Prof. K. Ruud
Universitetet i Tromsø—Norges Arktiske Universitet
Centre for Theoretical and Computational Chemistry Tromsø
9037 Tromsø (Norway)
E-mail: kenneth.ruud@uit.no

[b] A. Mikhaylov, Prof. A. Rebane
Department of Physics, Montana State University
Bozeman, MT 59717 (USA)
E-mail: rebane@physics.montana.edu

[c] M. Krzeszewski, Dr. Y. M. Poronik, Prof. D. T. Gryko
Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences
Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw (Poland)
E-mail: dtgryko@icho.edu.pl

[d] Prof. A. Rebane
National Institute of Chemical Physics and Biophysics
Akadeemia Tee 23, 12618 Tallinn (Estonia)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201502762>.

CHEMISTRY

A **European** Journal

Supporting Information

Pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles—From Unprecedented Solvatochromism to Two-Photon Absorption

Daniel H. Friese,^[a] Alexander Mikhaylov,^[b] Maciej Krzeszewski,^[c] Yevgen M. Poronik,^[c]
Aleksander Rebane,^{*,[b, d]} Kenneth Ruud,^{*,[a]} and Daniel T. Gryko^{*,[c]}

chem_201502762_sm_miscellaneous_information.pdf

Table of contents

| | |
|--|---|
| Table of contents..... | 1 |
| 1. General remarks and full reference 41..... | 2 |
| 2. ^1H and ^{13}C NMR spectra..... | 3 |
| 3. Crystal packing for compound 9 | 7 |

1. General remarks.

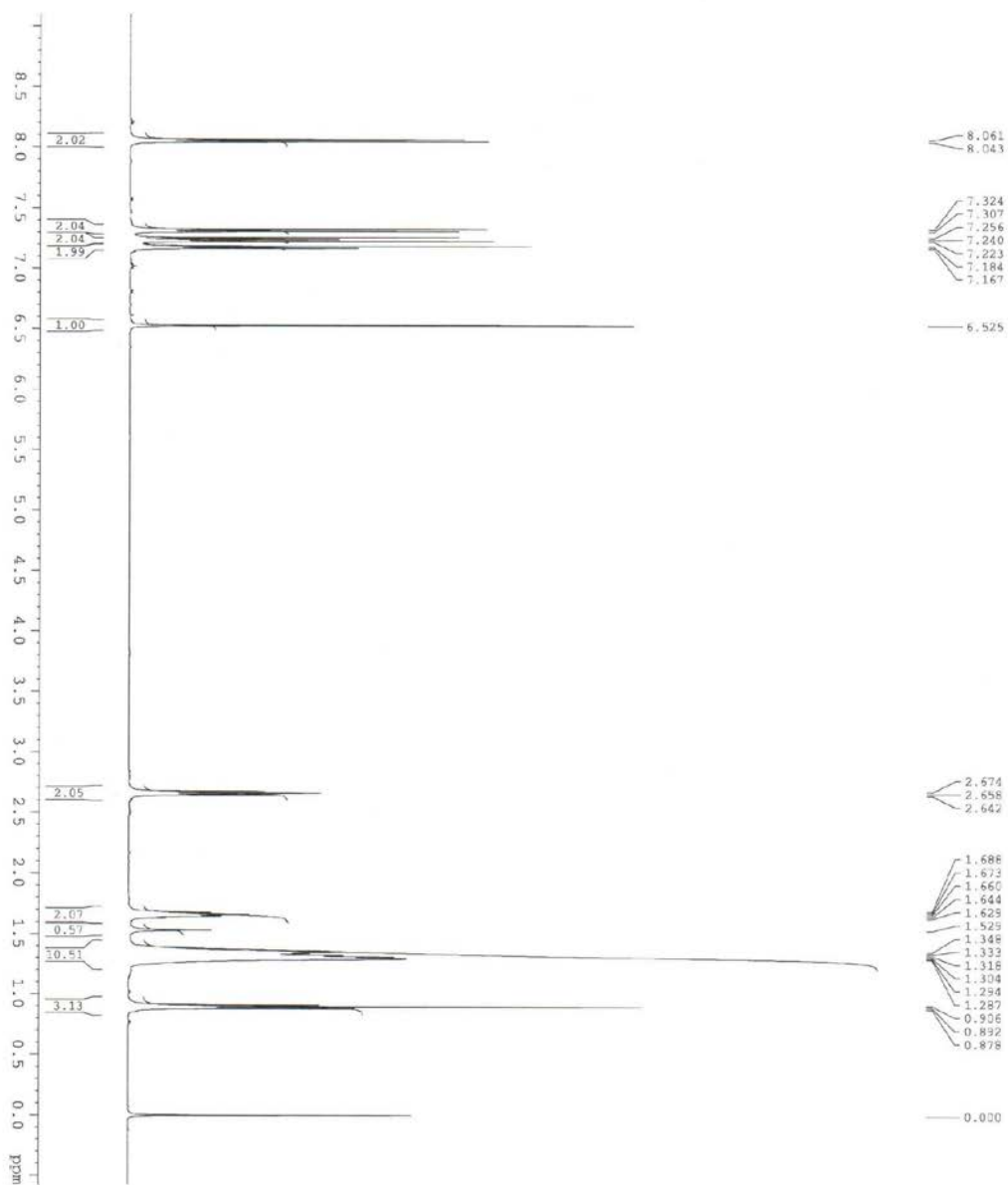
All reagents and solvents were purchased from commercial sources and were used as received unless otherwise noted. Reagent grade solvents (CH₂Cl₂, hexanes) were distilled prior to use. DMF was dried over magnesium sulfate, then distilled and stored under argon. Transformations with moisture and oxygen sensitive compounds were performed under a stream of argon. The reaction progress was monitored by means of thin layer chromatography (TLC), which was performed on aluminium foil plates, covered with Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) or Aluminium oxide 60 F₂₅₄ (neutral, Merck). Products purification was done by means of column chromatography with Kieselgel 60 (Merck) or Aluminium oxide (Fluka). Occasionally, dry column vacuum chromatography (DCVC) for purification of products obtained was performed using Silica gel Type D 5F. The identity and purity of prepared compounds were proved by ¹H NMR and ¹³C NMR spectrometry as well as by MS-spectrometry (*via* EI-MS or ESI-MS). NMR spectra were measured on Bruker AM 500 MHz, Bruker AM 600 MHz, Varian 600 MHz, Varian 400 MHz or Varian 200 MHz instruments with TMS as internal standard. All chemical shifts are given in ppm. All melting points for crystalline products were measured with automated melting point apparatus EZ-MELT and were given without correction. The absorbance and fluorescence spectra were measured in dichloromethane on Perkin – Elmer Lambda 25 UV/VIS and Hitachi F-7000 respectively.

Full reference 41: K. Aidas, C. Angeli, K. L. Bak, V. Bakken, R. Bast, L. Boman, O. Christiansen, R. Cimiraglia, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, U. Ekström, T. Enevoldsen, J. J. Eriksen, P. Ettenhuber, B. Fernández, L. Ferrighi, H. Fliegl, L. Frediani, K. Hald, A. Halkier, C. Hättig, H. Heiberg, T. Helgaker, A. C. Hennum, H. Hettema, E. Hjertenæs, S. Høst, I.-M. Høyvik, M. F. Iozzi, B. Jansík, H. J. Aa. Jensen, D. Jonsson, P. Jørgensen, J. Kauczor, S. Kirpekar, T. Kjærgaard, W. Klopper, S. Knecht, R. Kobayashi, H. Koch, J. Kongsted, A. Krapp, K. Kristensen, A. Ligabue, O. B. Lutnæs, J. I. Melo, K. V. Mikkelsen, R. H. Myhre, C. Neiss, C. B. Nielsen, P. Norman, J. Olsen, J. M. H. Olsen, A. Osted, M. J. Packer, F. Pawlowski, T. B. Pedersen, P. F. Provasi, S. Reine, Z. Rinkevicius, T. A. Ruden, K. Ruud, V. V. Rybkin, P. Sałek, C. C. M. Samson, A. Sánchez de Merás, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. Sneskov, A. H. Steindal, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, A. M. Teale, E. I. Tellgren, D. P. Tew, A. J. Thorvaldsen, L. Thøgersen, O. Vahtras, M. A. Watson, D. J. D. Wilson, M. Ziolkowski, H. Ågren, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**, *4*, 269-284.

Linear optical measurements

Steady-state fluorescence measurements were performed with dilute solutions (10⁻⁶M, optical density<0.1) contained in standard 1 cm quartz cuvettes at room temperature. Compounds were dissolved in dichloromethane unless otherwise noted. Emission spectra were obtained, for each compound, under excitation at λ=350 nm. Fluorescence quantum yields were measured by using quinine hemisulphate monohydrate in 0.5M sulfuric acid as a standard.

2. ^1H and ^{13}C NMR spectra



Current Data Parameters
 NAME 3HP24
 EXPNO 1
 PROCNO 1

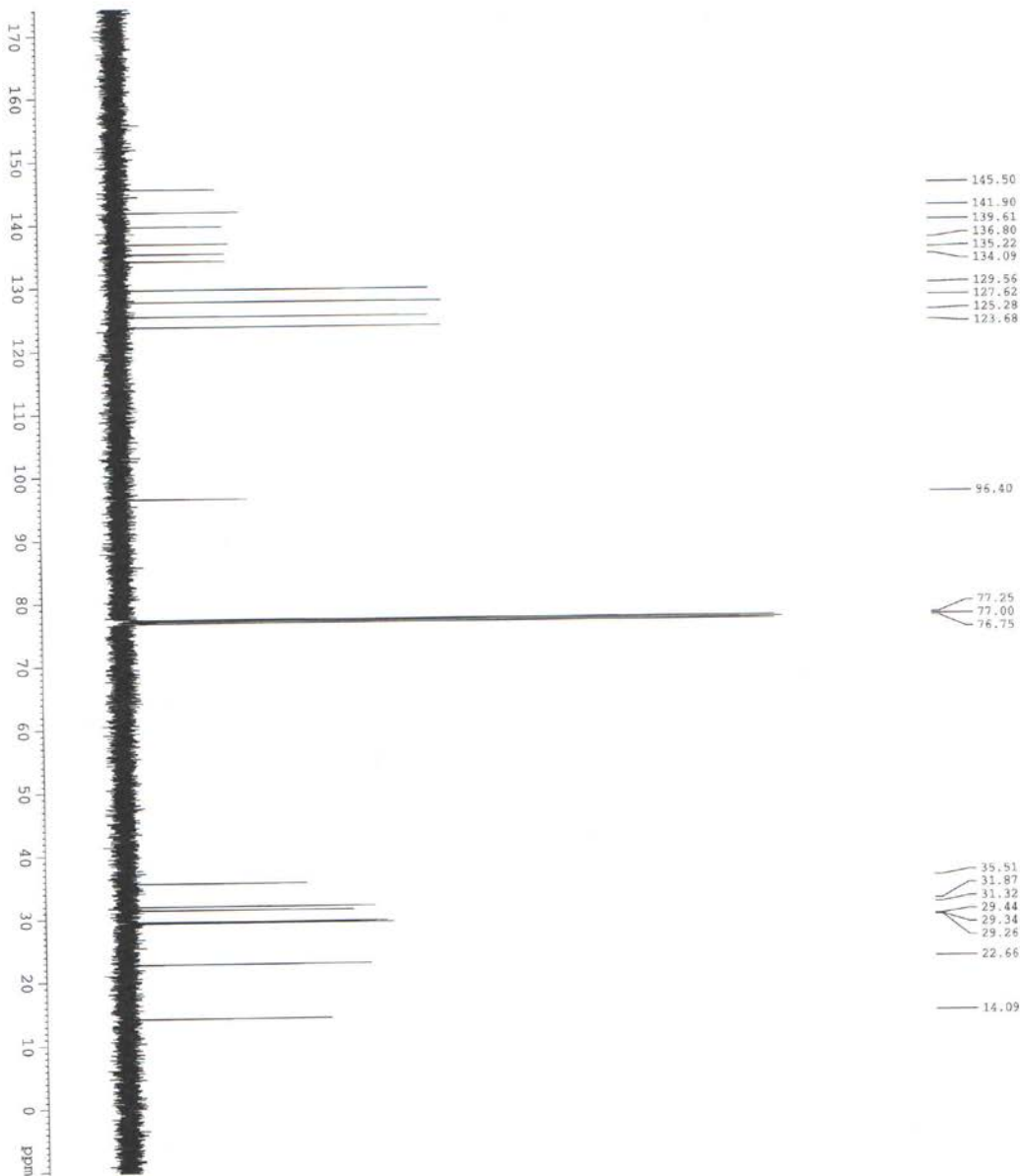
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20150511
 Time 15.40
 INSTRUM DRX
 PROBHD 5 mm TBI H/13
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SWH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.171923 sec
 RG 114
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 T1D0 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 ^1H
 P1 2.51 usec
 PL1 0.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 33768
 SF 500.1300259 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00



^1H NMR spectrum of compound 6



145.50
141.90
139.61
136.80
135.22
134.09
129.56
127.62
125.28
123.68

96.40
77.25
77.00
76.75

35.51
31.87
31.32
29.44
29.34
29.26
22.66
14.09

Current Data Parameters
NAME 3B224
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20150511
Time 15:54
INSTRUM DRX
PROBHD 5 mm TBI 1H/13
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
DS 4
SWH 32679.738 Hz
FIDRES 0.498653 Hz
AQ 1.0027508 sec
RG 327.00
NG 127.00
DW 7.10 usec
DE 1.00000000 sec
TE 303.0 K
D1 0.03000000 sec
DELTA 0.89999998 sec
TDU 1

===== CHANNEL F1 =====
NUC1 13C
P1 5.00 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 125.7703643 MHz

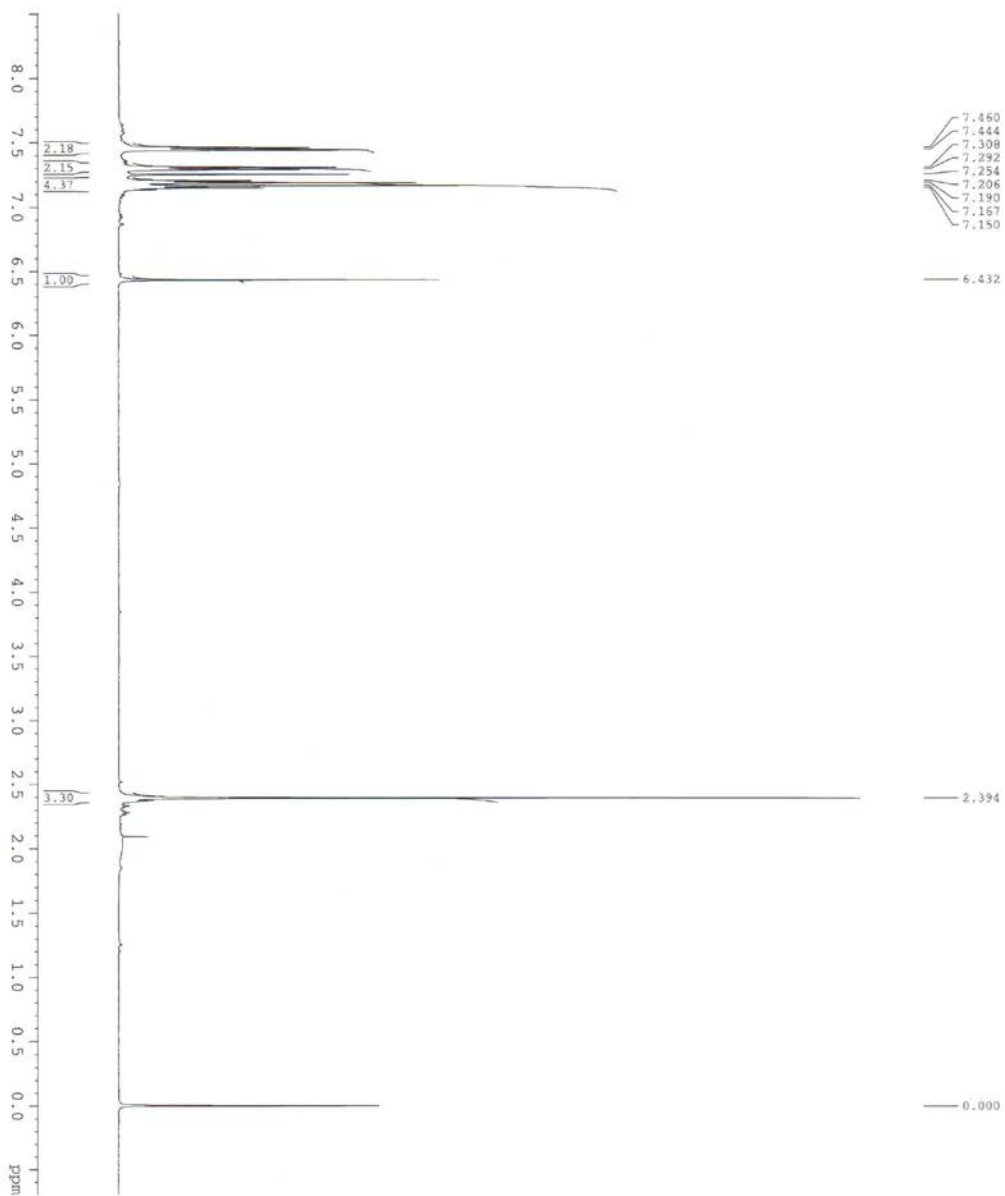
===== CHANNEL F2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 98.00 usec
PL2 3.00 dB
PL12 3.00 dB
PL13 3.00 dB
SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition Parameters
ND0 1
TD 128
SFO1 500.132 MHz
SFO2 125.7703643 MHz
FIDRES 1.799 ppm
PRMODE OP

F2 - Processing Parameters
SI 262144
SF 125.777928 MHz
RG 655
SFO 0
LB 0.50 Hz
GB 0
PC 1.40

F1 - Processing Parameters
SI 65536
SF 500.1300000 MHz
RG 327
SFO 0
LB 0.30 Hz
GB 0.1

¹³C NMR spectrum of compound 6



Current Data Parameters
 NAME MK332
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20150504
 Time 11.01
 INSTRUM DRX
 PROBHID 5 mm TBI 1H/13
 PULPROG zg
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 0
 SMH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.1719923 sec
 RG 256
 DW 48.400 usec
 DE 6.78 usec
 TE 303.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUCL 1H
 P1 2.50 usec
 PL1 0.00 dB
 SFO1 500.1330885 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SP 500.1300265 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

¹H NMR spectrum of compound 7

137.06
136.97
136.13
135.01
132.68
130.01
127.91
127.80
127.65
125.21
125.13
125.10
125.07

95.36

77.25
77.00
76.75

21.04

-0.02



Current Data Parameters
NAME MK332
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20150504
Time 11.14
INSTRUM DRX
PROBHD 5 mm TBI IH/13
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 1550
DS 4
SWH 32679.738 Hz
FIDRES 0.458653 Hz
AQ 1.002728 sec
RG 327.28
DM 15.300 usec
DE 7.10 usec
TE 303.0 K
D1 1.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
d112 0.03000000 sec
d113 0.89999999 sec
TD0 1

===== CHANNEL F1 =====

NUC1 13C
P1 5.00 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 125.7703043 MHz

===== CHANNEL F2 =====

CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
F2P2 98.00 usec
PL2 2.00 dB
PL3 12.00 dB
SFO2 500.1320005 MHz

F1 - Acquisition parameters

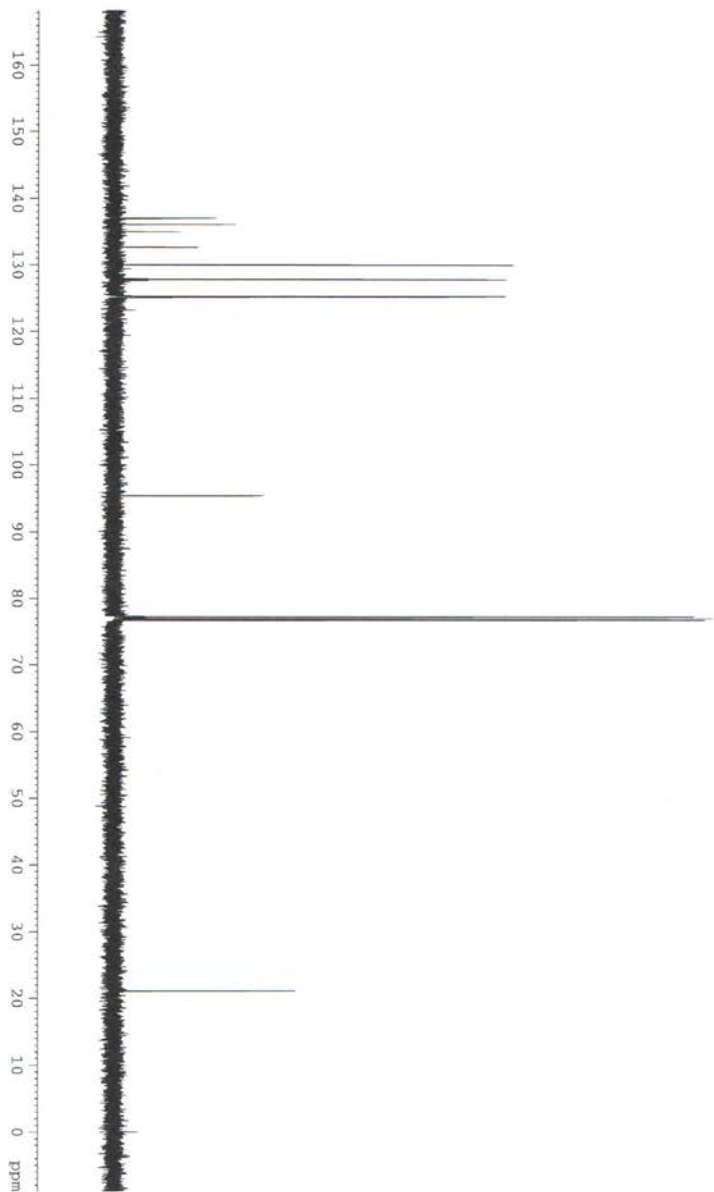
ND0 124
SFO1 500.132 MHz
FIDRES 7.812500 Hz
SW 1.999 ppm
PULPROG OP

F2 - Processing parameters

SF 125.757219 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.50 Hz
GB 0
FC 1.40

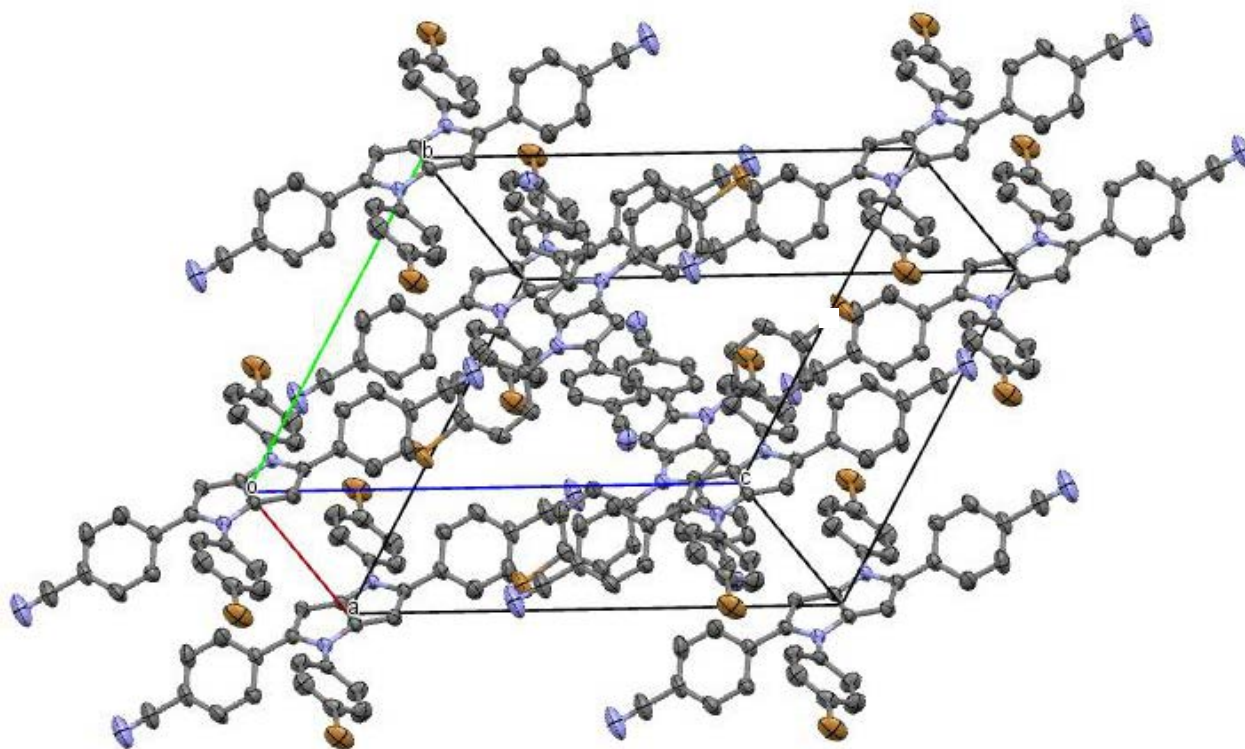
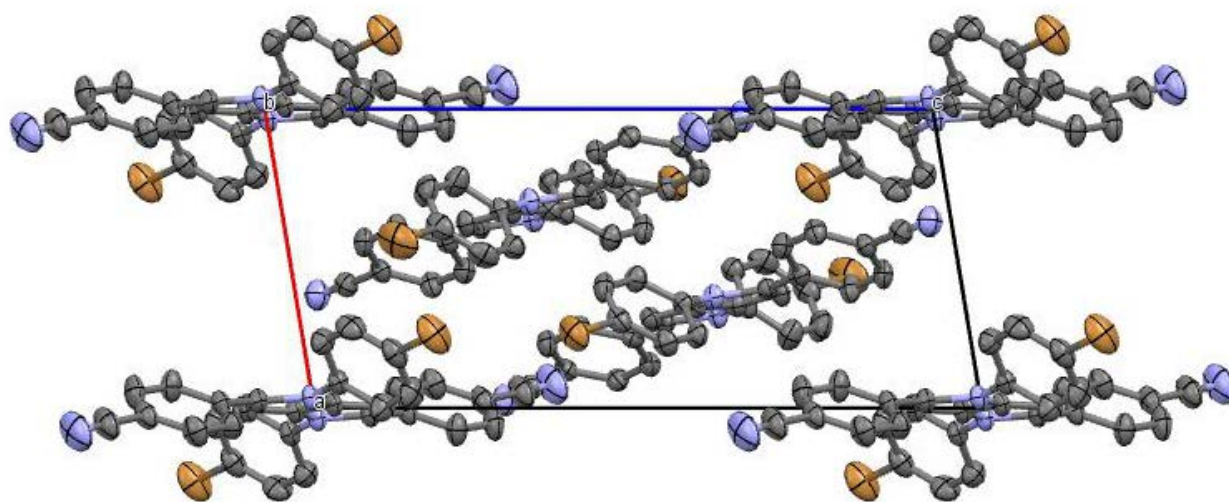
F1 - Processing parameters

SI 1024
OP
SF 500.1300000 MHz
WDW SINE
SSB 0
GB 0.30 Hz
0.1



¹³C NMR spectrum of compound 7

3. Crystal packing for compound 9.



**2PA calculation data for different molecules and density functionals. The wavelength are
excitation wavelengths.**

Fused-Ring Systems | Hot Paper |

Nonplanar Butterfly-Shaped π -Expanded PyrrolopyrrolesMaciej Krzeszewski,^[a, b] Takuya Kodama,^[c] Eli M. Espinoza,^[b] Valentine I. Vullev,^{*[b]}
Takashi Kubo,^{*[c]} and Daniel T. Gryko^{*[a]}

Dedicated to Professor Yoshio Hisaeda on the occasion of his 60th birthday

Abstract: Large aza-analogues of curved polycyclic aromatic hydrocarbons with a double-helicene structure present unique features for molecular photonics. We present the preparation and characterization of three such structures. The synthesis of these heterocyclic nanographenes involves only a few high-yield steps that use readily available starting materials. X-ray analysis revealed that each of these new dyes has three conformational isomers: one diastereoisomer in a *meso* form and two enantiomers in twisted forms [(*P,P*)] and [(*M,M*)]. The low energy barriers between the conformers, however, prevent their separation by using chiral HPLC, and the NMR spectra show only one set of signals for each of these curved compounds. Density functional theory (DFT)

calculations quantify the small energy difference and the small energy barriers between the chiral and *meso* forms, which fully supports the experimental results. Their optical absorption lacks any sensitivity to the solvent environment, whereas their fluorescence features exhibit pronounced solvatochromism. This rarely observed solvatochromism of centrosymmetric molecules without either electron-withdrawing groups or -donating substituents was probed by using time-resolved spectroscopy. These studies suggest that, similar to 9,9'-bianthryl, the nonpolar locally excited state shows negligible solvatochromism, whereas the charge-transfer state is sensitive to solvent polarity.

Introduction

At the beginning of the 20th century, when the mutagenic effects of pyrene were discovered, it seemed that the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was sealed.^[1] However, the discovery of structures such as fullerene,^[2] corannulene,^[3–4] and carbon nanotubes^[5] and technologies such as organic field-effect transistors (OFETs)^[6] and organic light-emitting diodes (OLEDs)^[7] have made PAHs favored molecules for research.^[8–11] Their heterocyclic analogues with π -expanded structures have undergone a renaissance due to their high charge-carrier mobility,^[12–19] which renders these compounds immensely useful for organic electronics, for example, in OLEDs^[20] and OFETs,^[21] and energy applications, such as organic and hybrid photovoltaic devices^[22] and dye-sensitized solar

cells.^[23] Their large π surfaces enable regular crystalline-state packing and intermolecular coupling that has proven essential for efficient electron and hole transduction. Control of the molecular packing in the solid state is a pivotal problem for the effectiveness of functional materials.^[24] The extension of π conjugation is responsible for molecular electronic and optoelectronic properties, which are easily regulated by alteration of the substituents on the periphery of the π -extended systems. The utility of these PAH π -extended systems, however, is limited by their planarity, which induces π -stacking and limits solubility.^[25] In recent years, nonplanar polyarenes have become a focus for research and development.^[26–31] Nonplanar PAHs with curved (e.g., saddle-shaped or bowl-shaped) structures, and PAHs with twisted π surfaces, such as [*n*]-circulenes,^[32–35] helicenes,^[36–41] and sumanenes,^[42] have recently attracted significant attention from scientists. Curved polyarenes offer a unique arena to study unprecedented structure–function relationships, such as properties that emerge from the effects of curvature on aromaticity.^[43–44] Indeed, these PAHs exhibit unique reactivity, such as supramolecular aggregation in the anionic state and complexation with transition metals.^[45] However, most of them are pure hydrocarbons and only a few contain any aromatic heterocyclic moieties,^[46–48] other than porphyrinoids.^[49–51]

Herein, we present the utility of one of the newest attractive building blocks in heterocyclic chemistry, that is, pyrrole[3,2-*b*]pyrroles,^[52–55] in the construction of nonplanar butterfly-shaped heterocycles with low energy barriers between conformational transitions, which reflects the molecular mechanics

[a] M. Krzeszewski, Prof. Dr. D. T. Gryko
Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences
Kasprzaka 44–52, 01-224 Warsaw (Poland)
E-mail: dtgryko@icho.edu.pl

[b] M. Krzeszewski, E. M. Espinoza, Prof. Dr. V. I. Vullev
Department of Bioengineering, Department of Biochemistry
Department of Chemistry, and Materials Science and Engineering Program
University of California, Riverside, California 92521 (USA)
E-mail: vullev@ucr.edu

[c] T. Kodama, Prof. Dr. T. Kubo
Graduate School of Science
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043 (Japan)
E-mail: kubo@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Supporting information for this article is available on the WWW under
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201603282>.

CHEMISTRY

A **European** Journal

Supporting Information

Nonplanar Butterfly-Shaped π -Expanded Pyrrolopyrroles

Maciej Krzeszewski,^[a, b] Takuya Kodama,^[c] Eli M. Espinoza,^[b] Valentine I. Vullev,^{*[b]}
Takashi Kubo,^{*[c]} and Daniel T. Gryko^{*[a]}

chem_201603282_sm_miscellaneous_information.pdf

Table of contents

| | |
|--|-----|
| 1. General remarks..... | S2 |
| 2. Experimental section | S3 |
| 3. Theoretical investigation of isomerization | S3 |
| 4. Normalized absorption and emission spectra for synthesized compounds. | S5 |
| 5. Transient absorption spectroscopy | S8 |
| 6. Cyclic Voltammetry for selected compounds..... | S11 |
| 7. ^1H and ^{13}C NMR spectra of synthesized compounds. | S14 |
| 8. Computational study..... | S40 |

1. General remarks.

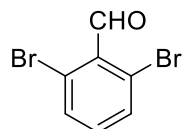
All reagents and solvents were purchased from commercial sources and were used as received unless otherwise noted. Reagent grade solvents (CH_2Cl_2 , hexanes) were distilled prior to use. DMF was dried over magnesium sulfate, then distilled and stored under argon. Transformations with moisture and oxygen sensitive compounds were performed under a stream of argon. The reaction progress was monitored by means of thin layer chromatography (TLC), which was performed on aluminium foil plates, covered with Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) or Aluminium oxide 60 F₂₅₄ (neutral, Merck). Products purification was done by means of column chromatography with Kieselgel 60 (Merck) or Aluminium oxide (Fluka). Occasionally, dry column vacuum chromatography (DCVC) for purification of products obtained was performed using Silica gel Type D 5F. The identity and purity of prepared compounds were proved by ¹H NMR and ¹³C NMR spectrometry as well as by MS-spectrometry (*via* EI-MS or ESI-MS). NMR spectra were measured on Bruker AM 500 MHz, Bruker AM 600 MHz, Varian 600 MHz, Varian 400 MHz or Varian 200 MHz instruments with TMS as internal standard. All chemical shifts are given in ppm. All melting points for crystalline products were measured with automated melting point apparatus EZ-MELT and were given without correction. The absorbance and fluorescence spectra were measured in dichloromethane on Perkin – Elmer Lambda 25 UV/VIS and Hitachi F-7000 respectively.

Linear optical measurements

Steady-state fluorescence measurements were performed with dilute solutions (10^{-6}M , optical density < 0.1) contained in standard 1 cm quartz cuvettes at room temperature. Compounds were dissolved in dichloromethane unless otherwise noted. Emission spectra were obtained, for each compound, under excitation at $\lambda=310$ nm. Fluorescence quantum yields were measured by using quinine hemisulfate monohydrate in 0.5M sulfuric acid as a standard.

2. Experimental section

1,6-dibromobenzaldehyde was synthesized according to procedure published in [1]



Pale yellow solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 10.26 (s, 1H), 7.64 (d, 8.0 Hz, 2H), 7.21 (t, 8.0 Hz, 1H).

3. Theoretical investigation of isomerization

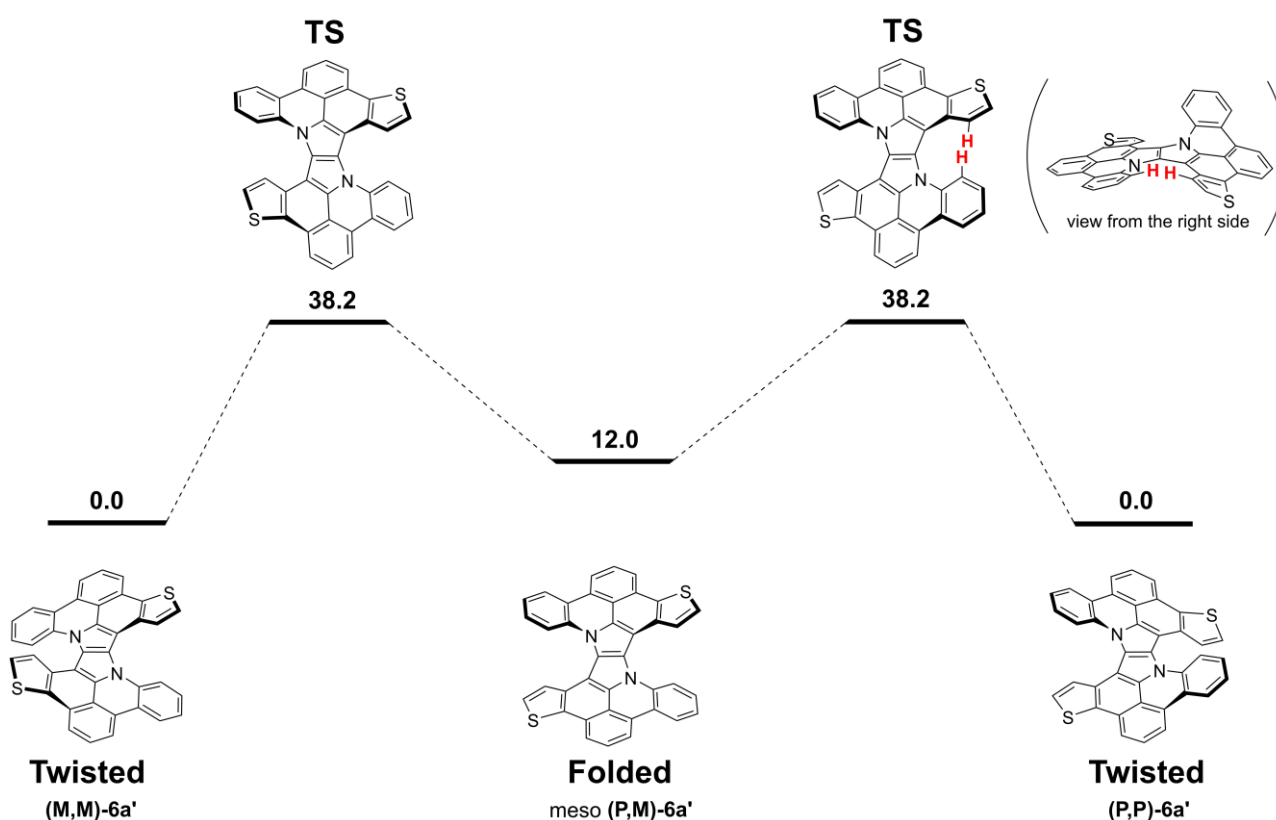


Fig S1. Energy profile of interconversion between twisted and folded forms of **6b'** calculated at the B3LYP/6-31G** level of theory (zero-point energy corrected). *tert*-Butyl groups were omitted for reasons of calculation time.

¹ S. Luliński, J. Serwatowski, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5384-5387.

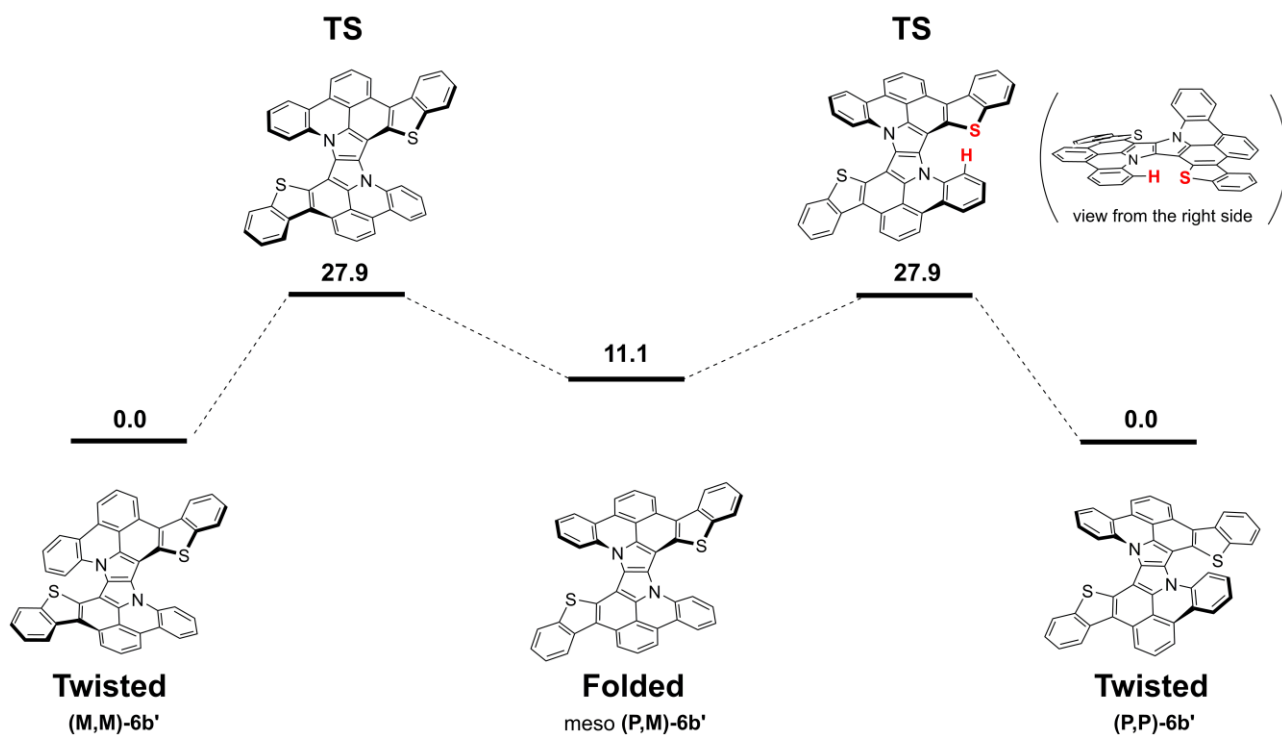


Fig S2. Energy profile of interconversion between twisted and folded forms of **6c'** calculated at the B3LYP/6-31G** level of theory (zero-point energy corrected). *tert*-Butyl groups were omitted for reasons of calculation time.

4. Normalized absorption and emission spectra for synthesized compounds.

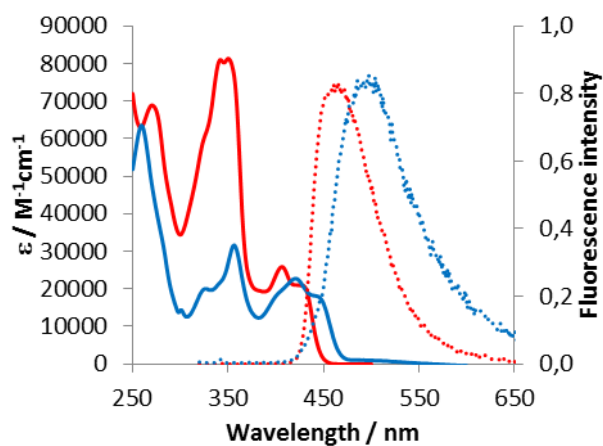


Fig S3. Absorption (solid) and emission (dotted) spectra of compounds **5b** (blue line) and **6b** (red line) measured in dichloromethane.

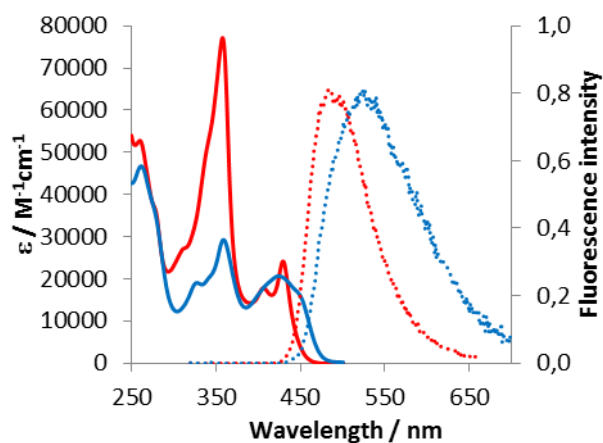


Fig S4. Absorption (solid) and emission (dotted) spectra of compounds **5c** (blue line) and **6c** (red line) measured in dichloromethane.

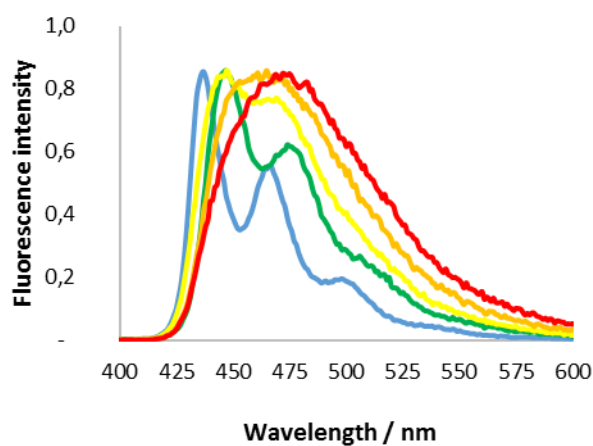


Fig S5. Normalized emission spectra of compound **6b** in different solvents: cyclohexane (blue line), toluene (green line), THF (yellow line), CH₂Cl₂ (orange line), DMSO (red line).

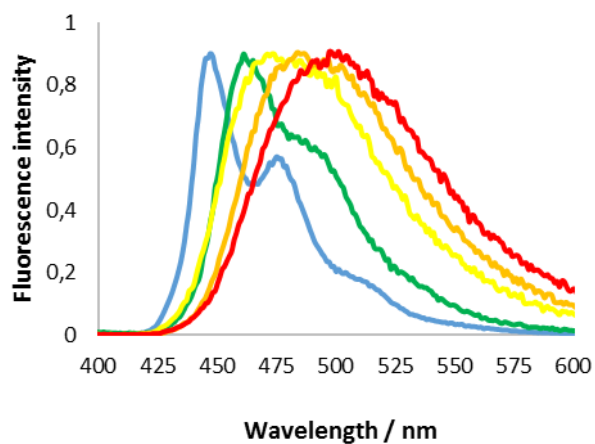
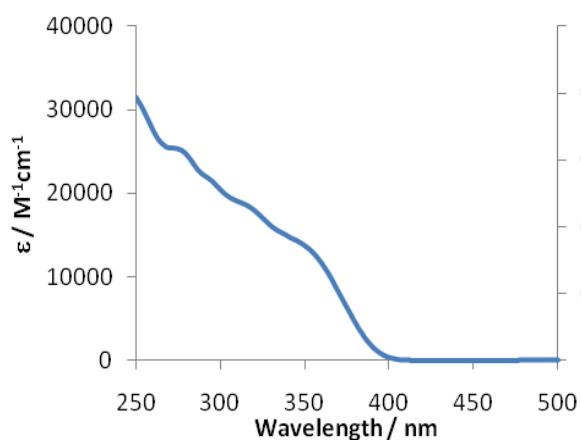


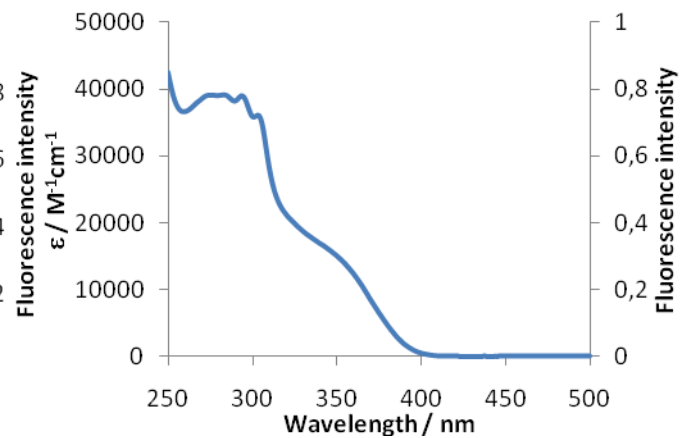
Fig S6. Normalized emission spectra of compound **6c** in different solvents: cyclohexane (blue line), toluene (green line), THF (yellow line), CH₂Cl₂ (orange line), DMSO (red line).

Absorption and emission spectra for each synthesized dyes

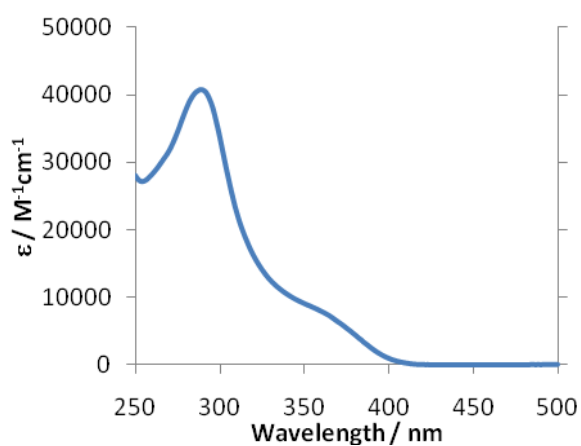
4a



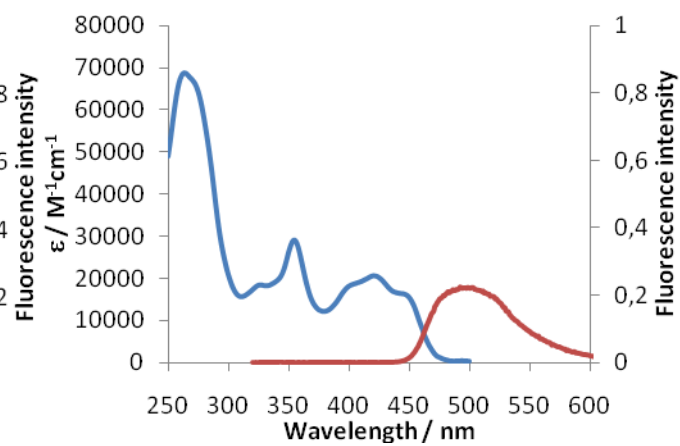
4b

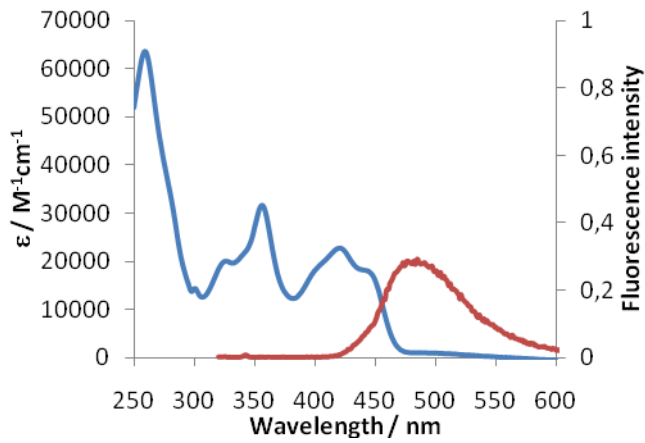
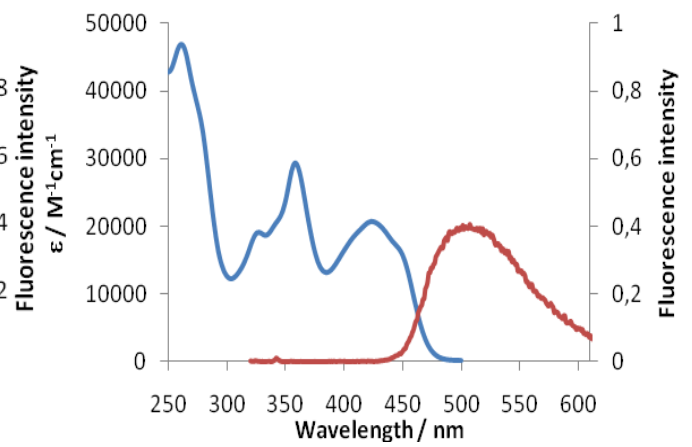
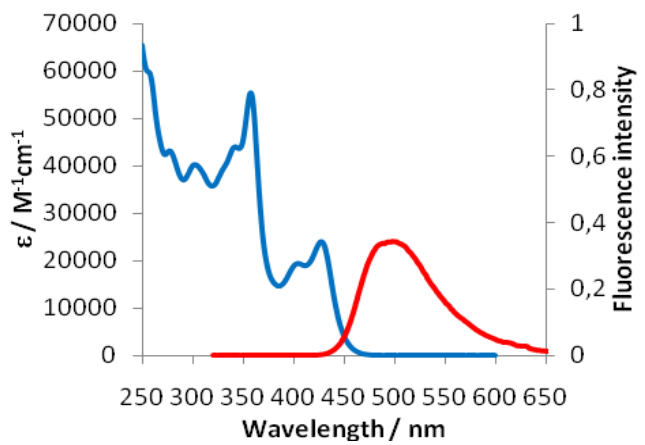
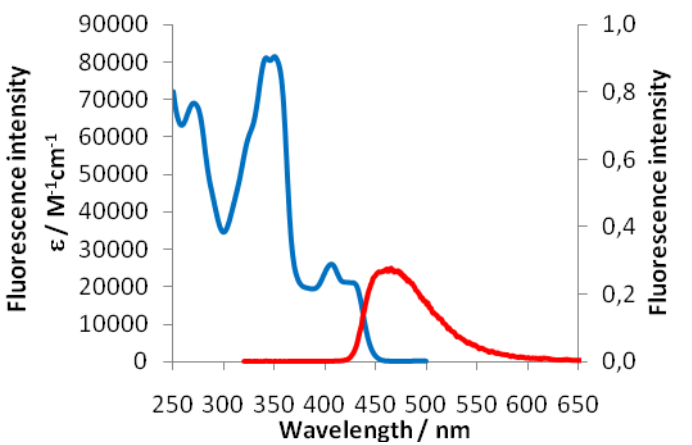
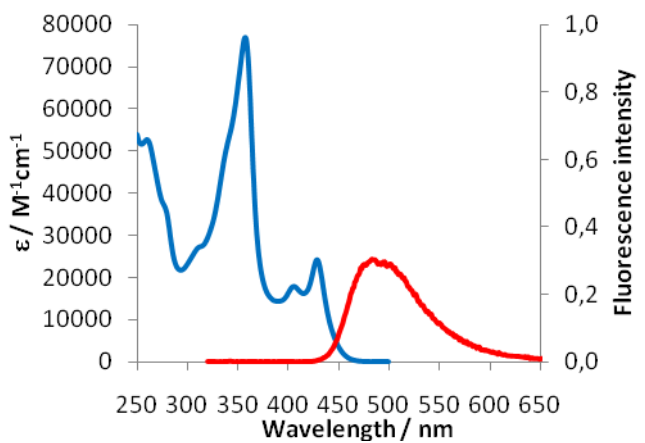


4c



5a



5b**5c****6a****6b****6c**

5. Transient absorption spectroscopy

Time-resolved emission spectroscopy. Time-correlated single photon counting (TCSPC) measurements are conducted with a FluoroLog-3 spectrofluorometer equipped with a NanoLED laser source ($\lambda_{\text{ex}} = 406 \text{ nm}$; FWHM = 195 ps), and a TBX detector running in single-photon-counting mode. Placing selected reflection neutral-density filters in front of the laser controls the intensity of the excitation light. All samples are purged with argon for 5 to 10 min per 1 mL of sample. All samples, 6a-c, manifests monoexponential decays for the different solvents (Fig. S7).

Transient absorption spectroscopy. The transient-absorption (TA) data, $\Delta A(\lambda, t)$, are recorded in transmission mode with 2-mm quartz cuvettes using a Helios pump-probe spectrometer (Ultrafast Systems, LLC, Florida, USA) equipped with a delay stage allowing maximum probe delays of 3.2 ns at 7 fs temporal step resolution. Following chirp correction, we extract the TA spectra and decays from $\Delta A(\lambda, t)$ (Fig. 7). Immediately prior the measurements, all samples are purged with argon for 5 to 10 min per 1 mL of sample. The laser source for the Helios is a SpitFire Pro 35F regenerative amplifier yielding (Spectra Physics, Newport, CA, USA) generating 800-nm pulses ($>35 \text{ fs}$, 4.0 mJ, at 1 kHz). The amplifier is pumped with an Empower 30 Q-switched laser ran at 20 W. A MaiTai SP oscillator provided the seed beam (55 nm bandwidth). For the pump, we use 400 nm from doubling of the fundamental and using filters decrease its power to 15 μJ per pulse.

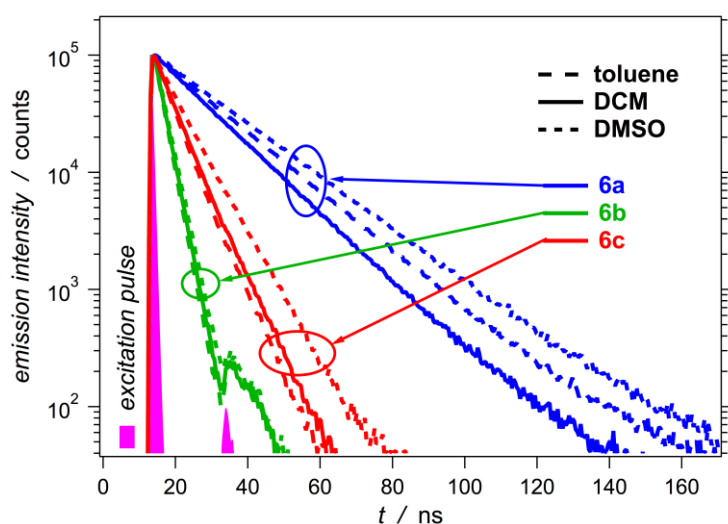


Fig S7. Emission decays of 6a-c, recorded using TCSPC, for different solvents ($\lambda_{\text{ex}} = 406 \text{ nm}$).

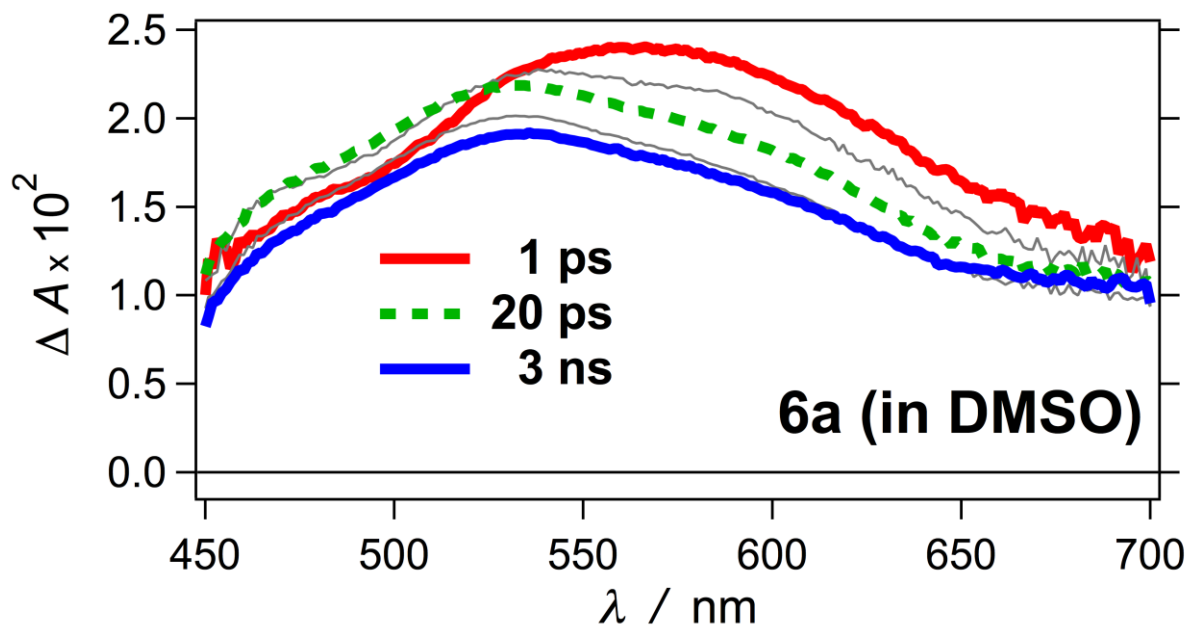


Fig S8. Transient absorption spectrum of compound **6a** in DMSO.

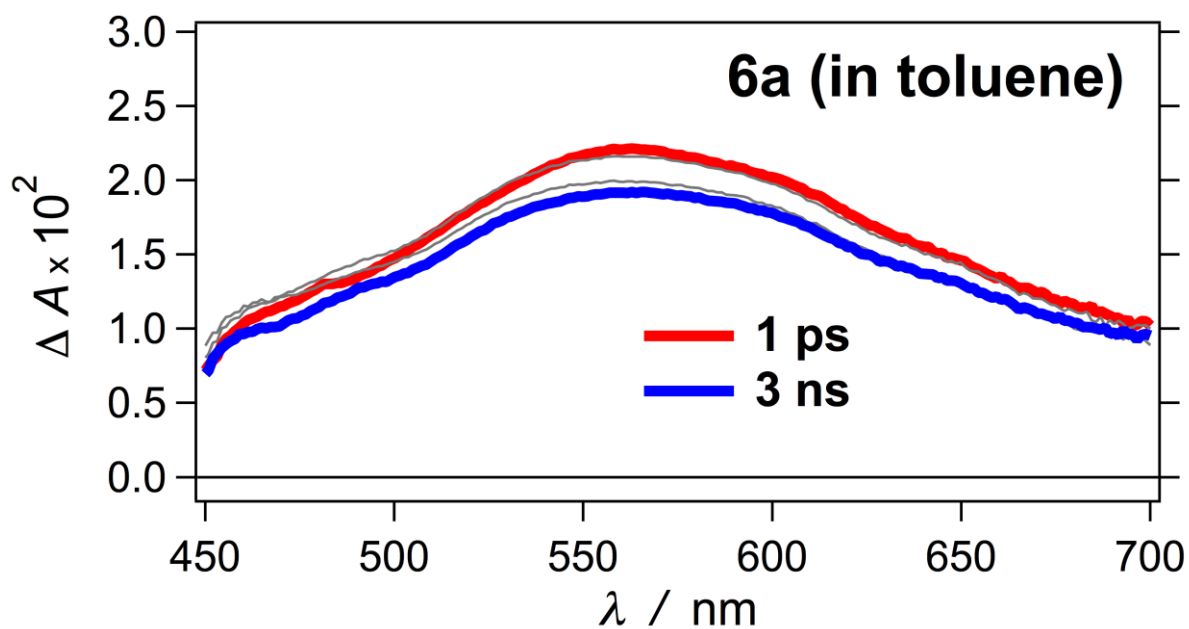


Fig S9. Transient absorption spectrum of compound **6a** in toluene.

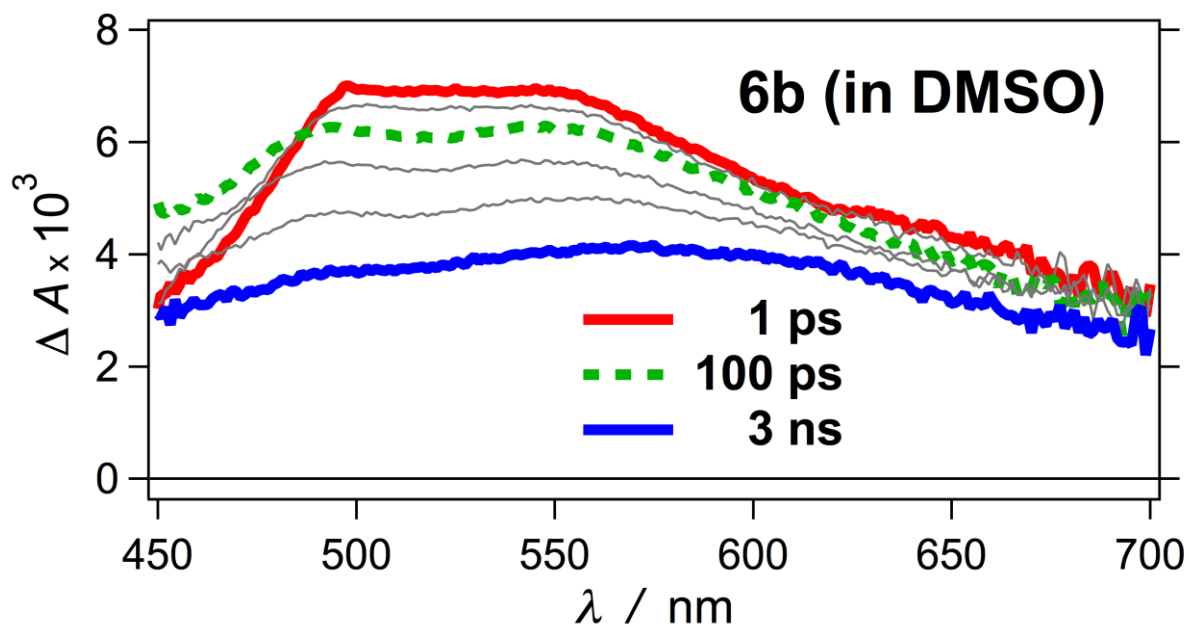


Fig S10. Transient absorption spectrum of compound **6b** in DMSO.

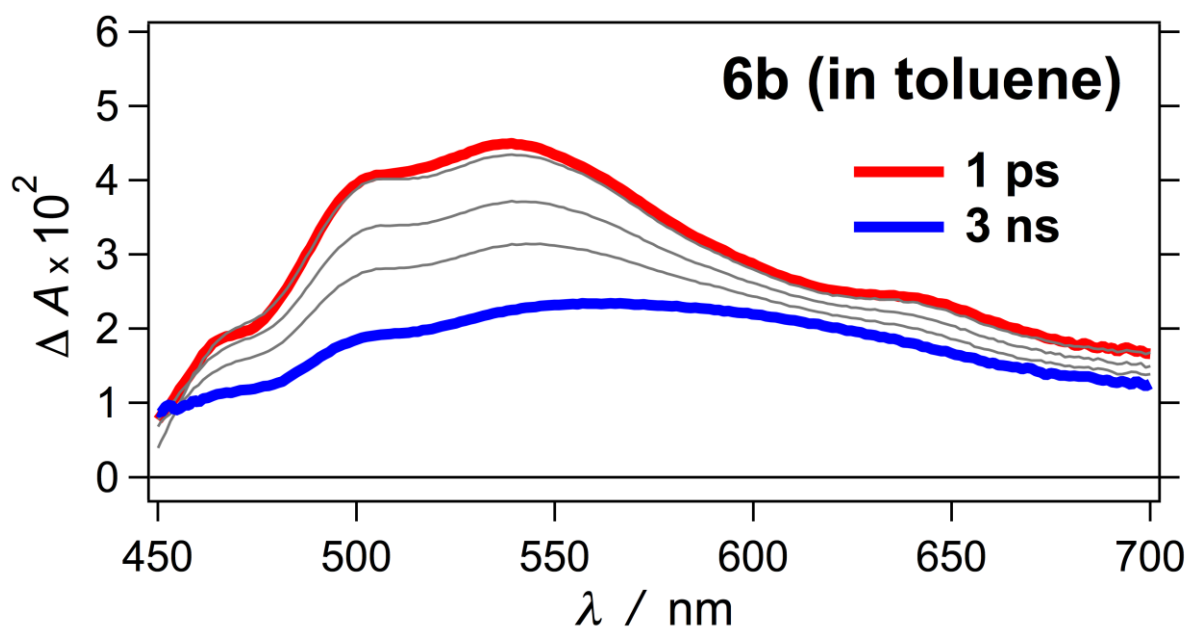
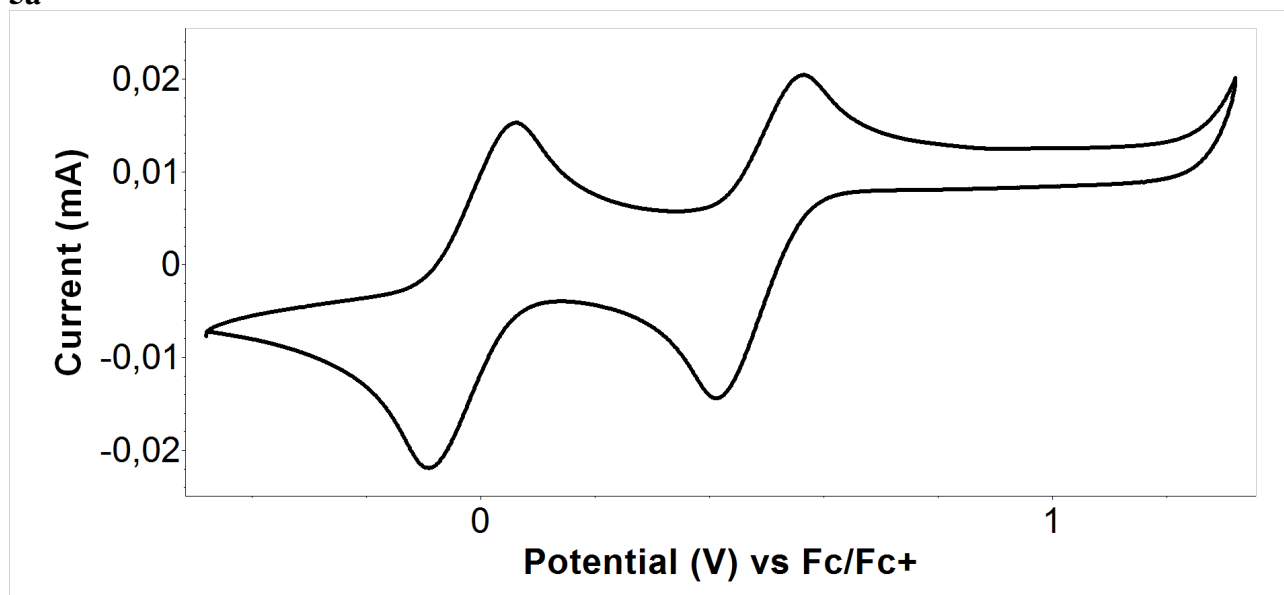


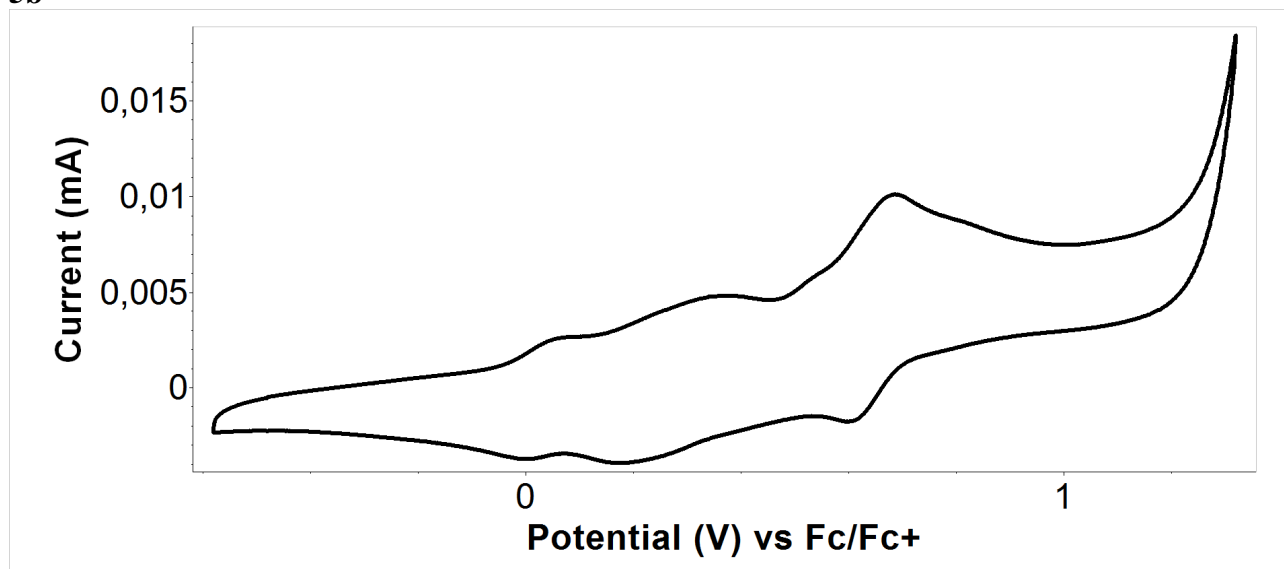
Fig S11. Transient absorption spectrum of compound **6b** in toluene.

6. Cyclic Voltammetry for selected compounds.

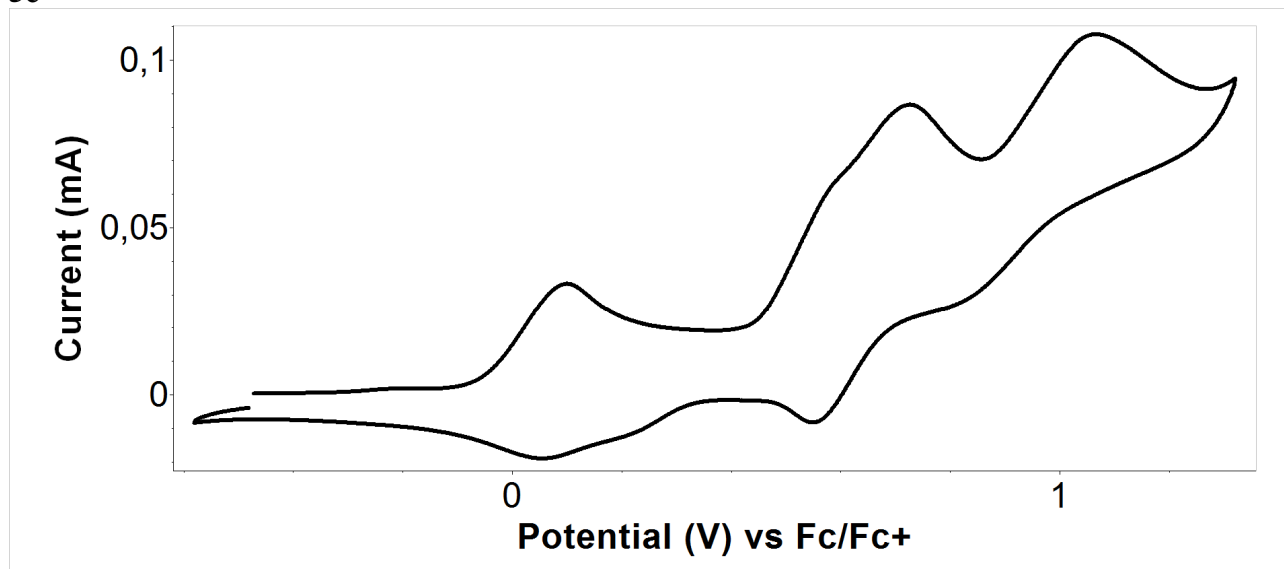
5a



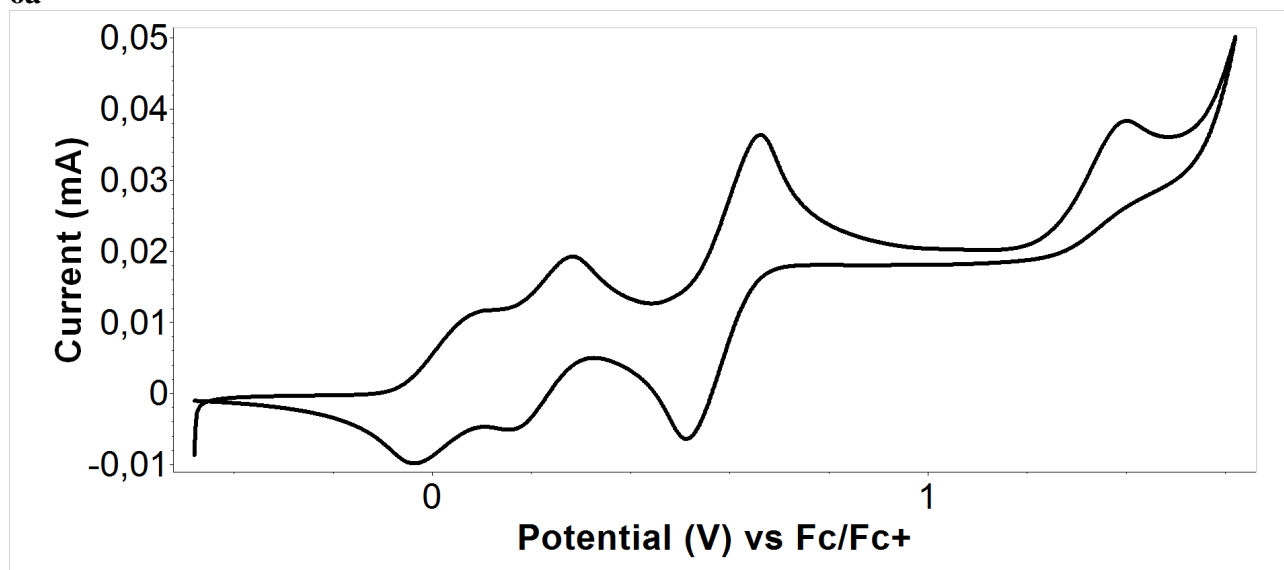
5b



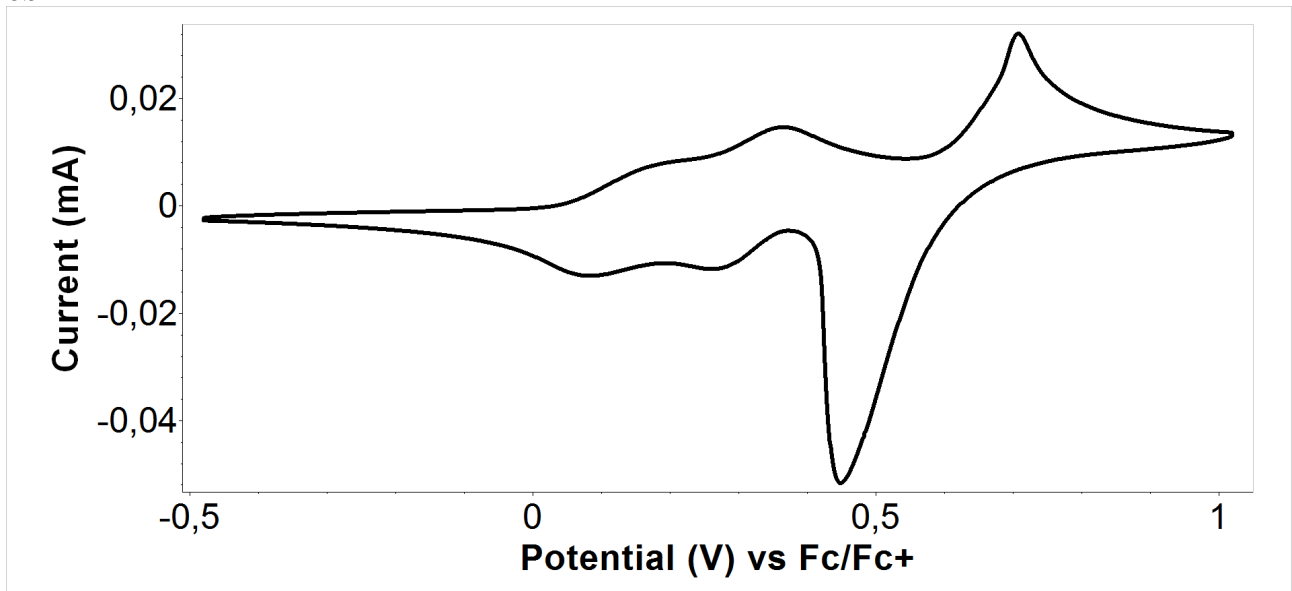
5c



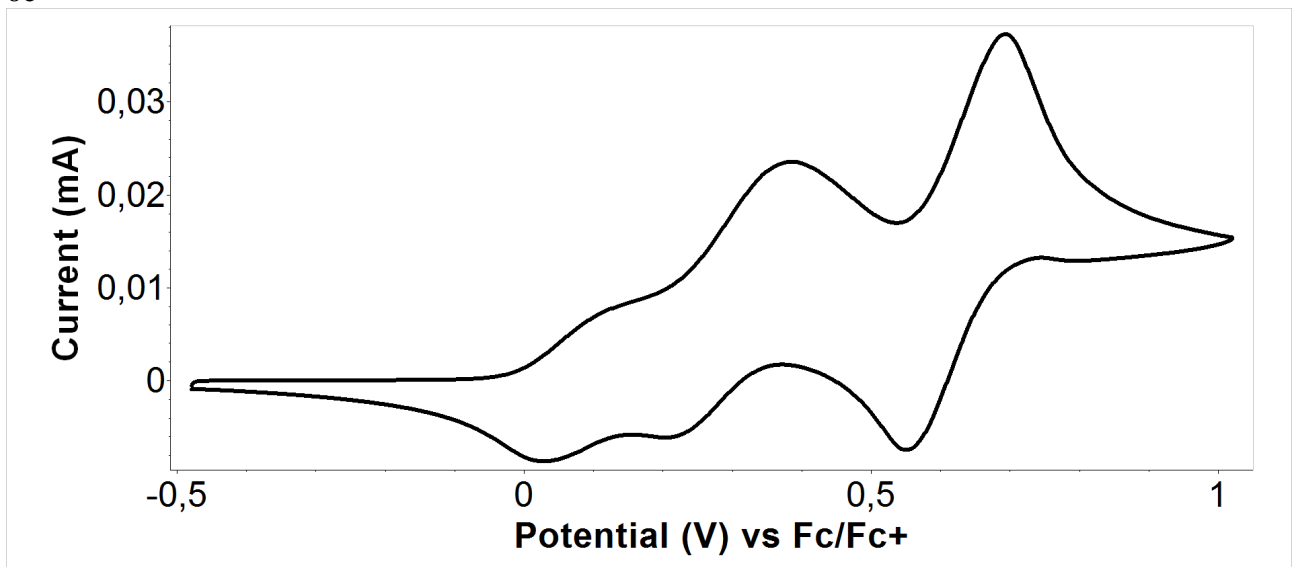
6a



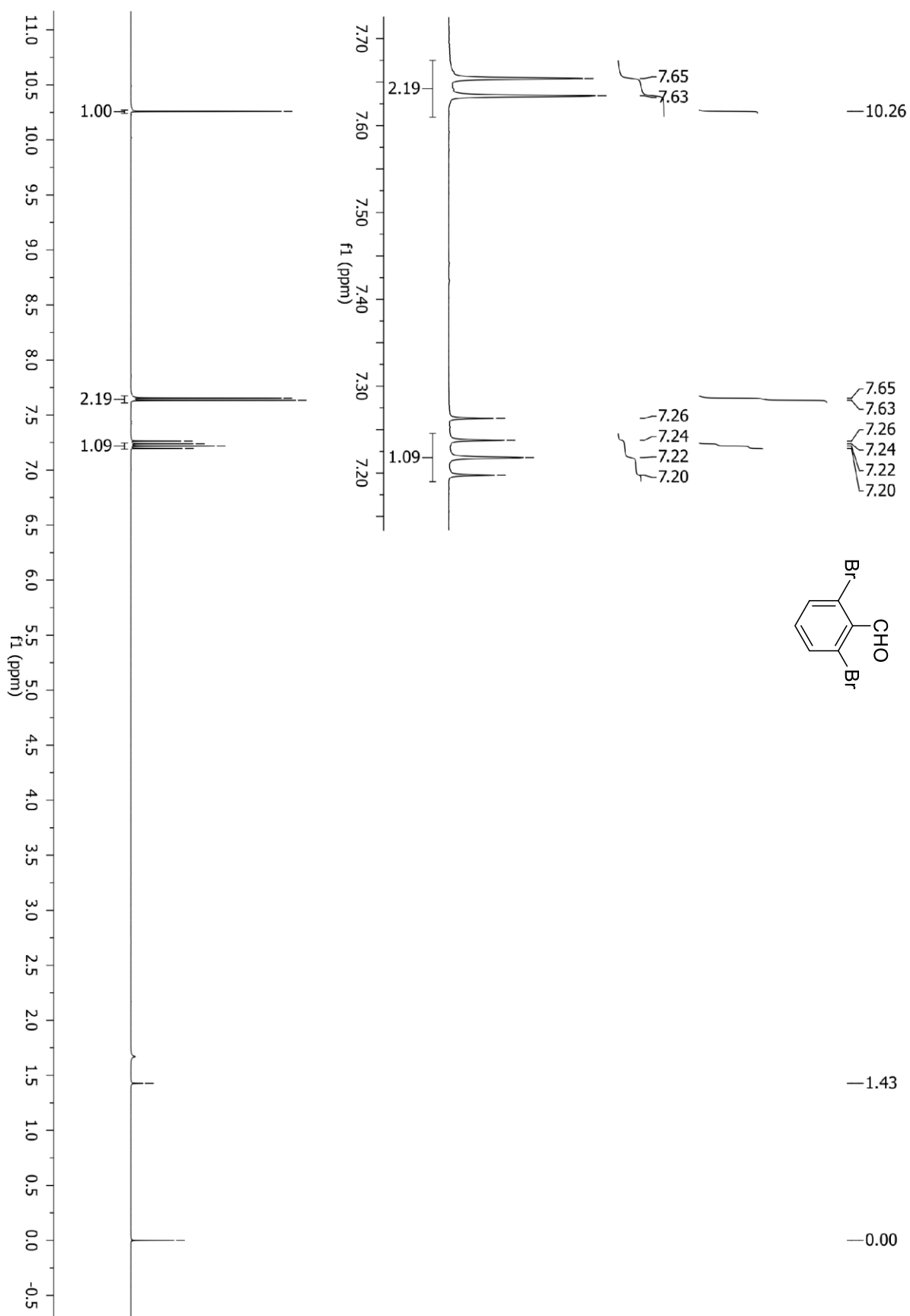
6b

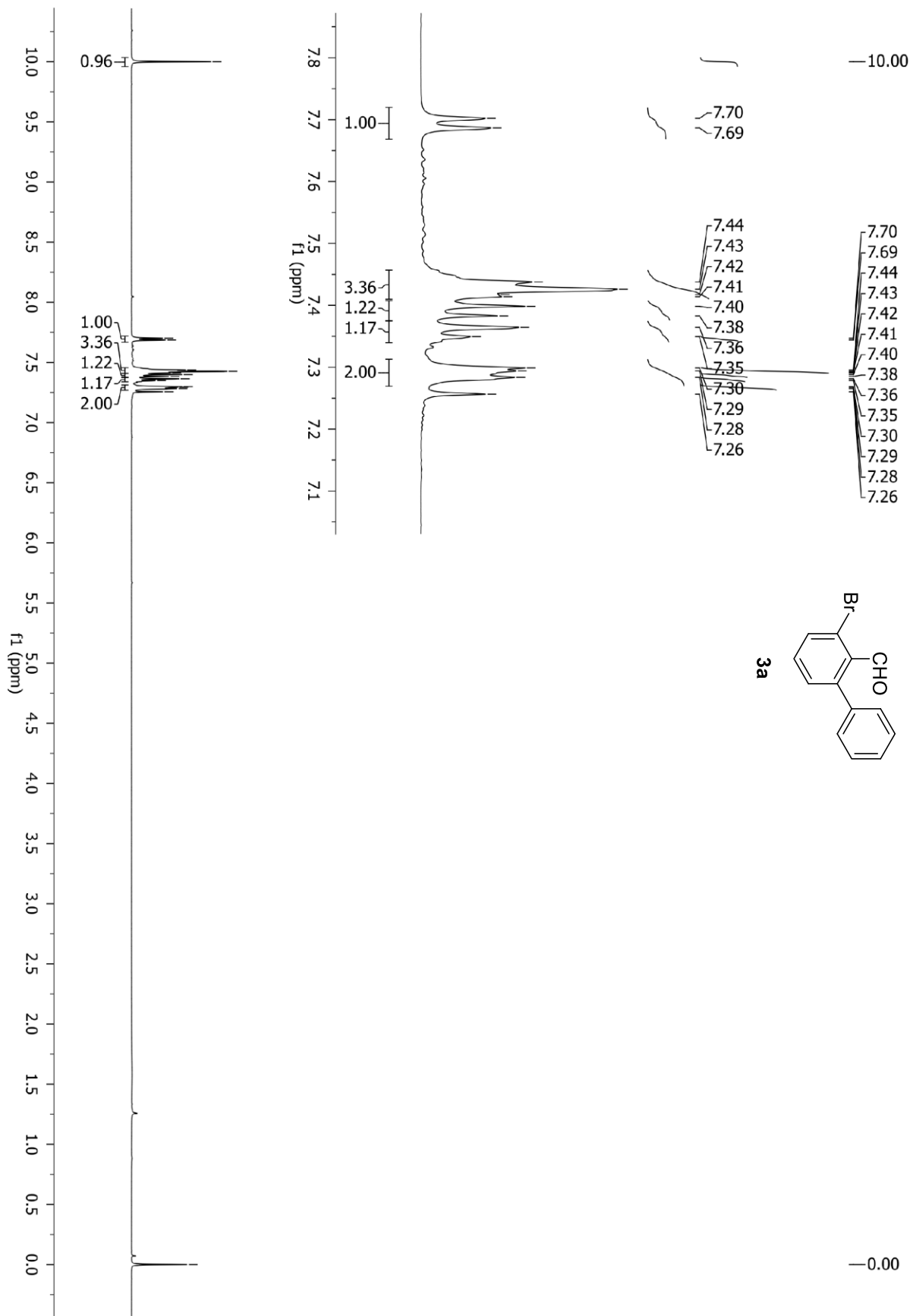


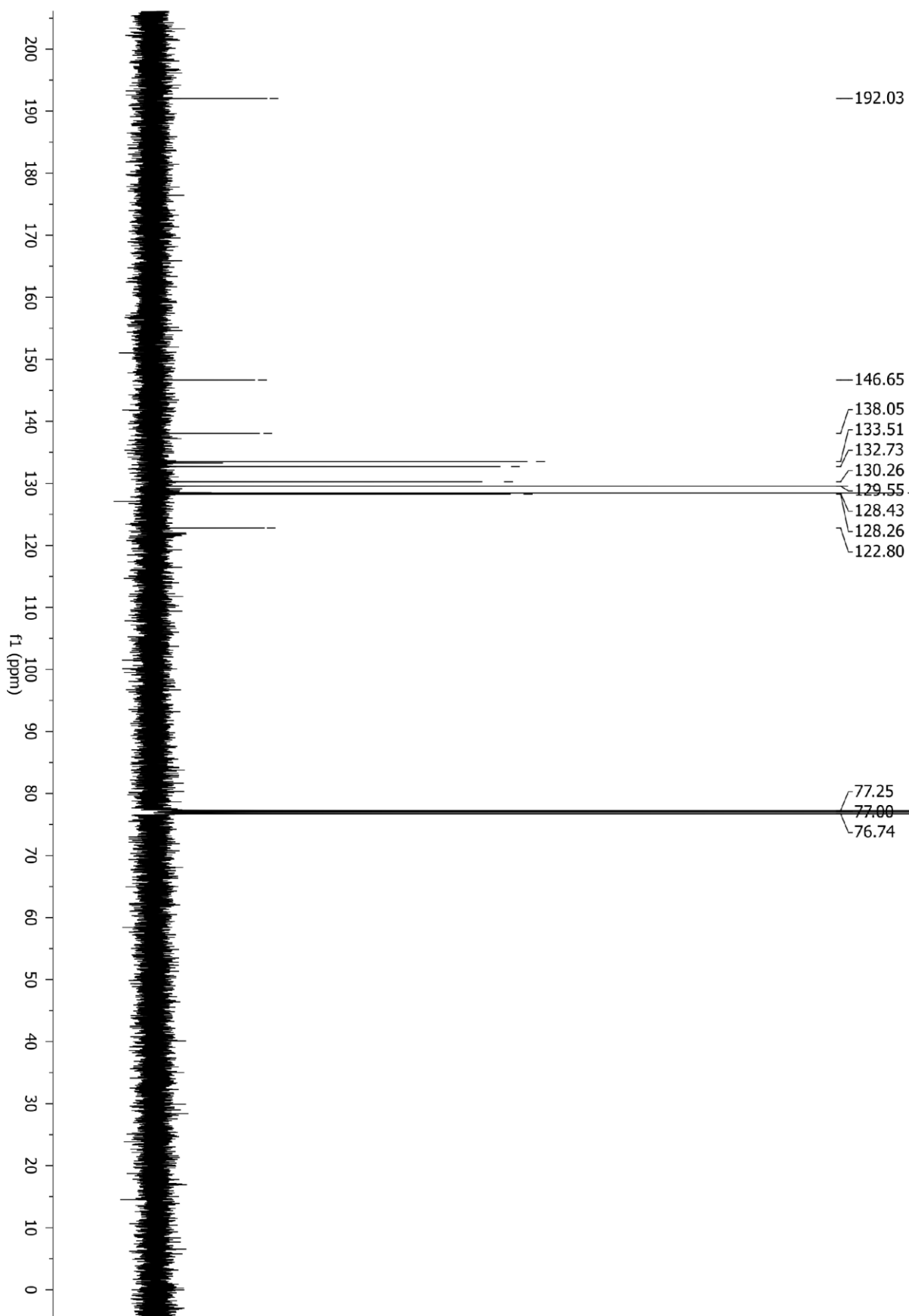
6c

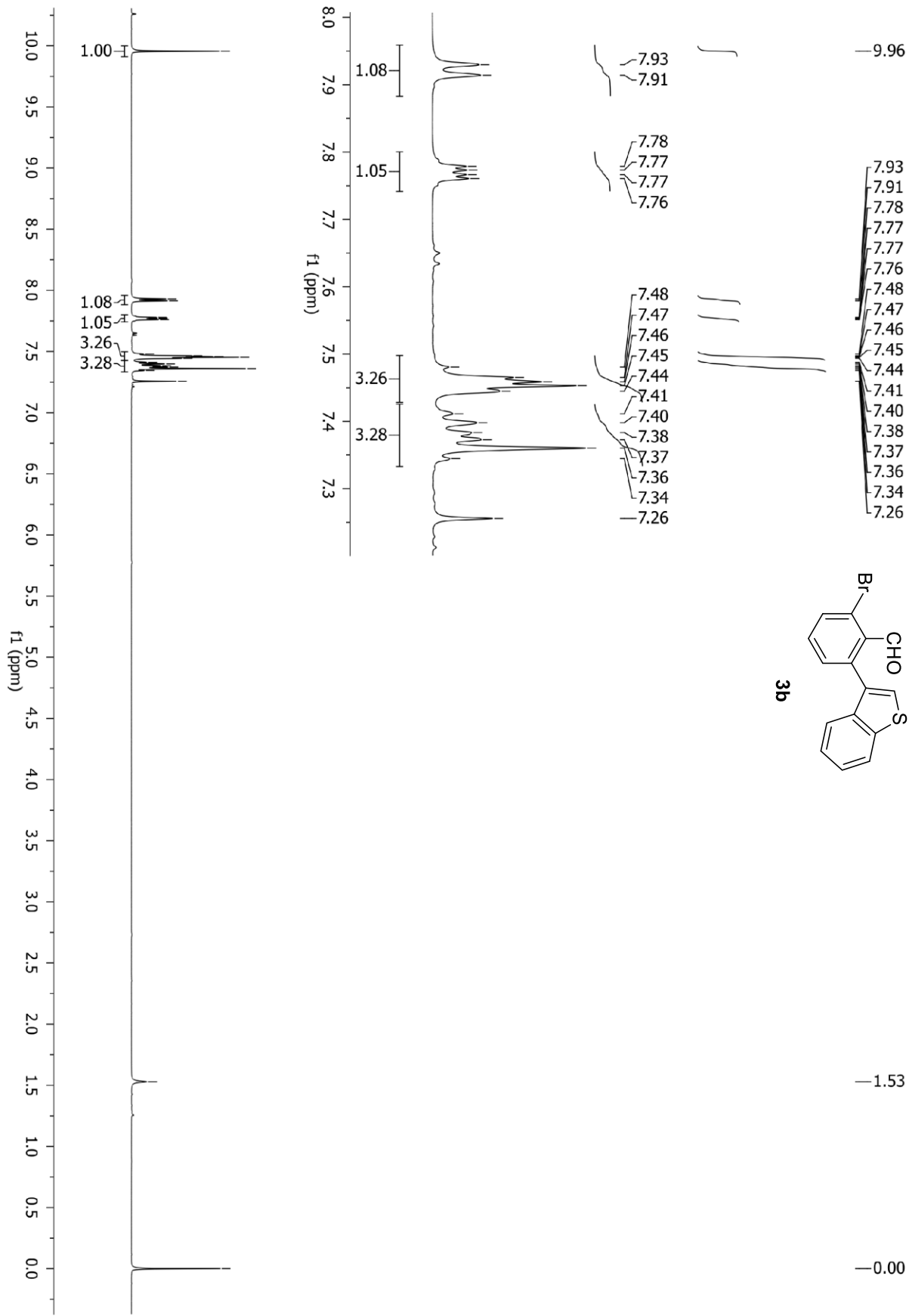


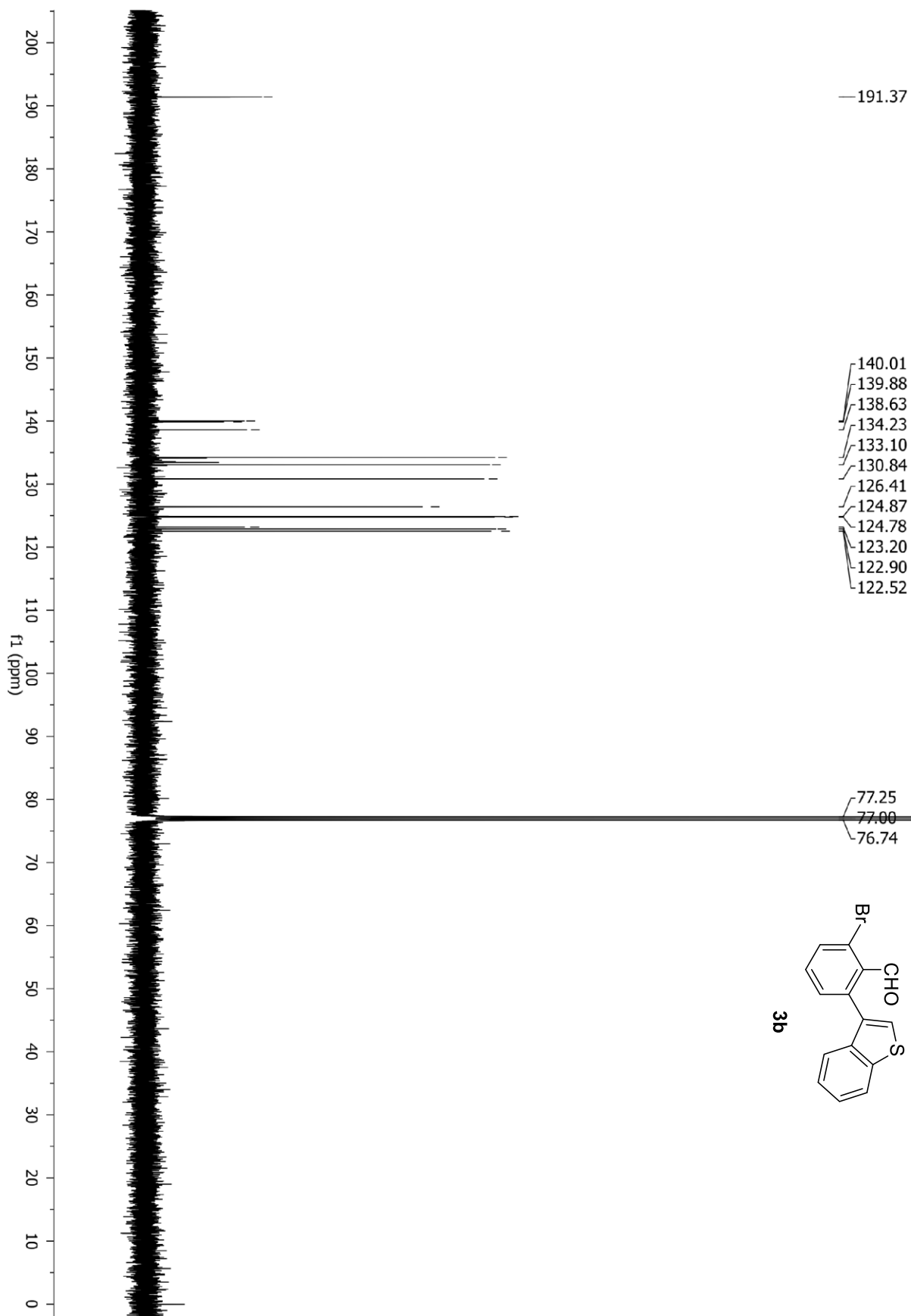
7. ^1H and ^{13}C NMR spectra of synthesized compounds.

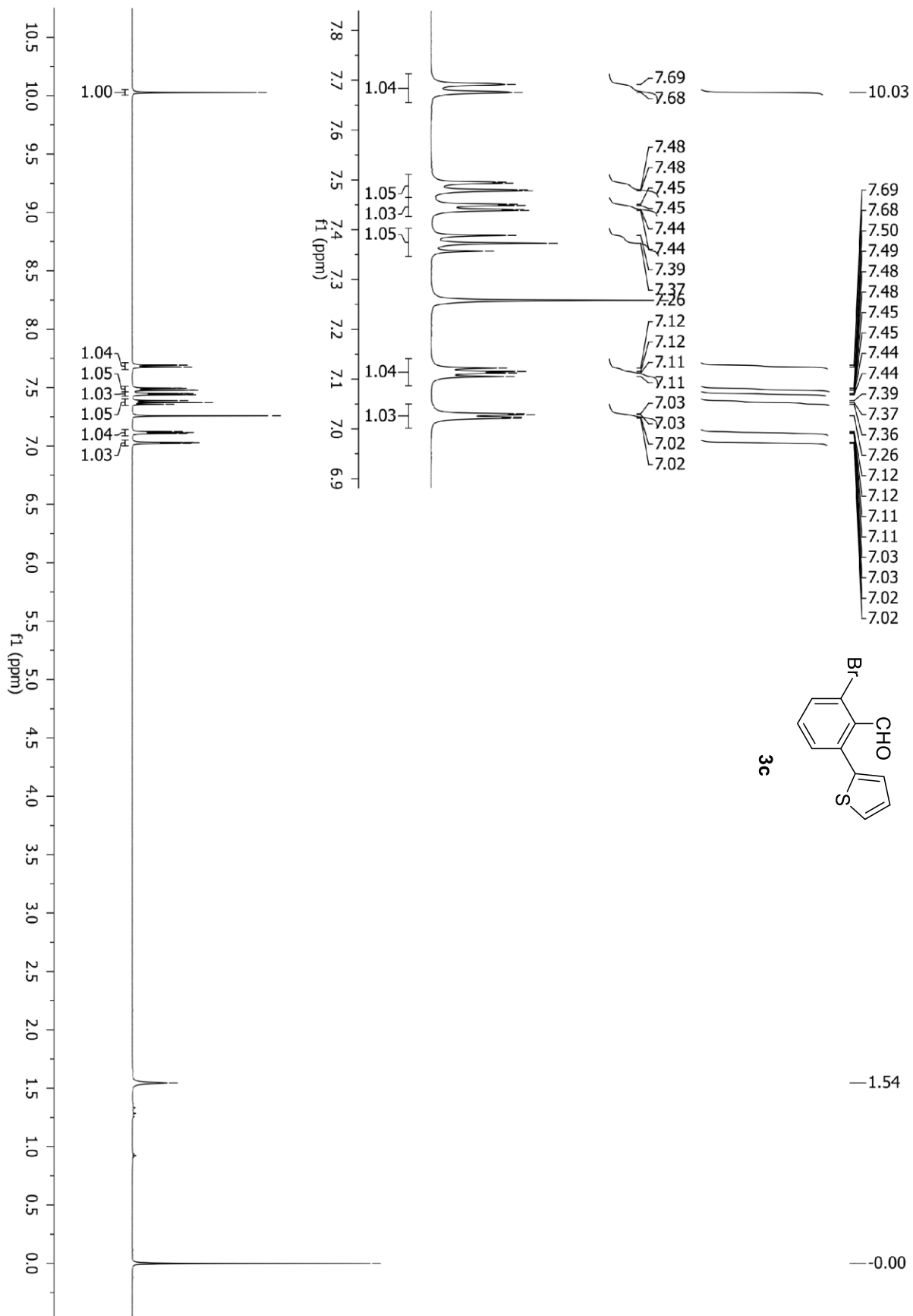


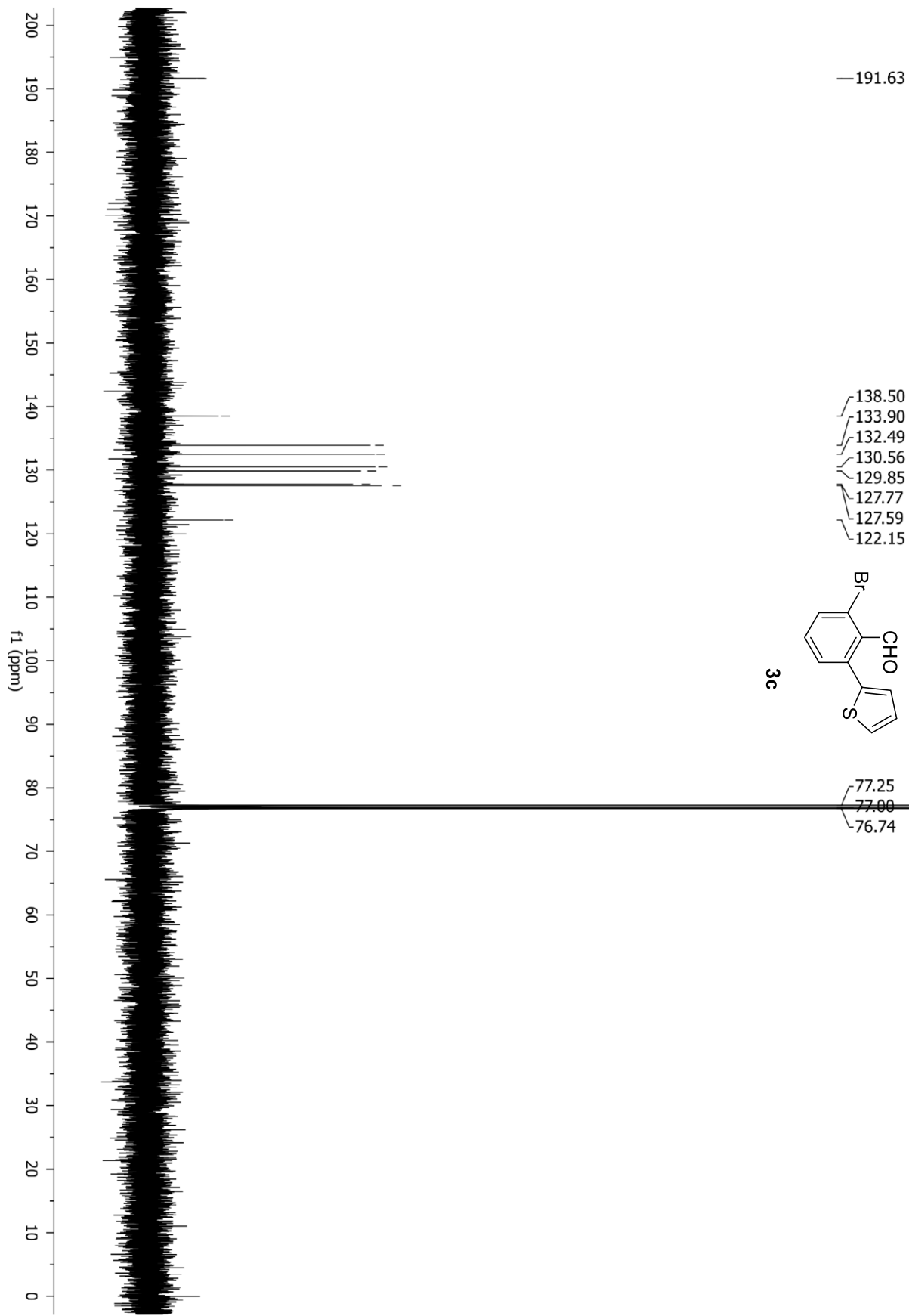


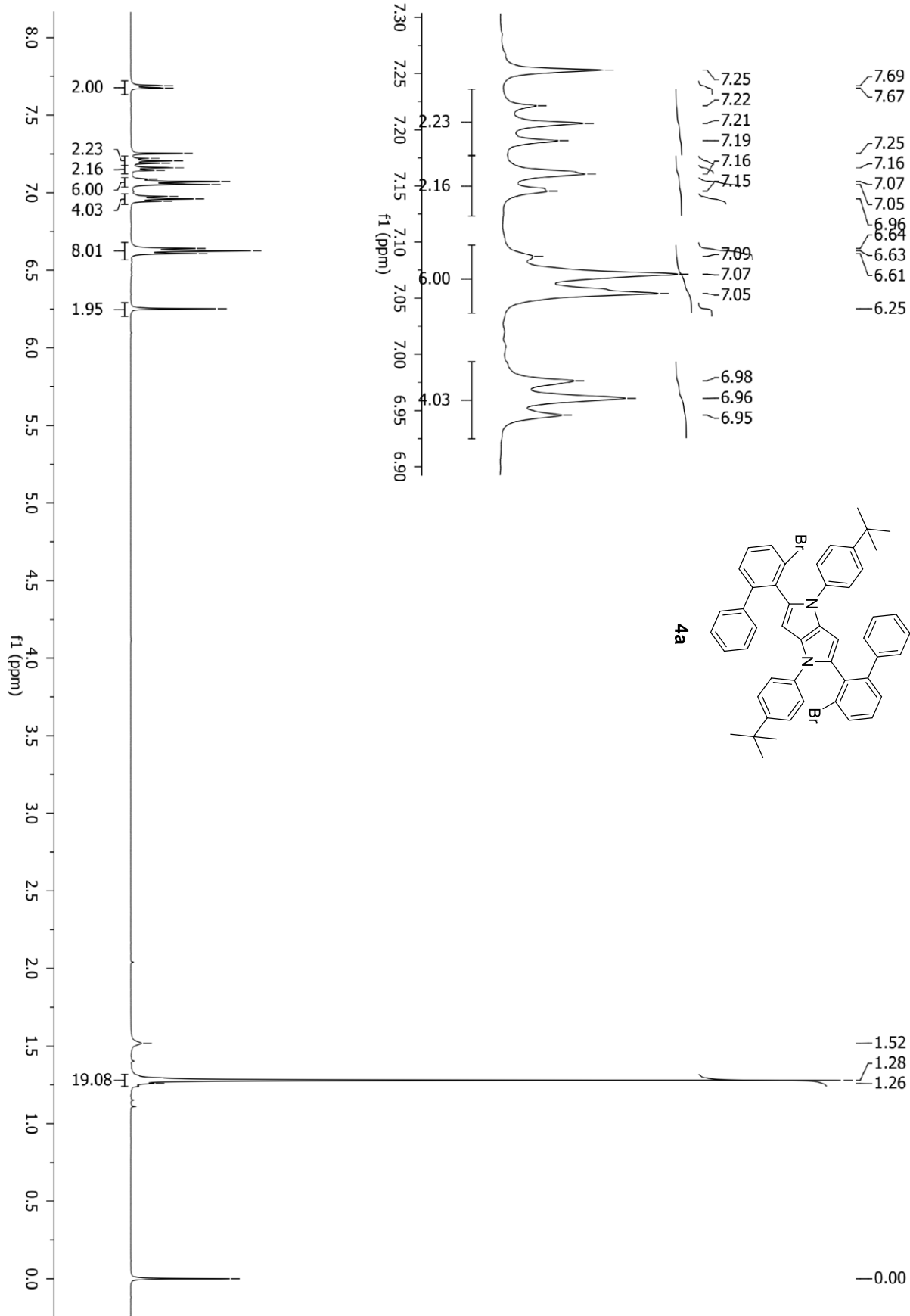


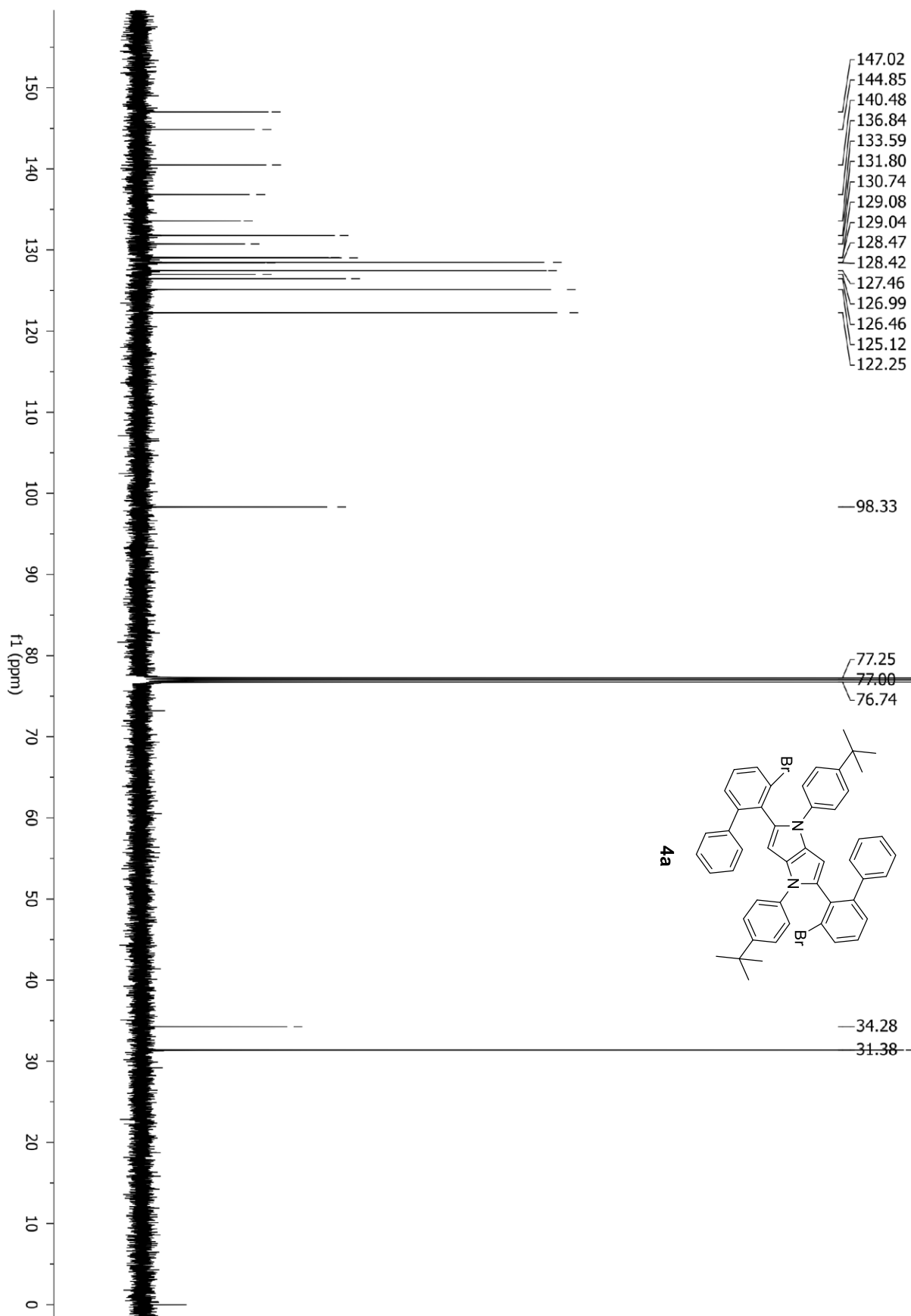


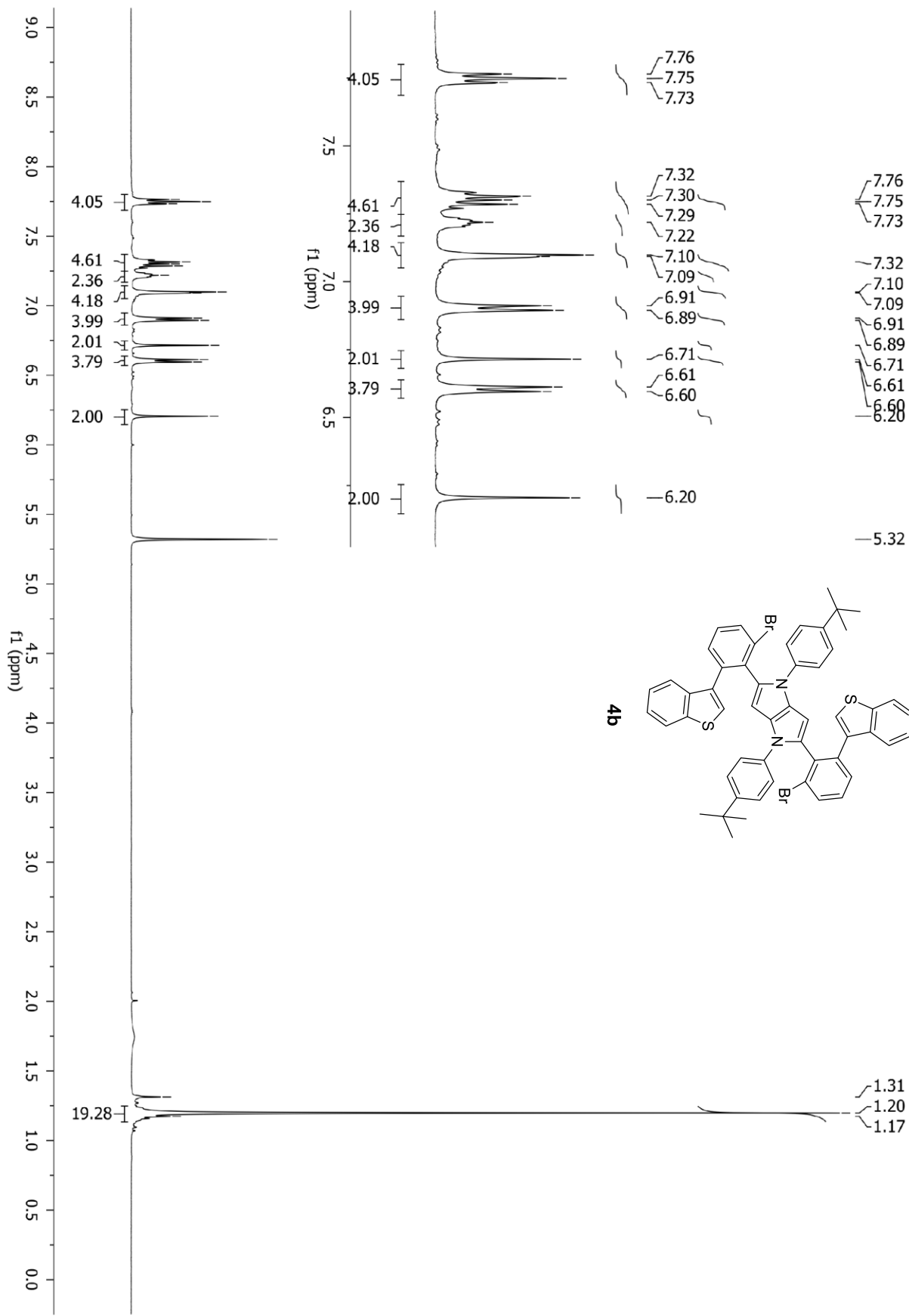


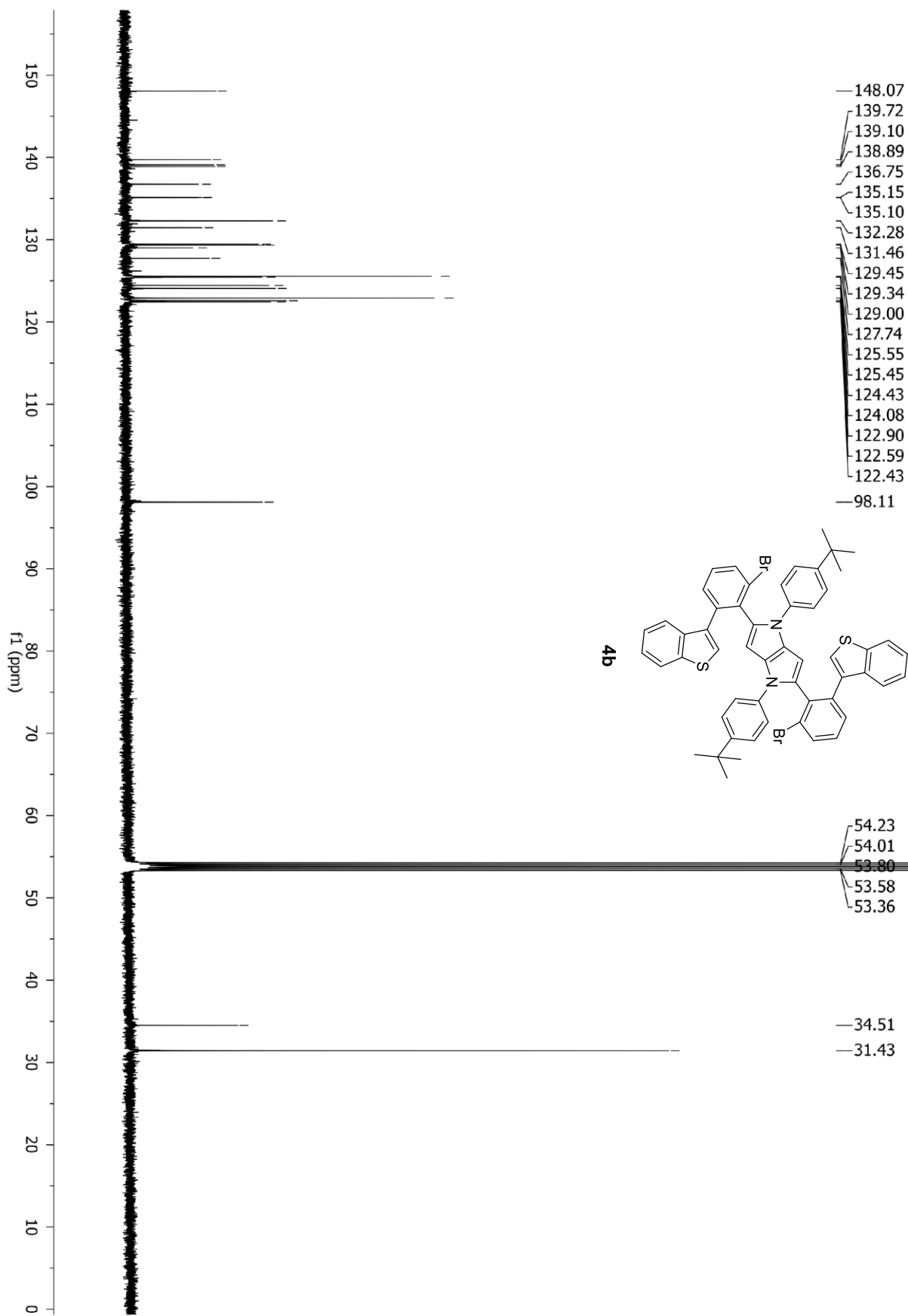


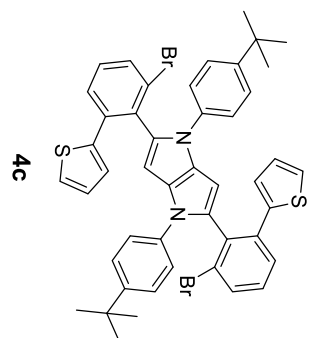
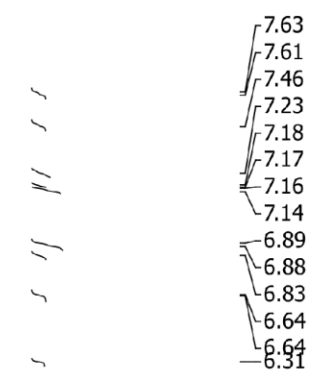
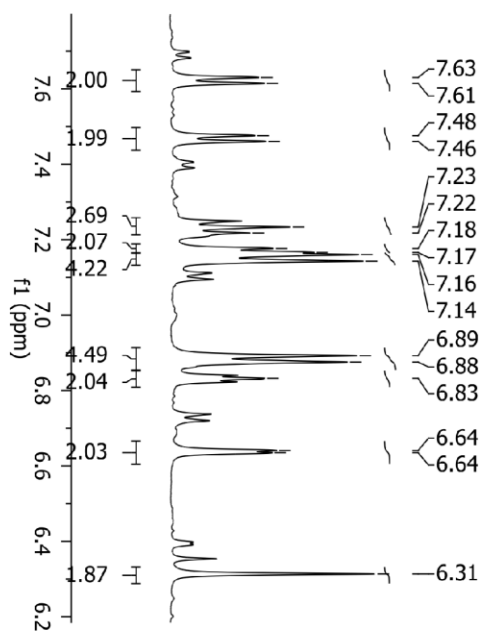
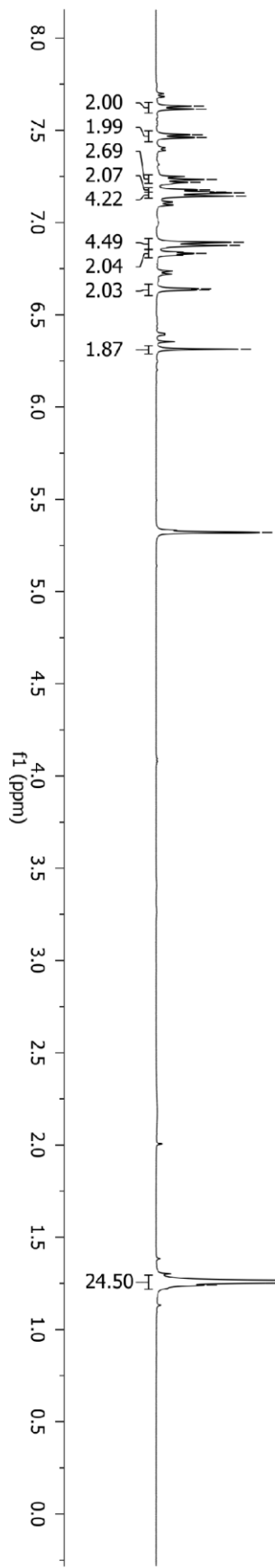


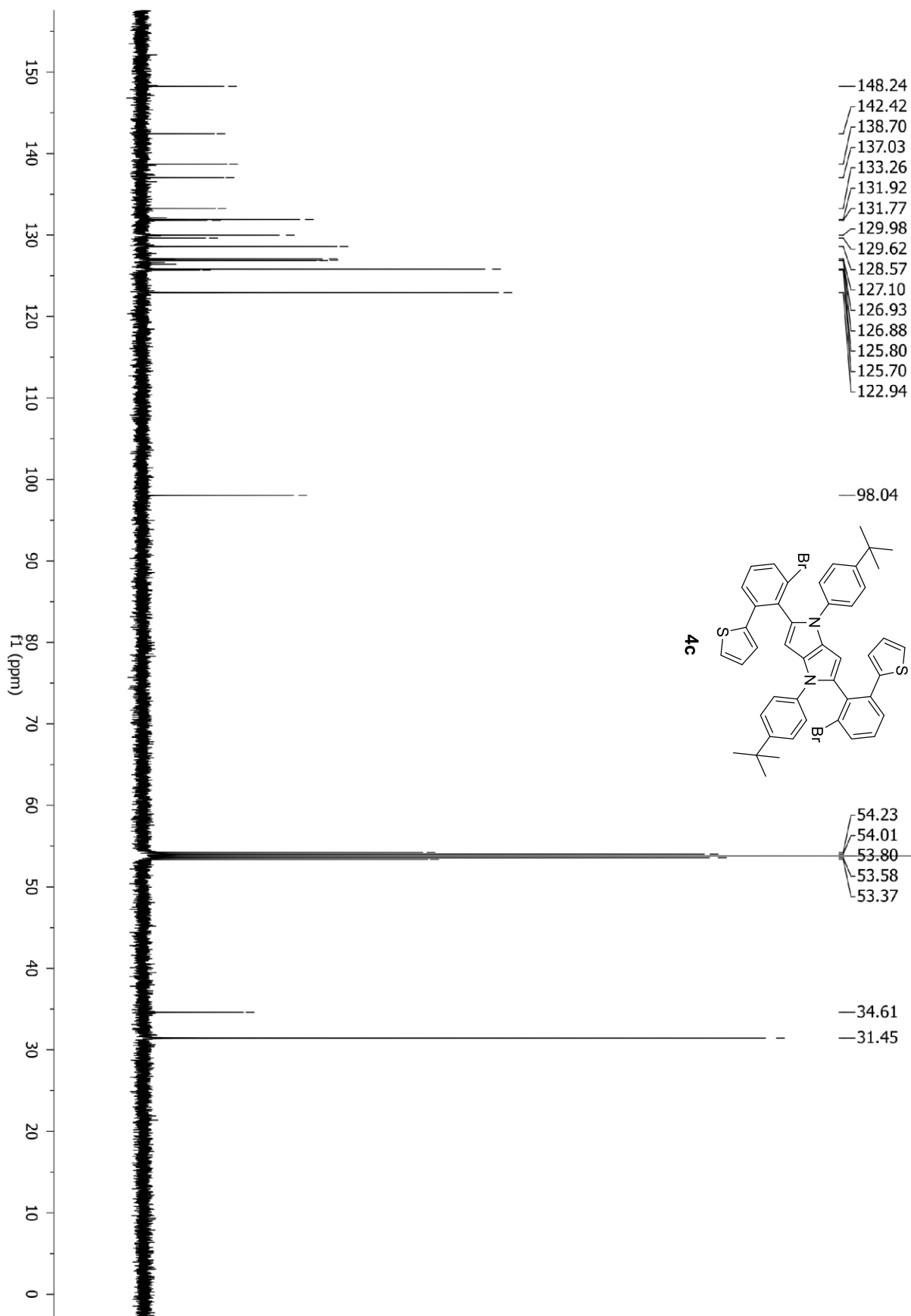


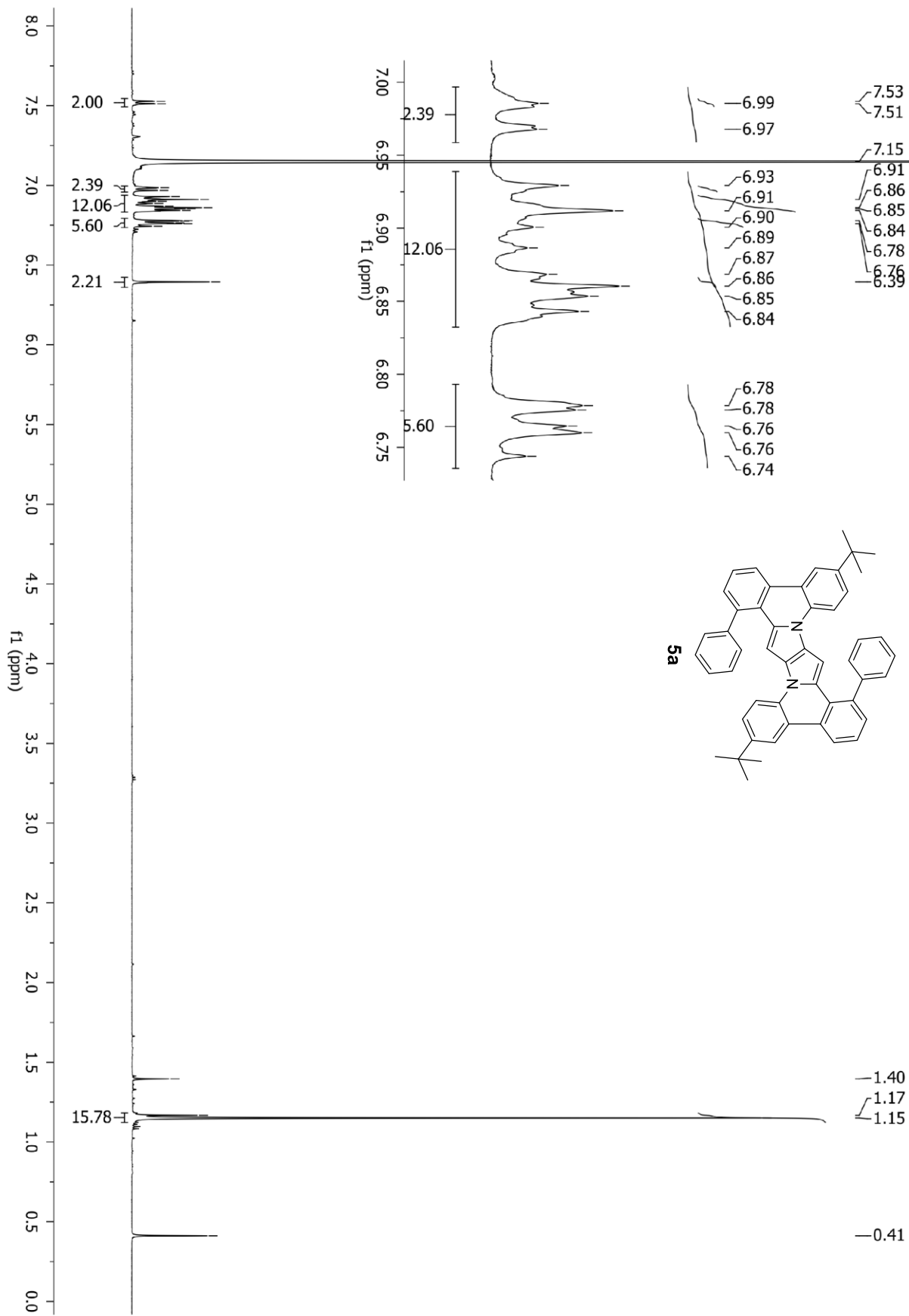


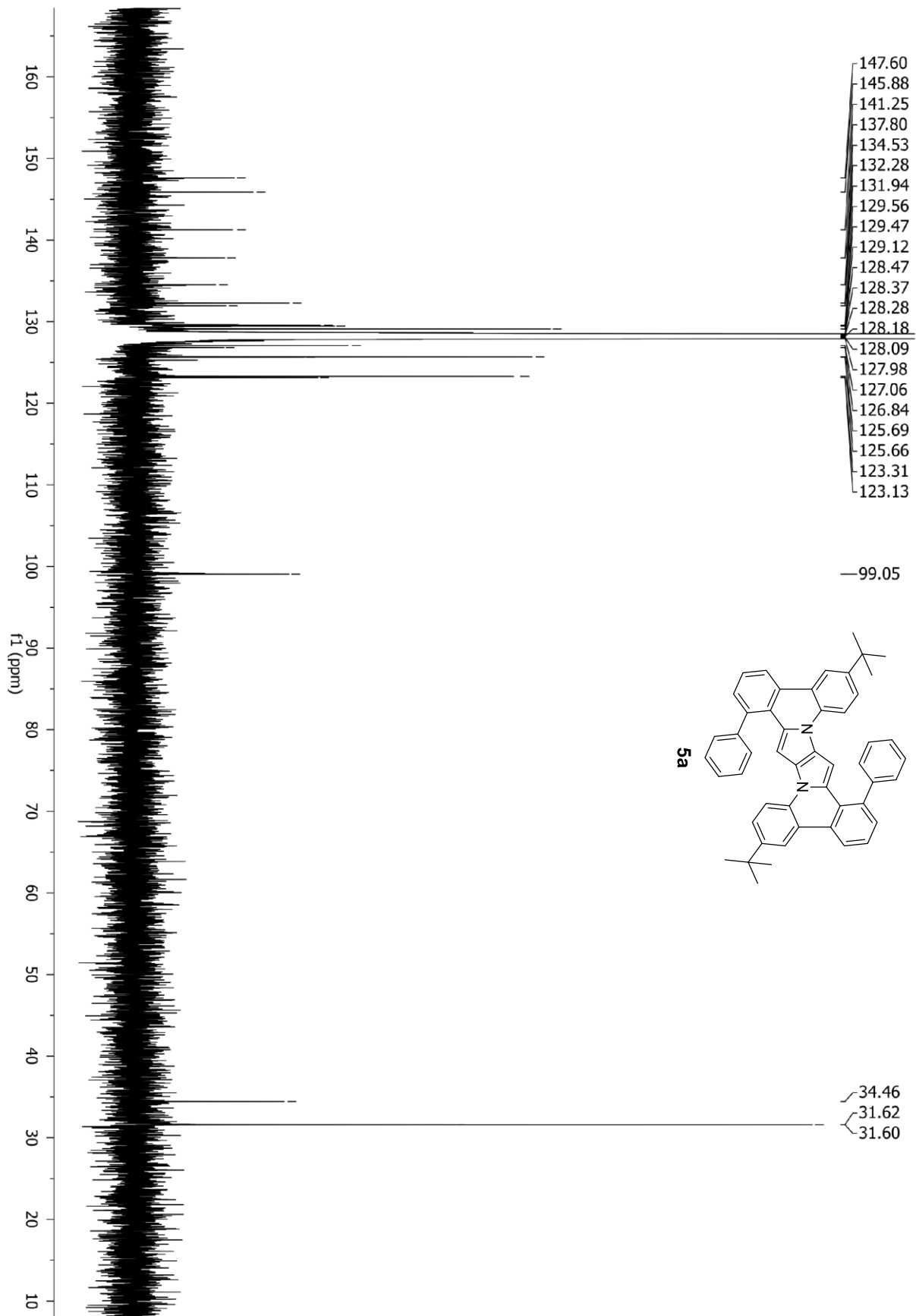


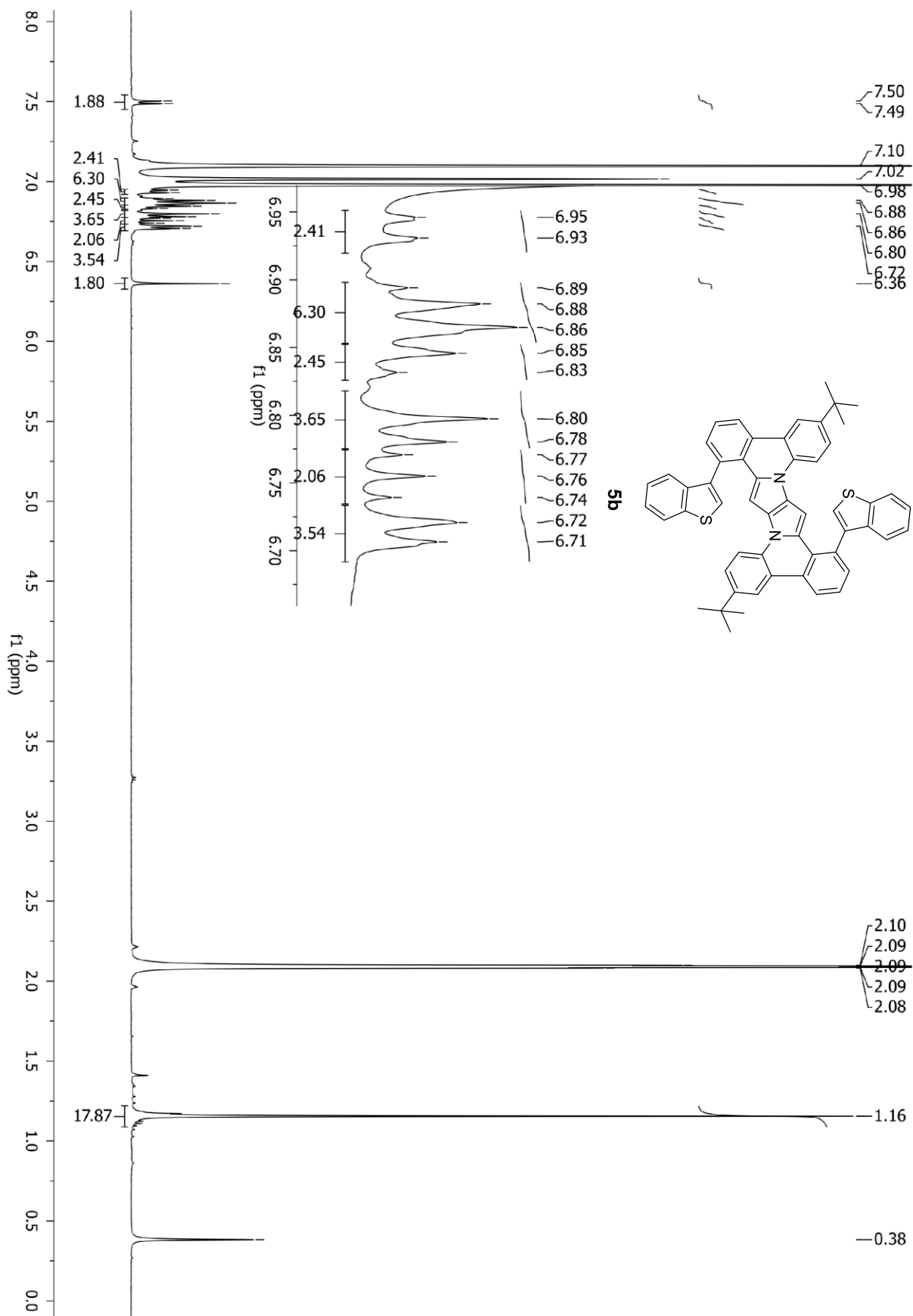


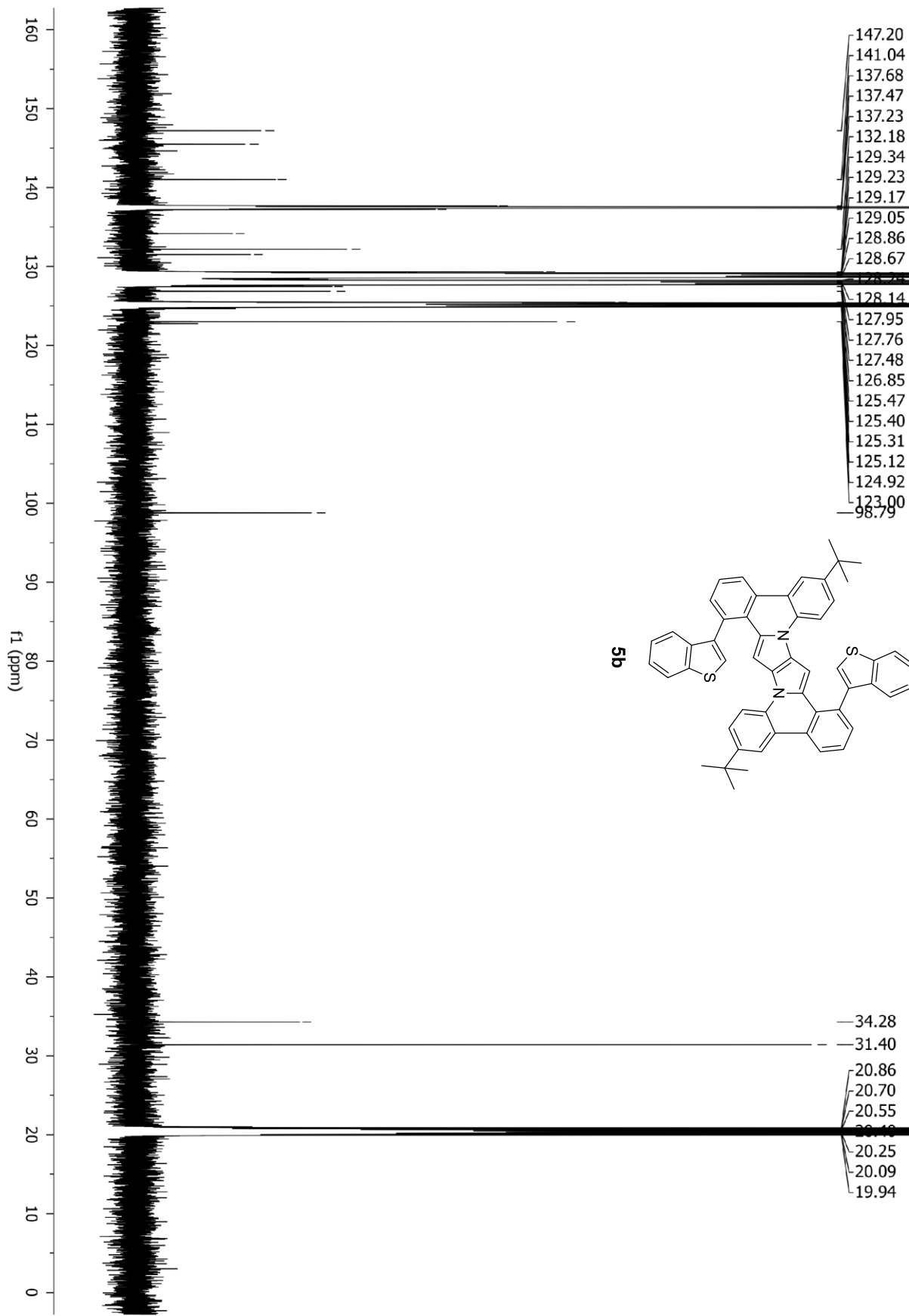


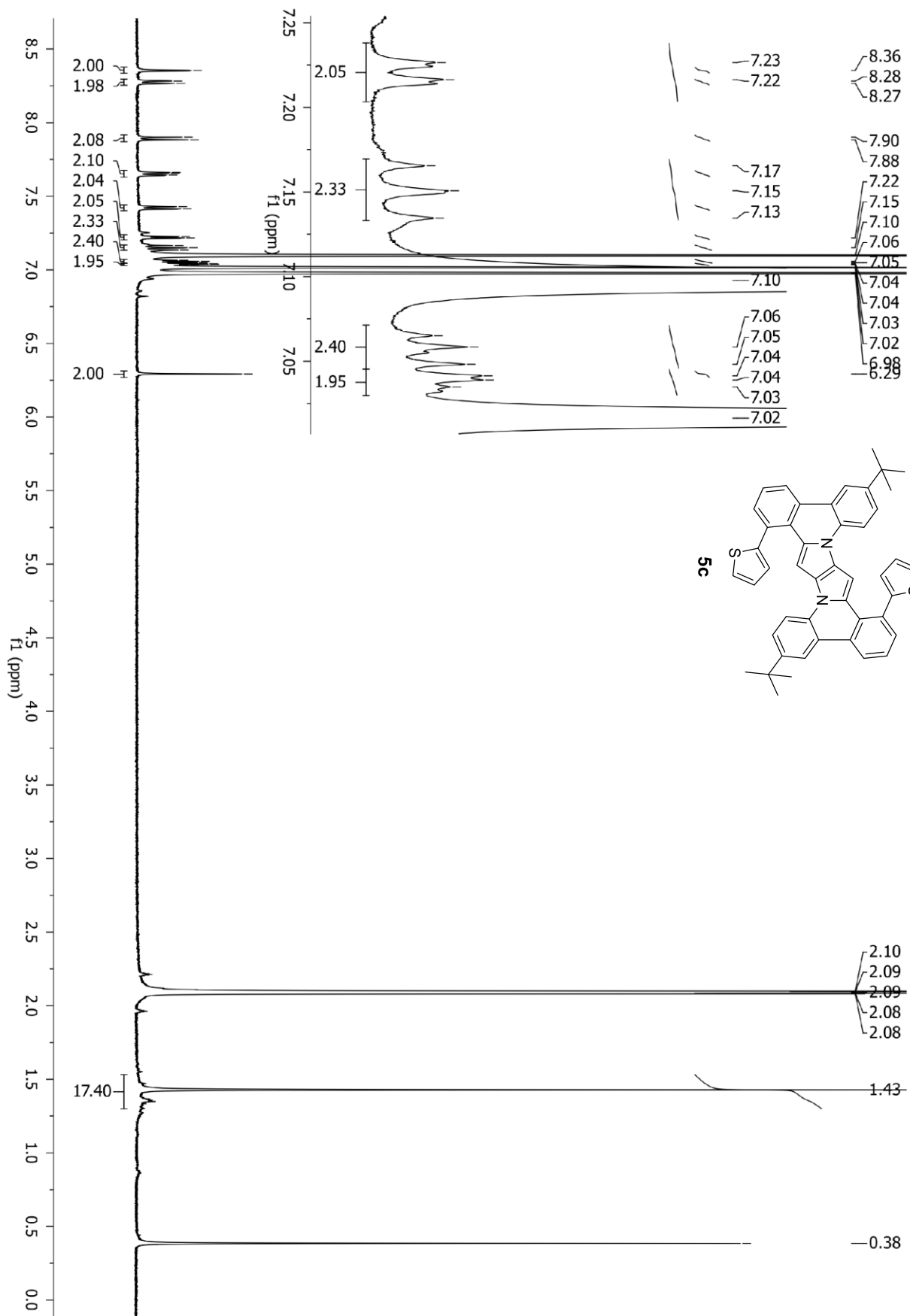


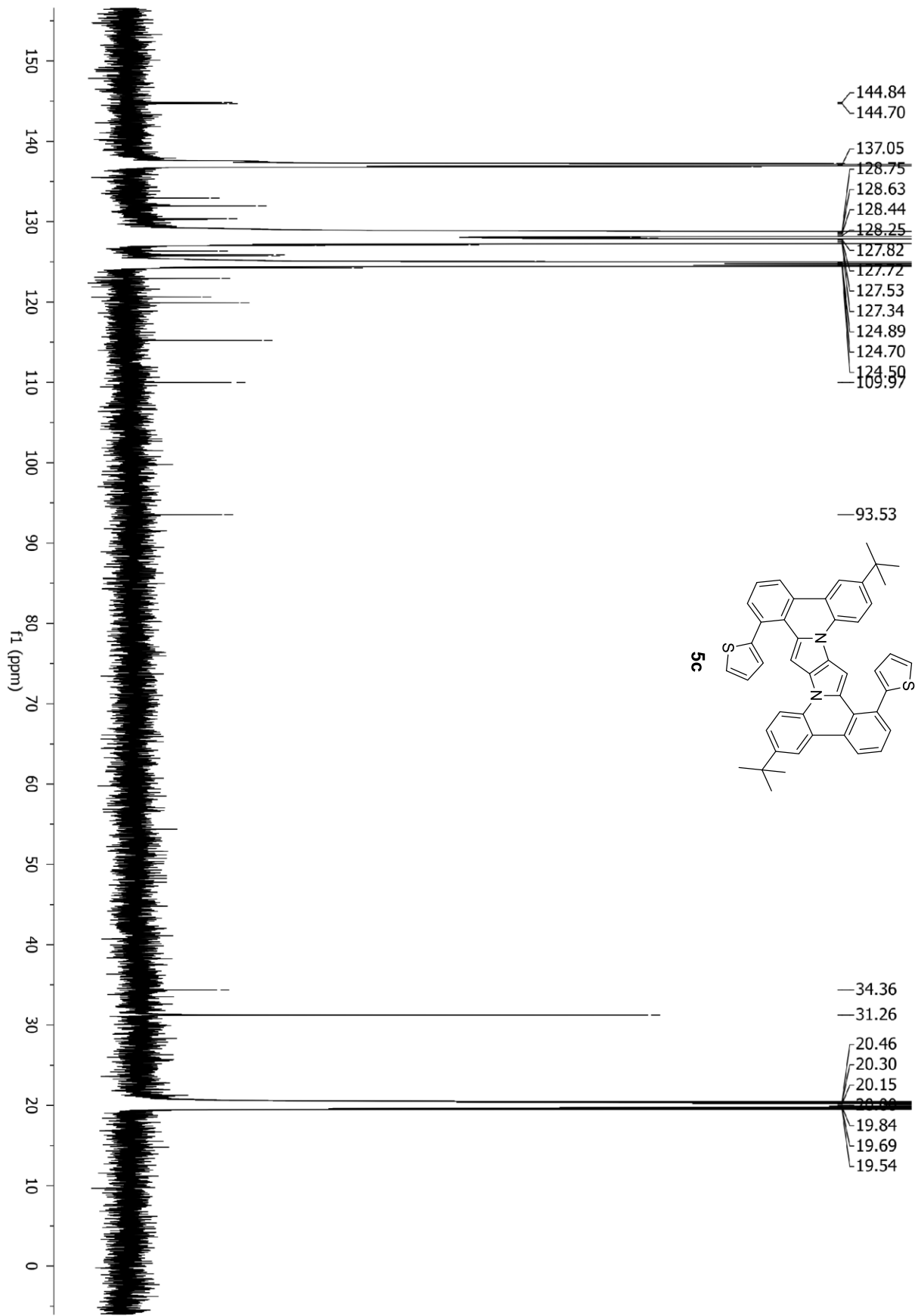


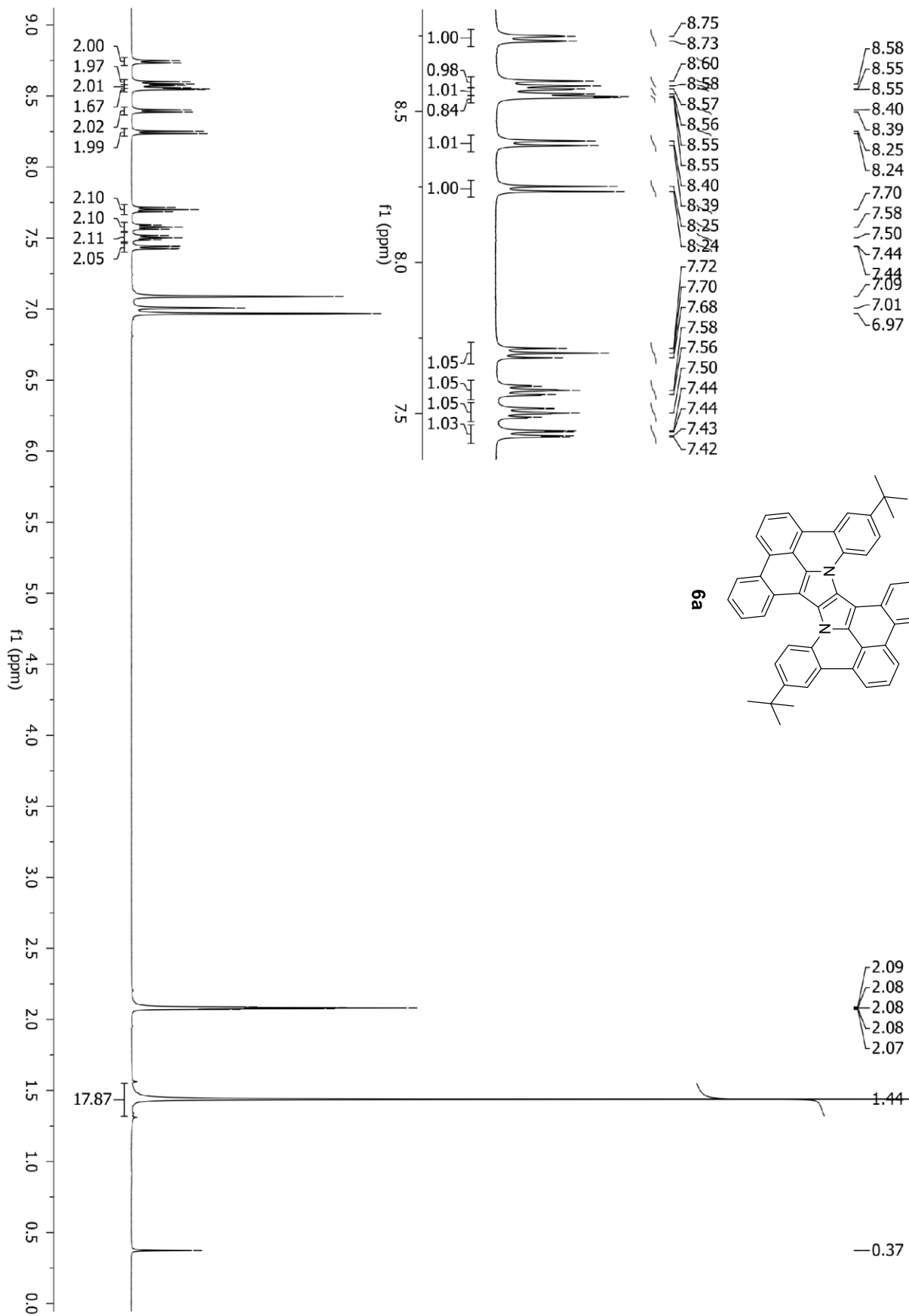


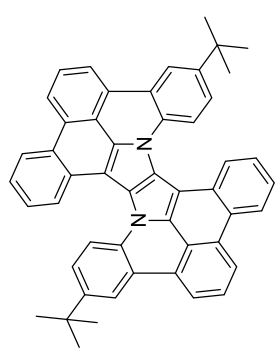
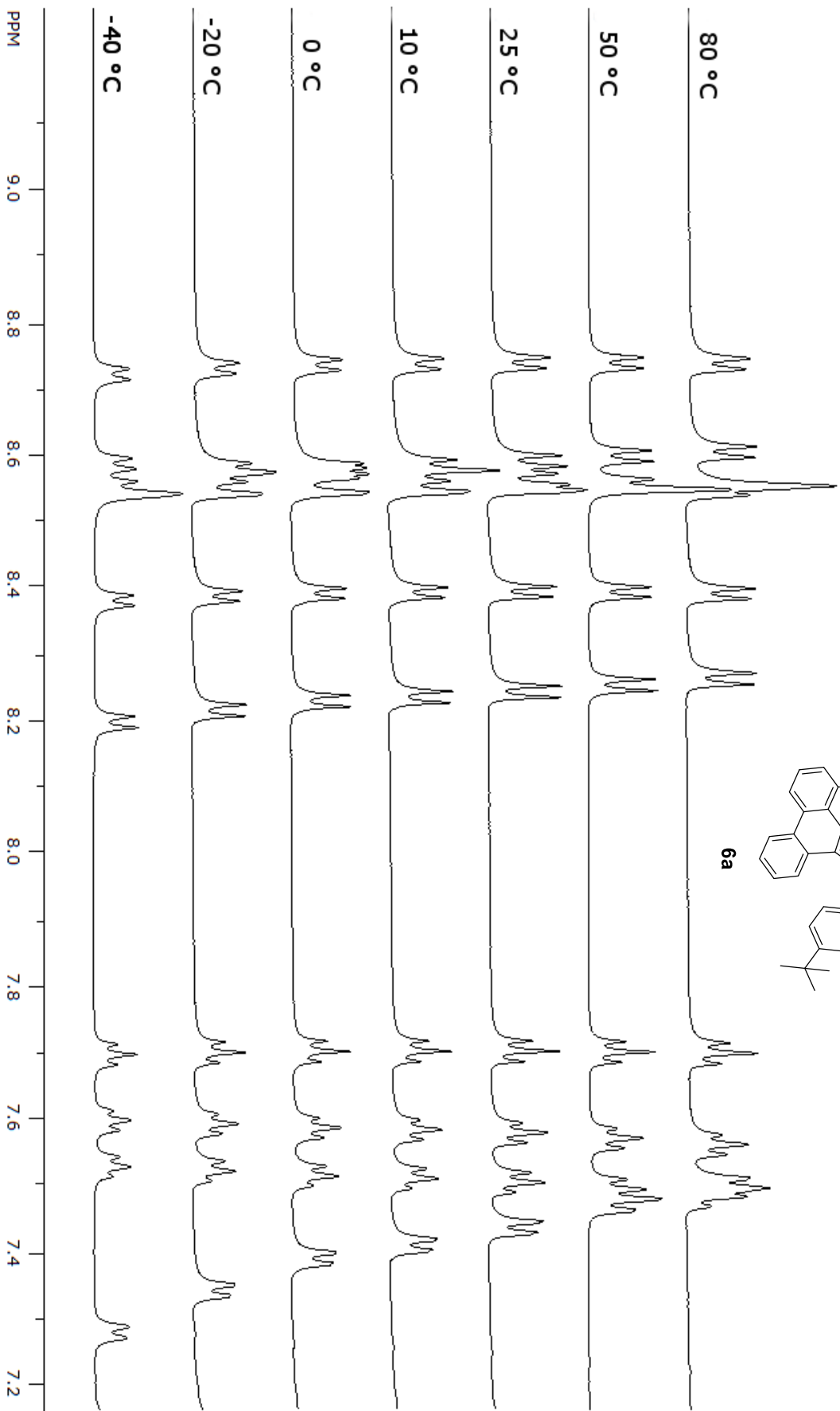


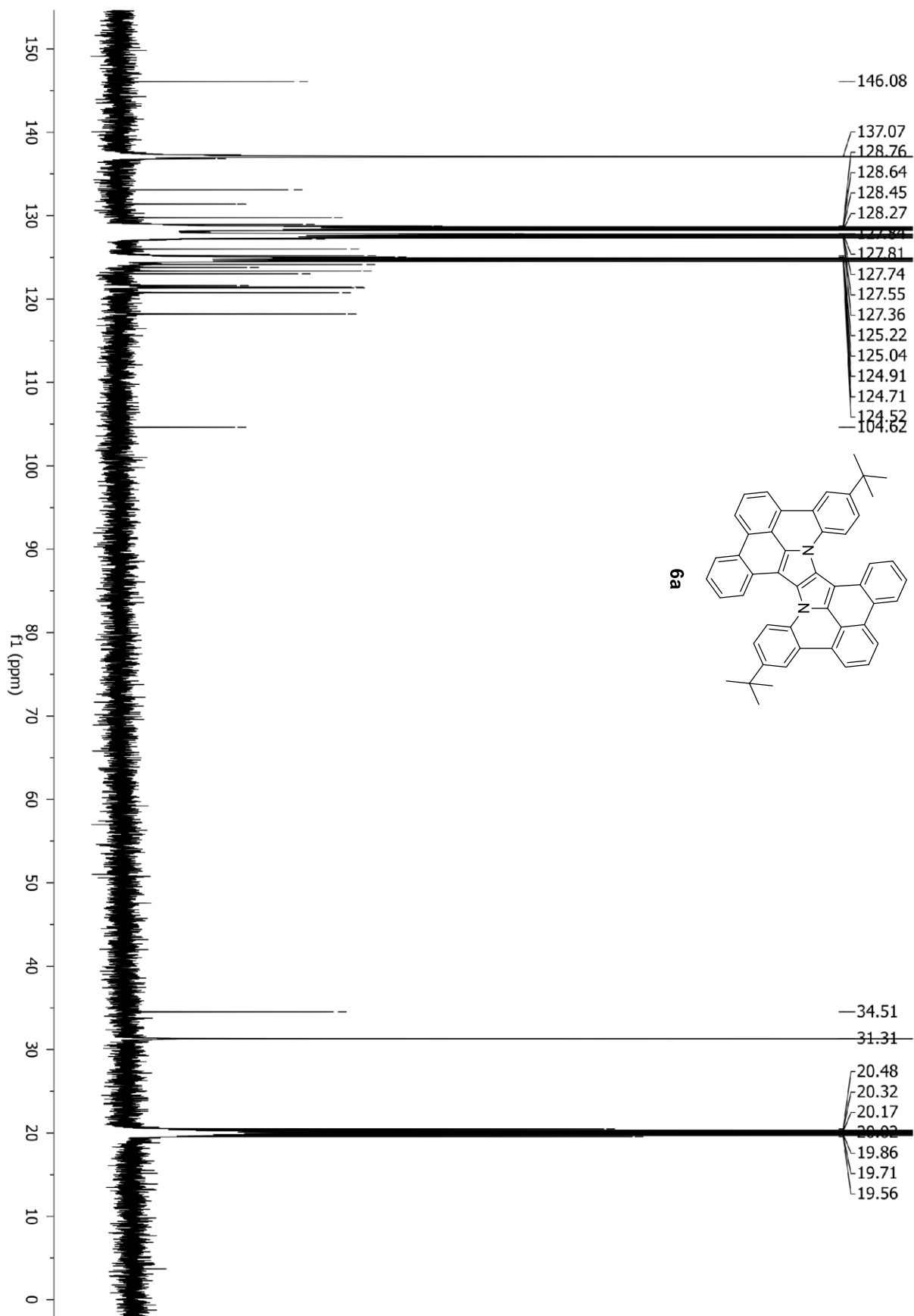


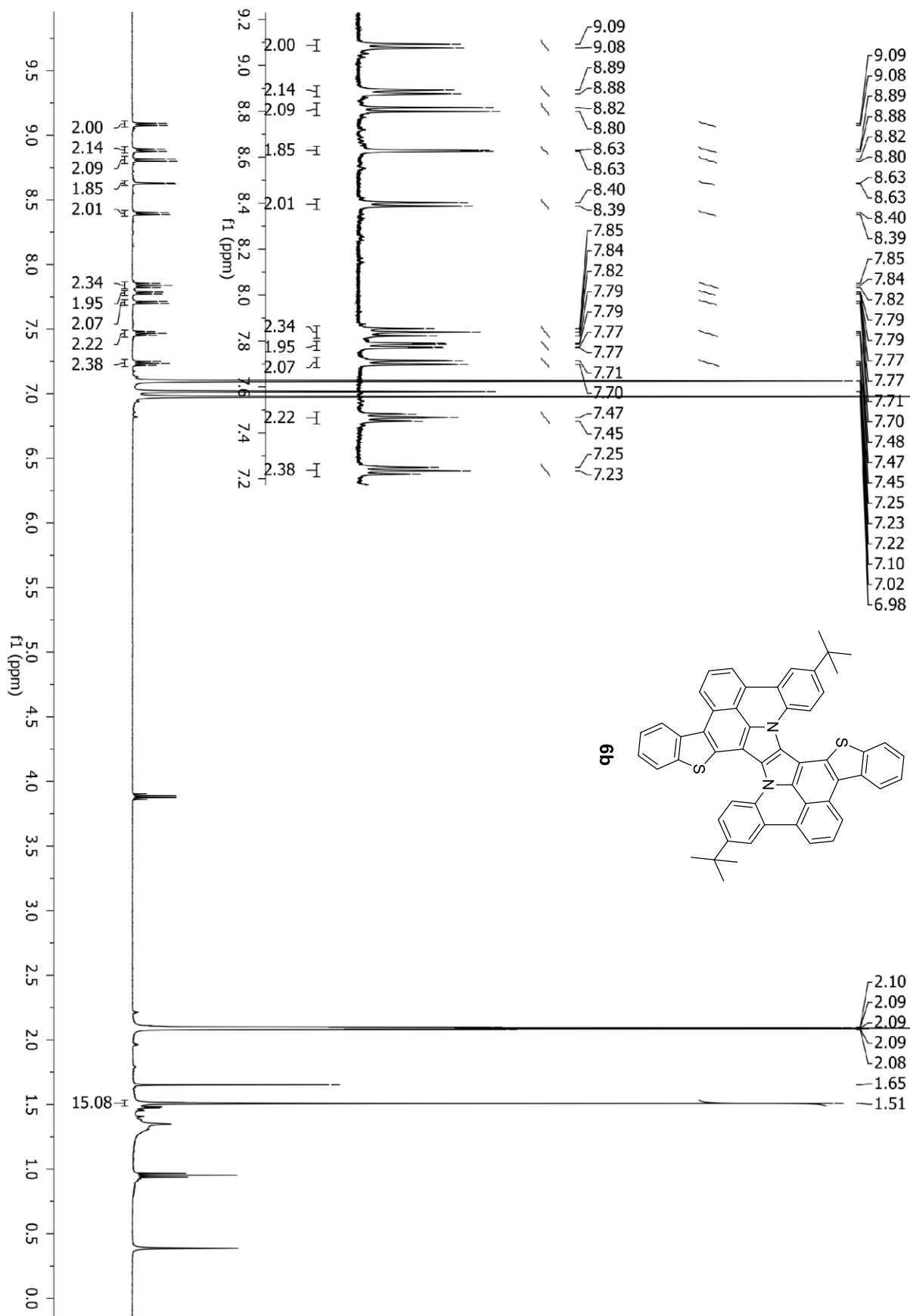


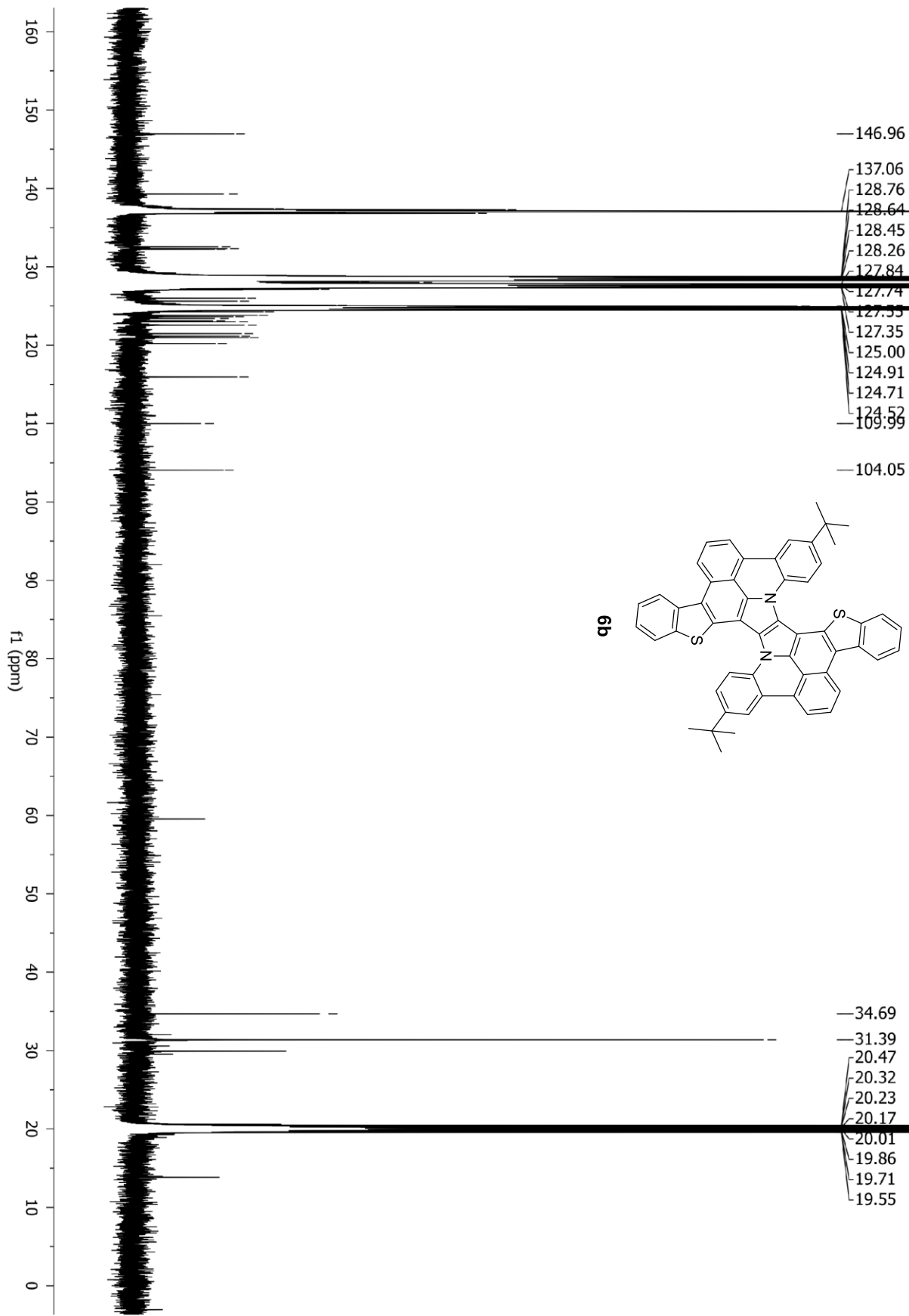


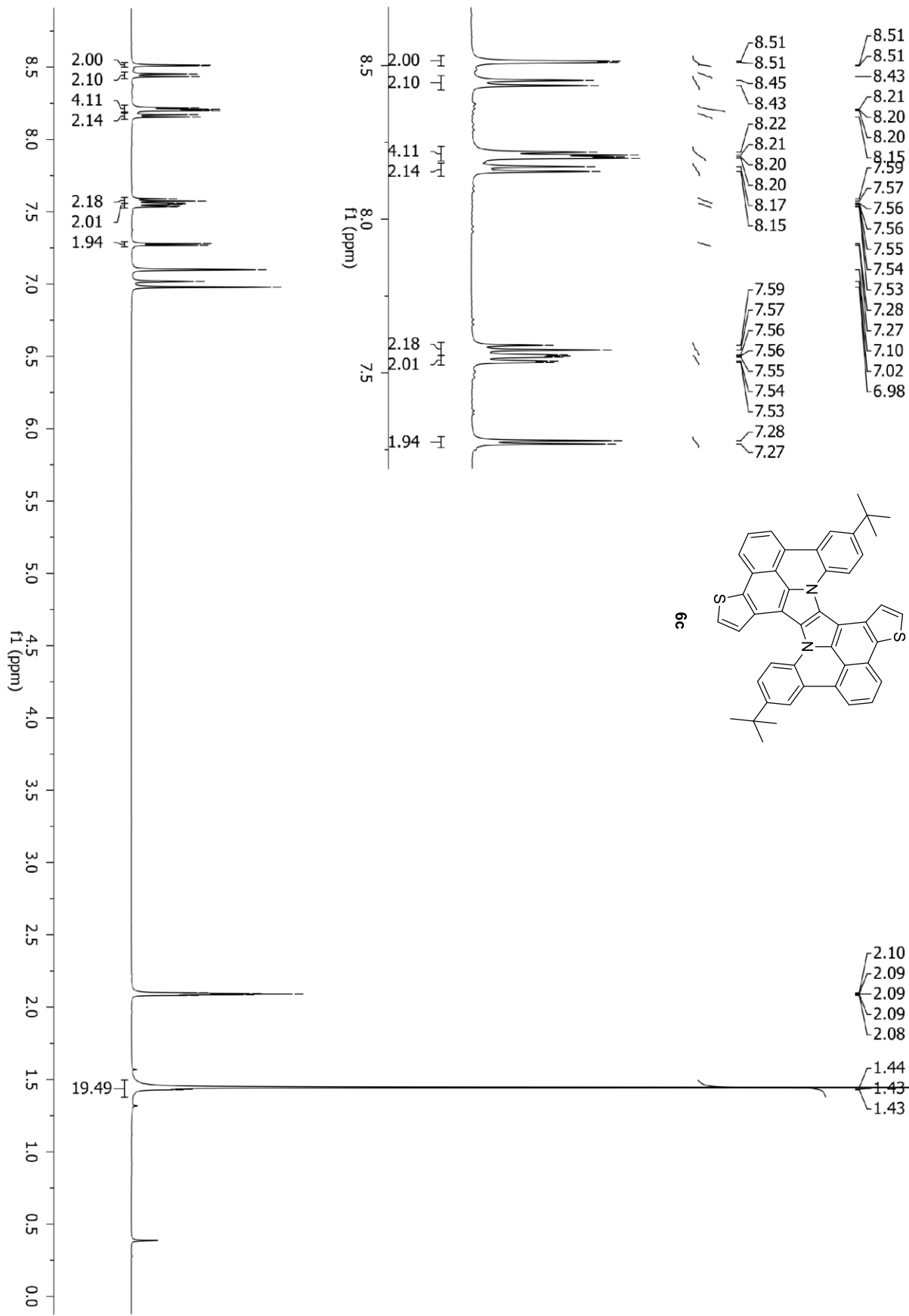


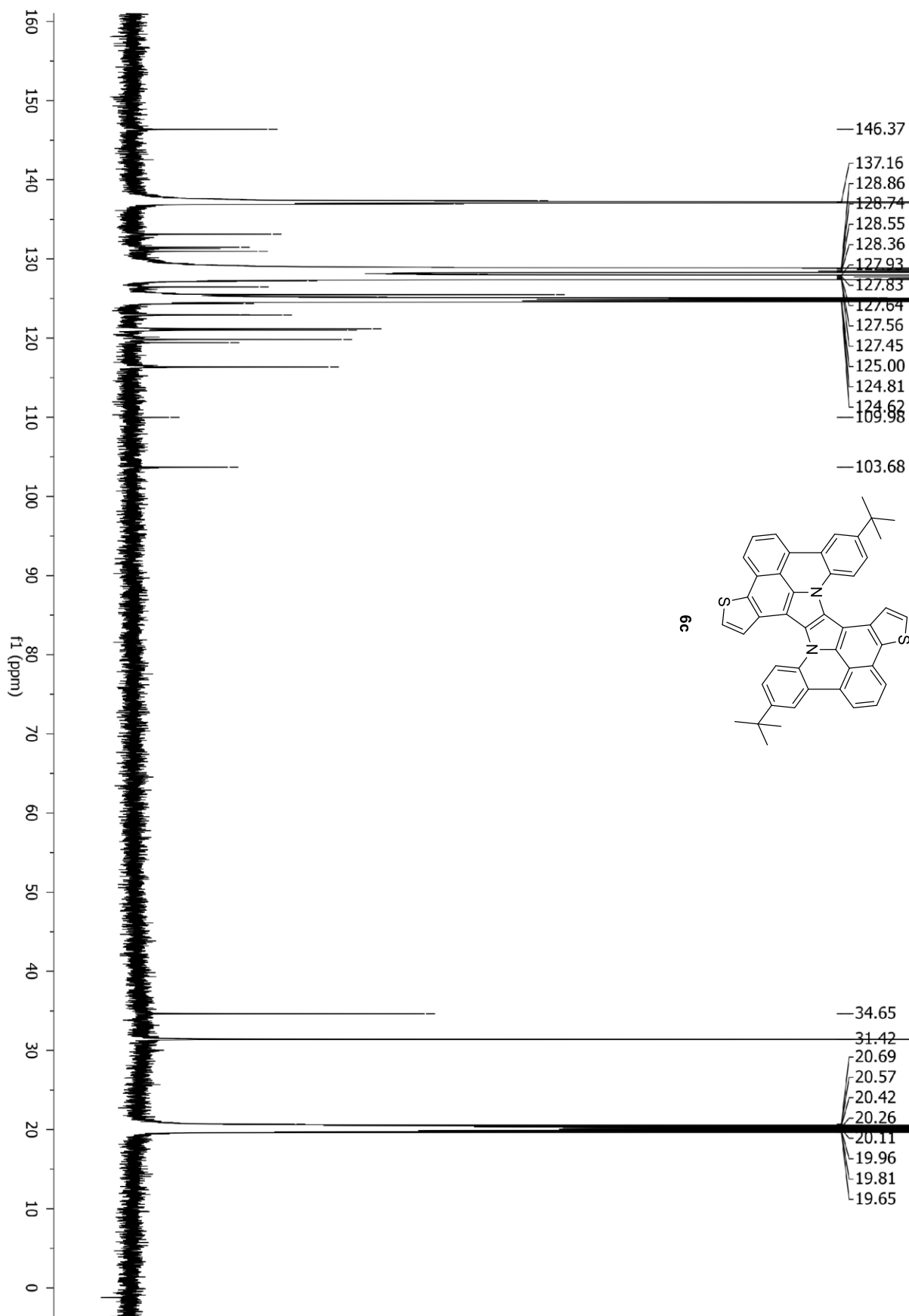












8. Computational study

Geometry optimization of 6a-Folded

```
%mem=4GB
%nproc=8
%chk=Grykol-folded.chk
# RB3LYP/6-31G** FormCheck=All opt freq Pop=Reg SCF=(MaxCycle=200)
```

Grykol Folded

```
0 1
7 -1.367933000 0.685620000 -0.609102000
6 -1.950912000 -0.211843000 0.085046000
6 -1.089111000 -1.082740000 0.629705000
6 0.115850000 -0.535283000 0.392032000
6 -0.115898000 0.536022000 -0.391583000
7 1.367797000 -0.684936000 0.609780000
6 1.950818000 0.212302000 -0.084586000
6 1.089170000 1.083224000 -0.629495000
6 -2.086587000 1.450708000 -1.342728000
6 2.086127000 -1.449961000 1.343769000
6 -3.274289000 -0.328910000 0.236338000
6 3.274234000 0.328938000 -0.235806000
6 -4.040836000 0.599613000 -0.369786000
6 -5.363611000 0.547655000 -0.123614000
6 -5.878132000 -0.395755000 0.675176000
6 -5.087025000 -1.333574000 1.212081000
6 -3.756904000 -1.335573000 0.996321000
6 -1.552208000 2.157871000 -2.356794000
6 -2.260019000 2.992013000 -3.128715000
6 -3.573542000 3.105108000 -2.913222000
6 -4.145536000 2.326480000 -1.984395000
6 -3.439005000 1.464414000 -1.221228000
6 1.551397000 -2.156875000 2.357835000
6 2.258961000 -2.990711000 3.130320000
6 3.572562000 -3.103855000 2.915270000
6 4.144835000 -2.325647000 1.986258000
6 3.438569000 -1.463813000 1.222568000
6 4.040595000 -0.599438000 0.370805000
6 5.363395000 -0.547900000 0.124585000
6 5.878129000 0.394883000 -0.674827000
6 5.087192000 1.332520000 -1.212268000
6 3.757096000 1.335002000 -0.996402000
6 -2.914799000 -2.313264000 1.415205000
6 2.915238000 2.312598000 -1.415978000
6 -3.352874000 -3.433541000 2.030635000
6 -2.552226000 -4.478828000 2.284694000
6 -1.283351000 -4.442961000 1.866328000
6 -0.830769000 -3.324182000 1.286739000
6 -1.587868000 -2.218847000 1.152917000
6 3.353596000 3.432126000 -2.032583000
6 2.553342000 4.477466000 -2.287582000
6 1.284553000 4.442443000 -1.868870000
6 0.831703000 3.324443000 -1.288022000
6 1.588296000 2.218864000 -1.153382000
1 -6.091765000 1.251692000 -0.551516000
1 -6.965958000 -0.421833000 0.862453000
1 -5.607565000 -2.090552000 1.816150000
1 -0.501142000 2.019429000 -2.645558000
1 -1.778662000 3.549890000 -3.949204000
1 -4.181921000 3.775281000 -3.543753000
1 -5.240024000 2.419944000 -1.931358000
1 0.500195000 -2.018482000 2.646065000
1 1.777286000 -3.548290000 3.950840000
1 4.180669000 -3.773815000 3.546255000
1 5.239318000 -2.419234000 1.933534000
1 6.091341000 -1.251890000 0.552908000
1 6.965955000 0.420592000 -0.862175000
1 5.607792000 2.088938000 -1.816933000
1 -4.403112000 -3.594996000 2.313813000
1 -2.950729000 -5.393912000 2.754727000
1 -0.633192000 -5.327169000 1.972996000
1 0.189254000 -3.363170000 0.874288000
1 4.403764000 3.592898000 -2.316390000
1 2.952028000 5.391891000 -2.758785000
1 0.634659000 5.326711000 -1.976393000
```

1 -0.188212000 3.364205000 -0.875402000

Geometry optimization of 6a-Twisted

%mem=4GB

%nproc=8

%chk=Grykol-twist.chk

RB3LYP/6-31G** FormCheck=All opt freq Pop=Reg SCF=(MaxCycle=200)

Grykol Twist

| 0 | 1 | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 7 | -1.369889000 | 0.620748000 | -0.697164000 |
| 6 | -1.958264000 | -0.233589000 | 0.043797000 |
| 6 | -1.105329000 | -0.981408000 | 0.756780000 |
| 6 | 0.100023000 | -0.591426000 | 0.311221000 |
| 6 | -0.125869000 | 0.509690000 | -0.425763000 |
| 7 | 1.349624000 | -0.857261000 | 0.349520000 |
| 6 | 1.931762000 | 0.169706000 | -0.131711000 |
| 6 | 1.072348000 | 1.097953000 | -0.573038000 |
| 6 | -2.056899000 | 1.335648000 | -1.505960000 |
| 6 | 2.047256000 | -1.864596000 | 0.718024000 |
| 6 | -3.281835000 | -0.405819000 | 0.112165000 |
| 6 | 3.255798000 | 0.328694000 | -0.220525000 |
| 6 | -4.035375000 | 0.386487000 | -0.677860000 |
| 6 | -5.368239000 | 0.206193000 | -0.609640000 |
| 6 | -5.898468000 | -0.719733000 | 0.199109000 |
| 6 | -5.110029000 | -1.481814000 | 0.967818000 |
| 6 | -3.769506000 | -1.343464000 | 0.954336000 |
| 6 | -1.468223000 | 2.059492000 | -2.478321000 |
| 6 | -2.152878000 | 2.827779000 | -3.334872000 |
| 6 | -3.486191000 | 2.848764000 | -3.252978000 |
| 6 | -4.094659000 | 2.054498000 | -2.361144000 |
| 6 | -3.413064000 | 1.262740000 | -1.504726000 |
| 6 | 1.475482000 | -3.054283000 | 0.989573000 |
| 6 | 2.171216000 | -4.126360000 | 1.388726000 |
| 6 | 3.500302000 | -4.029544000 | 1.483717000 |
| 6 | 4.096085000 | -2.886368000 | 1.116817000 |
| 6 | 3.403917000 | -1.805320000 | 0.695936000 |
| 6 | 4.017518000 | -0.689947000 | 0.228730000 |
| 6 | 5.351013000 | -0.527892000 | 0.132721000 |
| 6 | 5.874324000 | 0.588047000 | -0.390159000 |
| 6 | 5.077742000 | 1.574580000 | -0.820879000 |
| 6 | 3.735713000 | 1.479057000 | -0.742653000 |
| 6 | -2.925234000 | -2.034743000 | 1.762687000 |
| 6 | 2.880514000 | 2.473495000 | -1.094504000 |
| 6 | -3.359540000 | -2.919220000 | 2.687388000 |
| 6 | -2.540512000 | -3.501693000 | 3.575314000 |
| 6 | -1.246360000 | -3.167711000 | 3.588934000 |
| 6 | -0.795410000 | -2.311472000 | 2.663860000 |
| 6 | -1.589079000 | -1.812392000 | 1.697182000 |
| 6 | 3.303173000 | 3.678215000 | -1.537202000 |
| 6 | 2.468106000 | 4.704278000 | -1.757169000 |
| 6 | 1.167236000 | 4.558729000 | -1.486790000 |
| 6 | 0.728611000 | 3.364253000 | -1.070750000 |
| 6 | 1.542754000 | 2.297436000 | -0.958906000 |
| 1 | -6.093893000 | 0.778641000 | -1.204955000 |
| 1 | -6.994073000 | -0.852688000 | 0.235201000 |
| 1 | -5.643269000 | -2.201116000 | 1.605649000 |
| 1 | -0.384439000 | 2.005438000 | -2.652899000 |
| 1 | -1.632285000 | 3.408807000 | -4.114389000 |
| 1 | -4.072995000 | 3.465228000 | -3.954813000 |
| 1 | -5.192846000 | 2.083663000 | -2.410105000 |
| 1 | 0.399497000 | -3.218189000 | 0.836644000 |
| 1 | 1.664249000 | -5.081474000 | 1.605493000 |
| 1 | 4.096515000 | -4.902245000 | 1.799689000 |
| 1 | 5.194391000 | -2.918532000 | 1.161022000 |
| 1 | 6.083250000 | -1.282485000 | 0.453765000 |
| 1 | 6.970790000 | 0.696952000 | -0.462648000 |
| 1 | 5.605220000 | 2.452994000 | -1.219319000 |
| 1 | -4.416999000 | -3.195902000 | 2.806985000 |
| 1 | -2.935919000 | -4.198214000 | 4.334108000 |
| 1 | -0.572075000 | -3.570612000 | 4.362810000 |
| 1 | 0.255620000 | -1.997643000 | 2.757519000 |
| 1 | 4.361894000 | 3.919030000 | -1.710989000 |
| 1 | 2.853224000 | 5.682364000 | -2.092237000 |
| 1 | 0.476607000 | 5.413228000 | -1.580714000 |
| 1 | -0.331535000 | 3.305635000 | -0.779864000 |

Geometry optimization of 6a-Transition State

%mem=4GB

%nproc=8

%Chk=Gryko1-TS2.chk

#P B3LYP/6-31G** freq opt=(TS,NoEigenTest,CalcFC,Maxcycle=100)

FormCheck=All Pop=(Reg) SCF=(MaxCycle=200)

Gryko1 TS2

| | 0 | 1 | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 7 | -1.406047000 | 1.240359000 | 0.201191000 |
| 6 | -2.146866000 | 0.053677000 | 0.052055000 |
| 6 | -1.330428000 | -1.075503000 | 0.039367000 |
| 6 | -0.020301000 | -0.559910000 | 0.259372000 |
| 6 | -0.017221000 | 0.866823000 | 0.265023000 |
| 7 | 1.282227000 | -1.024414000 | 0.307515000 |
| 6 | 2.116495000 | 0.079584000 | 0.142514000 |
| 6 | 1.405218000 | 1.293680000 | 0.158219000 |
| 6 | -2.137553000 | 2.452536000 | 0.309265000 |
| 6 | 1.825843000 | -2.267935000 | 0.690628000 |
| 6 | -3.549266000 | 0.004263000 | -0.093128000 |
| 6 | 3.481476000 | -0.115786000 | -0.160506000 |
| 6 | -4.301912000 | 1.204807000 | -0.055690000 |
| 6 | -5.692140000 | 1.123543000 | -0.173557000 |
| 6 | -6.315750000 | -0.117878000 | -0.319035000 |
| 6 | -5.574181000 | -1.292088000 | -0.372231000 |
| 6 | -4.170858000 | -1.266679000 | -0.276762000 |
| 6 | -1.510447000 | 3.654888000 | 0.624569000 |
| 6 | -2.196521000 | 4.855629000 | 0.716525000 |
| 6 | -3.576016000 | 4.878475000 | 0.501672000 |
| 6 | -4.232987000 | 3.687127000 | 0.235363000 |
| 6 | -3.557793000 | 2.454251000 | 0.147307000 |
| 6 | 1.066666000 | -3.209134000 | 1.399450000 |
| 6 | 1.630604000 | -4.421600000 | 1.778100000 |
| 6 | 2.969043000 | -4.697635000 | 1.477488000 |
| 6 | 3.742230000 | -3.742135000 | 0.829356000 |
| 6 | 3.201002000 | -2.506533000 | 0.432136000 |
| 6 | 4.025406000 | -1.432777000 | -0.146378000 |
| 6 | 5.322714000 | -1.615052000 | -0.625473000 |
| 6 | 6.063234000 | -0.522089000 | -1.089693000 |
| 6 | 5.539157000 | 0.764596000 | -1.065286000 |
| 6 | 4.233706000 | 1.002148000 | -0.590852000 |
| 6 | -3.327976000 | -2.456182000 | -0.435845000 |
| 6 | 3.617040000 | 2.324775000 | -0.468883000 |
| 6 | -3.884251000 | -3.707004000 | -0.785240000 |
| 6 | -3.090083000 | -4.803946000 | -1.071413000 |
| 6 | -1.693114000 | -4.674684000 | -1.051740000 |
| 6 | -1.114659000 | -3.468652000 | -0.696287000 |
| 6 | -1.901355000 | -2.352163000 | -0.330038000 |
| 6 | 4.399647000 | 3.473905000 | -0.720360000 |
| 6 | 3.942883000 | 4.753542000 | -0.470197000 |
| 6 | 2.677470000 | 4.912620000 | 0.103867000 |
| 6 | 1.877935000 | 3.806704000 | 0.331039000 |
| 6 | 2.255673000 | 2.488624000 | -0.002939000 |
| 1 | -6.302964000 | 2.015372000 | -0.145151000 |
| 1 | -7.395592000 | -0.164499000 | -0.397408000 |
| 1 | -6.093537000 | -2.232467000 | -0.495252000 |
| 1 | -0.462636000 | 3.630965000 | 0.812579000 |
| 1 | -1.658271000 | 5.763619000 | 0.960179000 |
| 1 | -4.130626000 | 5.806719000 | 0.559670000 |
| 1 | -5.305499000 | 3.703530000 | 0.098794000 |
| 1 | 0.042279000 | -2.979898000 | 1.656366000 |
| 1 | 1.032171000 | -5.141299000 | 2.323170000 |
| 1 | 3.412037000 | -5.639260000 | 1.777961000 |
| 1 | 4.792803000 | -3.936870000 | 0.656318000 |
| 1 | 5.760717000 | -2.604440000 | -0.656424000 |
| 1 | 7.064652000 | -0.682389000 | -1.471499000 |
| 1 | 6.148351000 | 1.581066000 | -1.427191000 |
| 1 | -4.958691000 | -3.810325000 | -0.858590000 |
| 1 | -3.547328000 | -5.748457000 | -1.341463000 |
| 1 | -1.063737000 | -5.512442000 | -1.328107000 |
| 1 | -0.040679000 | -3.371627000 | -0.713751000 |
| 1 | 5.407593000 | 3.348313000 | -1.091225000 |
| 1 | 4.573220000 | 5.611112000 | -0.671360000 |
| 1 | 2.323988000 | 5.896143000 | 0.390710000 |
| 1 | 0.957904000 | 3.970531000 | 0.850032000 |

TD calculation of 6a-Folded

```
%mem=4GB
%nprocshared=8
%chk=Gryko1-folded-TD-DFT
#P B3LYP/6-31G** td(NStates=10) geom=checkpoint guess=read
```

Gryko1-folded-TD-DFT

0 1

TD calculation of 6a-Twisted

```
%mem=4GB
%nprocshared=8
%chk=Gryko1-twist-TD-DFT
#P B3LYP/6-31G** td(NStates=10) geom=checkpoint guess=read
```

Gryko1-twist-TD-DFT

0 1

Geometry optimization of 6b-Folded

```
%mem=4GB
%nproc=8
%chk=Gryko3-folded.chk
# RB3LYP/6-31G** FormCheck=All opt freq Pop=Reg SCF=(MaxCycle=200)
```

Gryko3 Folded

| | 0 | 1 | | |
|----|--------------|--------------|--------------|--|
| 7 | -0.292200105 | -1.718984594 | 0.191744135 | |
| 6 | -1.612049992 | -1.372643465 | -0.105101926 | |
| 6 | -1.777464895 | 0.033583635 | -0.241385630 | |
| 6 | -0.457033330 | 0.552994651 | -0.142073586 | |
| 6 | 0.457033330 | -0.552994651 | 0.142073586 | |
| 7 | 0.292200105 | 1.718984594 | -0.191744135 | |
| 6 | 1.612049992 | 1.372643465 | 0.105101926 | |
| 6 | 1.777464895 | -0.033583635 | 0.241385630 | |
| 6 | -0.020694342 | -3.032498788 | 0.599879617 | |
| 6 | 0.020694342 | 3.032498788 | -0.599879617 | |
| 6 | -2.628638607 | -2.329749530 | -0.307980021 | |
| 6 | 2.628638607 | 2.329749530 | 0.307980021 | |
| 6 | -2.286325576 | -3.703983795 | -0.238600729 | |
| 6 | -3.247017593 | -4.626890339 | -0.625877077 | |
| 6 | -4.511458041 | -4.183848011 | -1.043358507 | |
| 6 | -4.851581941 | -2.841789513 | -1.039735674 | |
| 6 | -3.925236189 | -1.864198522 | -0.630852898 | |
| 6 | 1.110396577 | -3.322085496 | 1.375955299 | |
| 6 | 1.405956100 | -4.640220089 | 1.686617395 | |
| 6 | 0.555298502 | -5.666856153 | 1.266565057 | |
| 6 | -0.627095841 | -5.366572565 | 0.603953919 | |
| 6 | -0.968120549 | -4.043974657 | 0.288950373 | |
| 6 | -1.110396577 | 3.322085496 | -1.375955299 | |
| 6 | -1.405956100 | 4.640220089 | -1.686617395 | |
| 6 | -0.555298502 | 5.666856153 | -1.266565057 | |
| 6 | 0.627095841 | 5.366572565 | -0.603953919 | |
| 6 | 0.968120549 | 4.043974657 | -0.288950373 | |
| 6 | 2.286325576 | 3.703983795 | 0.238600729 | |
| 6 | 3.247017593 | 4.626890339 | 0.625877077 | |
| 6 | 4.511458041 | 4.183848011 | 1.043358507 | |
| 6 | 4.851581941 | 2.841789513 | 1.039735674 | |
| 6 | 3.925236189 | 1.864198522 | 0.630852898 | |
| 6 | -4.170472439 | -0.450567072 | -0.516983984 | |
| 6 | 4.170472439 | 0.450567072 | 0.516983984 | |
| 6 | -3.118331433 | 0.451430646 | -0.335688408 | |
| 6 | 3.118331433 | -0.451430646 | 0.335688408 | |
| 6 | -5.467267521 | 0.210383694 | -0.487137231 | |
| 6 | -5.362922812 | 1.603802889 | -0.276602341 | |
| 16 | -3.690322737 | 2.093013807 | -0.079777238 | |
| 6 | -6.747179855 | -0.341412198 | -0.597080680 | |
| 6 | -7.866016327 | 0.479831511 | -0.535963484 | |
| 6 | -7.735558515 | 1.861673495 | -0.353796957 | |
| 6 | -6.476078213 | 2.432842556 | -0.215898635 | |
| 6 | 5.467267521 | -0.210383694 | 0.487137231 | |
| 6 | 5.362922812 | -1.603802889 | 0.276602341 | |
| 16 | 3.690322737 | -2.093013807 | 0.079777238 | |

| | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 6 | 6.747179855 | 0.341412198 | 0.597080680 |
| 6 | 7.866016327 | -0.479831511 | 0.535963484 |
| 6 | 7.735558515 | -1.861673495 | 0.353796957 |
| 6 | 6.476078213 | -2.432842556 | 0.215898635 |
| 1 | -3.034937374 | -5.692830210 | -0.617972869 |
| 1 | -5.242041183 | -4.922331634 | -1.374313883 |
| 1 | -5.840943189 | -2.541766353 | -1.382165366 |
| 1 | 1.717032459 | -2.506798810 | 1.772898166 |
| 1 | 2.297027476 | -4.875746915 | 2.268390958 |
| 1 | 0.807551740 | -6.701784879 | 1.485876414 |
| 1 | -1.310425624 | -6.173962624 | 0.339488678 |
| 1 | -1.717032459 | 2.506798810 | -1.772898166 |
| 1 | -2.297027476 | 4.875746915 | -2.268390958 |
| 1 | -0.807551740 | 6.701784879 | -1.485876414 |
| 1 | 1.310425624 | 6.173962624 | -0.339488678 |
| 1 | 3.034937374 | 5.692830210 | 0.617972869 |
| 1 | 5.242041183 | 4.922331634 | 1.374313883 |
| 1 | 5.840943189 | 2.541766353 | 1.382165366 |
| 1 | -6.879995419 | -1.415598318 | -0.718338873 |
| 1 | -8.860199373 | 0.044860946 | -0.626695497 |
| 1 | -8.625117574 | 2.486306358 | -0.313504887 |
| 1 | -6.374500147 | 3.505433014 | -0.060031807 |
| 1 | 6.879995419 | 1.415598318 | 0.718338873 |
| 1 | 8.860199373 | -0.044860946 | 0.626695497 |
| 1 | 8.625117574 | -2.486306358 | 0.313504887 |
| 1 | 6.374500147 | -3.505433014 | 0.060031807 |

Geometry optimization of 6b-Twisted

%mem=4GB

%nproc=8

%chk=Gryko3-twist.chk

RB3LYP/6-31G** FormCheck=All opt freq Pop=Reg SCF=(MaxCycle=200)

Gryko3 Twist

| 0 | 1 | | |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 7 | -0.195758578 | 1.743173608 | 0.391107200 |
| 6 | -1.553728014 | 1.442567953 | 0.252110848 |
| 6 | -1.781580352 | 0.040232768 | 0.187032217 |
| 6 | -0.492185705 | -0.537442621 | 0.361305323 |
| 6 | 0.492185705 | 0.537442621 | 0.361305323 |
| 7 | 0.195758578 | -1.743173608 | 0.391107200 |
| 6 | 1.553728014 | -1.442567953 | 0.252110848 |
| 6 | 1.781580352 | -0.040232768 | 0.187032217 |
| 6 | 0.180213519 | 3.049035664 | 0.729343928 |
| 6 | -0.180213519 | -3.049035664 | 0.729343928 |
| 6 | -2.546731140 | 2.433198944 | 0.109437191 |
| 6 | 2.546731140 | -2.433198944 | 0.109437191 |
| 6 | -2.154419600 | 3.794994580 | 0.191863875 |
| 6 | -3.122526892 | 4.760631355 | -0.037581744 |
| 6 | -4.440605281 | 4.373217539 | -0.323492185 |
| 6 | -4.812144330 | 3.042317356 | -0.379240717 |
| 6 | -3.873081260 | 2.014801907 | -0.159088336 |
| 6 | 1.434556003 | 3.305193084 | 1.303226836 |
| 6 | 1.813508101 | 4.613308203 | 1.557911810 |
| 6 | 0.933371871 | 5.664055474 | 1.282533588 |
| 6 | -0.345262174 | 5.399785502 | 0.812363751 |
| 6 | -0.770096151 | 4.088747024 | 0.553459042 |
| 6 | -1.434556003 | -3.305193084 | 1.303226836 |
| 6 | -1.813508101 | -4.613308203 | 1.557911810 |
| 6 | -0.933371871 | -5.664055474 | 1.282533588 |
| 6 | 0.345262174 | -5.399785502 | 0.812363751 |
| 6 | 0.770096151 | -4.088747024 | 0.553459042 |
| 6 | 2.154419600 | -3.794994580 | 0.191863875 |
| 6 | 3.122526892 | -4.760631355 | -0.037581744 |
| 6 | 4.440605281 | -4.373217539 | -0.323492185 |
| 6 | 4.812144330 | -3.042317356 | -0.379240717 |
| 6 | 3.873081260 | -2.014801907 | -0.159088336 |
| 6 | -4.132352869 | 0.603334188 | -0.254875235 |
| 6 | 4.132352869 | -0.603334188 | -0.254875235 |
| 6 | -3.096957359 | -0.329982651 | -0.137157543 |
| 6 | 3.096957359 | 0.329982651 | -0.137157543 |
| 6 | -5.405778677 | -0.044040131 | -0.544500550 |
| 6 | -5.272566424 | -1.433025224 | -0.769327525 |
| 16 | -3.609717775 | -1.953950122 | -0.567263934 |
| 6 | -6.690983437 | 0.503174518 | -0.591008065 |
| 6 | -7.781387977 | -0.301290340 | -0.898763642 |

| | | | |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 6 | -7.617494525 | -1.667113595 | -1.154940266 |
| 6 | -6.354998379 | -2.244629862 | -1.083262010 |
| 6 | 5.405778677 | 0.044040131 | -0.544500550 |
| 6 | 5.272566424 | 1.433025224 | -0.769327525 |
| 16 | 3.609717775 | 1.953950122 | -0.567263934 |
| 6 | 6.690983437 | -0.503174518 | -0.591008065 |
| 6 | 7.781387977 | 0.301290340 | -0.898763642 |
| 6 | 7.617494525 | 1.667113595 | -1.154940266 |
| 6 | 6.354998379 | 2.244629862 | -1.083262010 |
| 1 | -2.878819902 | 5.819357514 | -0.003745297 |
| 1 | -5.185486316 | 5.147717619 | -0.507969303 |
| 1 | -5.845064740 | 2.793419326 | -0.618461903 |
| 1 | 2.081992489 | 2.473901435 | 1.586208590 |
| 1 | 2.795431460 | 4.823220490 | 1.981660422 |
| 1 | 1.245363466 | 6.690578185 | 1.460487576 |
| 1 | -1.035585983 | 6.228667576 | 0.652912093 |
| 1 | -2.081992489 | -2.473901435 | 1.586208590 |
| 1 | -2.795431460 | -4.823220490 | 1.981660422 |
| 1 | -1.245363466 | -6.690578185 | 1.460487576 |
| 1 | 1.035585983 | -6.228667576 | 0.652912093 |
| 1 | 2.878819902 | -5.819357514 | -0.003745297 |
| 1 | 5.185486316 | -5.147717619 | -0.507969303 |
| 1 | 5.845064740 | -2.793419326 | -0.618461903 |
| 1 | -6.853127207 | 1.558882497 | -0.374076774 |
| 1 | -8.778628988 | 0.133971865 | -0.938931683 |
| 1 | -8.483036288 | -2.277112792 | -1.403508424 |
| 1 | -6.228687675 | -3.310089864 | -1.267320478 |
| 1 | 6.853127207 | -1.558882497 | -0.374076774 |
| 1 | 8.778628988 | -0.133971865 | -0.938931683 |
| 1 | 8.483036288 | 2.277112792 | -1.403508424 |
| 1 | 6.228687675 | 3.310089864 | -1.267320478 |

Geometry optimization of 6b-Transition State

```
%mem=4GB
%nproc=8
%Chk=Gryko3-TS.chk
#P B3LYP/6-31G** freq opt=(TS,NoEigenTest,CalcFC,Maxcycle=100)
FormCheck=All Pop=(Reg) SCF=(MaxCycle=200)
```

Gryko3 TS

| 0 | 1 | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 7 | -0.376559000 | 1.868166000 | 0.144917000 |
| 6 | -1.701641000 | 1.418215000 | 0.179094000 |
| 6 | -1.778236000 | 0.014825000 | 0.196423000 |
| 6 | -0.414777000 | -0.403103000 | 0.271490000 |
| 6 | 0.466306000 | 0.711053000 | 0.159205000 |
| 7 | 0.326771000 | -1.570966000 | 0.341454000 |
| 6 | 1.656939000 | -1.230893000 | 0.129761000 |
| 6 | 1.837737000 | 0.175539000 | 0.039606000 |
| 6 | -0.161773000 | 3.269058000 | 0.130931000 |
| 6 | -0.006982000 | -2.877964000 | 0.753954000 |
| 6 | -2.826657000 | 2.256003000 | 0.230833000 |
| 6 | 2.630323000 | -2.219184000 | -0.076426000 |
| 6 | -2.644457000 | 3.658632000 | 0.360408000 |
| 6 | -3.770280000 | 4.458749000 | 0.557099000 |
| 6 | -5.041113000 | 3.877599000 | 0.628519000 |
| 6 | -5.226184000 | 2.513516000 | 0.448597000 |
| 6 | -4.130303000 | 1.659507000 | 0.200777000 |
| 6 | 1.113086000 | 3.802600000 | -0.024340000 |
| 6 | 1.349590000 | 5.167924000 | -0.021089000 |
| 6 | 0.280447000 | 6.053658000 | 0.135527000 |
| 6 | -1.002304000 | 5.545144000 | 0.271539000 |
| 6 | -1.267757000 | 4.161959000 | 0.269576000 |
| 6 | -1.164437000 | -3.132136000 | 1.497260000 |
| 6 | -1.470214000 | -4.427615000 | 1.897721000 |
| 6 | -0.605857000 | -5.480513000 | 1.582711000 |
| 6 | 0.583318000 | -5.220525000 | 0.912416000 |
| 6 | 0.924288000 | -3.920215000 | 0.500457000 |
| 6 | 2.249806000 | -3.595417000 | -0.050583000 |
| 6 | 3.177490000 | -4.542338000 | -0.475241000 |
| 6 | 4.446355000 | -4.136864000 | -0.912898000 |
| 6 | 4.837938000 | -2.806974000 | -0.867942000 |
| 6 | 3.952843000 | -1.807547000 | -0.399694000 |
| 6 | -4.221240000 | 0.237313000 | -0.068546000 |
| 6 | 4.249732000 | -0.397041000 | -0.284471000 |
| 6 | -5.406675000 | -0.519152000 | -0.487759000 |

| | | | |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 6 | -5.132189000 | -1.887671000 | -0.705592000 |
| 6 | -6.095992000 | -2.801709000 | -1.113368000 |
| 6 | -7.390882000 | -2.345837000 | -1.347150000 |
| 6 | -3.064050000 | -0.549161000 | -0.015326000 |
| 6 | -7.689025000 | -0.985479000 | -1.189699000 |
| 6 | -6.717060000 | -0.081011000 | -0.773169000 |
| 16 | -3.389147000 | -2.290531000 | -0.429341000 |
| 6 | 3.217205000 | 0.549532000 | -0.123939000 |
| 6 | 5.595468000 | 0.187353000 | -0.294738000 |
| 6 | 5.584532000 | 1.593965000 | -0.250883000 |
| 6 | 6.737618000 | 2.368857000 | -0.252970000 |
| 6 | 7.971238000 | 1.723097000 | -0.265699000 |
| 6 | 8.023388000 | 0.322594000 | -0.241330000 |
| 6 | 6.859326000 | -0.439454000 | -0.246983000 |
| 16 | 3.913667000 | 2.238605000 | -0.119456000 |
| 1 | -3.674463000 | 5.528537000 | 0.682500000 |
| 1 | -5.899641000 | 4.506758000 | 0.832866000 |
| 1 | -6.217468000 | 2.102923000 | 0.554141000 |
| 1 | 1.935059000 | 3.135689000 | -0.159141000 |
| 1 | 2.361949000 | 5.532826000 | -0.144518000 |
| 1 | 0.445500000 | 7.123888000 | 0.139059000 |
| 1 | -1.830403000 | 6.234095000 | 0.367642000 |
| 1 | -1.804848000 | -2.311182000 | 1.783932000 |
| 1 | -2.372909000 | -4.610125000 | 2.467426000 |
| 1 | -0.840935000 | -6.490685000 | 1.894785000 |
| 1 | 1.282409000 | -6.028376000 | 0.739208000 |
| 1 | 2.918079000 | -5.592679000 | -0.499708000 |
| 1 | 5.134879000 | -4.879371000 | -1.299136000 |
| 1 | 5.805309000 | -2.534006000 | -1.257625000 |
| 1 | -5.839204000 | -3.843736000 | -1.260651000 |
| 1 | -8.158707000 | -3.038755000 | -1.669310000 |
| 1 | -8.688540000 | -0.626984000 | -1.405924000 |
| 1 | -6.974355000 | 0.964519000 | -0.710870000 |
| 1 | 6.676113000 | 3.449911000 | -0.227453000 |
| 1 | 8.885880000 | 2.303414000 | -0.267386000 |
| 1 | 8.983858000 | -0.177546000 | -0.202106000 |
| 1 | 6.939311000 | -1.512024000 | -0.166010000 |

TD calculation of 6b-Folded

```
%mem=4GB
%nprocshared=8
%chk=Gryko3-folded-TD-DFT
#P B3LYP/6-31G** td(NStates=10) geom=checkpoint guess=read
```

Gryko3-folded-TD-DFT

0 1

TD calculation of 6b-Twisted

```
%mem=4GB
%nprocshared=8
%chk=Gryko3-twist-TD-DFT
#P B3LYP/6-31G** td(NStates=10) geom=checkpoint guess=read
```

Gryko3-twist-TD-DFT

0 1

Geometry optimization of 6c-Folded

```
%mem=4GB
%nproc=8
%chk=Gryko4-folded.chk
# RB3LYP/6-31G** FormCheck=All opt freq Pop=Reg SCF=(MaxCycle=200)
```

Gryko4 Folded

0 1

| | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 6 | -1.271778000 | 1.194887000 | -0.008774000 |
| 6 | -2.097781000 | 0.054404000 | 0.086228000 |
| 7 | -1.355877000 | -1.150292000 | 0.031147000 |
| 6 | 0.002861000 | -0.764074000 | -0.024815000 |
| 6 | 0.063758000 | 0.683433000 | -0.032323000 |
| 6 | 1.338412000 | -1.275504000 | -0.048712000 |
| 6 | 2.164443000 | -0.134969000 | -0.143083000 |
| 7 | 1.422498000 | 1.069689000 | -0.088256000 |

| | | | |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 6 | -1.952655000 | 2.441939000 | -0.106844000 |
| 6 | 2.019371000 | -2.522527000 | 0.049636000 |
| 6 | -3.500467000 | 0.093632000 | 0.263724000 |
| 6 | 3.567180000 | -0.174069000 | -0.320080000 |
| 6 | -4.139852000 | 1.345721000 | 0.354129000 |
| 6 | -5.515461000 | 1.361497000 | 0.655477000 |
| 6 | -6.203901000 | 0.172777000 | 0.814356000 |
| 6 | -5.570920000 | -1.065615000 | 0.649228000 |
| 6 | -4.214461000 | -1.120277000 | 0.362853000 |
| 6 | -1.417852000 | 3.717027000 | -0.504667000 |
| 6 | -2.362579000 | 4.695123000 | -0.550317000 |
| 6 | -3.340309000 | 2.507026000 | 0.098229000 |
| 6 | 1.484608000 | -3.797544000 | 0.447658000 |
| 6 | 2.429166000 | -4.775940000 | 0.492154000 |
| 6 | 3.407106000 | -2.587466000 | -0.154898000 |
| 6 | 4.206709000 | -1.426106000 | -0.410209000 |
| 6 | 5.582317000 | -1.441772000 | -0.711581000 |
| 6 | 6.271018000 | -0.253015000 | -0.868937000 |
| 6 | 5.637655000 | 0.985349000 | -0.705058000 |
| 6 | 4.281165000 | 1.039891000 | -0.418883000 |
| 6 | -3.490755000 | -2.357240000 | 0.086279000 |
| 6 | 3.557244000 | 2.276838000 | -0.142809000 |
| 6 | -4.211963000 | -3.552388000 | -0.030736000 |
| 6 | -3.593266000 | -4.724107000 | -0.430392000 |
| 6 | -2.235792000 | -4.710536000 | -0.743621000 |
| 6 | -1.493764000 | -3.547022000 | -0.608762000 |
| 6 | -2.091582000 | -2.364733000 | -0.153231000 |
| 6 | 4.278359000 | 3.472016000 | -0.025337000 |
| 6 | 3.659353000 | 4.643769000 | 0.373738000 |
| 6 | 2.301842000 | 4.630016000 | 0.686840000 |
| 6 | 1.559950000 | 3.466465000 | 0.551579000 |
| 6 | 2.158031000 | 2.284191000 | 0.096433000 |
| 16 | 4.004894000 | -4.212931000 | 0.069162000 |
| 16 | -3.937976000 | 4.132591000 | -0.125544000 |
| 1 | -6.032626000 | 2.322151000 | 0.762542000 |
| 1 | -7.270959000 | 0.193015000 | 1.061000000 |
| 1 | -6.139846000 | -2.004211000 | 0.729958000 |
| 1 | -0.360824000 | 3.855529000 | -0.746985000 |
| 1 | -2.181156000 | 5.730581000 | -0.834968000 |
| 1 | 0.427405000 | -3.936415000 | 0.688873000 |
| 1 | 2.247976000 | -5.811212000 | 0.777620000 |
| 1 | 6.099761000 | -2.402377000 | -0.817745000 |
| 1 | 7.338033000 | -0.273148000 | -1.115819000 |
| 1 | 6.206646000 | 1.923970000 | -0.785090000 |
| 1 | -5.291438000 | -3.531377000 | 0.190426000 |
| 1 | -4.172532000 | -5.649119000 | -0.519083000 |
| 1 | -1.751560000 | -5.626787000 | -1.098946000 |
| 1 | -0.424337000 | -3.563323000 | -0.865284000 |
| 1 | 5.357898000 | 3.451113000 | -0.246214000 |
| 1 | 4.238536000 | 5.568803000 | 0.462739000 |
| 1 | 1.817325000 | 5.546324000 | 1.041596000 |
| 1 | 0.490458000 | 3.482664000 | 0.807819000 |

Geometry optimization of 6c-Twisted

%mem=4GB

%nproc=8

%chk=Gryko4-twist.chk

RB3LYP/6-31G** FormCheck=All opt freq Pop=Reg SCF=(MaxCycle=200)

Gryko4 twist

| 0 | 1 | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 6 | -1.118693000 | 1.114187000 | 0.002362000 |
| 6 | -1.983259000 | 0.016098000 | 0.198470000 |
| 7 | -1.279976000 | -1.210061000 | 0.270899000 |
| 6 | 0.087912000 | -0.882908000 | 0.130194000 |
| 6 | 0.198183000 | 0.555836000 | 0.062680000 |
| 6 | 1.383437000 | -1.452666000 | -0.085997000 |
| 6 | 2.261104000 | -0.347624000 | -0.111313000 |
| 7 | 1.569319000 | 0.885014000 | -0.032805000 |
| 6 | -1.750805000 | 2.357245000 | -0.285387000 |
| 6 | 1.971700000 | -2.717342000 | -0.372002000 |
| 6 | -3.390247000 | 0.105986000 | 0.298941000 |
| 6 | 3.667145000 | -0.437213000 | -0.223763000 |
| 6 | -4.002657000 | 1.357928000 | 0.095241000 |
| 6 | -5.404621000 | 1.430110000 | 0.207360000 |
| 6 | -6.135064000 | 0.293770000 | 0.501628000 |

| | | | |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 6 | -5.513812000 | -0.947391000 | 0.692107000 |
| 6 | -4.133610000 | -1.057430000 | 0.600560000 |
| 6 | -1.146201000 | 3.582545000 | -0.739841000 |
| 6 | -2.059234000 | 4.557760000 | -0.997437000 |
| 6 | -3.151178000 | 2.461439000 | -0.237490000 |
| 6 | 1.312255000 | -3.971886000 | -0.628404000 |
| 6 | 2.181545000 | -4.970920000 | -0.940472000 |
| 6 | 3.363548000 | -2.826261000 | -0.529080000 |
| 6 | 4.249114000 | -1.705152000 | -0.417438000 |
| 6 | 5.652543000 | -1.777144000 | -0.511043000 |
| 6 | 6.412066000 | -0.625274000 | -0.424218000 |
| 6 | 5.819472000 | 0.630951000 | -0.241182000 |
| 6 | 4.440443000 | 0.742072000 | -0.132798000 |
| 6 | -3.399565000 | -2.295584000 | 0.849064000 |
| 6 | 3.745531000 | 2.000073000 | 0.128631000 |
| 6 | -4.096574000 | -3.441797000 | 1.253217000 |
| 6 | -3.425205000 | -4.602778000 | 1.597105000 |
| 6 | -2.032183000 | -4.632425000 | 1.562472000 |
| 6 | -1.318358000 | -3.522114000 | 1.141213000 |
| 6 | -1.986361000 | -2.356034000 | 0.745297000 |
| 6 | 4.488561000 | 3.170728000 | 0.327964000 |
| 6 | 3.870469000 | 4.359055000 | 0.678173000 |
| 6 | 2.488495000 | 4.394212000 | 0.855036000 |
| 6 | 1.725979000 | 3.257353000 | 0.641585000 |
| 6 | 2.333267000 | 2.059501000 | 0.242566000 |
| 16 | 3.829543000 | -4.456832000 | -0.942582000 |
| 16 | -3.684357000 | 4.057143000 | -0.702781000 |
| 1 | -5.907476000 | 2.393971000 | 0.063501000 |
| 1 | -7.224292000 | 0.360918000 | 0.597674000 |
| 1 | -6.106941000 | -1.843619000 | 0.928707000 |
| 1 | -0.063971000 | 3.690872000 | -0.855860000 |
| 1 | -1.827309000 | 5.560585000 | -1.355404000 |
| 1 | 0.226140000 | -4.082503000 | -0.570373000 |
| 1 | 1.903815000 | -5.995660000 | -1.184639000 |
| 1 | 6.133053000 | -2.751646000 | -0.658728000 |
| 1 | 7.503465000 | -0.690969000 | -0.492244000 |
| 1 | 6.436189000 | 1.539458000 | -0.169314000 |
| 1 | -5.196224000 | -3.390853000 | 1.299396000 |
| 1 | -3.985033000 | -5.491416000 | 1.906040000 |
| 1 | -1.495533000 | -5.538512000 | 1.864178000 |
| 1 | -0.219023000 | -3.562595000 | 1.111389000 |
| 1 | 5.583296000 | 3.116209000 | 0.214162000 |
| 1 | 4.466260000 | 5.264976000 | 0.831206000 |
| 1 | 1.999286000 | 5.323742000 | 1.165780000 |
| 1 | 0.634089000 | 3.302785000 | 0.773513000 |

Geometry optimization of 6c-Transition State

```
%mem=4GB
%nproc=8
%Chk=Gryko4-TS2.chk
#P B3LYP/6-31G** freq opt=(TS,NoEigenTest,CalcFC,Maxcycle=100)
FormCheck=All Pop=(Reg) SCF=(MaxCycle=200)
```

Gryko4 TS2

| 0 | 1 | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| 7 | -1.253406000 | 1.370698000 | 0.137802000 |
| 6 | -2.134987000 | 0.282690000 | 0.040209000 |
| 6 | -1.449792000 | -0.939875000 | -0.022838000 |
| 6 | -0.079938000 | -0.574834000 | 0.135364000 |
| 6 | 0.076622000 | 0.843172000 | 0.152727000 |
| 7 | 1.166138000 | -1.174320000 | 0.183436000 |
| 6 | 2.116726000 | -0.161008000 | 0.070223000 |
| 6 | 1.526637000 | 1.131086000 | 0.085971000 |
| 6 | -1.817999000 | 2.663552000 | 0.224729000 |
| 6 | 1.562832000 | -2.486178000 | 0.511093000 |
| 6 | -3.533811000 | 0.409403000 | -0.000576000 |
| 6 | 3.470888000 | -0.485300000 | -0.116071000 |
| 6 | -4.140663000 | 1.687528000 | 0.114668000 |
| 6 | -5.534069000 | 1.762913000 | 0.098710000 |
| 6 | -6.311059000 | 0.602387000 | -0.040377000 |
| 6 | -5.723602000 | -0.645892000 | -0.175008000 |
| 6 | -4.319890000 | -0.775509000 | -0.160479000 |
| 6 | -1.003862000 | 3.787296000 | 0.313521000 |
| 6 | -1.517814000 | 5.070199000 | 0.414401000 |
| 6 | -2.902862000 | 5.256653000 | 0.432010000 |
| 6 | -3.735067000 | 4.150687000 | 0.340074000 |

| | | | |
|----|--------------|--------------|--------------|
| 6 | -3.235447000 | 2.838723000 | 0.231933000 |
| 6 | 0.676126000 | -3.377644000 | 1.130039000 |
| 6 | 1.079016000 | -4.670949000 | 1.440726000 |
| 6 | 2.387060000 | -5.082404000 | 1.163424000 |
| 6 | 3.292845000 | -4.178159000 | 0.624054000 |
| 6 | 2.918142000 | -2.860879000 | 0.303132000 |
| 6 | 3.898047000 | -1.846111000 | -0.117156000 |
| 6 | 5.230400000 | -2.114493000 | -0.426632000 |
| 6 | 6.128547000 | -1.068183000 | -0.697357000 |
| 6 | 5.724348000 | 0.256000000 | -0.652855000 |
| 6 | 4.380581000 | 0.575371000 | -0.362222000 |
| 6 | -3.614244000 | -1.996719000 | -0.353479000 |
| 6 | 3.845951000 | 1.887934000 | -0.274744000 |
| 16 | -4.407155000 | -3.569480000 | -0.786337000 |
| 6 | -2.769951000 | -4.311934000 | -0.973920000 |
| 6 | -1.771772000 | -3.436768000 | -0.711277000 |
| 6 | -2.220318000 | -2.116526000 | -0.321741000 |
| 16 | 4.917492000 | 3.341128000 | -0.431319000 |
| 6 | 3.500493000 | 4.380690000 | -0.080064000 |
| 6 | 2.368616000 | 3.665593000 | 0.105961000 |
| 6 | 2.499326000 | 2.223186000 | -0.022391000 |
| 1 | -6.035534000 | 2.716912000 | 0.189606000 |
| 1 | -7.391164000 | 0.688907000 | -0.049933000 |
| 1 | -6.337881000 | -1.530337000 | -0.295602000 |
| 1 | 0.048754000 | 3.622347000 | 0.291766000 |
| 1 | -0.845112000 | 5.917271000 | 0.478311000 |
| 1 | -3.324773000 | 6.250638000 | 0.512676000 |
| 1 | -4.806258000 | 4.300522000 | 0.348432000 |
| 1 | -0.319307000 | -3.043923000 | 1.384700000 |
| 1 | 0.379749000 | -5.347951000 | 1.916088000 |
| 1 | 2.705410000 | -6.089178000 | 1.404455000 |
| 1 | 4.320825000 | -4.483367000 | 0.478242000 |
| 1 | 5.589890000 | -3.134690000 | -0.458612000 |
| 1 | 7.158582000 | -1.305550000 | -0.935640000 |
| 1 | 6.433761000 | 1.051322000 | -0.847336000 |
| 1 | -2.689930000 | -5.340603000 | -1.283328000 |
| 1 | -0.730501000 | -3.700717000 | -0.801710000 |
| 1 | 3.619578000 | 5.449579000 | -0.020955000 |
| 1 | 1.473069000 | 4.183627000 | 0.379978000 |

TD calculation of 6c-Folded

```
%mem=4GB
%nprocshared=8
%chk=Gryko4-folded-TD-DFT
#P B3LYP/6-31G** td(NStates=10) geom=checkpoint guess=read
```

Gryko4-folded-TD-DFT

0 1

TD calculation of 6c-Twisted

```
%mem=4GB
%nprocshared=8
%chk=Gryko4-twist-TD-DFT
#P B3LYP/6-31G** td(NStates=10) geom=checkpoint guess=read
```

Gryko4-twist-TD-DFT

0 1

TD-UB3LYP/6-31G** CALCULATION RESULTS

Excited states from <AA,BB:AA,BB> singles matrix for **6a'-Folded**:

Ground to excited state transition electric dipole moments (Au):

| Osc. | state | X | Y | Z | Dip. S. |
|--------|-------|---------|---------|---------|---------|
| 0.0653 | 1 | -0.2520 | 0.9101 | -0.1088 | 0.9037 |
| 0.0000 | 2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.1973 | 3 | -1.5437 | 0.4853 | -0.0394 | 2.6201 |
| 0.0000 | 4 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.4489 | 5 | -2.2368 | -0.4598 | 0.0739 | 5.2202 |
| 0.1443 | 6 | 0.6808 | -1.0826 | -0.0798 | 1.6417 |
| 0.0000 | 7 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.0772 | 8 | 0.4049 | -0.8240 | -0.0092 | 0.8430 |
| 0.0000 | 9 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.0000 | 10 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |

Excitation energies and oscillator strengths for **6a'-Folded**:

Excited State 1: Singlet-A 2.9498 eV 420.31 nm
f=0.0653 <S**2>=0.000
143 ->147 0.11154
144 ->145 0.61512
144 ->147 -0.29928

This state for optimization and/or second-order correction.
Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -1723.24382316
Copying the excited state density for this state as the 1-
particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 2.9867 eV 415.12 nm
f=0.0000 <S**2>=0.000
144 ->146 0.69551

Excited State 3: Singlet-A 3.0740 eV 403.33 nm
f=0.1973 <S**2>=0.000
143 ->145 -0.25442
144 ->145 0.29995
144 ->147 0.57076

Excited State 4: Singlet-A 3.4729 eV 357.00 nm
f=0.0000 <S**2>=0.000
142 ->145 -0.10464
143 ->146 0.64414
144 ->148 0.23736

Excited State 5: Singlet-A 3.5102 eV 353.21 nm
f=0.4489 <S**2>=0.000
142 ->146 0.11709
143 ->145 0.62167
144 ->147 0.25779

Excited State 6: Singlet-A 3.5880 eV 345.55 nm
f=0.1443 <S**2>=0.000
143 ->147 0.64923
144 ->145 -0.11325
144 ->149 -0.15240
144 ->151 -0.13981

Excited State 7: Singlet-A 3.7319 eV 332.22 nm
f=0.0000 <S**2>=0.000
142 ->147 0.17543
143 ->146 -0.20814
144 ->148 0.59095
144 ->150 0.23563

Excited State 8: Singlet-A 3.7393 eV 331.57 nm
f=0.0772 <S**2>=0.000
143 ->147 0.10992
144 ->149 0.66679
144 ->151 -0.10461

Excited State 9: Singlet-A 3.7684 eV 329.01 nm
f=0.0000 <S**2>=0.000
142 ->145 -0.37247
142 ->147 -0.23316
144 ->148 -0.18829
144 ->150 0.49461

Excited State 10: Singlet-A 3.9043 eV 317.56 nm
f=0.0000 <S**2>=0.000
142 ->145 0.55868
143 ->146 0.10527
143 ->148 -0.10363
144 ->150 0.37522

Excited states from <AA, BB:AA, BB> singles matrix for **6a'-Twisted:**

| | state | X | Y | Z | Dip. S. |
|--------|-------|--------|--------|--------|---------|
| Osc. | | | | | |
| | 1 | 0.0507 | 0.8786 | 0.0000 | 0.7746 |
| 0.0554 | | | | | |
| | 2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.2908 | 0.0845 |
| 0.0061 | | | | | |

| | | | | | |
|--------|----|---------|--------|---------|--------|
| 0.2334 | 3 | 1.6724 | 0.5700 | 0.0000 | 3.1218 |
| 0.0019 | 4 | 0.0000 | 0.0000 | 0.1506 | 0.0227 |
| 0.3941 | 5 | -2.0933 | 0.4014 | 0.0000 | 4.5432 |
| 0.1262 | 6 | 0.6123 | 1.0263 | 0.0000 | 1.4284 |
| 0.0039 | 7 | 0.0000 | 0.0000 | -0.2087 | 0.0436 |
| 0.0724 | 8 | 0.4895 | 0.7467 | 0.0000 | 0.7972 |
| 0.0003 | 9 | 0.0000 | 0.0000 | -0.0535 | 0.0029 |
| 0.0133 | 10 | 0.0000 | 0.0000 | 0.3733 | 0.1394 |

Excitation energies and oscillator strengths for **6a'-Twisted:**

Excited State 1: Singlet-A 2.9206 eV 424.51 nm
 f=0.0554 <S**2>=0.000
 143 ->147 -0.10233
 144 ->145 0.61781
 144 ->147 -0.29933

This state for optimization and/or second-order correction.
 Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -1723.24828936
 Copying the excited state density for this state as the 1-
 particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 2.9527 eV 419.90 nm
 f=0.0061 <S**2>=0.000
 144 ->146 0.69629

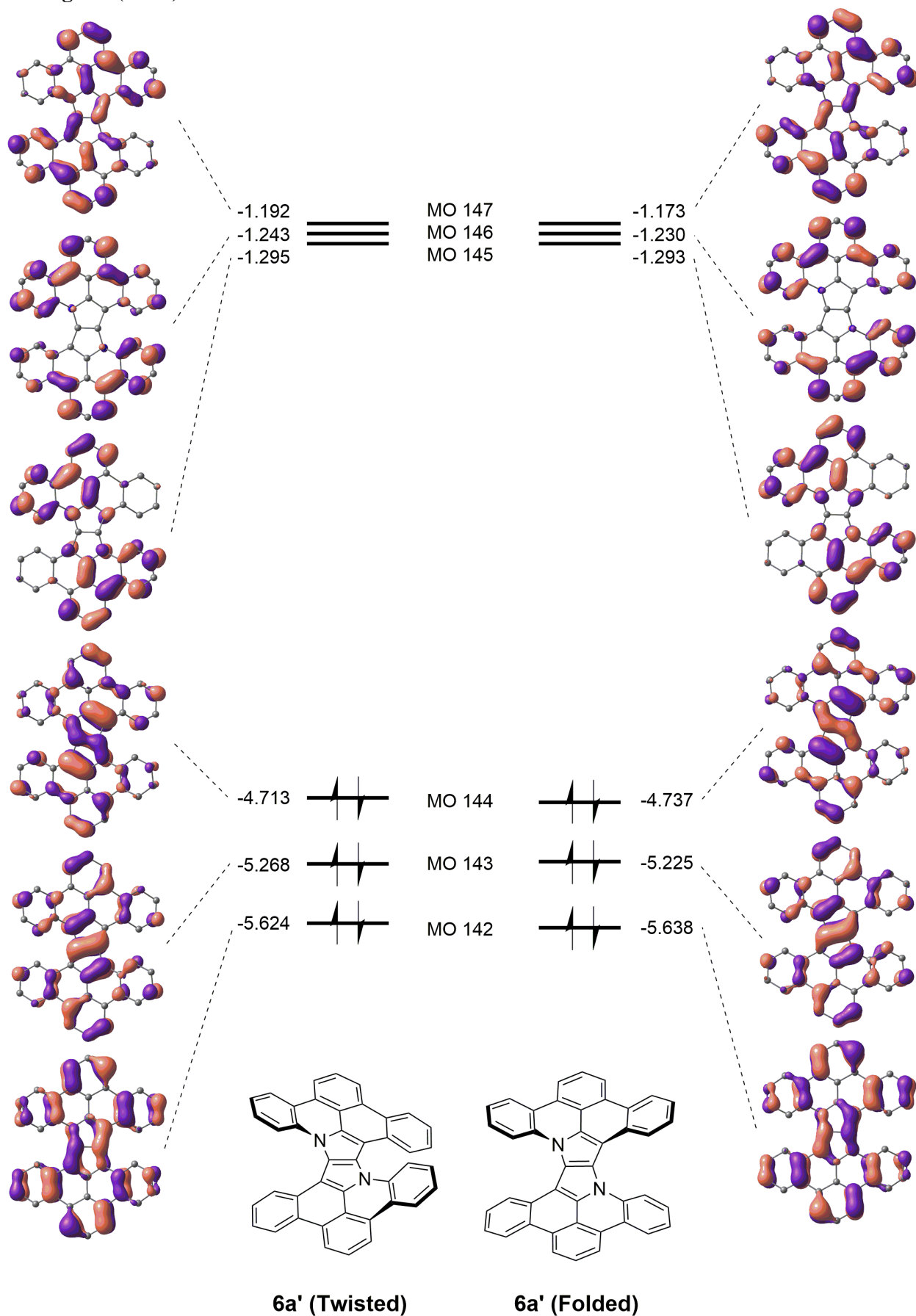
Excited State 3: Singlet-A 3.0522 eV 406.22 nm
 f=0.2334 <S**2>=0.000
 143 ->145 0.21869
 144 ->145 0.30232
 144 ->147 0.58521

Excited State 4: Singlet-A 3.4910 eV 355.16 nm
 f=0.0019 <S**2>=0.000
 142 ->145 0.10946
 143 ->146 0.62060
 144 ->148 -0.28683

Excited State 5: Singlet-A 3.5403 eV 350.21 nm
 f=0.3941 <S**2>=0.000
 142 ->146 -0.13410
 143 ->145 0.62737
 144 ->147 -0.22438

| | | | |
|-------------------|--------------|-----------|-----------|
| Excited State 6: | Singlet-A | 3.6056 eV | 343.86 nm |
| f=0.1262 | <S**2>=0.000 | | |
| 143 ->147 | 0.63926 | | |
| 144 ->149 | -0.15033 | | |
| 144 ->151 | -0.17789 | | |
| | | | |
| Excited State 7: | Singlet-A | 3.6993 eV | 335.16 nm |
| f=0.0039 | <S**2>=0.000 | | |
| 142 ->147 | 0.18711 | | |
| 143 ->146 | 0.24929 | | |
| 144 ->148 | 0.57329 | | |
| 144 ->150 | 0.23825 | | |
| | | | |
| Excited State 8: | Singlet-A | 3.7071 eV | 334.45 nm |
| f=0.0724 | <S**2>=0.000 | | |
| 143 ->147 | 0.10028 | | |
| 144 ->149 | 0.66621 | | |
| 144 ->151 | -0.10533 | | |
| | | | |
| Excited State 9: | Singlet-A | 3.7437 eV | 331.18 nm |
| f=0.0003 | <S**2>=0.000 | | |
| 142 ->145 | -0.31560 | | |
| 142 ->147 | -0.23133 | | |
| 144 ->148 | -0.18609 | | |
| 144 ->150 | 0.53778 | | |
| | | | |
| Excited State 10: | Singlet-A | 3.8865 eV | 319.01 nm |
| f=0.0133 | <S**2>=0.000 | | |
| 141 ->145 | 0.10157 | | |
| 142 ->145 | 0.59788 | | |
| 143 ->146 | -0.11261 | | |
| 143 ->148 | 0.10573 | | |
| 144 ->150 | 0.30690 | | |

MO diagram (in eV) of 6a'



 Excited states from <AA,BB:AA,BB> singles matrix for **6b'-Folded**:

| | state | X | Y | Z | Dip. S. |
|--------|-------|---------|---------|---------|---------|
| Osc. | | | | | |
| | 1 | 1.1027 | -0.8335 | 0.3161 | 2.0105 |
| 0.1449 | | | | | |
| | 2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.0000 | | | | | |
| | 3 | -0.0829 | -0.1289 | 0.0471 | 0.0257 |
| 0.0020 | | | | | |
| | 4 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.0000 | | | | | |
| | 5 | 2.2058 | 1.4251 | 0.0497 | 6.8990 |
| 0.5914 | | | | | |
| | 6 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.0000 | | | | | |
| | 7 | -0.4317 | -1.5662 | -0.0995 | 2.6494 |
| 0.2337 | | | | | |
| | 8 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.0000 | | | | | |
| | 9 | -0.2856 | 1.2095 | 0.0255 | 1.5452 |
| 0.1400 | | | | | |
| | 10 | -2.5398 | 0.0870 | -0.4486 | 6.6592 |
| 0.6230 | | | | | |

Excitation energies and oscillator strengths for **6b'-folded**:

Excited State 1: Singlet-AU 2.9408 eV 421.60 nm
 f=0.1449 <S**2>=0.000
 171 ->175 0.12305
 172 ->173 0.68767

This state for optimization and/or second-order correction.
 Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -2672.05703245
 Copying the excited state density for this state as the 1-
 particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-AG 3.1002 eV 399.92 nm
 f=0.0000 <S**2>=0.000
 171 ->174 -0.10286
 172 ->174 0.68871

Excited State 3: Singlet-AU 3.1305 eV 396.06 nm
 f=0.0020 <S**2>=0.000
 171 ->173 0.51306
 172 ->175 -0.47428

Excited State 4: Singlet-AG 3.4148 eV 363.08 nm
 f=0.0000 <S**2>=0.000
 170 ->173 -0.18068
 170 ->175 0.18421

171 ->174 0.61263
172 ->174 0.11137
172 ->176 -0.15312

Excited State 5: Singlet-AU 3.4988 eV 354.37 nm
f=0.5914 <S**2>=0.000
170 ->174 0.13039
171 ->173 0.36729
172 ->175 0.36824
172 ->177 0.43021

Excited State 6: Singlet-AG 3.5235 eV 351.88 nm
f=0.0000 <S**2>=0.000
170 ->173 0.62329
171 ->174 0.15073
172 ->176 -0.25181

Excited State 7: Singlet-AU 3.6012 eV 344.29 nm
f=0.2337 <S**2>=0.000
170 ->174 -0.17172
171 ->173 -0.26268
171 ->175 0.20678
172 ->175 -0.30416
172 ->177 0.49918

Excited State 8: Singlet-AG 3.6286 eV 341.68 nm
f=0.0000 <S**2>=0.000
170 ->173 0.23296
170 ->175 0.12197
171 ->174 0.18606
172 ->176 0.61321

Excited State 9: Singlet-AU 3.6971 eV 335.36 nm
f=0.1400 <S**2>=0.000
170 ->174 -0.42038
171 ->173 0.11462
171 ->175 0.43733
172 ->173 -0.12497
172 ->175 0.13819
172 ->177 -0.14876
172 ->178 -0.20881

Excited State 10: Singlet-AU 3.8188 eV 324.67 nm
f=0.6230 <S**2>=0.000
170 ->174 0.50067
171 ->175 0.43987

Excited states from <AA, BB: AA, BB> singles matrix for **6b'-Twisted:**

| Osc. | state | X | Y | Z | Dip. S. |
|--------|-------|--------|---------|---------|---------|
| 0.1518 | 1 | 1.4055 | -0.3630 | 0.0000 | 2.1071 |
| 0.0145 | 2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.4373 | 0.1913 |
| 0.0098 | 3 | 0.1439 | 0.3272 | 0.0000 | 0.1278 |
| 0.0040 | 4 | 0.0000 | 0.0000 | 0.2180 | 0.0475 |
| 0.5609 | 5 | 0.2955 | -2.5409 | 0.0000 | 6.5433 |
| 0.0035 | 6 | 0.0000 | 0.0000 | -0.2019 | 0.0408 |
| 0.2404 | 7 | 0.9935 | 1.3208 | 0.0000 | 2.7315 |
| 0.0118 | 8 | 0.0000 | 0.0000 | -0.3649 | 0.1332 |
| 0.0919 | 9 | 0.7930 | 0.6208 | 0.0000 | 1.0142 |
| 0.6351 | 10 | 1.8694 | -1.8074 | 0.0000 | 6.7614 |

Excitation energies and oscillator strengths for **6b'-Twisted:**

Excited State 1: Singlet-B 2.9396 eV 421.78 nm
 f=0.1518 <S**2>=0.000
 171 ->175 -0.12361
 172 ->173 0.68731

This state for optimization and/or second-order correction.
 Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -2672.06126474
 Copying the excited state density for this state as the 1-
 particle RhoCI density.

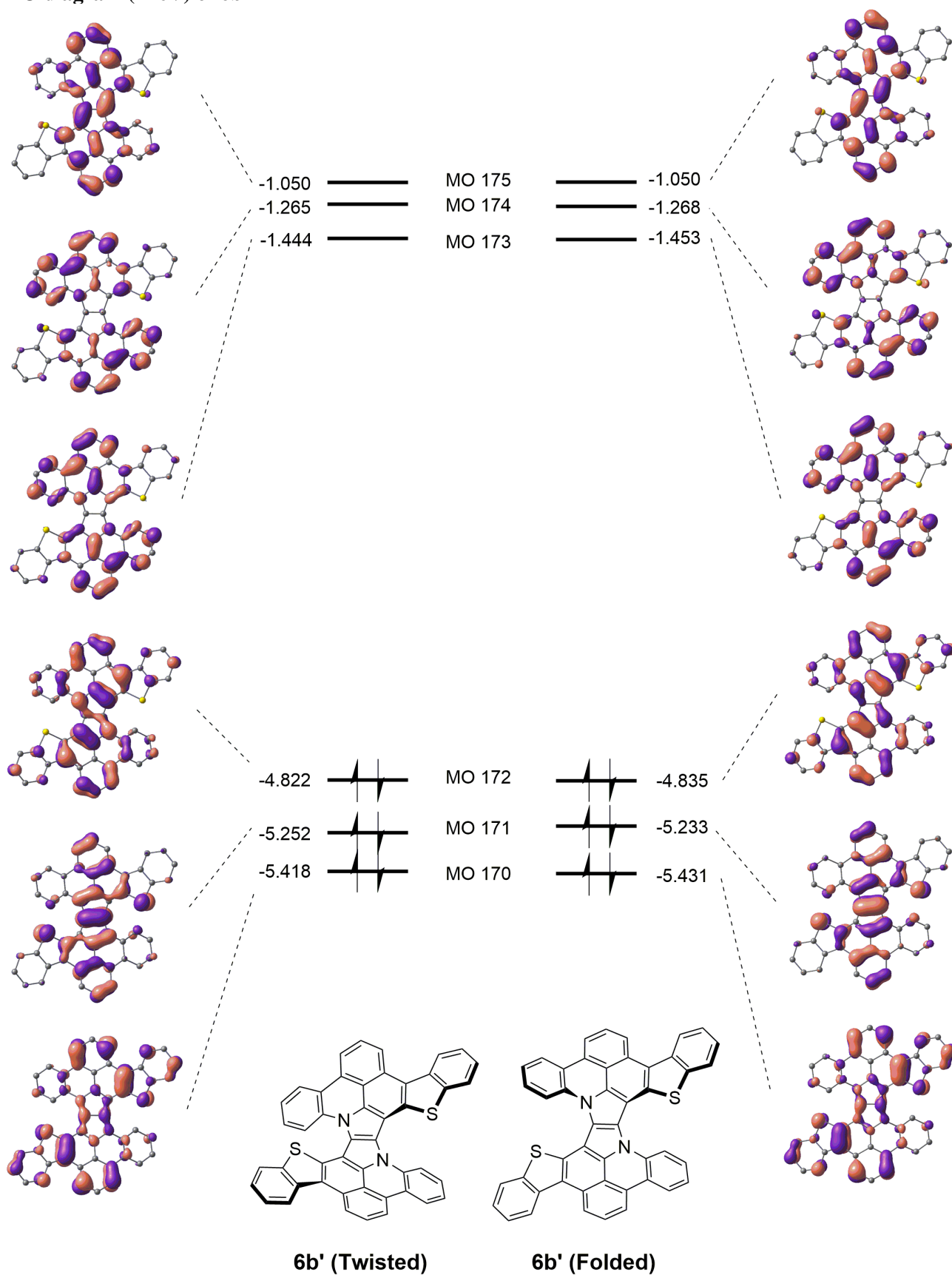
Excited State 2: Singlet-A 3.0976 eV 400.26 nm
 f=0.0145 <S**2>=0.000
 171 ->174 -0.10166
 172 ->174 0.68878

Excited State 3: Singlet-B 3.1384 eV 395.06 nm
 f=0.0098 <S**2>=0.000
 171 ->173 0.49172
 172 ->175 0.49438

Excited State 4: Singlet-A 3.4341 eV 361.03 nm
 f=0.0040 <S**2>=0.000
 170 ->173 -0.17181
 170 ->175 -0.19175
 171 ->174 0.60667
 172 ->174 0.11413
 172 ->176 -0.17811

| | | | |
|-------------------|--------------|-----------|-----------|
| Excited State 5: | Singlet-B | 3.4989 eV | 354.35 nm |
| f=0.5609 | <S**2>=0.000 | | |
| 170 ->174 | 0.14464 | | |
| 171 ->173 | 0.39210 | | |
| 172 ->175 | -0.35500 | | |
| 172 ->177 | 0.42148 | | |
| Excited State 6: | Singlet-A | 3.5197 eV | 352.26 nm |
| f=0.0035 | <S**2>=0.000 | | |
| 170 ->173 | 0.59365 | | |
| 171 ->174 | 0.10692 | | |
| 172 ->176 | -0.32842 | | |
| Excited State 7: | Singlet-B | 3.5923 eV | 345.14 nm |
| f=0.2404 | <S**2>=0.000 | | |
| 170 ->174 | -0.11806 | | |
| 171 ->173 | -0.27218 | | |
| 171 ->175 | -0.15174 | | |
| 172 ->175 | 0.30086 | | |
| 172 ->177 | 0.52160 | | |
| 172 ->178 | 0.10513 | | |
| Excited State 8: | Singlet-A | 3.6041 eV | 344.01 nm |
| f=0.0118 | <S**2>=0.000 | | |
| 170 ->173 | 0.30853 | | |
| 170 ->175 | -0.11771 | | |
| 171 ->174 | 0.21916 | | |
| 172 ->176 | 0.56992 | | |
| Excited State 9: | Singlet-B | 3.6969 eV | 335.37 nm |
| f=0.0919 | <S**2>=0.000 | | |
| 170 ->174 | 0.48506 | | |
| 171 ->175 | 0.42019 | | |
| 172 ->173 | 0.11078 | | |
| 172 ->175 | 0.10999 | | |
| 172 ->178 | 0.18219 | | |
| Excited State 10: | Singlet-B | 3.8339 eV | 323.39 nm |
| f=0.6351 | <S**2>=0.000 | | |
| 170 ->174 | -0.45946 | | |
| 171 ->175 | 0.48179 | | |

MO diagram (in eV) of 6b'



Excited states from <AA, BB:AA, BB> singles matrix for **6c'-Folded:**

| | state | X | Y | Z | Dip. S. |
|--------|-------|---------|---------|---------|---------|
| Osc. | | | | | |
| 0.0571 | 1 | 0.4130 | -0.7827 | 0.1101 | 0.7953 |
| 0.0000 | 2 | -0.0001 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.0770 | 3 | -0.9179 | -0.4173 | 0.0866 | 1.0242 |
| 0.0000 | 4 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.4979 | 5 | 2.2360 | 0.9564 | 0.0747 | 5.9197 |
| 0.2925 | 6 | 1.4082 | -1.1674 | -0.0963 | 3.3551 |
| 0.0000 | 7 | 0.0001 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.0993 | 8 | -0.7083 | -0.7635 | 0.0662 | 1.0890 |
| 0.0000 | 9 | 0.0001 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.3277 | 10 | 1.8360 | -0.2136 | 0.2304 | 3.4697 |

Excitation energies and oscillator strengths for **6c'-Folded:**

Excited State 1: Singlet-A 2.9284 eV 423.39 nm

f=0.0571 <S**2>=0.000

145 ->149 -0.15083

146 ->147 0.67807

This state for optimization and/or second-order correction.

Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -2364.76162025

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 3.0076 eV 412.23 nm

f=0.0000 <S**2>=0.000

145 ->148 -0.11131

146 ->148 0.68950

Excited State 3: Singlet-A 3.0705 eV 403.79 nm

f=0.0770 <S**2>=0.000

145 ->147 0.39329

146 ->149 0.57299

Excited State 4: Singlet-A 3.3529 eV 369.78 nm

f=0.0000 <S**2>=0.000

144 ->149 0.15530

145 ->148 0.66546
146 ->148 0.11615

Excited State 5: Singlet-A 3.4332 eV 361.13 nm
f=0.4979 <S**2>=0.000
144 ->148 -0.11916
145 ->147 0.55330
146 ->149 -0.37042
146 ->150 0.13791

Excited State 6: Singlet-A 3.5588 eV 348.38 nm
f=0.2925 <S**2>=0.000
144 ->148 -0.17298
145 ->149 0.65342
146 ->147 0.15006

Excited State 7: Singlet-A 3.6470 eV 339.97 nm
f=0.0000 <S**2>=0.000
144 ->147 0.47035
144 ->149 0.22500
146 ->151 -0.45428

Excited State 8: Singlet-A 3.7233 eV 333.00 nm
f=0.0993 <S**2>=0.000
146 ->150 0.67248

Excited State 9: Singlet-A 3.7919 eV 326.97 nm
f=0.0000 <S**2>=0.000
144 ->147 0.48073
146 ->151 0.48773

Excited State 10: Singlet-A 3.8548 eV 321.64 nm
f=0.3277 <S**2>=0.000
144 ->148 0.65344
145 ->149 0.16412

Excited states from <AA,BB:AA,BB> singles matrix for **6c'-Twisted:**

| | | | | | |
|--------|---|---------|---------|--------|--------|
| 0.0603 | 1 | -0.5096 | 0.7667 | 0.0000 | 0.8475 |
| 0.0075 | 2 | 0.0000 | 0.0000 | 0.3202 | 0.1025 |
| 0.1156 | 3 | 1.1377 | 0.4924 | 0.0000 | 1.5368 |
| 0.0003 | 4 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0597 | 0.0036 |
| 0.4673 | 5 | -2.1817 | -0.8792 | 0.0000 | 5.5329 |

| | | | | | |
|--------|----|---------|---------|---------|--------|
| 0.2460 | 6 | -1.1376 | 1.2257 | 0.0000 | 2.7965 |
| 0.0023 | 7 | -0.0001 | 0.0000 | -0.1598 | 0.0255 |
| 0.0883 | 8 | -0.7287 | -0.6686 | 0.0000 | 0.9781 |
| 0.0048 | 9 | 0.0000 | 0.0000 | -0.2278 | 0.0519 |
| 0.3417 | 10 | 1.8553 | -0.4310 | 0.0000 | 3.6278 |

Excitation energies and oscillator strengths for **6c'-Twisted:**

Excited State 1: Singlet-A 2.9049 eV 426.82 nm
f=0.0603 <S**2>=0.000

145 ->149 -0.14246

146 ->147 0.68107

This state for optimization and/or second-order correction.

Total Energy, E(TD-HF/TD-KS) = -2364.76693952

Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-A 2.9758 eV 416.64 nm
f=0.0075 <S**2>=0.000

146 ->148 0.69221

Excited State 3: Singlet-A 3.0695 eV 403.93 nm
f=0.1156 <S**2>=0.000

145 ->147 0.35211

146 ->149 0.59981

Excited State 4: Singlet-A 3.3756 eV 367.29 nm
f=0.0003 <S**2>=0.000

144 ->149 -0.16892

145 ->148 0.66400

146 ->148 0.10155

Excited State 5: Singlet-A 3.4475 eV 359.63 nm
f=0.4673 <S**2>=0.000

144 ->148 0.12430

145 ->147 0.58070

146 ->149 -0.32980

146 ->150 -0.12979

Excited State 6: Singlet-A 3.5911 eV 345.25 nm
f=0.2460 <S**2>=0.000

144 ->148 0.21175

145 ->149 0.64309

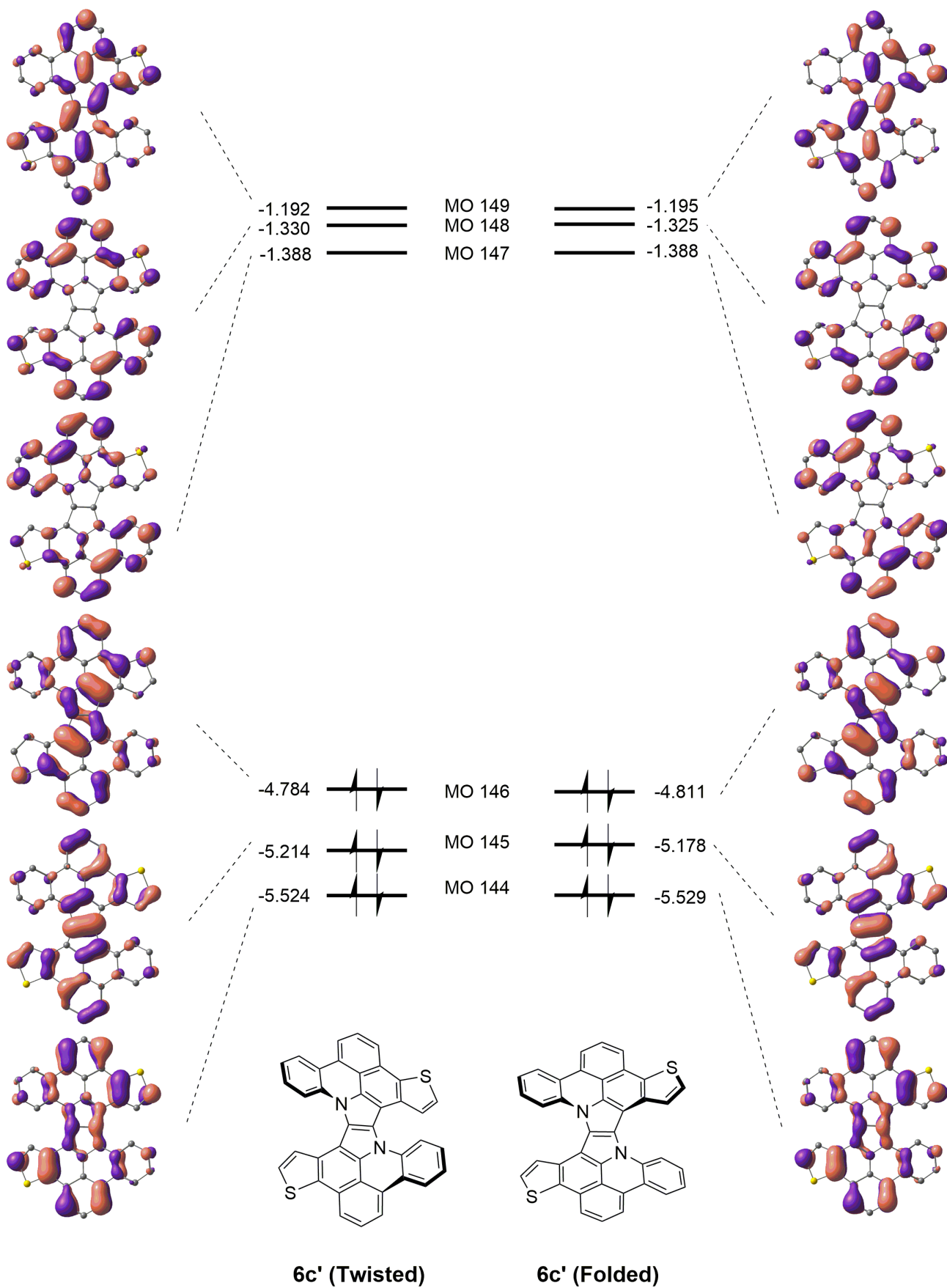
146 ->147 0.13972

Excited State 7: Singlet-A 3.6350 eV 341.08 nm
f=0.0023 <S**2>=0.000

144 ->147 0.41924

| | | | |
|-------------------|--------------|-----------|-----------|
| 144 ->149 | 0.20142 | | |
| 146 ->151 | 0.51244 | | |
| | | | |
| Excited State 8: | Singlet-A | 3.6842 eV | 336.53 nm |
| f=0.0883 | <S**2>=0.000 | | |
| 146 ->150 | 0.67517 | | |
| | | | |
| Excited State 9: | Singlet-A | 3.7741 eV | 328.51 nm |
| f=0.0048 | <S**2>=0.000 | | |
| 144 ->147 | 0.52477 | | |
| 146 ->151 | -0.44005 | | |
| | | | |
| Excited State 10: | Singlet-A | 3.8449 eV | 322.46 nm |
| f=0.3417 | <S**2>=0.000 | | |
| 144 ->148 | 0.64534 | | |
| 145 ->149 | -0.20589 | | |

MO diagram (in eV) of 6c'





Cite this: *Chem. Commun.*, 2016, 52, 11539

Received 18th July 2016,
Accepted 24th August 2016

DOI: 10.1039/c6cc05904j

www.rsc.org/chemcomm

The role of steric hindrance in the intramolecular oxidative aromatic coupling of pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles†

Maciej Krzeszewski,^a Paweł Świder,^a Łukasz Dobrzycki,^b Michał K. Cyrański,^b Witold Danikiewicz^{*a} and Daniel T. Gryko^{*a}

The presence of steric hindrance triggers different reaction pathways in the intramolecular oxidative aromatic coupling of tetraaryl-pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles and leads to the formation of a fluorene moiety and a new cationic π -system linked together by a spiro carbon atom. Computational studies elegantly rationalized these results. These previously unknown functional dyes emit red light with reasonable efficiency.

Oxidative aromatic coupling and the Scholl reaction are often the methods of choice in the synthesis of large π -extended scaffolds.¹ Indeed, in some cases over 100 C–C bonds are formed from suitable precursors furnishing truly amazing polycyclic aromatic hydrocarbons in one synthetic operation.² Yet despite being known for almost 150 years, the oxidative aromatic coupling reaction continues to surprise chemists.³ The breakthrough works of various groups,⁴ most prominently Müllen⁵ and Durola,⁶ have proven that there is often no obvious relationship between steric hindrance and the output of this reaction. A general set of rules which would predict when and how this reaction occurs is still beyond our current reach. Additionally, the mechanistic aspects are still under discussion,^{1a,7} although Waldvogel and co-workers have recently made significant progress.⁸

The extraordinarily easy access to 1,2,4,5-tetraaryl-pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles⁹ and their intrinsic electron-rich core make them ideal building blocks for the study on oxidative aromatic coupling.¹⁰ Our examination of the relationship between the structure of aromatic compounds and the results of oxidative aromatic coupling has provided key information for truly

understanding this system as well as the discovery of a new fluorophore. Herein we present the results of this study.

We began our investigation with the preparation of the corresponding 2-arylbenzaldehydes **1b–f** using Suzuki–Miyaura coupling. In order to obtain aldehydes **1b–c** and **1e–f**, respective bromides (iodides) were reacted with 2-formylphenylboronic acid. To synthesize derivative **1d**, 2-bromobenzaldehyde was reacted with 3,5-dimethylphenylboronic acid. Aldehydes **1b–f** were synthesized in 60–98% yields (see the ESI†), and they were subsequently used in the synthesis of tetraaryl-pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles, a procedure developed and optimized in our laboratory (Scheme 1).^{9b} Desired products **4a–e** were smoothly obtained in yields ranging from 34% to 48% (Scheme 1 and Table 1). The only exception was the reaction of electron-rich aldehyde **3f**. The expected compound **4f** (based on ESI-MS of the crude reaction mixture) did not form and only tarry products were observed. The most plausible reason behind this result is the low intrinsic stability of hypothetical compound **4f** possessing an electron-rich pyrrolo[3,2-*b*]pyrrole core decorated with electron-donating substituents. Most likely, the oxidation potential of **4f** is low enough to facilitate its immediate transformation into polymeric materials in the presence of air.

In accordance with our previous results,¹⁰ we subjected **4b–4e** to FeCl₃ in MeNO₂/CH₂Cl₂. In the case of substrates **4b** and **4c**, ladder-type π -expanded pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles **5b** and **5c** were formed according to our expectations *via* double intramolecular oxidative aromatic coupling (Scheme 1 and Table 1). On the other hand, unexpected results were observed for more congested compounds. Derivatives **4d** (R₁ = R₂ = Me) and **4e** (R₁ = R₂ = Br) were reacted with iron(III) chloride and produced very polar red products. Analysis of their NMR spectra led to inconclusive results and eventually the structure of compound **6e** was verified *via* X-ray crystallography. The single crystal structure of compound **6e** was established based on the procedures described in the references given in the ESI.† To our surprise the structure of compound **6e** contained a spiro carbon atom (Fig. 1).

The structures of **4d** and **4e** differ from their analogues **4b** and **4c** in that they possess two substituents (Me or Br) adjacent

^a Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland. E-mail: dtgryko@icho.edu.pl, witold.danikiewicz@icho.edu.pl

^b Warsaw University, Chemistry Department, Pasteura 1, 01-224 Warsaw, Poland. E-mail: chamis@chem.uw.edu.pl

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra, UV-Vis absorption and emission spectra, details of DFT calculations and data on the crystal structure of compound (**6f**). CCDC 1487685. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6cc05904j



Supporting Information

**The role of steric hindrance in intramolecular oxidative aromatic
coupling of pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles**

Maciej Krzeszewski,^a Paweł Świder,^a Łukasz Dobrzycki,^b Michał Cyrański,^{b*} Witold
Danikiewicz,^{a*} and Daniel T. Gryko^{a*}

^[a] *Institute of Organic Chemistry PAS, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland*
E-mail: dtgryko@icho.edu.pl

^[b] *The Czochralski Laboratory of Advanced Crystal Engineering, Faculty of Chemistry, University of Warsaw,
Żwirki i Wigury 101, 02089 Warsaw, Poland*

Table of contents

| | |
|--|-----|
| 1. General remarks..... | S2 |
| 2. Experimental section | S3 |
| 3. X-ray crystallography | S9 |
| 4. Normalized absorption and emission spectra for synthesized compounds. | S12 |
| 5. Cartesians coordinates of calculated structures | S14 |
| 6. ¹ H and ¹³ C NMR spectra of synthesized compounds. | S40 |

1. General remarks.

All reagents and solvents were purchased from commercial sources and were used as received unless otherwise noted. Reagent grade solvents (CH₂Cl₂, hexanes) were distilled prior to use. DMF was dried over magnesium sulfate, then distilled and stored under argon. Transformations with moisture and oxygen sensitive compounds were performed under a stream of argon. The reaction progress was monitored by means of thin layer chromatography (TLC), which was performed on aluminium foil plates, covered with Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) or Aluminium oxide 60 F₂₅₄ (neutral, Merck). Products purification was done by means of column chromatography with Kieselgel 60 (Merck) or Aluminium oxide (Fluka). Occasionally, dry column vacuum chromatography (DCVC) for purification of products obtained was performed using Silica gel Type D 5F. The identity and purity of prepared compounds were proved by ¹H NMR and ¹³C NMR spectrometry as well as by MS-spectrometry (*via* EI-MS or ESI-MS). NMR spectra were measured on Bruker AM 500 MHz, Bruker AM 600 MHz, Varian 600 MHz, Varian 400 MHz or Varian 200 MHz instruments with TMS as internal standard. All chemical shifts are given in ppm. All melting points for crystalline products were measured with automated melting point apparatus EZ-MELT and were given without correction. The absorbance and fluorescence spectra were measured in dichloromethane on Perkin – Elmer Lambda 25 UV/VIS and Hitachi F-7000 respectively.

Linear optical measurements

Steady-state fluorescence measurements were performed with dilute solutions (10⁻⁶M, optical density<0.1) contained in standard 1 cm quartz cuvettes at room temperature. Compounds were dissolved in dichloromethane unless otherwise noted. Emission spectra were obtained, for each compound, under excitation at λ=310 nm. Fluorescence quantum yields were measured by using quinine hemisulfate monohydrate in 0.5M sulfuric acid as a standard. For spiro derivatives emission spectra were obtained, under excitation at λ=500 nm. Fluorescence quantum yields were measured by Rhodamine 6g in ethanol as a standard.

2. Experimental section

Compounds **4a** and **5a** were synthesized according to procedures published in [1]

General procedures for the synthesis of aldehydes (1b-f)

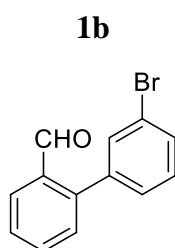
METHOD A SUZUKI-MIYaura COUPLING

Synthesis of **1b**, **1c** and **1f**. 1-bromo-3-iodobenzene/ 3-methoxybromobenzene/ 3,5-dimethoxybromobenzene (20 mmol), 2-formylphenylboronic acid (24 mmol), K_2CO_3 (40 mmol), PPh_3 (20% mol), $Pd(OAc)_2$ (10% mol) were placed in a 100 mL Schlenk flask, which was flushed with argon prior to use. Then 50 mL of 1:1 v/v mixture of toluene and water was added, and the resulting mixture was stirred at 80 °C for 16 h. After cooling two layers were separated, water layer was extracted with ethyl acetate (3× 20 mL). Organic layers were combined and dried, solvent was evaporated and crude products were purified by means of flash column chromatography.

In case of **1e** different ratio of substrates was applied. Synthesis of **1e**. 1,3,5-tribromobenzene (50 mmol), 2-formylphenylboronic acid (20 mmol), K_2CO_3 (40 mmol), PPh_3 (20% mol), $Pd(OAc)_2$ (10% mol).

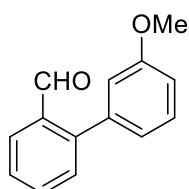
METHOD B SUZUKI-MIYaura COUPLING

Synthesis of **1d**. 2-bromobenzaldehyde (20 mmol), 3,5-dimethylphenylboronic acid (24 mmol), K_2CO_3 (40 mmol), PPh_3 (20% mol), $Pd(OAc)_2$ (10% mol) were placed in a 100 mL Schlenk flask, which was flushed with argon prior to use. Then 50 mL of 1:1 v/v mixture of toluene and water was added, and the resulting mixture was stirred at 80 °C for 16 h. After cooling two layers were separated, water layer was extracted with ethyl acetate (3× 20 mL). Organic layers were combined and dried, solvent was evaporated and crude products were purified by means of flash column chromatography.

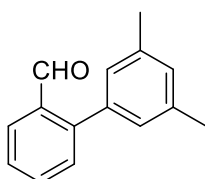


Beige solid. Yield 3.12 g (60%). $R_f = 0.52$ (SiO_2 , DCM/hexanes, 1:1). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.98 (s, 1H), 8.03 (dt, J 7.8, 1.1 Hz, 1H), 7.64 (dd, J 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.60 – 7.55 (m, 2H), 7.53 (t, J 7.6 Hz, 1H), 7.41 (dd, J 7.7, 0.7 Hz, 1H), 7.34 (t, J 7.7 Hz, 1H), 7.32 – 7.28 (m, 1H). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 191.7, 144.2, 139.9, 133.7, 132.7, 131.2, 130.6, 129.8, 128.8, 128.3, 127.9, 122.6. HRMS (EI) calcd for $C_{13}H_9OBr$: 259.9837 [M^+], found: 259.9842.

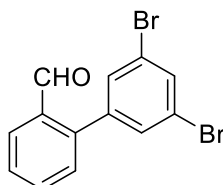
¹ Krzeszewski, M.; Gryko, D. T. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2893–2899.

1c

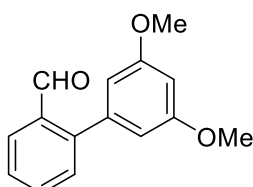
Colorless oil. Yield 5.56 g (88%). $R_f = 0.46$ (SiO₂, DCM/hexanes, 1:1). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 10.00 (s, 1H), 8.02 (dd, J 7.8, 0.5 Hz, 1H), 7.63 (td, J 7.5, 0.8 Hz, 1H), 7.49 (t, J 7.6 Hz, 1H), 7.45 (dd, J 7.6, 0.4 Hz, 1H), 7.37 (t, J 7.9 Hz, 1H), 6.98 (dd, J 8.2, 2.2 Hz, 1H), 6.95 (d, J 7.5 Hz, 1H), 6.93 – 6.91 (m, 1H), 3.85 (s, 3H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 192.4, 159.5, 145.8, 139.2, 133.8, 133.5, 130.6, 129.4, 127.8, 127.4, 122.7, 115.7, 113.6, 55.3. HRMS (EI) calcd for C₁₄H₁₂O: 212.0837 [M⁺], found: 212.0841.

1d

White solid. Yield 4.12 g (98%). $R_f = 0.42$ (SiO₂, DCM/hexanes, 1:2). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9.99 (s, 1H), 8.01 (d, J 7.8 Hz, 1H), 7.60 (dd, J 7.5, 1.2 Hz, 1H), 7.47 (t, J 7.6 Hz, 1H), 7.43 (d, J 7.7 Hz, 1H), 7.07 (s, 1H), 6.99 (s, 2H), 2.38 (s, 6H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 192.7, 146.3, 138.0, 137.7, 133.8, 133.4, 130.7, 129.7, 128.0, 127.5, 127.4, 21.27. HRMS (EI) calcd for C₁₅H₁₄O: 210.1045 [M⁺], found: 210.1043.

1e

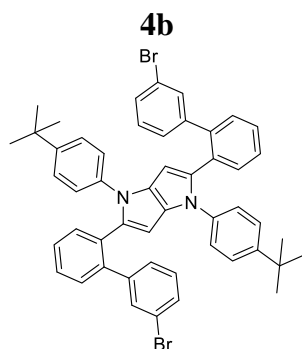
Beige solid. Yield 4.39 g (65%). $R_f = 0.48$ (SiO₂, DCM/hexanes, 1:1). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9.98 (s, 1H), 8.03 (dd, J 7.8, 0.8 Hz, 1H), 7.76 (t, J 1.7 Hz, 1H), 7.66 (td, J 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.55 (t, J 7.6 Hz, 1H), 7.48 (d, J 1.7 Hz, 2H), 7.38 (dd, J 7.7, 0.6 Hz, 1H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 191.1, 142.5, 141.4, 133.8, 133.7, 133.6, 131.6, 130.6, 128.8, 128.3, 123.0. HRMS (EI) calcd for C₁₃H₈Br₂O: 337.8942 [M⁺], found: 337.8952.

1f

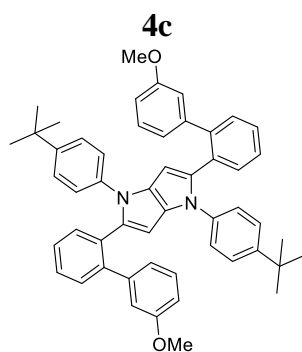
White solid. Yield 5.24 g (83%). $R_f = 0.38$ (SiO₂, DCM/hexanes, 1:1). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 10.01 (s, 1H), 8.01 (dd, J 7.8, 0.9 Hz, 1H), 7.62 (td, J 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.52 – 7.47 (m, 1H), 7.45 (dd, J 7.6, 0.6 Hz, 1H), 6.54 (t, J 2.2 Hz, 1H), 6.51 (d, J 2.2 Hz, 2H), 3.82 (s, 6H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 192.3, 160.7, 145.9, 139.8, 133.8, 133.4, 130.4, 127.9, 127.3, 108.5, 100.1, 55.5. HRMS (EI) calcd for C₁₅H₁₄O₃: 242.0943 [M⁺], found: 242.0940.

General procedure for the synthesis of tetraarylpyrrolopyrroles (4b-e)

In a 25 mL round-bottom flask equipped with a reflux condenser and magnetic stir bar, 6 mL glacial acetic acid was placed followed by the addition of arylamine (8 mmol), aldehyde (8 mmol) and TsOH (0.8 mmol). The mixture was stirred at 90 °C for 30 min. After that time butane-2,3-dione (4 mmol) was slowly added via syringe and the resulting mixture was stirred at 90 °C for 3 h. The reaction mixture was then cooled to room temperature. The precipitate of the obtained dye was then filtered off and washed with cooled glacial acetic acid. Recrystallization from AcOEt and drying under vacuum afforded pure product.

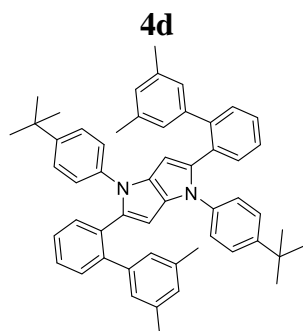


Off-white solid. Yield 1.42 g (43%). $R_f = 0.40$ (SiO₂, DCM/hexanes, 1:4). mp 296-298 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.62 (dd, J 7.5, 1.1 Hz, 2H), 7.39 (td, J 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.35 (td, J 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.23 (dd, J 8.0, 0.9 Hz, 2H), 7.15 (dd, J 7.5, 1.1 Hz, 2H), 7.05 (d, J 8.6 Hz, 4H), 6.91 (t, J 7.9 Hz, 2H), 6.69 (t, J 1.6 Hz, 2H), 6.61 (d, J 7.8 Hz, 2H), 6.51 (d, J 8.6 Hz, 4H), 6.26 (s, 2H), 1.31 (s, 18H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 147.2, 143.4, 139.3, 136.4, 133.9, 132.6, 131.09, 131.02, 129.9, 129.7, 128.93, 128.89, 127.9, 127.8, 127.1, 125.3, 122.4, 121.6, 95.7, 34.3, 31.4. HRMS (ESI- TOF) calcd for C₅₀H₄₄N₂Br₂: 830.1871 [M⁺], found: 830.1852.

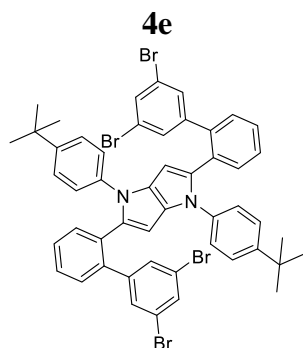


Off-white solid. Yield 1.00 g (34%). $R_f = 0.44$ (SiO₂, DCM/hexanes, 1:2). mp 249-251 °C. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ 7.58 (dd, J 7.5, 1.0 Hz, 2H), 7.24 (dd, J 7.5, 1.1 Hz, 2H), 7.20 – 7.17 (m, 2H), 7.15 – 7.10 (m, 2H), 6.92-6.88 (m, 6H), 6.74 (d, J 8.5 Hz, 4H), 6.71 – 6.65 (m, 2H), 6.51 – 6.46 (m, 4H), 6.31 (s, 2H), 3.34 (s, 6H), 1.20 (s, 18H). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆) δ 159.9, 147.0, 143.2,

141.3, 137.5, 134.9, 133.2, 131.6, 130.45, 130.39, 128.7, 128.3, 128.1, 127.9, 127.6, 125.4, 123.1, 121.4, 114.4, 112.3, 96.3, 54.7, 34.2, 31.4. HRMS (ESI- TOF) calcd for C₅₂H₅₀N₂O₂: 734.3872 [M⁺], found: 734.3878.



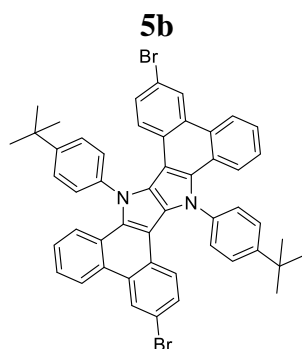
Pale yellow solid. Yield 1.17 g (40%). *R_f* = 0.40 (SiO₂, DCM/hexanes, 1:4). mp 254-255 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.60 – 7.52 (m, 2H), 7.36 – 7.27 (m, 4H), 7.20 – 7.14 (m, 2H), 7.02 (d, *J* 8.6 Hz, 4H), 6.74 (s, 2H), 6.53 (d, *J* 8.6 Hz, 4H), 6.28 (s, 4H), 6.20 (s, 2H), 2.10 (s, 12H), 1.29 (s, 18H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 146.6, 141.2, 141.0, 137.0, 136.6, 134.6, 132.6, 131.1, 130.16, 130.06, 127.6, 127.3, 127.0, 126.3, 124.9, 122.7, 95.6, 34.3, 31.5, 21.5. HRMS (ESI- TOF) calcd for C₅₄H₅₄N₂: 730.4287 [M⁺], found: 730.4291.



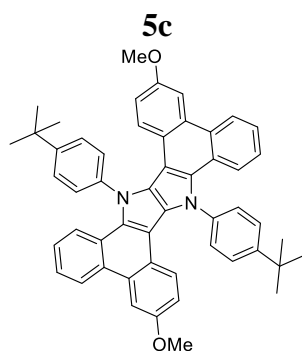
Pale yellow solid. Yield 1.54 g (39%). *R_f* = 0.70 (SiO₂, DCM/hexanes, 1:2). mp 288-290 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.64 (d, *J* 7.5 Hz, 2H), 7.44 - 7.38 (m, 4H), 7.34 (td, *J* 7.6, 1.1 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* 8.4 Hz, 6H), 6.70 (d, *J* 1.6 Hz, 4H), 6.59 (d, *J* 8.6 Hz, 4H), 6.29 (s, 2H), 1.33 (s, 18H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 147.5, 144.8, 137.8, 136.6, 133.8, 132.5, 131.6, 131.3, 130.5, 130.08, 129.95, 128.4, 127.7, 125.5, 122.6, 121.9, 96.2, 34.4, 31.4. HRMS (ESI- TOF) calcd for C₅₀H₄₃Br₄N₂: 987.0160 [M+H⁺], found: 987.0149.

General procedure for the synthesis of π -expanded PPs (5b-c) and spiro compounds (6d-e)

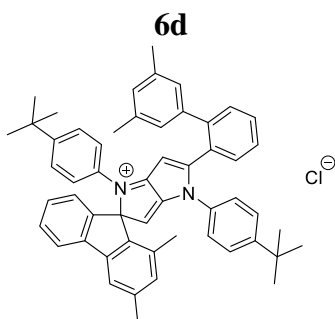
To a flushed with argon prior to use 50 mL round-bottom flask equipped with magnetic stir bar and septum, 12 mL of dry methylene chloride and 1 mmol of adequate TAPP (**4b-e**) were placed. To suspended substrate, 20 mmol of iron(III) chloride dissolved in 12 mL of dry nitromethane were added via syringe. Reaction was conducted at room temperature for 30 min. Then 20 mL of water was added, and resulting mixture was stirred for another 15 min. Two layers were separated, water layer was extracted with methylene chloride (3 × 10 mL). Organic layers were combined and dried, solvent was evaporated and crude product was purified by means of flash column chromatography.



Yellow solid. Yield 413 mg (50%). $R_f = 0.45$ (SiO_2 , DCM/hexanes, 1:2). mp >400 °C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.74 (d, J 1.0 Hz, 2H), 8.60 (d, J 8.2 Hz, 2H), 7.77 (d, J 8.4 Hz, 4H), 7.73 (d, J 8.4 Hz, 4H), 7.52 – 7.40 (m, 4H), 7.23 (d, J 7.6 Hz, 2H), 7.01 (dd, J 8.9, 1.7 Hz, 2H), 6.57 (d, J 8.8 Hz, 2H), 1.60 (s, 18H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 153.8, 151.6, 140.6, 130.5, 128.7, 128.0, 127.2, 126.5, 125.8, 124.5, 123.8, 122.8, 122.0, 120.9, 117.3, 99.7, 35.3, 31.7. (EI) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Br}_2$: 826.1558 [M^+], found: 826.1531.

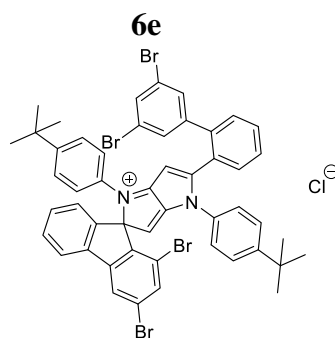


Pale yellow solid. Yield 511 mg (70%). $R_f = 0.40$ (SiO_2 , DCM/hexanes, 1:2). Mp 396-397 °C. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ 8.65 (d, J 7.9 Hz, 2H), 8.16 (s, 2H), 7.96 (d, J 8.2 Hz, 2H), 7.58 (d, J 8.2 Hz, 4H), 7.33 (d, J 8.4 Hz, 4H), 7.27 (t, J 7.0 Hz, 2H), 7.15 (t, J 7.0 Hz, 2H), 6.99 (s, 4H), 3.54 (s, 6H), 1.31 (s, 18H). HRMS (ESI- TOF) calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2$: 730.3559 [M^+], found: 730.3552. ^{13}C NMR was not recorded due to very poor solubility of the compound.



Red solid. Yield 688 mg (90%). $R_f = 0.30$ (SiO_2 , DCM/methanol, 9:1). mp 145 °C (decomp.). ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.07 (s, 1H), 7.80 (d, J 7.5 Hz, 1H), 7.70 (s, 2H), 7.54 – 7.50 (m, 2H), 7.34 (d, J 6.4 Hz, 2H), 7.31 (d, J 6.4 Hz, 2H), 7.21 – 7.10 (m, 3H), 6.99 (d, J 6.5 Hz, 4H), 6.72 (s, 1H), 6.67 (s, 1H), 6.46 (s, 2H), 6.42 (d, J 7.1 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 2.23 (s, 6H), 2.07 (d, J 5.8 Hz, 3H), 1.26 (s, 9H), 1.22 (s, 9H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 179.1, 164.5, 152.36, 152.31, 143.6, 142.97, 142.90, 142.7, 142.3, 136.0, 134.33, 134.21, 133.6, 132.5, 131.9, 131.59, 131.56, 131.2, 130.0, 129.4, 128.7, 128.5, 128.2, 127.49, 127.42, 127.1, 126.7, 126.4, 123.9, 123.5, 122.3, 122.0,

120.8, 120.6, 97.2, 93.9, 35.00, 34.97, 31.3, 31.1, 21.64, 21.55, 17.6. HRMS (ESI- TOF) calcd for $C_{54}H_{53}N_2$: 729.4209 [M^+], found: 729.4218.



Red solid. Yield 918 mg (90%). $R_f = 0.30$ (SiO_2 , DCM/methanol, 9:1). mp 160 °C (decomp.). 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.32 (d, J 7.6 Hz, 1H), 7.93 (d, J 1.5 Hz, 1H), 7.78 (d, J 7.8 Hz, 2H), 7.73 (t, J 7.3 Hz, 2H), 7.69 – 7.63 (m, 2H), 7.56 (t, J 7.5 Hz, 1H), 7.47 (t, J 7.6 Hz, 1H), 7.32 (d, J 8.7 Hz, 2H), 7.29 (d, J 7.6 Hz, 1H), 7.23 (d, J 8.6 Hz, 2H), 7.06 (d, J 8.7 Hz, 2H), 6.92 (s, 2H), 6.72 (s, 1H), 6.67 (s, 1H), 6.54 (d, J 8.5 Hz, 2H), 1.30 (s, 9H), 1.23 (s, 9H). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 178.4, 152.7, 146.7, 143.2, 140.4, 138.4, 135.4, 133.81, 133.71, 132.95, 132.0, 131.2, 130.8, 130.3, 130.1, 129.3, 127.6, 127.3, 127.1, 126.9, 124.3, 124.1, 123.3, 122.7, 122.0, 97.6, 93.7, 35.1, 31.29, 31.13. HRMS (ESI- TOF) calcd for $C_{50}H_{41}Br_4N_2$: 985.0003 [M^+], found: 984.9980.

3. X-ray crystallography

Experimental

The X-ray measurement of **6e** was performed at 100(2) K on a Bruker D8 Venture Photon100 CMOS diffractometer equipped with a mirror monochromator and a CuK α INCOATEC I μ S micro-focus source ($\lambda=1.54178$ Å). A total of 4810 frames were collected with Bruker APEX2 program [2]. The frames were integrated with the Bruker SAINT software package [3] using a narrow-frame algorithm. The integration of the data using a triclinic unit cell yielded a total of 33604 reflections to a maximum θ angle of 65.30° (0.85 Å resolution), of which 7712 were independent (average redundancy 4.357, completeness = 99.5%, $R_{int} = 6.86\%$, $R_{sig} = 5.03\%$) and 5942 (77.05%) were greater than $2\sigma(F^2)$. The final cell constants of $a = 10.9254(12)$ Å, $b = 13.4449(14)$ Å, $c = 15.8457(17)$ Å, $\alpha = 95.900(4)^\circ$, $\beta = 100.524(4)^\circ$, $\gamma = 95.947(4)^\circ$, $V = 2258.4(4)$ Å³, are based upon the refinement of the XYZ-centroids of 9926 reflections above $20 \sigma(I)$ with $5.717^\circ < 2\theta < 130.3^\circ$. Data were corrected for absorption effects using the multi-scan method (SADABS) [4]. The ratio of minimum to maximum apparent transmission was 0.782. The calculated minimum and maximum transmission coefficients (based on crystal size) are 0.3230 and 0.7670.

The structure was solved and refined using SHELXTL Software Package [5] using the space group $P-1$, with $Z=1$ for the formula unit, C₁₀₄H₉₂Br₈Cl₂N₄O. The final anisotropic full-matrix least-squares refinement on F^2 with 656 variables converged at $R1 = 5.38\%$, for the observed data and $wR2 = 14.69\%$ for all data. The goodness-of-fit was 1.045. The largest peak in the final difference electron density synthesis was 1.214 e⁻/Å³ and the largest hole was -0.476 e⁻/Å³ with an RMS deviation of 0.100 e⁻/Å³. On the basis of the final model, the calculated density was 1.562 g/cm³ and $F(000)$, 1066 e⁻.

The investigated crystal was quite small and weakly diffracting thus it was not possible to collect reflections above $2\theta=130.3^\circ$.

The structure contains disordered Et₂O molecule located at the centre of symmetry. Moreover, in the organic cation di-bromo substituted fluorene moiety is disordered over two sites with refined occupancy ratio yielding 0.968(2):0.032(2). Such a minimal degree of disorder was only possible to detect due to the presence of Br substituents. In addition one of the t-butyl group in the cation is disordered as well. There are two alternative positions of this group with refined occupancy ration equal to 0.726(16):0.274(16). To preserve reasonable shape of disordered moieties number of geometry restraints were used.

Most of non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The isotropic approach was applied for atoms of low-occupancy disordered fluorene fragment in the organic cation. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined within the riding model. The temperature factors of

the hydrogen atoms were not refined and were set to be equal to either 1.2 or 1.5 times larger than U_{eq} of the corresponding heavy atom. The atomic scattering factors were taken from the International Tables [6].

References

- [2] APEX2,. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2013.
- [3] SAINT,. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2013.
- [4] SADABS,. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2012.
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467-473; Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112–122.
- [6] *International Tables for Crystallography*, Ed. A. J. C. Wilson, Kluwer: Dordrecht, **1992**, Vol.C.

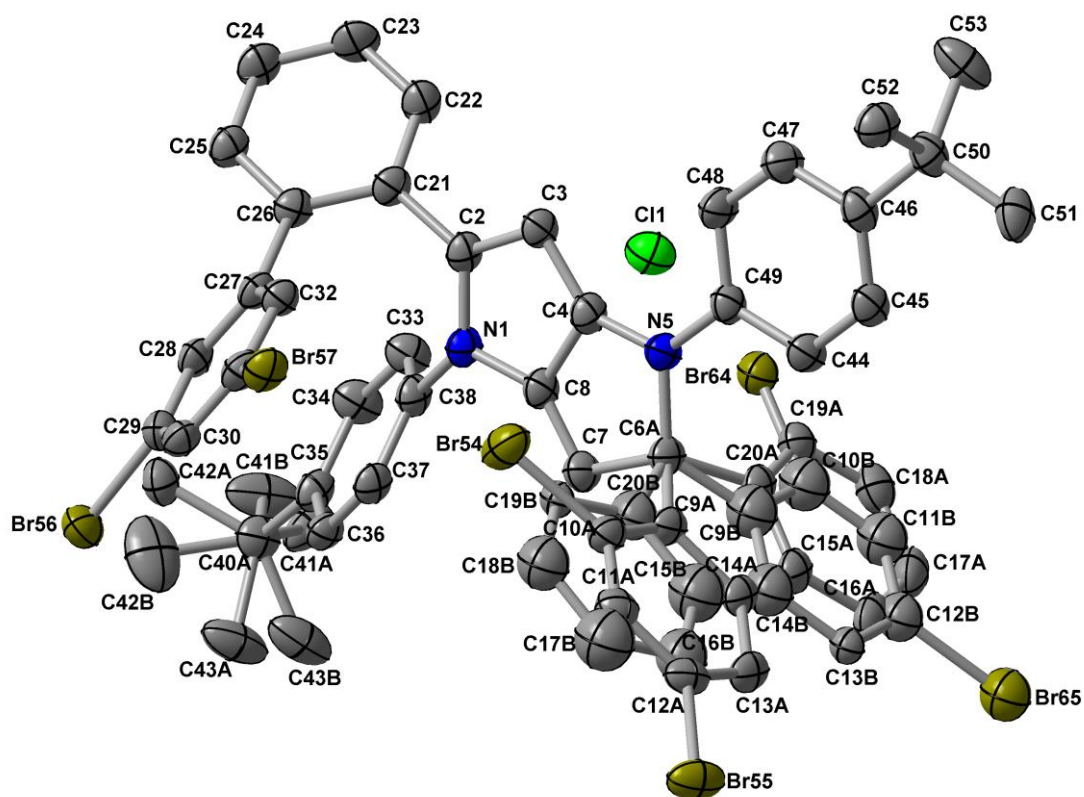


Figure S1. Atom numbering and thermal ellipsoid plot drawn at the 33% probability level. H atoms and disordered Et₂O molecule omitted for clarity.

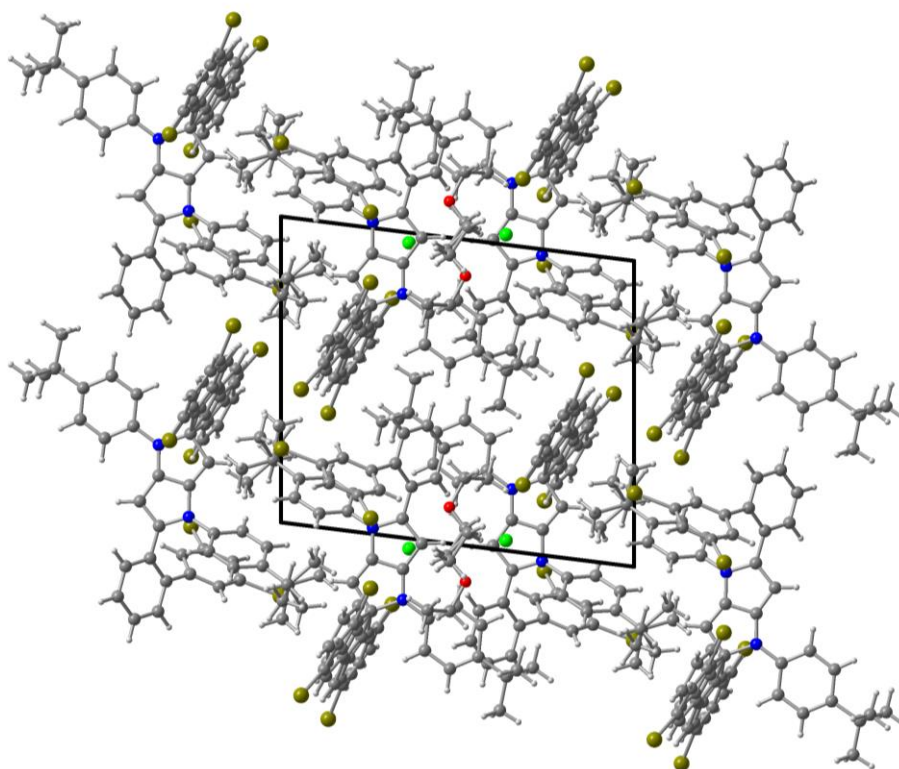
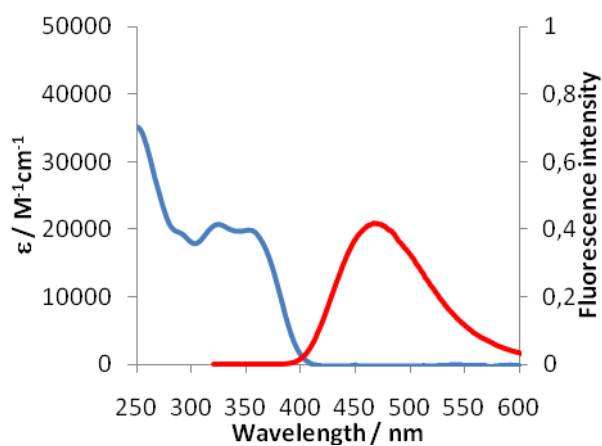


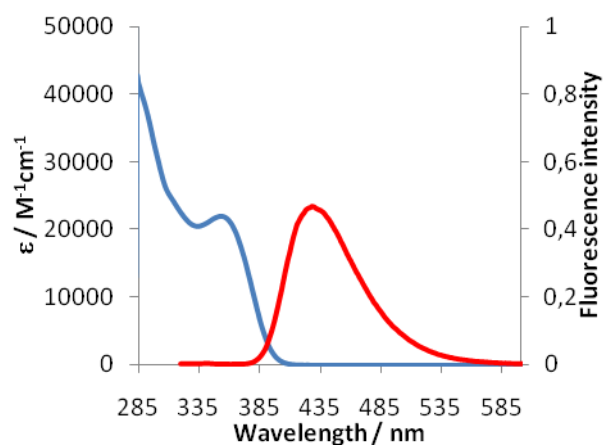
Figure S2. Packing diagram of **6e**, view along [100] direction.

4. Normalized absorption and emission spectra for synthesized compounds.

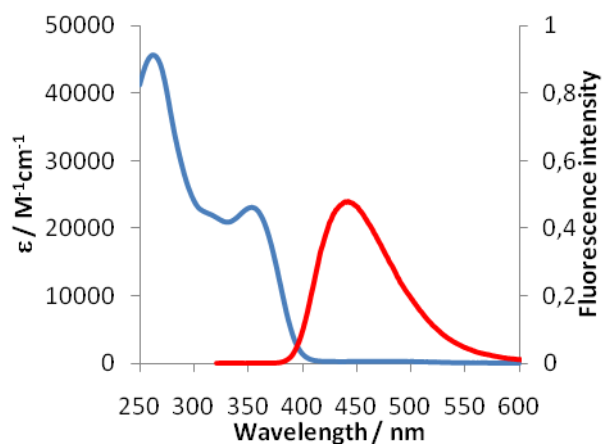
4b



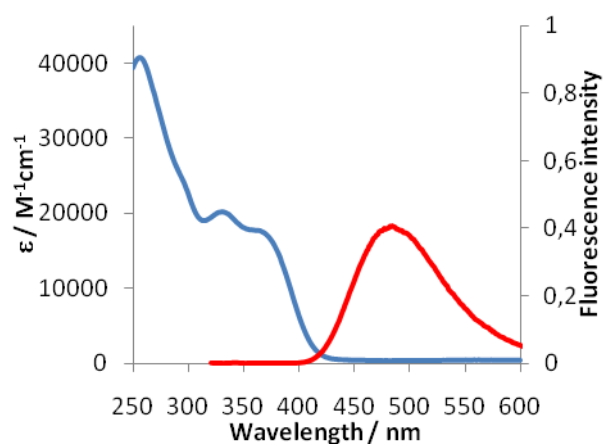
4c (in toluene)



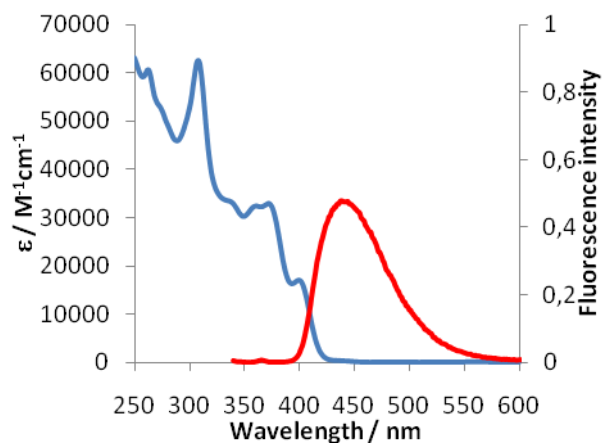
4d



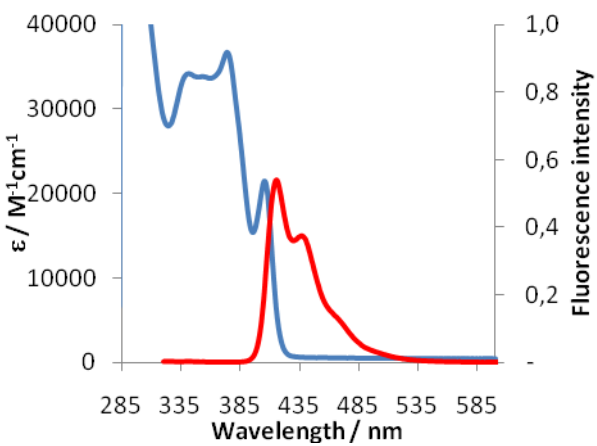
4e



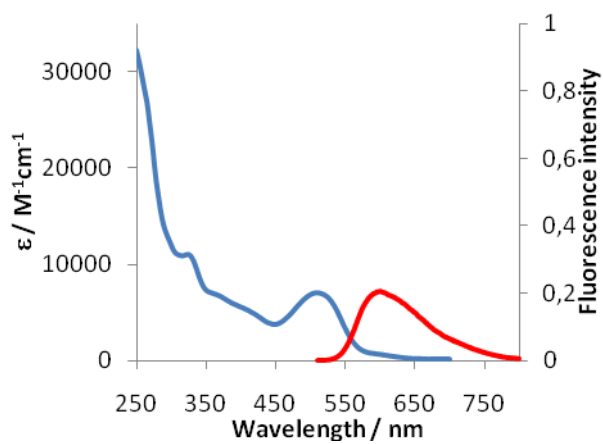
5b



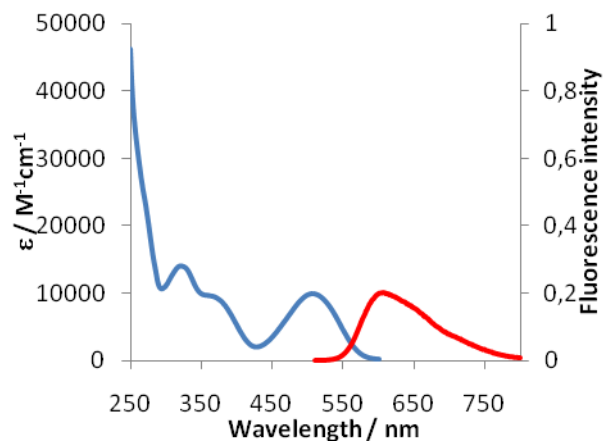
5c (in toluene)



6d



6e

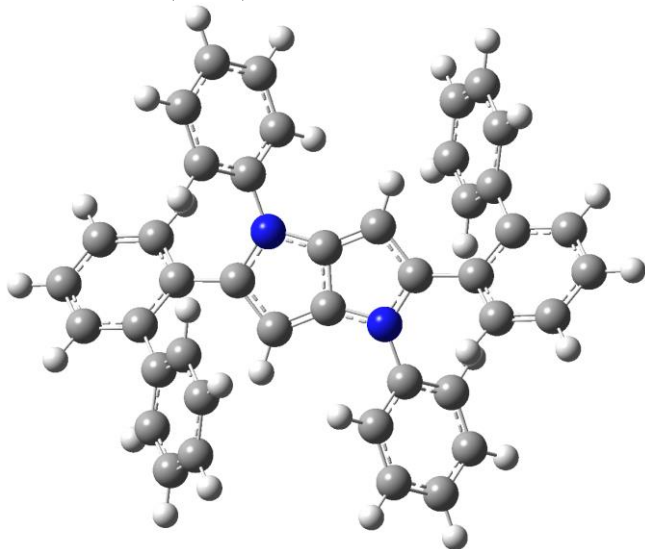


5. Cartesians coordinates of calculated structures

Cartesian coordinates of molecules without bromine atoms in structures:

Substrate (compound 7a):

conformer 1 (16 %)

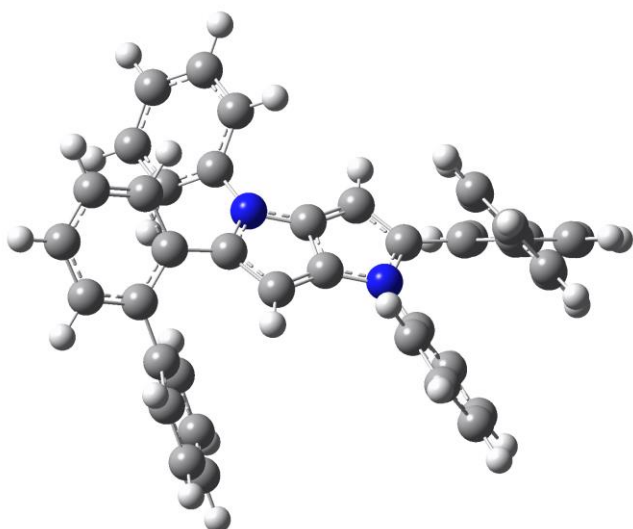


Zero-point correction=0.608367 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=0.642012
Thermal correction to Enthalpy=0.642956
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.538869
SCF Done:E(UM052X) = -1727.69236315

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | -2.04009500 | 0.40596500 | -0.35681500 |
| C | -1.40442500 | -0.85167300 | -0.58324400 |
| C | -0.09187500 | -0.66889100 | -0.21840100 |
| C | 0.09188800 | 0.66887200 | 0.21838000 |
| C | 2.04010800 | -0.40598400 | 0.35679400 |
| C | 1.40443800 | 0.85165500 | 0.58322300 |
| H | -1.89798900 | -1.72458100 | -0.97468800 |
| H | 1.89800400 | 1.72456300 | 0.97466500 |
| C | -3.42428200 | 0.74131200 | -0.67874700 |
| C | -3.70162900 | 1.94823600 | -1.34032900 |
| C | -4.46351900 | -0.18048800 | -0.42825500 |
| C | -4.98749100 | 2.23583800 | -1.76807000 |
| H | -2.89650800 | 2.64106800 | -1.54676000 |
| C | -5.75040700 | 0.13003500 | -0.87122600 |
| C | -6.01410900 | 1.32233900 | -1.53451700 |
| H | -5.18769500 | 3.16253900 | -2.28850300 |
| H | -6.55298300 | -0.56599500 | -0.66273400 |
| H | -7.02144800 | 1.54282800 | -1.86255400 |
| C | 3.42429700 | -0.74132800 | 0.67871800 |
| C | 3.70165800 | -1.94826800 | 1.34026600 |
| C | 4.46352400 | 0.18048700 | 0.42824400 |
| C | 4.98752600 | -2.23587200 | 1.76798600 |
| H | 2.89654300 | -2.64111200 | 1.54668300 |
| C | 5.75042000 | -0.13004000 | 0.87119000 |

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 6.01413600 | -1.32236100 | 1.53444600 |
| H | 5.18774200 | -3.16258600 | 2.28839100 |
| H | 6.55298800 | 0.56600300 | 0.66271200 |
| H | 7.02148000 | -1.54285200 | 1.86246600 |
| N | 1.12654600 | -1.31412500 | -0.12700800 |
| N | -1.12653200 | 1.31410700 | 0.12698500 |
| C | 1.33617200 | -2.65575000 | -0.57698800 |
| C | 0.46884700 | -3.64659600 | -0.12484500 |
| C | 2.36213500 | -2.94486200 | -1.47168700 |
| C | 0.63751200 | -4.95096000 | -0.57903100 |
| H | -0.32004800 | -3.39905600 | 0.57592000 |
| C | 2.52989000 | -4.25520100 | -1.90348800 |
| H | 3.01794200 | -2.15750200 | -1.81947100 |
| C | 1.66903400 | -5.25729100 | -1.46169100 |
| H | -0.03308700 | -5.72691700 | -0.23466900 |
| H | 3.32769800 | -4.49022600 | -2.59528900 |
| H | 1.80123300 | -6.27373900 | -1.80745600 |
| C | -1.33615700 | 2.65573300 | 0.57696400 |
| C | -2.36211400 | 2.94484500 | 1.47166900 |
| C | -0.46883600 | 3.64657900 | 0.12481500 |
| C | -2.52986800 | 4.25518500 | 1.90346900 |
| H | -3.01791900 | 2.15748500 | 1.81945900 |
| C | -0.63749900 | 4.95094300 | 0.57900000 |
| H | 0.32005500 | 3.39903800 | -0.57595500 |
| C | -1.66901600 | 5.25727400 | 1.46166600 |
| H | -3.32767200 | 4.49021000 | 2.59527500 |
| H | 0.03309700 | 5.72690000 | 0.23463200 |
| H | -1.80121300 | 6.27372300 | 1.80742900 |
| C | 4.23651800 | 1.44785600 | -0.31188300 |
| C | 4.64413000 | 2.66330800 | 0.24564800 |
| C | 3.62104200 | 1.44789600 | -1.56837900 |
| C | 4.41786800 | 3.85866700 | -0.42986500 |
| H | 5.11960400 | 2.66915700 | 1.21922500 |
| C | 3.40168300 | 2.64164000 | -2.24597700 |
| H | 3.32938400 | 0.50736100 | -2.02166000 |
| C | 3.79348400 | 3.85053900 | -1.67447400 |
| H | 3.62730900 | 4.77970600 | -2.20406700 |
| C | -4.23653700 | -1.44783200 | 0.31192100 |
| C | -4.64412800 | -2.66330300 | -0.24558500 |
| C | -3.62111100 | -1.44783100 | 1.56844100 |
| C | -4.41789000 | -3.85864000 | 0.42997600 |
| H | -5.11956400 | -2.66918400 | -1.21918000 |
| C | -3.40177600 | -2.64155100 | 2.24608800 |
| H | -3.32947400 | -0.50728000 | 2.02170400 |
| C | -3.79355300 | -3.85047000 | 1.67460800 |
| H | -3.62739700 | -4.77962000 | 2.20423800 |
| H | 4.73136100 | 4.79424500 | 0.01485800 |
| H | 2.93885000 | 2.62796600 | -3.22446100 |
| H | -2.93898300 | -2.62784500 | 3.22458900 |
| H | -4.73136400 | -4.79423300 | -0.01472900 |

conformer 2 (19 %)

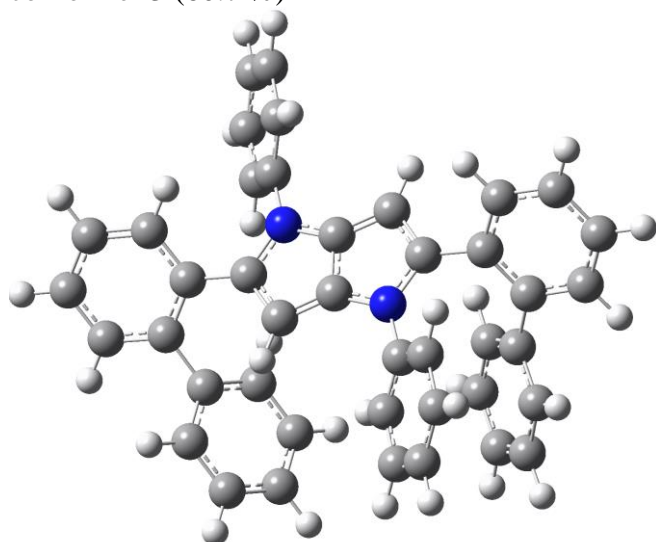


Zero-point correction=0.608137 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy=0.641753
 Thermal correction to Enthalpy=0.642698
 Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.539141
 SCF Done:E(UM052X) = -1727.69280090

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 1.77068500 | 1.20700500 | -0.59400900 |
| C | 0.66368100 | 2.10127900 | -0.54781100 |
| C | -0.41337000 | 1.32747900 | -0.17284800 |
| C | 0.01042200 | -0.02258600 | -0.02862800 |
| C | -2.18469000 | 0.09025800 | 0.35836000 |
| C | -1.07557600 | -0.80707200 | 0.27920000 |
| H | 0.72628300 | 3.16162800 | -0.72640200 |
| H | -1.13338600 | -1.86689300 | 0.46007300 |
| C | 3.14036200 | 1.59164900 | -0.93702600 |
| C | 3.29743800 | 2.38071200 | -2.08562300 |
| C | 4.26844000 | 1.20443300 | -0.18296600 |
| C | 4.56037800 | 2.74673100 | -2.52639900 |
| H | 2.41997800 | 2.66895100 | -2.65140100 |
| C | 5.52919900 | 1.58302200 | -0.64900900 |
| C | 5.68023900 | 2.33501600 | -1.80839800 |
| H | 4.66993100 | 3.34245800 | -3.42257200 |
| H | 6.39887600 | 1.31223800 | -0.06416800 |
| H | 6.67109100 | 2.61783700 | -2.13868100 |
| C | -3.53302800 | -0.23458900 | 0.80656100 |
| C | -4.16827400 | 0.62333400 | 1.72119900 |
| C | -4.15175400 | -1.44808800 | 0.43425700 |
| C | -5.38696600 | 0.27876800 | 2.28026800 |
| H | -3.68116300 | 1.54197800 | 2.01967400 |
| C | -5.37874400 | -1.77498100 | 1.01486300 |
| C | -5.99215400 | -0.92709400 | 1.92867800 |
| H | -5.85868500 | 0.94055300 | 2.99400400 |
| H | -5.86503500 | -2.69423100 | 0.71428200 |
| H | -6.94653600 | -1.20102900 | 2.35897500 |
| N | -1.76802100 | 1.37573700 | 0.08266100 |
| N | 1.36453800 | -0.06977300 | -0.29404500 |
| C | -2.55865200 | 2.55584200 | -0.09290700 |

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | -2.17001600 | 3.71685700 | 0.56843000 |
| C | -3.66590200 | 2.54016700 | -0.93560800 |
| C | -2.90477400 | 4.88320200 | 0.37995500 |
| H | -1.31237100 | 3.69864900 | 1.22971400 |
| C | -4.40168000 | 3.70749800 | -1.10252400 |
| H | -3.94590900 | 1.62917300 | -1.44821600 |
| C | -4.02153200 | 4.87841000 | -0.45067300 |
| H | -2.60884800 | 5.79040600 | 0.88961200 |
| H | -5.26689400 | 3.70395300 | -1.75190600 |
| H | -4.59456100 | 5.78514900 | -0.59114600 |
| C | 2.12253100 | -1.28005800 | -0.34022500 |
| C | 2.01789700 | -2.16663600 | 0.72638600 |
| C | 2.92099300 | -1.56278200 | -1.44394600 |
| C | 2.73196700 | -3.35858000 | 0.68665000 |
| H | 1.41878500 | -1.90383600 | 1.58883800 |
| C | 3.64533800 | -2.74934000 | -1.46157900 |
| H | 2.97274300 | -0.86811500 | -2.27162400 |
| C | 3.55062100 | -3.64776500 | -0.40123900 |
| H | 2.66245900 | -4.05040500 | 1.51555000 |
| H | 4.27308700 | -2.97763300 | -2.31279700 |
| H | 4.11159400 | -4.57263200 | -0.42575500 |
| C | -3.56832200 | -2.36210300 | -0.57833600 |
| C | -3.42167600 | -3.72239600 | -0.28918200 |
| C | -3.18574900 | -1.88863700 | -1.83844300 |
| C | -2.88373600 | -4.58804500 | -1.23586200 |
| H | -3.71378300 | -4.09392900 | 0.68574800 |
| C | -2.65566400 | -2.75612400 | -2.78582100 |
| H | -3.32695700 | -0.84197300 | -2.08241800 |
| C | -2.49921100 | -4.10664200 | -2.48451400 |
| H | -2.08705700 | -4.78251200 | -3.22232200 |
| C | 4.16408300 | 0.47361800 | 1.10335700 |
| C | 3.25861000 | 0.88047600 | 2.08866800 |
| C | 5.00523300 | -0.61371100 | 1.35823000 |
| C | 3.18934400 | 0.20454000 | 3.30195900 |
| H | 2.63135100 | 1.74732800 | 1.91451100 |
| C | 4.93497000 | -1.28805300 | 2.57139200 |
| H | 5.68834700 | -0.94942900 | 0.58749800 |
| C | 4.02606100 | -0.88207400 | 3.54501500 |
| H | 3.97709800 | -1.40248000 | 4.49285200 |
| H | 5.58584400 | -2.13334600 | 2.75441500 |
| H | 2.49758300 | 0.53804600 | 4.06508600 |
| H | -2.76655100 | -5.63752400 | -0.99914000 |
| H | -2.37506700 | -2.38177000 | -3.76170400 |

conformer 3 (60.7 %)

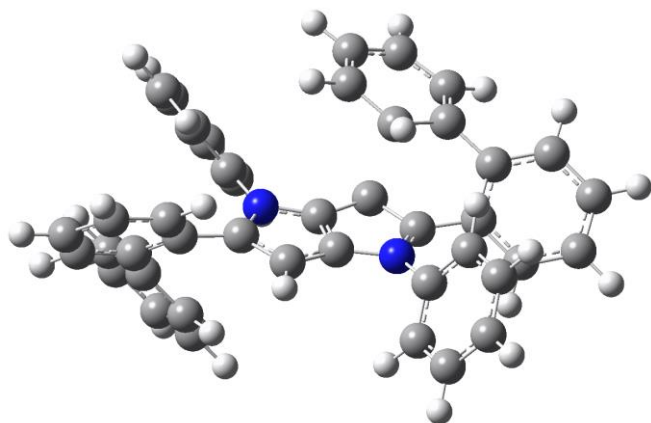


Zero-point correction=0.608377 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=0.641998
Thermal correction to Enthalpy=0.642942
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.538763
SCF Done:E(UM052X) = -1727.69351720

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | -1.68859400 | 1.58734700 | -0.40183600 |
| C | -0.52747000 | 2.35726200 | -0.10141900 |
| C | 0.53704300 | 1.50825800 | -0.31720700 |
| C | 0.04366100 | 0.25175100 | -0.76344800 |
| C | 2.26605200 | 0.13875400 | -0.61376000 |
| C | 1.09779000 | -0.60404600 | -0.96608900 |
| H | -0.54417400 | 3.36710900 | 0.27333300 |
| H | 1.10020900 | -1.62085800 | -1.31893700 |
| C | -3.06653200 | 2.06563300 | -0.27664900 |
| C | -3.36366100 | 3.29774900 | -0.87489100 |
| C | -4.06842400 | 1.34817200 | 0.40962400 |
| C | -4.65463800 | 3.80440000 | -0.84597600 |
| H | -2.57996200 | 3.83429600 | -1.39561800 |
| C | -5.36037900 | 1.87766300 | 0.42288000 |
| C | -5.65703600 | 3.08376900 | -0.20205100 |
| H | -4.87686500 | 4.74897300 | -1.32360600 |
| H | -6.13116400 | 1.34825500 | 0.96824600 |
| H | -6.66683300 | 3.47106900 | -0.16724600 |
| C | 3.64491100 | -0.32447300 | -0.70951400 |
| C | 4.62599800 | 0.53147400 | -1.23681100 |
| C | 3.97939300 | -1.65590700 | -0.37330000 |
| C | 5.91624400 | 0.07554200 | -1.45011700 |
| H | 4.36050800 | 1.54326400 | -1.51267900 |
| C | 5.28488500 | -2.09283300 | -0.60057700 |
| C | 6.24564100 | -1.24142200 | -1.13338100 |
| H | 6.65946500 | 0.73939000 | -1.87047800 |
| H | 5.54783000 | -3.10676200 | -0.32689500 |
| H | 7.25288800 | -1.60244400 | -1.29460600 |
| N | 1.91181200 | 1.41536900 | -0.23156100 |

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| N | -1.33203700 | 0.33255200 | -0.82456200 |
| C | 2.73785000 | 2.44705100 | 0.31862500 |
| C | 2.67638000 | 3.71687600 | -0.24691500 |
| C | 3.55555400 | 2.18081500 | 1.41238100 |
| C | 3.44970500 | 4.73847800 | 0.29581200 |
| H | 2.04169800 | 3.89325800 | -1.10681300 |
| C | 4.33543400 | 3.20561500 | 1.93555300 |
| H | 3.58186300 | 1.18757600 | 1.84145600 |
| C | 4.28175700 | 4.48275400 | 1.38179400 |
| H | 3.40830800 | 5.72900900 | -0.13721900 |
| H | 4.97802100 | 3.00757100 | 2.78305600 |
| H | 4.88677100 | 5.27713800 | 1.79791400 |
| C | -2.16398900 | -0.73513500 | -1.28271100 |
| C | -3.16293000 | -0.49170400 | -2.21989300 |
| C | -1.92209700 | -2.01449900 | -0.79153500 |
| C | -3.94932200 | -1.55363200 | -2.65237000 |
| H | -3.31794800 | 0.50779000 | -2.60382100 |
| C | -2.70321800 | -3.06934500 | -1.24886500 |
| H | -1.16136700 | -2.17267400 | -0.03677500 |
| C | -3.72019400 | -2.84070200 | -2.17148500 |
| H | -4.73106600 | -1.37611900 | -3.37902400 |
| H | -2.52520200 | -4.06684100 | -0.86917400 |
| H | -4.33031900 | -3.66355800 | -2.51992400 |
| C | 2.99493600 | -2.58892200 | 0.23123100 |
| C | 2.76110900 | -3.83312100 | -0.36183200 |
| C | 2.28014800 | -2.23824900 | 1.38215400 |
| C | 1.80719600 | -4.69701100 | 0.16760100 |
| H | 3.30993200 | -4.10855800 | -1.25438200 |
| C | 1.33157900 | -3.10406800 | 1.91389300 |
| H | 2.47744600 | -1.28805200 | 1.86499200 |
| C | 1.08710400 | -4.33225500 | 1.30232500 |
| H | 0.35022900 | -5.00785800 | 1.71725500 |
| C | -3.78804400 | 0.10015100 | 1.16113400 |
| C | -4.64573800 | -0.99696200 | 1.03632800 |
| C | -2.69355800 | 0.01380700 | 2.02799400 |
| C | -4.40722700 | -2.16240000 | 1.75489900 |
| H | -5.48161800 | -0.94310100 | 0.34965600 |
| C | -2.45593800 | -1.15336800 | 2.74569800 |
| H | -2.04690200 | 0.87326700 | 2.16305400 |
| C | -3.31060200 | -2.24461000 | 2.60905800 |
| H | -3.13080600 | -3.14958600 | 3.17525600 |
| H | 1.62744000 | -5.65333900 | -0.30599300 |
| H | 0.79085900 | -2.82677600 | 2.80984900 |
| H | -1.61786000 | -1.20140900 | 3.42980900 |
| H | -5.07448300 | -3.00741700 | 1.64406300 |

Transition state (TS-6 (7a)):

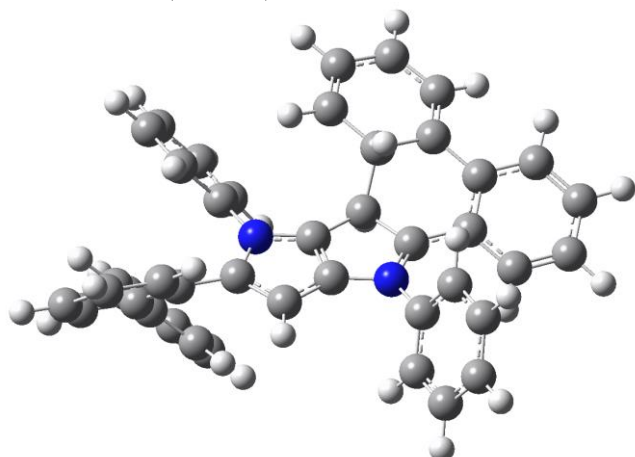


Zero-point correction=0.608054 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=0.640488
Thermal correction to Enthalpy=0.641432
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.542658
SCF Done:E(UM052X) = -1727.65182050

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.36208500 | -0.03990900 | 0.46751500 |
| C | 1.20264600 | -0.92919400 | 0.29224000 |
| C | 0.11476200 | -0.00033800 | 0.05728100 |
| C | 0.61493200 | 1.27898900 | -0.01249100 |
| C | -1.54357900 | 1.36796800 | -0.51590100 |
| C | -0.41501700 | 2.16720200 | -0.38097400 |
| H | 1.10243700 | -1.79289300 | 0.93694900 |
| H | -0.39118900 | 3.23771500 | -0.49648300 |
| C | 3.72685100 | -0.53489600 | 0.60396500 |
| C | 4.71681900 | 0.15707100 | 1.30714400 |
| C | 4.01748100 | -1.78182200 | -0.00312900 |
| C | 5.99866500 | -0.36837100 | 1.39838300 |
| H | 4.47698200 | 1.09179600 | 1.79604000 |
| C | 5.31758200 | -2.28010300 | 0.08654200 |
| C | 6.29905700 | -1.58033000 | 0.77941000 |
| H | 6.76090700 | 0.16590300 | 1.94898100 |
| H | 5.56304900 | -3.21077200 | -0.40823800 |
| H | 7.30229300 | -1.98150700 | 0.83618100 |
| C | -2.90519800 | 1.81824200 | -0.86346800 |
| C | -3.04263000 | 2.60552800 | -2.01145600 |
| C | -4.04043900 | 1.49969400 | -0.09267800 |
| C | -4.28793100 | 3.06808800 | -2.41715900 |
| H | -2.15958800 | 2.83277400 | -2.59622100 |
| C | -5.28596600 | 1.96265500 | -0.52613900 |
| C | -5.41566600 | 2.73618300 | -1.67347300 |
| H | -4.37618500 | 3.67448500 | -3.30894600 |
| H | -6.15880700 | 1.73641400 | 0.07328700 |
| H | -6.39270800 | 3.08862300 | -1.97707300 |
| N | -1.20966500 | 0.04155100 | -0.26549800 |
| N | 1.99963600 | 1.22370600 | 0.22528100 |
| C | -2.03499200 | -1.11513600 | -0.38480200 |
| C | -2.80590300 | -1.30559300 | -1.52856600 |

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | -2.00991100 | -2.06062600 | 0.63513700 |
| C | -3.56359600 | -2.46633700 | -1.64383600 |
| H | -2.81083300 | -0.55475600 | -2.30819900 |
| C | -2.75909700 | -3.22365700 | 0.50098100 |
| H | -1.44845700 | -1.85955600 | 1.53856100 |
| C | -3.53595200 | -3.42834000 | -0.63624500 |
| H | -4.17003400 | -2.62145300 | -2.52663400 |
| H | -2.75273100 | -3.95786400 | 1.29594000 |
| H | -4.12570200 | -4.33041100 | -0.73404500 |
| C | 2.84670500 | 2.37270400 | 0.06531800 |
| C | 3.83710900 | 2.37185900 | -0.91085200 |
| C | 2.61406700 | 3.47947600 | 0.87383800 |
| C | 4.62557900 | 3.50612600 | -1.06339800 |
| H | 3.98418700 | 1.50077100 | -1.53631100 |
| C | 3.40769300 | 4.60993600 | 0.70672800 |
| H | 1.83102300 | 3.44777000 | 1.62123200 |
| C | 4.41270100 | 4.62178900 | -0.25649200 |
| H | 5.40025300 | 3.52087300 | -1.81837800 |
| H | 3.24050200 | 5.47783900 | 1.33042400 |
| H | 5.02748700 | 5.50303000 | -0.38289400 |
| C | -3.96882800 | 0.71037500 | 1.16427200 |
| C | -3.03349300 | 1.01090900 | 2.15980100 |
| C | -4.86941200 | -0.33803700 | 1.37587600 |
| C | -2.99662500 | 0.27188500 | 3.33747800 |
| H | -2.34944900 | 1.83864200 | 2.01679500 |
| C | -4.83121100 | -1.07711200 | 2.55288900 |
| H | -5.58189400 | -0.58923200 | 0.59952900 |
| C | -3.89337900 | -0.77570300 | 3.53623100 |
| H | -3.86819300 | -1.34519600 | 4.45656000 |
| C | 2.93612500 | -2.52995600 | -0.66472400 |
| C | 2.81629900 | -3.89805500 | -0.53917800 |
| C | 1.82743800 | -1.76072100 | -1.23948500 |
| C | 1.68687700 | -4.57682100 | -1.02255100 |
| H | 3.58937100 | -4.45406300 | -0.02399000 |
| C | 0.72730900 | -2.51064200 | -1.81409300 |
| H | 2.10859300 | -0.87473400 | -1.80744600 |
| C | 0.64929800 | -3.87067000 | -1.65968500 |
| H | -0.20392500 | -4.40665000 | -2.05434700 |
| H | -0.04829900 | -1.96746400 | -2.33607900 |
| H | 1.61743400 | -5.64885800 | -0.90399300 |
| H | -2.28031200 | 0.52553800 | 4.10899400 |
| H | -5.53154500 | -1.88942500 | 2.69979900 |

Product (6-membered ring, compound 8a):
conformer 1 (97.8 %)

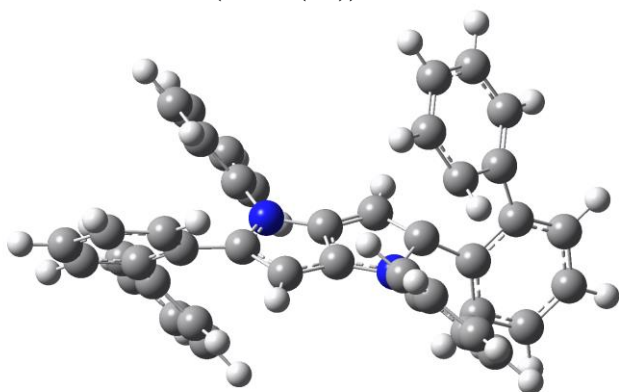


Zero-point correction=0.608887 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=0.641734
Thermal correction to Enthalpy=0.642678
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.541918
SCF Done:E(UM052X) = -1727.66033623

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.42054800 | 0.03904000 | 0.25563300 |
| C | 1.26923600 | -0.93750800 | 0.09192900 |
| C | 0.14124500 | 0.00481800 | -0.16288500 |
| C | 0.60018600 | 1.29233900 | -0.14647200 |
| C | -1.57473400 | 1.37648500 | -0.53865200 |
| C | -0.45854400 | 2.18703800 | -0.39471600 |
| H | 1.15223000 | -1.52069900 | 1.01133200 |
| H | -0.45548800 | 3.26324100 | -0.43515700 |
| C | 3.76278000 | -0.43973500 | 0.45781700 |
| C | 4.76834200 | 0.34991400 | 1.04821600 |
| C | 4.01805000 | -1.79555800 | 0.09869000 |
| C | 6.02333000 | -0.17653500 | 1.27312900 |
| H | 4.54753900 | 1.36113300 | 1.35862100 |
| C | 5.31927400 | -2.28497700 | 0.31510200 |
| C | 6.29752300 | -1.49580100 | 0.88960600 |
| H | 6.78897900 | 0.42718800 | 1.74027100 |
| H | 5.57127000 | -3.28766400 | 0.00138600 |
| H | 7.28843100 | -1.90393300 | 1.04009600 |
| C | -2.95649900 | 1.81814200 | -0.81600500 |
| C | -3.14902800 | 2.63948700 | -1.93157300 |
| C | -4.05512100 | 1.46698600 | -0.00788700 |
| C | -4.41371800 | 3.10538200 | -2.26841000 |
| H | -2.29338200 | 2.89262300 | -2.54561500 |
| C | -5.32131800 | 1.93396600 | -0.37183200 |
| C | -5.50563800 | 2.74251300 | -1.48705700 |
| H | -4.54451700 | 3.73913800 | -3.13562600 |
| H | -6.16575000 | 1.68259400 | 0.25749300 |
| H | -6.49704500 | 3.09768100 | -1.73605800 |
| N | -1.19874500 | 0.04256600 | -0.39970700 |
| N | 1.99697800 | 1.27882600 | 0.09058100 |

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | -2.03938700 | -1.10729500 | -0.50021500 |
| C | -2.85315200 | -1.27679400 | -1.61628000 |
| C | -1.98569700 | -2.06225600 | 0.50911200 |
| C | -3.62578000 | -2.42955900 | -1.71516900 |
| H | -2.87704200 | -0.51842200 | -2.38791500 |
| C | -2.75025900 | -3.21671700 | 0.39148800 |
| H | -1.38498100 | -1.87902100 | 1.39061500 |
| C | -3.57005600 | -3.40154600 | -0.71850200 |
| H | -4.26462000 | -2.57106600 | -2.57701000 |
| H | -2.71928500 | -3.96041700 | 1.17684500 |
| H | -4.16994900 | -4.29808000 | -0.80478800 |
| C | 2.77597900 | 2.48501900 | 0.00116100 |
| C | 3.69848300 | 2.62491800 | -1.02975000 |
| C | 2.53931800 | 3.49611800 | 0.92441000 |
| C | 4.42015000 | 3.80925200 | -1.11895900 |
| H | 3.84586300 | 1.82208900 | -1.74050700 |
| C | 3.26878800 | 4.67684500 | 0.82103500 |
| H | 1.80605500 | 3.35449600 | 1.70834300 |
| C | 4.20746100 | 4.83124000 | -0.19555200 |
| H | 5.14278800 | 3.93626300 | -1.91369900 |
| H | 3.10157400 | 5.47297200 | 1.53383800 |
| H | 4.77082000 | 5.75155000 | -0.27247400 |
| C | -3.92562400 | 0.63853800 | 1.21902900 |
| C | -2.95591200 | 0.91749000 | 2.18773600 |
| C | -4.80903900 | -0.42393100 | 1.43211400 |
| C | -2.86879700 | 0.14333800 | 3.34004600 |
| H | -2.28596500 | 1.75652300 | 2.04507400 |
| C | -4.72051000 | -1.19802600 | 2.58352600 |
| H | -5.54746000 | -0.65838500 | 0.67486100 |
| C | -3.74900500 | -0.91789900 | 3.54020100 |
| H | -3.68495500 | -1.51455000 | 4.44130300 |
| C | 2.97443000 | -2.61726300 | -0.49317600 |
| C | 3.04105800 | -3.99913900 | -0.52551900 |
| C | 1.74961400 | -1.90837000 | -1.03026100 |
| C | 2.00468900 | -4.78025100 | -1.03780000 |
| H | 3.89963600 | -4.50268600 | -0.10231900 |
| C | 0.66819000 | -2.82276200 | -1.51697900 |
| H | 2.05087100 | -1.26283800 | -1.87326900 |
| C | 0.81686900 | -4.16706100 | -1.53197400 |
| H | 0.02027000 | -4.78883100 | -1.91924300 |
| H | -0.23100200 | -2.36308900 | -1.90424900 |
| H | 2.09607700 | -5.85643000 | -1.03850400 |
| H | -2.12686100 | 0.38059300 | 4.09251200 |
| H | -5.40808400 | -2.02102000 | 2.73158600 |

Transition state (TS-5 (7a)):



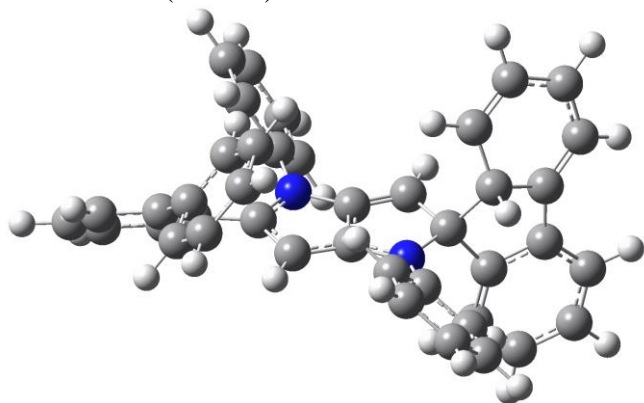
Zero-point correction=0.606598 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=0.639310
Thermal correction to Enthalpy=0.640254
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.540042
SCF Done:E(UM052X) = -1727.64595018

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | -2.24446200 | -0.32162000 | -0.12841400 |
| C | -1.01756600 | -1.07457000 | 0.16094300 |
| C | 0.00788100 | -0.18384700 | 0.13976400 |
| C | -0.49517500 | 1.11013700 | -0.20004800 |
| C | 1.69667900 | 1.26028600 | 0.16825600 |
| C | 0.56363300 | 2.01985400 | -0.15983700 |
| H | -1.01597900 | -2.13051500 | 0.38277500 |
| H | 0.57453000 | 3.07069900 | -0.39432100 |
| C | -3.30066900 | -1.01703500 | -0.94822700 |
| C | -3.33031700 | -1.10858500 | -2.33449200 |
| C | -4.21973900 | -1.72690500 | -0.15989400 |
| C | -4.31279300 | -1.89550500 | -2.93060100 |
| H | -2.59809900 | -0.58449800 | -2.93725400 |
| C | -5.18772900 | -2.52919900 | -0.76096700 |
| C | -5.23328400 | -2.59791500 | -2.14882400 |
| H | -4.35561100 | -1.97395200 | -4.00895000 |
| H | -5.90572000 | -3.06899800 | -0.15696500 |
| H | -5.99024900 | -3.20300300 | -2.63007800 |
| C | 3.05700200 | 1.79848900 | 0.31396000 |
| C | 3.19872700 | 2.92916400 | 1.12780600 |
| C | 4.18402500 | 1.23461100 | -0.31609300 |
| C | 4.44820600 | 3.48774700 | 1.35680400 |
| H | 2.32073800 | 3.34588000 | 1.60549600 |
| C | 5.43188200 | 1.81192500 | -0.06842400 |
| C | 5.56978500 | 2.91895500 | 0.76065800 |
| H | 4.54516300 | 4.35506200 | 1.99603000 |
| H | 6.29961900 | 1.39998700 | -0.56756300 |
| H | 6.54991200 | 3.34665800 | 0.92647200 |
| N | 1.36545500 | -0.06058500 | 0.36854300 |
| N | -1.82348600 | 1.02111600 | -0.44724900 |
| C | 2.19489700 | -1.13219800 | 0.81561300 |
| C | 3.01811300 | -0.96548900 | 1.92513200 |

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.13406300 | -2.34463700 | 0.13582300 |
| C | 3.80745100 | -2.03104100 | 2.34330100 |
| H | 3.04039500 | -0.01839500 | 2.44763200 |
| C | 2.91279300 | -3.40824500 | 0.57675600 |
| H | 1.52100100 | -2.43302900 | -0.75214000 |
| C | 3.75335900 | -3.25216500 | 1.67526100 |
| H | 4.45517800 | -1.90966100 | 3.20158300 |
| H | 2.87685000 | -4.35148500 | 0.04785000 |
| H | 4.36474000 | -4.07934600 | 2.01108600 |
| C | -2.69345200 | 2.15301300 | -0.51160200 |
| C | -2.47870300 | 3.21048800 | 0.37497500 |
| C | -3.74706900 | 2.19554700 | -1.42225200 |
| C | -3.31417200 | 4.32004100 | 0.33717000 |
| H | -1.66771300 | 3.15653200 | 1.09052000 |
| C | -4.58713500 | 3.30494400 | -1.43809500 |
| H | -3.90404900 | 1.38196800 | -2.11415200 |
| C | -4.37189100 | 4.36821700 | -0.56704600 |
| H | -3.14487700 | 5.14017800 | 1.02221700 |
| H | -5.40515100 | 3.34006900 | -2.14518200 |
| H | -5.02480400 | 5.23039000 | -0.59180000 |
| C | 4.09442500 | 0.09018600 | -1.25690200 |
| C | 3.14486200 | 0.07048700 | -2.28322100 |
| C | 4.99441000 | -0.97361400 | -1.14210900 |
| C | 3.09181300 | -0.99914700 | -3.17066300 |
| H | 2.46710400 | 0.90791100 | -2.40213200 |
| C | 4.94083400 | -2.04137200 | -2.03019800 |
| H | 5.71451700 | -0.97486900 | -0.33291700 |
| C | 3.98811200 | -2.05807400 | -3.04520300 |
| H | 3.95077900 | -2.88585000 | -3.74176100 |
| C | -3.92104700 | -1.51845100 | 1.25576300 |
| C | -3.92096400 | -2.45945200 | 2.26249000 |
| C | -3.24782400 | -0.23604300 | 1.42659300 |
| C | -3.25668900 | -2.18431000 | 3.46532800 |
| H | -4.37826900 | -3.42775500 | 2.10195900 |
| C | -2.57946200 | 0.00631100 | 2.68357300 |
| H | -3.81566400 | 0.61861200 | 1.04997100 |
| C | -2.57594500 | -0.96221000 | 3.65536100 |
| H | -2.08128700 | -0.77710800 | 4.59982000 |
| H | 5.63903800 | -2.86197500 | -1.92618100 |
| H | 2.36468500 | -0.99646600 | -3.97294500 |
| H | -2.12480800 | 0.97277500 | 2.86080300 |
| H | -3.24693900 | -2.92616200 | 4.25178200 |

Product (5-membered ring, compound 9a):

conformer 1 (36.8 %)



Zero-point correction=0.607524 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy=0.640733

Thermal correction to Enthalpy=0.641677

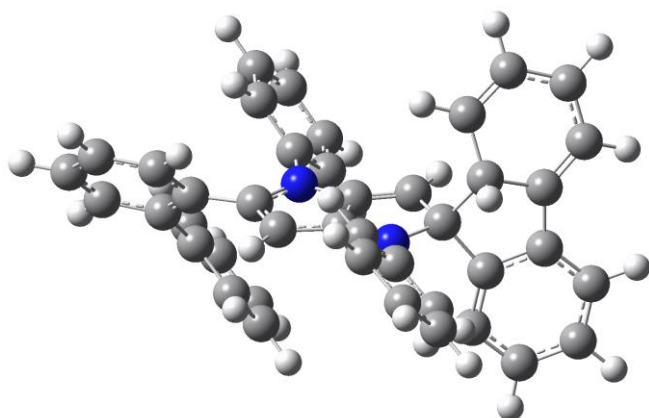
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.538516

SCF Done:E(UM052X) = -1727.65375513

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | -2.24574200 | -0.24232700 | -0.08991100 |
| C | -1.30515000 | -1.40973000 | 0.10324400 |
| C | -0.07125500 | -0.99665700 | -0.21596100 |
| C | -0.10188000 | 0.40291200 | -0.58024500 |
| C | 2.00135500 | -0.31844800 | -0.65231700 |
| C | 1.19892700 | 0.81268600 | -0.85781500 |
| H | -1.65733600 | -2.37914600 | 0.42282700 |
| H | 1.56072400 | 1.77856800 | -1.16226600 |
| C | -3.35336700 | -0.63996800 | -1.06313100 |
| C | -3.27995500 | -0.76596600 | -2.44081000 |
| C | -4.50287600 | -1.00162600 | -0.34291700 |
| C | -4.40353000 | -1.23865300 | -3.11741900 |
| H | -2.37954900 | -0.49198800 | -2.97863600 |
| C | -5.61719000 | -1.49174700 | -1.02831900 |
| C | -5.55643500 | -1.59975900 | -2.41280700 |
| H | -4.38327700 | -1.33059700 | -4.19520000 |
| H | -6.51774700 | -1.76502000 | -0.49364300 |
| H | -6.41769900 | -1.96526500 | -2.95663200 |
| C | 3.45206000 | -0.39089900 | -0.85737000 |
| C | 3.97883600 | -1.47247700 | -1.57640400 |
| C | 4.29396200 | 0.65791200 | -0.43453900 |
| C | 5.32766900 | -1.51507900 | -1.89340100 |
| H | 3.32037900 | -2.26390300 | -1.91009700 |
| C | 5.64918300 | 0.59195300 | -0.76372200 |
| C | 6.16361700 | -0.47805100 | -1.48629300 |
| H | 5.72300800 | -2.34790500 | -2.45902400 |
| H | 6.30411000 | 1.38424700 | -0.42410500 |
| H | 7.21861400 | -0.50590700 | -1.72574500 |
| N | 1.25204600 | -1.41275700 | -0.28284900 |
| N | -1.35388300 | 0.85647700 | -0.52803500 |
| C | 1.69243700 | -2.70555900 | 0.14316500 |
| C | 2.65714300 | -2.82692400 | 1.13886700 |

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 1.10852200 | -3.82773200 | -0.43737800 |
| C | 3.05043900 | -4.09661100 | 1.54512400 |
| H | 3.09507100 | -1.94208700 | 1.58174500 |
| C | 1.49727300 | -5.09325700 | -0.00910000 |
| H | 0.37115100 | -3.70675900 | -1.22151600 |
| C | 2.47005800 | -5.22833700 | 0.97706000 |
| H | 3.80402200 | -4.20083100 | 2.31423800 |
| H | 1.04756100 | -5.97046100 | -0.45460900 |
| H | 2.77595200 | -6.21329600 | 1.30327300 |
| C | -1.71669300 | 2.23329100 | -0.59851100 |
| C | -0.88117100 | 3.17477800 | 0.00478600 |
| C | -2.88473500 | 2.62594400 | -1.25045600 |
| C | -1.20882800 | 4.52279400 | -0.07049100 |
| H | 0.00587200 | 2.85626900 | 0.53942700 |
| C | -3.20842300 | 3.97790200 | -1.29972800 |
| H | -3.52153100 | 1.88992300 | -1.72093100 |
| C | -2.37233100 | 4.92736200 | -0.71933500 |
| H | -0.55853900 | 5.25348800 | 0.39241900 |
| H | -4.11382000 | 4.28781500 | -1.80431000 |
| H | -2.62829400 | 5.97728100 | -0.76961600 |
| C | 3.79912900 | 1.81033100 | 0.36454400 |
| C | 3.11380200 | 1.61407300 | 1.56763400 |
| C | 4.01985100 | 3.11430900 | -0.08659400 |
| C | 2.64183800 | 2.69965500 | 2.29602400 |
| H | 2.96243100 | 0.60679800 | 1.93893300 |
| C | 3.54020700 | 4.20170100 | 0.63854000 |
| H | 4.54971900 | 3.27245300 | -1.01830000 |
| C | 2.84768800 | 3.99693300 | 1.82843600 |
| H | 2.48510700 | 4.84283500 | 2.39838300 |
| C | -4.26410800 | -0.79431600 | 1.07489100 |
| C | -4.87430700 | -1.33172500 | 2.17817600 |
| C | -3.05273300 | 0.09435600 | 1.20158800 |
| C | -4.28694800 | -1.17469200 | 3.44560100 |
| H | -5.76908100 | -1.93279100 | 2.06946700 |
| C | -2.36285100 | -0.00020500 | 2.52191100 |
| H | -3.38499800 | 1.13665000 | 1.04494900 |
| C | -3.00716200 | -0.55789200 | 3.57971600 |
| H | -2.53660300 | -0.55329900 | 4.55480600 |
| H | 3.71159300 | 5.20667800 | 0.27526200 |
| H | 2.12774100 | 2.53645800 | 3.23473000 |
| H | -1.39234800 | 0.46745700 | 2.63785000 |
| H | -4.76735500 | -1.59522400 | 4.31650600 |

conformer 2 (58.4 %)



Zero-point correction=0.607367 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=0.640386
Thermal correction to Enthalpy=0.641330
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.539903
SCF Done:E(UM052X) = -1727.65557752

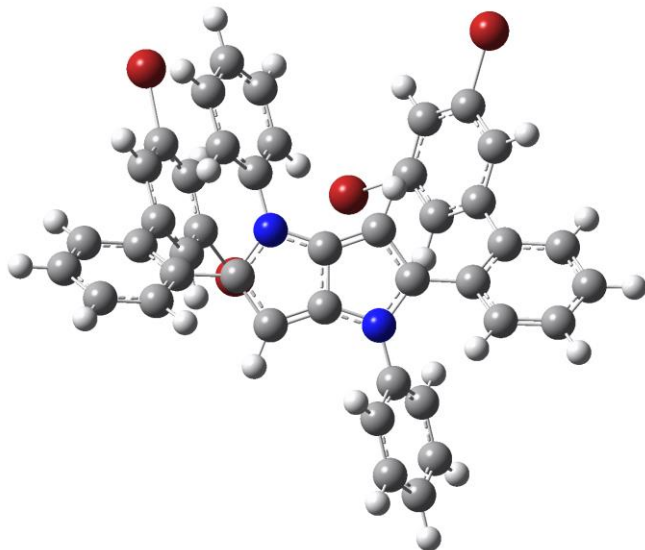
| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | -2.28236000 | -0.27517800 | 0.11756800 |
| C | -1.01274900 | -0.98555400 | 0.52088000 |
| C | 0.00317800 | -0.12467900 | 0.36964100 |
| C | -0.50266900 | 1.15883200 | -0.06916200 |
| C | 1.70762200 | 1.28459300 | 0.18674900 |
| C | 0.57532800 | 2.03957900 | -0.16352300 |
| H | -1.01130400 | -2.01762300 | 0.83845100 |
| H | 0.59686300 | 3.06413600 | -0.49276600 |
| C | -2.98321800 | -1.07186200 | -0.98064400 |
| C | -2.63833600 | -1.17629200 | -2.31864700 |
| C | -4.01445900 | -1.83995300 | -0.41767000 |
| C | -3.37351600 | -2.04759600 | -3.12105000 |
| H | -1.82821400 | -0.58693100 | -2.73308400 |
| C | -4.73322900 | -2.72449700 | -1.22586500 |
| C | -4.40800000 | -2.81364900 | -2.57410400 |
| H | -3.14060000 | -2.13566300 | -4.17384900 |
| H | -5.54000800 | -3.31663300 | -0.81340700 |
| H | -4.96647700 | -3.48469600 | -3.21355000 |
| C | 3.07553900 | 1.81795000 | 0.24615400 |
| C | 3.24309400 | 3.01295000 | 0.95760500 |
| C | 4.18210400 | 1.18584800 | -0.35476500 |
| C | 4.50417900 | 3.56800200 | 1.12024900 |
| H | 2.37939500 | 3.48168000 | 1.41240100 |
| C | 5.44096900 | 1.76490500 | -0.17836300 |
| C | 5.60695700 | 2.93386600 | 0.55527800 |
| H | 4.62468300 | 4.48388200 | 1.68282100 |
| H | 6.29395100 | 1.30184500 | -0.65762200 |
| H | 6.59532900 | 3.35949800 | 0.66898800 |
| N | 1.37722300 | -0.00400700 | 0.51806500 |
| N | -1.82039300 | 1.08502500 | -0.24840200 |
| C | 2.21116000 | -1.04448600 | 1.03219900 |
| C | 3.06068100 | -0.79427400 | 2.10520200 |

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.12334000 | -2.30657700 | 0.45399500 |
| C | 3.85124800 | -1.83009400 | 2.59061400 |
| H | 3.10099500 | 0.19171800 | 2.54893100 |
| C | 2.90469300 | -3.33797200 | 0.96203600 |
| H | 1.48579300 | -2.46327100 | -0.40684400 |
| C | 3.77193200 | -3.10047400 | 2.02466400 |
| H | 4.51851300 | -1.64621600 | 3.42223700 |
| H | 2.84799900 | -4.32106800 | 0.51381200 |
| H | 4.38365600 | -3.90363100 | 2.41369500 |
| C | -2.67724600 | 2.20150100 | -0.48173000 |
| C | -2.45209400 | 3.37701100 | 0.23466500 |
| C | -3.72330200 | 2.11150900 | -1.39848900 |
| C | -3.27021400 | 4.47857600 | 0.01452400 |
| H | -1.65538800 | 3.41765300 | 0.96718600 |
| C | -4.54410600 | 3.21690300 | -1.59644000 |
| H | -3.88590800 | 1.19846100 | -1.95323200 |
| C | -4.31800900 | 4.40007000 | -0.89883600 |
| H | -3.09775200 | 5.39189100 | 0.56822000 |
| H | -5.35748400 | 3.15265700 | -2.30683100 |
| H | -4.95833700 | 5.25635300 | -1.06332500 |
| C | 4.05506900 | -0.02682800 | -1.19925500 |
| C | 3.08352600 | -0.10584500 | -2.20193400 |
| C | 4.93659200 | -1.09674400 | -1.01807300 |
| C | 2.98690200 | -1.24176500 | -2.99838600 |
| H | 2.42487300 | 0.73696400 | -2.37802400 |
| C | 4.83833700 | -2.23126600 | -1.81460500 |
| H | 5.67566500 | -1.04876200 | -0.22764000 |
| C | 3.86219400 | -2.30783500 | -2.80449300 |
| H | 3.79138600 | -3.18855200 | -3.42985100 |
| C | -4.10752300 | -1.55071400 | 1.00275300 |
| C | -4.64143200 | -2.27602300 | 2.03578300 |
| C | -3.35614900 | -0.26745500 | 1.24979800 |
| C | -4.37153200 | -1.90146700 | 3.36340200 |
| H | -5.21326400 | -3.17379200 | 1.83456900 |
| C | -2.90685500 | -0.08615400 | 2.66151700 |
| H | -4.02499600 | 0.56853600 | 0.97561800 |
| C | -3.45806900 | -0.84250700 | 3.64603600 |
| H | -3.18934100 | -0.65426000 | 4.67779000 |
| H | 5.52071700 | -3.05690700 | -1.65909500 |
| H | 2.24378400 | -1.28668900 | -3.78452400 |
| H | -2.21570100 | 0.71606600 | 2.89094800 |
| H | -4.79410300 | -2.46988200 | 4.17866400 |

Cartesian coordinates of molecules with bromine atoms in structures:

Substrate (compound 7e):

conformer 1 (98.9 %)



Zero-point correction=0.567662 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy=0.606899

Thermal correction to Enthalpy=0.607843

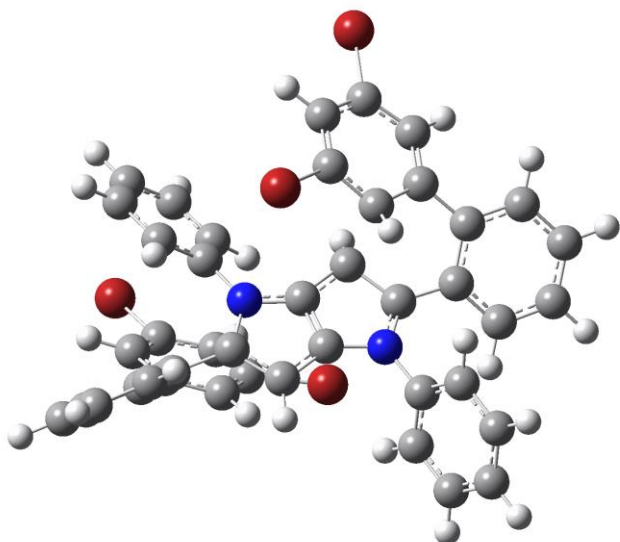
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.490280

SCF Done:E(UM052X) = -12012.0561899

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 0.96826700 | -2.65560500 | -1.19043700 |
| C | -0.16094900 | -3.38729700 | -0.72097300 |
| C | -1.20699900 | -2.48901000 | -0.73160200 |
| C | -0.73765200 | -1.23965200 | -1.21885900 |
| C | -2.91841300 | -1.06269100 | -0.77537500 |
| C | -1.78355300 | -0.35291100 | -1.28089900 |
| H | -0.13341400 | -4.41663500 | -0.40394900 |
| H | -1.79846200 | 0.65921800 | -1.64671500 |
| C | 2.30313400 | -3.21857300 | -1.42038800 |
| C | 2.35886300 | -4.39387400 | -2.18211500 |
| C | 3.49362300 | -2.62591100 | -0.95684800 |
| C | 3.57965000 | -4.95542100 | -2.52951400 |
| H | 1.43647000 | -4.83995700 | -2.53283700 |
| C | 4.71052400 | -3.20007700 | -1.32498900 |
| C | 4.75895000 | -4.34723100 | -2.10991000 |
| H | 3.60927000 | -5.85538800 | -3.12874700 |
| H | 5.62630300 | -2.75683000 | -0.95470000 |
| H | 5.71634800 | -4.77615100 | -2.37473700 |
| C | -4.28940900 | -0.57272800 | -0.66925100 |
| C | -5.34795100 | -1.43901700 | -0.99219500 |
| C | -4.57237700 | 0.77227400 | -0.33147600 |
| C | -6.65889000 | -0.99164300 | -0.98617300 |
| H | -5.13368100 | -2.45802900 | -1.28331000 |
| C | -5.90036900 | 1.19929100 | -0.32832700 |
| C | -6.93702100 | 0.33075700 | -0.64858600 |

| | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|
| H | -7.45922900 | -1.66921500 | -1.25059300 |
| H | -6.11646900 | 2.22211500 | -0.04695200 |
| H | -7.95904500 | 0.68553400 | -0.63329500 |
| N | -2.55203100 | -2.35332300 | -0.45066500 |
| N | 0.60902800 | -1.36563400 | -1.48791600 |
| C | -3.30527100 | -3.35665800 | 0.24162100 |
| C | -3.39617900 | -4.62502400 | -0.32255600 |
| C | -3.89283000 | -3.06438000 | 1.46826000 |
| C | -4.09223000 | -5.61943600 | 0.35795100 |
| H | -2.93923300 | -4.82074800 | -1.28494000 |
| C | -4.59921800 | -4.06151400 | 2.13054200 |
| H | -3.79773500 | -2.07300900 | 1.89237700 |
| C | -4.69660200 | -5.33740500 | 1.57964600 |
| H | -4.16908000 | -6.60925500 | -0.07181000 |
| H | -5.06358700 | -3.84437000 | 3.08308300 |
| H | -5.24194700 | -6.11103800 | 2.10346600 |
| C | 1.41564200 | -0.28441200 | -1.96625100 |
| C | 2.17505900 | -0.42977800 | -3.12098600 |
| C | 1.40023900 | 0.90588800 | -1.24370700 |
| C | 2.95582600 | 0.64146900 | -3.54563900 |
| H | 2.15646100 | -1.36090000 | -3.67217000 |
| C | 2.17139300 | 1.97229400 | -1.68974300 |
| H | 0.83885400 | 0.97519000 | -0.31964500 |
| C | 2.95542600 | 1.83869500 | -2.83335400 |
| H | 3.55656000 | 0.54223100 | -4.44016800 |
| H | 2.18761800 | 2.89459100 | -1.12383700 |
| H | 3.56912100 | 2.66553200 | -3.16543400 |
| C | -3.50796500 | 1.74983300 | 0.00918300 |
| C | -3.46471200 | 2.97205500 | -0.66620500 |
| C | -2.52029700 | 1.44493100 | 0.94886100 |
| C | -2.42410500 | 3.85834500 | -0.41374000 |
| H | -4.21294200 | 3.21681100 | -1.40812000 |
| C | -1.47832600 | 2.33706900 | 1.15232800 |
| H | -2.54461800 | 0.51456100 | 1.50040000 |
| C | -1.40898000 | 3.55325600 | 0.48503500 |
| H | -0.59176500 | 4.23918200 | 0.65568700 |
| C | 3.50157300 | -1.46720900 | -0.02940000 |
| C | 4.28388000 | -0.34814500 | -0.31923800 |
| C | 2.77468400 | -1.51928600 | 1.16271000 |
| C | 4.29475000 | 0.71941800 | 0.56626100 |
| H | 4.83559900 | -0.28842400 | -1.24726600 |
| C | 2.85006600 | -0.45237200 | 2.04762400 |
| H | 2.19809600 | -2.39706000 | 1.42256400 |
| C | 3.58989500 | 0.68853000 | 1.76334100 |
| H | 3.62612200 | 1.51793700 | 2.45481700 |
| Br | -0.07460600 | 1.82116300 | 2.30869500 |
| Br | -2.35704200 | 5.49148300 | -1.35343400 |
| Br | 1.95828900 | -0.57445500 | 3.71029900 |
| Br | 5.27217300 | 2.26911600 | 0.11327200 |

Transition state (TS-6 (7e)):



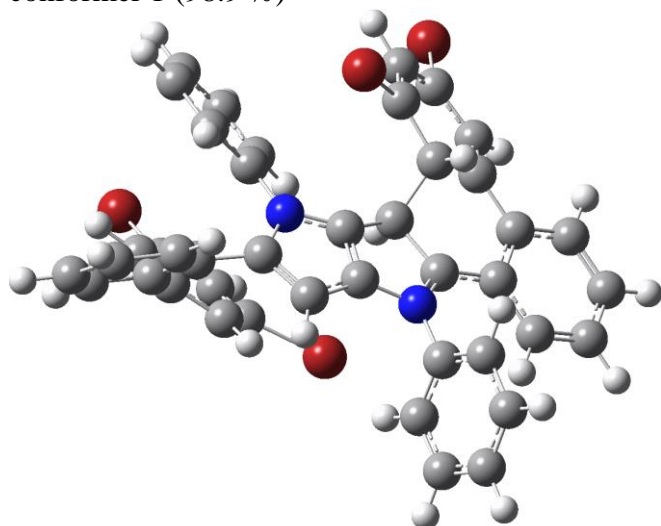
Zero-point correction=0.567861 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=0.606198
Thermal correction to Enthalpy=0.607142
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.491920
SCF Done:E(UM052X) = -12012.0134278

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.21594000 | -1.16627500 | -0.32806500 |
| C | 1.34999400 | -0.00747200 | -0.04999700 |
| C | 0.25010900 | -0.59344400 | 0.68313700 |
| C | 0.53479200 | -1.91589800 | 0.94485400 |
| C | -1.46124200 | -1.47154600 | 1.79320800 |
| C | -0.51695100 | -2.48704500 | 1.68460700 |
| H | 1.20571200 | 0.73145400 | -0.82632900 |
| H | -0.65723800 | -3.50620000 | 2.00379100 |
| C | 3.52163600 | -1.04576400 | -0.96756100 |
| C | 4.08983800 | -2.06480700 | -1.73663800 |
| C | 4.20220900 | 0.18687500 | -0.80526500 |
| C | 5.33202800 | -1.87648100 | -2.32947400 |
| H | 3.55177900 | -2.99004400 | -1.89030300 |
| C | 5.45483600 | 0.34701900 | -1.39507600 |
| C | 6.01635600 | -0.67672300 | -2.15073900 |
| H | 5.76463400 | -2.66544400 | -2.92945500 |
| H | 5.99962300 | 1.26956200 | -1.24131600 |
| H | 6.99067100 | -0.53751700 | -2.59995600 |
| C | -2.88004600 | -1.63610700 | 2.18386300 |
| C | -3.19413000 | -1.98051700 | 3.49790600 |
| C | -3.91026500 | -1.50710200 | 1.22583100 |
| C | -4.51649800 | -2.17426800 | 3.88389800 |
| H | -2.39201900 | -2.08094600 | 4.21879900 |
| C | -5.23153400 | -1.69062700 | 1.63408000 |
| C | -5.53604300 | -2.02113900 | 2.95077100 |
| H | -4.74748400 | -2.43863800 | 4.90734900 |
| H | -6.02425500 | -1.60454200 | 0.90112000 |
| H | -6.56739400 | -2.16999000 | 3.24212500 |

| | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|
| N | -0.97535200 | -0.31073500 | 1.20644200 |
| N | 1.74830500 | -2.23567500 | 0.31905300 |
| C | -1.65115100 | 0.93655000 | 1.06990600 |
| C | -2.34601900 | 1.47825400 | 2.14675500 |
| C | -1.60834900 | 1.58771800 | -0.15954600 |
| C | -3.02716700 | 2.67778700 | 1.97337500 |
| H | -2.35013800 | 0.96625600 | 3.09947800 |
| C | -2.28579800 | 2.79152700 | -0.31950400 |
| H | -1.10766800 | 1.11920800 | -0.99685400 |
| C | -3.00061500 | 3.33413400 | 0.74463600 |
| H | -3.57598900 | 3.10262200 | 2.80343200 |
| H | -2.28481700 | 3.28284300 | -1.28356000 |
| H | -3.53734600 | 4.26482700 | 0.61716800 |
| C | 2.31219300 | -3.55798300 | 0.35325400 |
| C | 3.44644500 | -3.81450900 | 1.11149600 |
| C | 1.66893000 | -4.54780600 | -0.38255600 |
| C | 3.95821000 | -5.10817900 | 1.12168600 |
| H | 3.91545400 | -3.01858400 | 1.67551200 |
| C | 2.19047000 | -5.83707800 | -0.35937400 |
| H | 0.79953800 | -4.29104900 | -0.97673400 |
| C | 3.33213100 | -6.11439600 | 0.38978500 |
| H | 4.84235100 | -5.32981900 | 1.70403200 |
| H | 1.70865400 | -6.62071200 | -0.92856400 |
| H | 3.73463400 | -7.11848000 | 0.40400600 |
| C | -3.60376500 | -1.16565500 | -0.18940900 |
| C | -2.52792000 | -1.77844600 | -0.83844400 |
| C | -4.31119800 | -0.16048400 | -0.85215400 |
| C | -2.11346500 | -1.30895600 | -2.07029100 |
| H | -1.97949800 | -2.57406600 | -0.35984100 |
| C | -3.91006000 | 0.23425500 | -2.12291500 |
| H | -5.12377800 | 0.35745100 | -0.36080000 |
| C | -2.79769400 | -0.31262500 | -2.75313100 |
| H | -2.46613900 | 0.04811100 | -3.71588900 |
| C | 3.55283500 | 1.27023200 | -0.04874100 |
| C | 3.61427100 | 2.58253600 | -0.45534800 |
| C | 2.61571000 | 0.87636600 | 1.00426700 |
| C | 2.85282700 | 3.56508500 | 0.19975100 |
| H | 4.22080900 | 2.86735400 | -1.30432200 |
| C | 1.97239100 | 1.95412400 | 1.72108900 |
| H | 2.91983700 | 0.05040300 | 1.64341900 |
| C | 2.03603100 | 3.25630500 | 1.29795400 |
| H | 1.50423100 | 4.03739600 | 1.82261400 |
| Br | -4.81588700 | 1.65843400 | -2.97052100 |
| Br | -0.45992600 | -1.96057800 | -2.75164400 |
| Br | 1.01371200 | 1.49047300 | 3.26382500 |
| Br | 2.93934500 | 5.33535100 | -0.40219300 |

Product (6-membered ring, compound 8e):

conformer 1 (98.9 %)



Zero-point correction=0.568151 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy=0.606966

Thermal correction to Enthalpy=0.607910

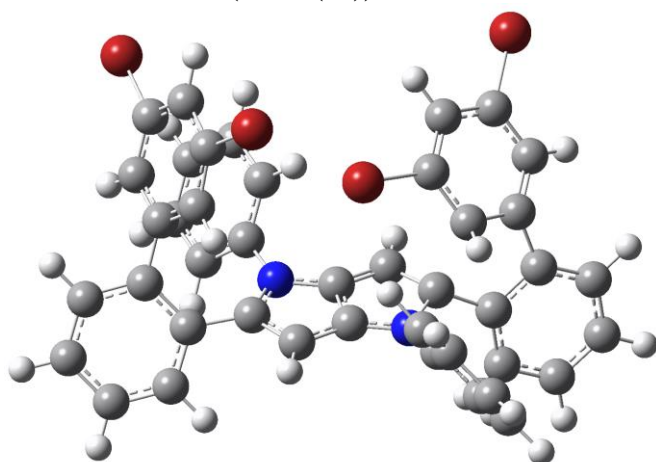
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.490690

SCF Done:E(UM052X) = -12012.0229071

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.50941900 | -0.95874100 | 0.12516700 |
| C | 1.40050800 | 0.03755900 | 0.44455600 |
| C | 0.34733200 | -0.86915400 | 0.99642600 |
| C | 0.79938500 | -2.16035300 | 0.94699900 |
| C | -1.35405100 | -2.25050400 | 1.41094800 |
| C | -0.24282400 | -3.05891000 | 1.23880000 |
| H | 1.08307900 | 0.45450000 | -0.51946200 |
| H | -0.24348200 | -4.13604400 | 1.22867000 |
| C | 3.79003700 | -0.50878200 | -0.37160100 |
| C | 4.75124500 | -1.36240000 | -0.94820000 |
| C | 4.03103700 | 0.89412600 | -0.32260200 |
| C | 5.92365900 | -0.84572000 | -1.46649600 |
| H | 4.57085700 | -2.42326100 | -1.01809700 |
| C | 5.23587600 | 1.38359900 | -0.84394400 |
| C | 6.16660400 | 0.52964600 | -1.41018200 |
| H | 6.65065900 | -1.50952300 | -1.91366100 |
| H | 5.45419500 | 2.43996800 | -0.76702400 |
| H | 7.09265300 | 0.93092400 | -1.80033700 |
| C | -2.76292900 | -2.70419600 | 1.43300800 |
| C | -3.22435900 | -3.48071400 | 2.49510300 |
| C | -3.62121300 | -2.41542100 | 0.35017700 |
| C | -4.53242600 | -3.95456700 | 2.51102900 |
| H | -2.55216200 | -3.69760600 | 3.31626600 |
| C | -4.93418900 | -2.88435500 | 0.38967000 |
| C | -5.38972600 | -3.64810000 | 1.45984800 |
| H | -4.87934500 | -4.55449400 | 3.34188600 |
| H | -5.59304800 | -2.67274500 | -0.44359800 |
| H | -6.40874200 | -4.01179900 | 1.46458000 |

| | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|
| N | -0.98625700 | -0.91244700 | 1.27669000 |
| N | 2.11261700 | -2.17813200 | 0.42988200 |
| C | -1.86977100 | 0.20599300 | 1.35723000 |
| C | -2.85042600 | 0.24712400 | 2.34371000 |
| C | -1.72673100 | 1.24825600 | 0.44784500 |
| C | -3.70612100 | 1.34080700 | 2.40057100 |
| H | -2.93272800 | -0.55817900 | 3.06051000 |
| C | -2.58059100 | 2.34322500 | 0.51950400 |
| H | -0.98810500 | 1.18769800 | -0.33942900 |
| C | -3.57315700 | 2.39005400 | 1.49360900 |
| H | -4.47102300 | 1.37786400 | 3.16498900 |
| H | -2.48598200 | 3.14258900 | -0.20392800 |
| H | -4.24257600 | 3.23844800 | 1.54505200 |
| C | 2.79296400 | -3.42945500 | 0.21325300 |
| C | 3.67075900 | -3.91442900 | 1.17272000 |
| C | 2.50161000 | -4.12243100 | -0.95668600 |
| C | 4.30069300 | -5.13221700 | 0.93301000 |
| H | 3.85967900 | -3.34881700 | 2.07574300 |
| C | 3.13966600 | -5.33785900 | -1.18002300 |
| H | 1.80886200 | -3.69568300 | -1.67233400 |
| C | 4.03790900 | -5.83786800 | -0.23898000 |
| H | 4.99380800 | -5.52889100 | 1.66248700 |
| H | 2.93509500 | -5.89143500 | -2.08645700 |
| H | 4.53185300 | -6.78347300 | -0.41822200 |
| C | -3.14999400 | -1.60561500 | -0.80545700 |
| C | -1.90211600 | -1.86095600 | -1.38279900 |
| C | -3.90010200 | -0.52023900 | -1.26080000 |
| C | -1.39563800 | -0.98445700 | -2.32385600 |
| H | -1.31131100 | -2.70485400 | -1.06180900 |
| C | -3.37903300 | 0.30814900 | -2.24732700 |
| H | -4.84946200 | -0.27796800 | -0.80250100 |
| C | -2.11501700 | 0.10794700 | -2.79005000 |
| H | -1.70567500 | 0.78877900 | -3.52216600 |
| C | 3.05287000 | 1.79298300 | 0.27638900 |
| C | 2.89800800 | 3.09476600 | -0.13789500 |
| C | 2.09346000 | 1.17053500 | 1.26444700 |
| C | 1.90292500 | 3.91290400 | 0.41165400 |
| H | 3.51940700 | 3.49726800 | -0.92625300 |
| C | 1.17252700 | 2.17342400 | 1.88384600 |
| H | 2.64770400 | 0.67970000 | 2.07480900 |
| C | 1.06673800 | 3.45544200 | 1.46399000 |
| H | 0.38163100 | 4.13926700 | 1.94561600 |
| Br | -4.35888700 | 1.83673900 | -2.76564700 |
| Br | 0.40489600 | -1.23882100 | -2.90124600 |
| Br | 0.24013700 | 1.59758100 | 3.40770300 |
| Br | 1.68530400 | 5.65642300 | -0.22969500 |

Transition state (TS-5 (7e)):

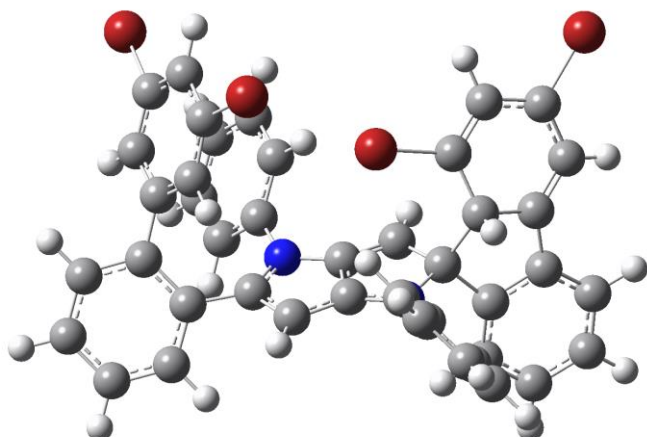


Zero-point correction=0.566268 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=0.604791
Thermal correction to Enthalpy=0.605735
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.490912
SCF Done:E(UM052X) = -12012.0153804

| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.77804200 | -0.90559900 | -0.86549500 |
| C | 1.61856700 | -0.45344900 | -1.63804500 |
| C | 0.57070600 | -1.22718800 | -1.25146400 |
| C | 1.02971600 | -2.24158700 | -0.35593600 |
| C | -1.15221700 | -2.51086000 | -0.68799800 |
| C | -0.05239300 | -3.05076800 | -0.00726400 |
| H | 1.64693600 | 0.38866400 | -2.31233100 |
| H | -0.08514400 | -3.90983700 | 0.64107100 |
| C | 4.16379800 | -0.89738400 | -1.44700300 |
| C | 4.65945500 | -1.87072900 | -2.30848400 |
| C | 4.92879900 | 0.23537300 | -1.13743600 |
| C | 5.94182900 | -1.72030100 | -2.82736600 |
| H | 4.05035100 | -2.72535000 | -2.57796400 |
| C | 6.21027800 | 0.38767000 | -1.66588700 |
| C | 6.71394900 | -0.60229800 | -2.49980100 |
| H | 6.34051400 | -2.46959300 | -3.49829700 |
| H | 6.80719500 | 1.25526000 | -1.41546000 |
| H | 7.71159800 | -0.50388300 | -2.90654800 |
| C | -2.49604600 | -3.11353200 | -0.76607200 |
| C | -2.55684300 | -4.42622000 | -1.24783700 |
| C | -3.68150300 | -2.43042800 | -0.44647000 |
| C | -3.78098300 | -5.04998400 | -1.45285700 |
| H | -1.63559800 | -4.94046600 | -1.49101900 |
| C | -4.90307300 | -3.06776400 | -0.66918000 |
| C | -4.95766600 | -4.36211900 | -1.17465400 |
| H | -3.81414000 | -6.06186700 | -1.83372900 |
| H | -5.81586400 | -2.54682500 | -0.40870300 |
| H | -5.91695700 | -4.83697800 | -1.33274100 |
| N | -0.78645500 | -1.40405100 | -1.42376700 |
| N | 2.35539200 | -2.07986600 | -0.15158300 |
| C | -1.61208300 | -0.48479000 | -2.14252600 |

| | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C | -1.58208300 | 0.85039000 | -1.74551100 |
| C | -2.41099400 | -0.91567500 | -3.19450500 |
| C | -2.37108000 | 1.77360600 | -2.42002400 |
| H | -0.98843800 | 1.12864400 | -0.88231000 |
| C | -3.21057800 | 0.01690300 | -3.85048900 |
| H | -2.40901900 | -1.95776000 | -3.48683700 |
| C | -3.19108100 | 1.35547400 | -3.46643300 |
| H | -2.37746000 | 2.80908000 | -2.10641200 |
| H | -3.84291300 | -0.30348600 | -4.66796000 |
| H | -3.81937200 | 2.07328000 | -3.97694800 |
| C | 3.07716400 | -2.71774000 | 0.91009900 |
| C | 4.25305000 | -3.42151800 | 0.66101900 |
| C | 2.55972000 | -2.62445600 | 2.20390900 |
| C | 4.91685000 | -4.02843100 | 1.72200200 |
| H | 4.63697900 | -3.50453800 | -0.34428300 |
| C | 3.22673200 | -3.24596500 | 3.25351100 |
| H | 1.66307500 | -2.04427100 | 2.37943800 |
| C | 4.40586100 | -3.94610300 | 3.01419700 |
| H | 5.82978400 | -4.57727300 | 1.53338500 |
| H | 2.82825000 | -3.17461900 | 4.25674500 |
| H | 4.92534700 | -4.42680500 | 3.83248500 |
| C | -3.68018600 | -1.08549900 | 0.18194500 |
| C | -2.99439800 | -0.87344900 | 1.38020300 |
| C | -4.42090700 | -0.04975700 | -0.38887200 |
| C | -3.07734300 | 0.36877800 | 1.99401300 |
| H | -2.45000500 | -1.67879400 | 1.85522200 |
| C | -4.43456000 | 1.19340500 | 0.22574600 |
| H | -4.94064300 | -0.19896100 | -1.32540800 |
| C | -3.77577600 | 1.42672700 | 1.42680400 |
| H | -3.81861800 | 2.39184900 | 1.91025600 |
| C | 4.14429700 | 1.18171100 | -0.35099800 |
| C | 4.14193100 | 2.54916100 | -0.51948700 |
| C | 3.09707400 | 0.49438900 | 0.39131400 |
| C | 3.08615300 | 3.29916300 | 0.00657800 |
| H | 4.90734300 | 3.03621500 | -1.10877700 |
| C | 2.00429200 | 1.32612800 | 0.83004500 |
| H | 3.43882700 | -0.23876600 | 1.12446800 |
| C | 1.99354500 | 2.68293500 | 0.64570900 |
| H | 1.16906500 | 3.28244900 | 1.00518000 |
| Br | -5.34830600 | 2.61662400 | -0.61520800 |
| Br | -2.25512500 | 0.60966000 | 3.68112900 |
| Br | 0.52997100 | 0.50851600 | 1.67405400 |
| Br | 3.07049500 | 5.15699200 | -0.21851900 |

Product (5-membered ring, compound 9e):
conformer 1 (97.1 %)

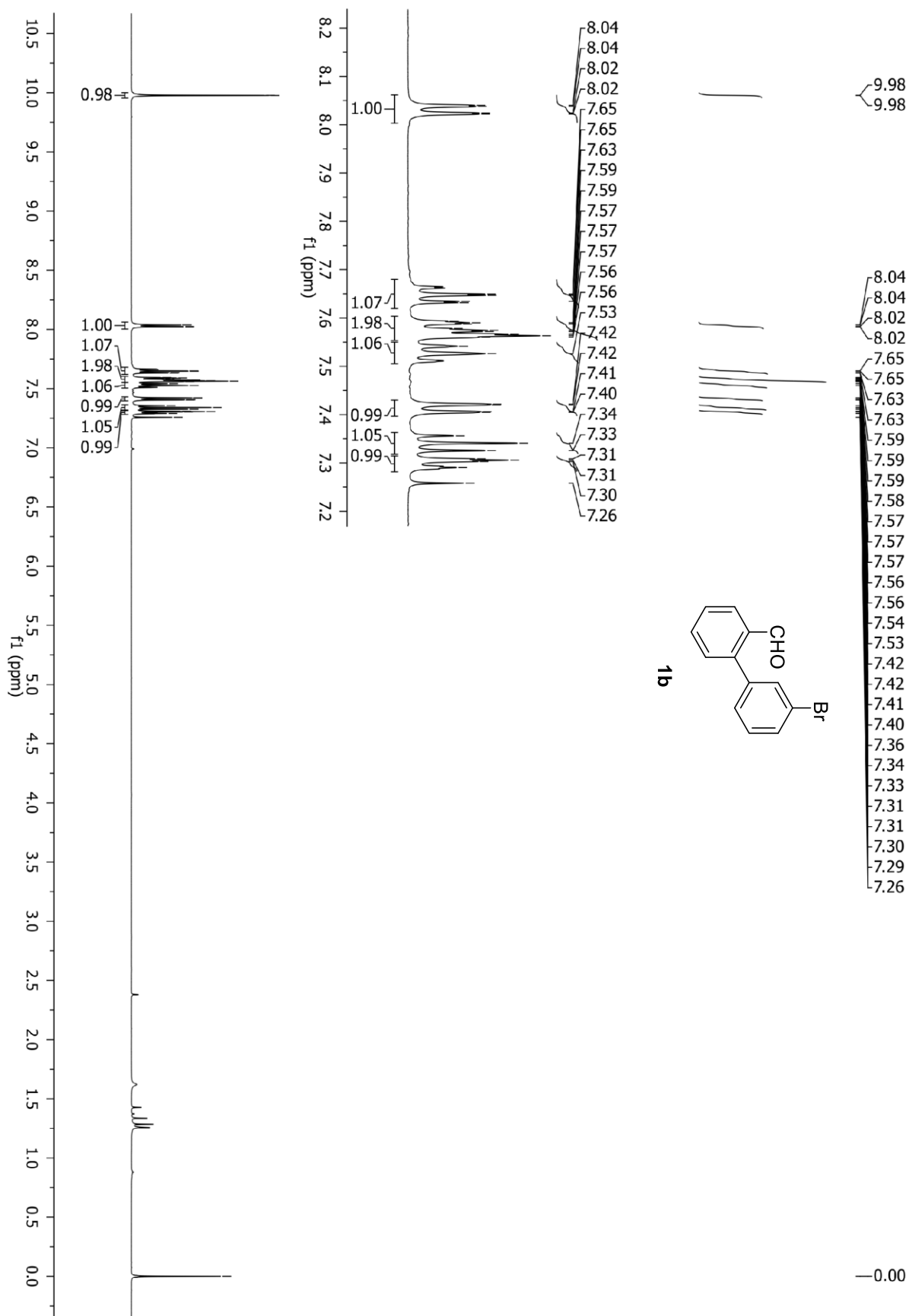


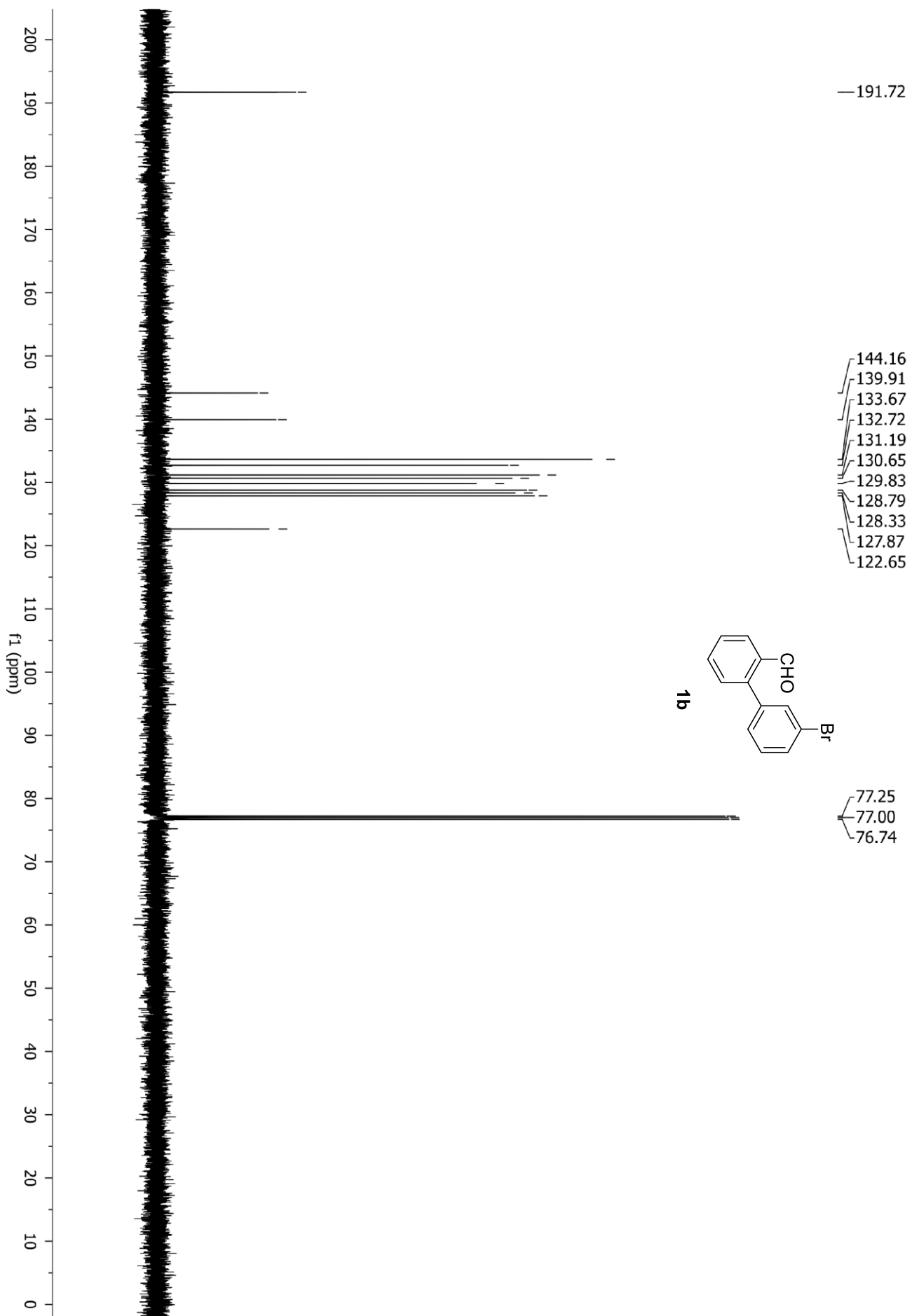
Zero-point correction=0.567226 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=0.605923
Thermal correction to Enthalpy=0.606867
Thermal correction to Gibbs Free Energy=0.491892
SCF Done:E(UM052X) = -12012.0294531

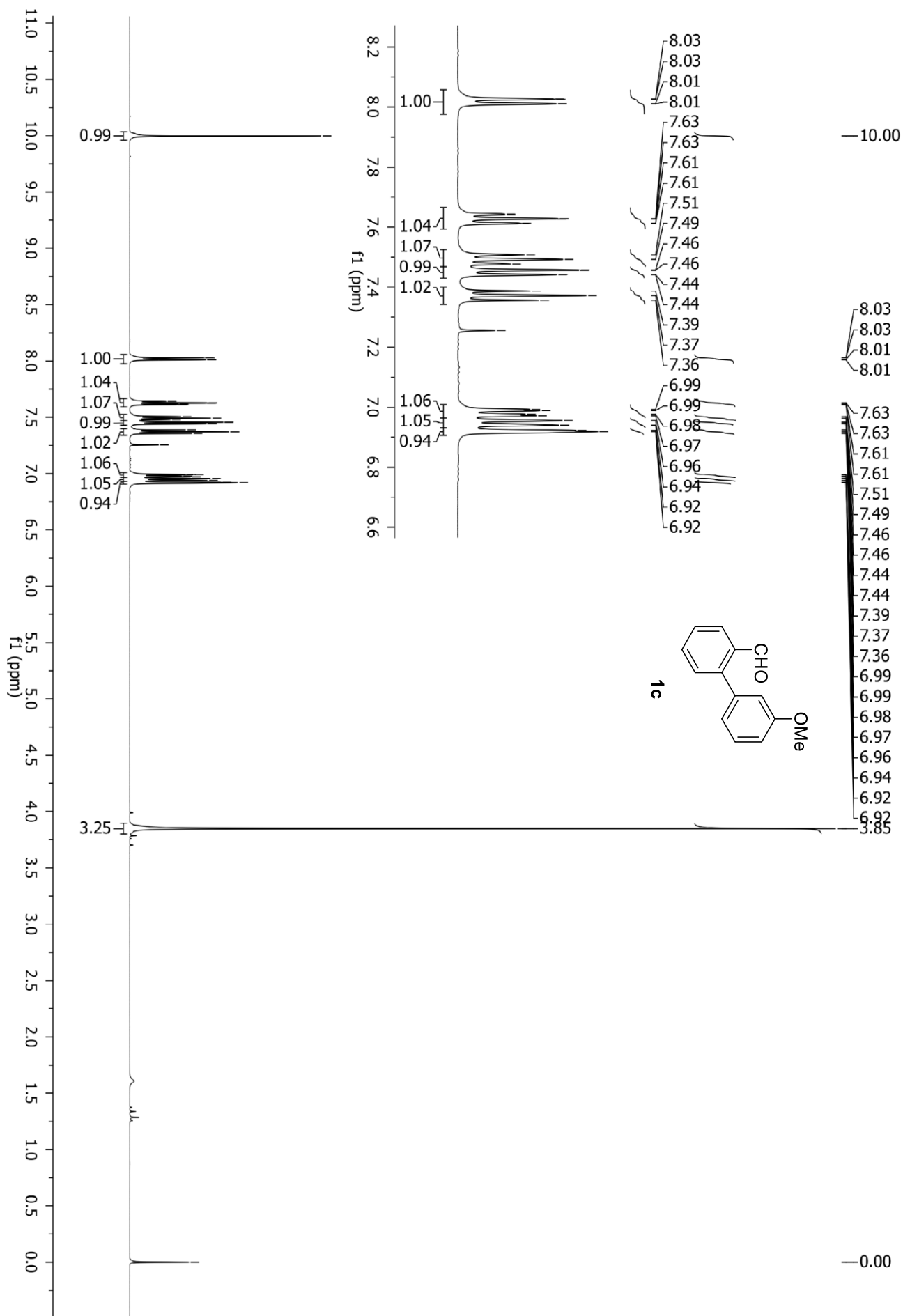
| | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|
| C | 2.52648800 | -1.06767400 | -0.66631400 |
| C | 1.32310100 | -0.61336800 | -1.45812000 |
| C | 0.26358500 | -1.29664600 | -1.00734900 |
| C | 0.67315800 | -2.22047000 | 0.02780200 |
| C | -1.51449300 | -2.42962700 | -0.32025400 |
| C | -0.45090400 | -2.94059400 | 0.43765900 |
| H | 1.38924900 | 0.13861100 | -2.23053900 |
| H | -0.53681400 | -3.70806800 | 1.18763000 |
| C | 3.62726400 | -1.58910400 | -1.58563100 |
| C | 3.63598700 | -2.77088900 | -2.31017000 |
| C | 4.65156100 | -0.64206000 | -1.70707600 |
| C | 4.72000000 | -3.01957800 | -3.14910200 |
| H | 2.82681000 | -3.48643500 | -2.21926300 |
| C | 5.72896800 | -0.89089200 | -2.56147000 |
| C | 5.75476900 | -2.08522200 | -3.26982100 |
| H | 4.76136200 | -3.94023200 | -3.71558700 |
| H | 6.53483400 | -0.17495600 | -2.65856400 |
| H | 6.58798400 | -2.29771100 | -3.92656600 |
| C | -2.89251500 | -2.95257900 | -0.30167200 |
| C | -3.03856300 | -4.31586100 | -0.58160400 |
| C | -4.02558000 | -2.15489300 | -0.06555100 |
| C | -4.30248500 | -4.88444100 | -0.67294100 |
| H | -2.15566700 | -4.91737700 | -0.75859600 |
| C | -5.28664200 | -2.74298500 | -0.16642900 |
| C | -5.42845200 | -4.09151000 | -0.47574600 |
| H | -4.40559900 | -5.93688100 | -0.90004600 |
| H | -6.16097600 | -2.13703600 | 0.03550400 |
| H | -6.41742400 | -4.52531600 | -0.54255800 |
| N | -1.10145000 | -1.44361200 | -1.18275000 |
| N | 1.97565500 | -2.09398700 | 0.25082200 |

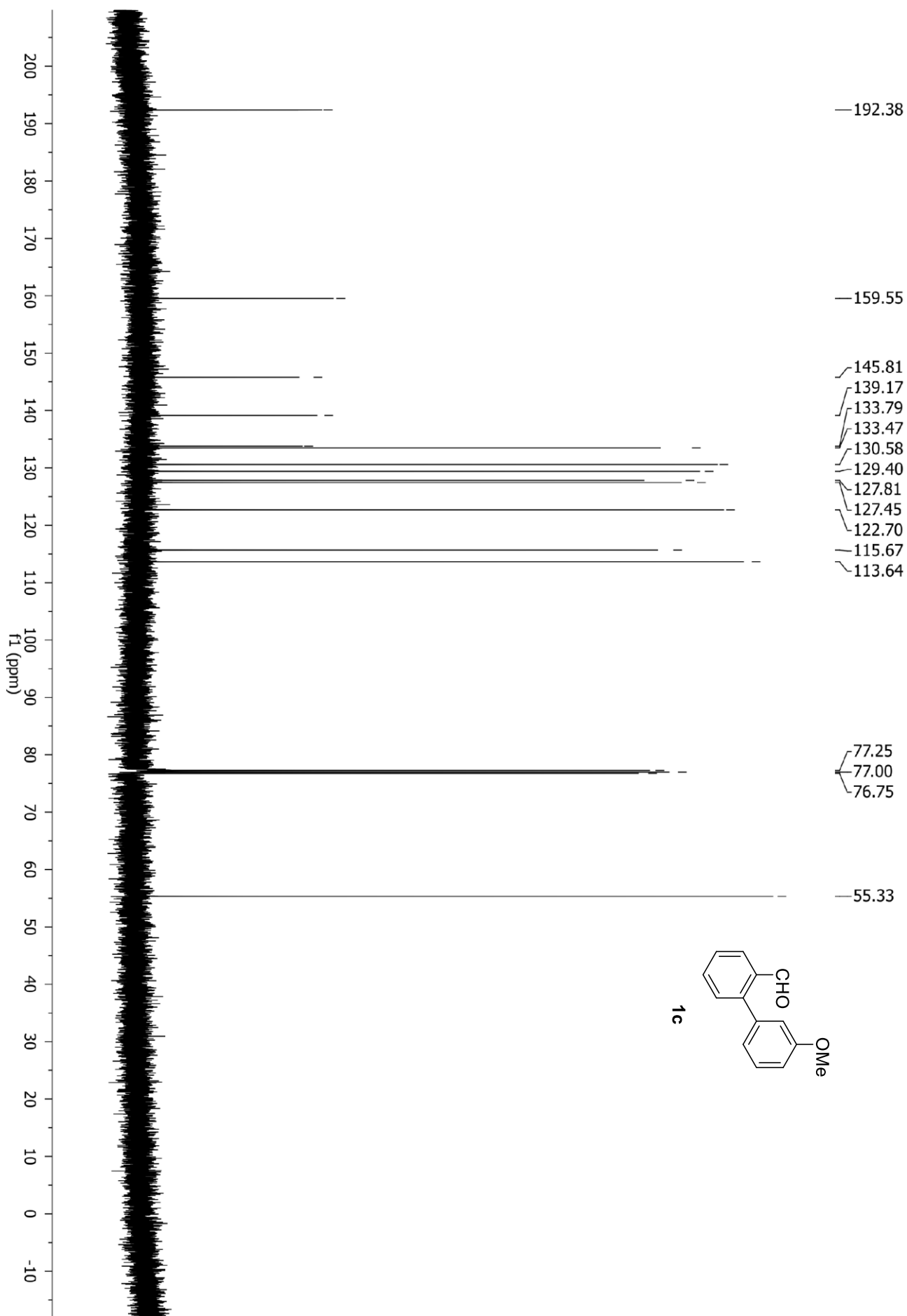
| | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|
| C | -1.88023500 | -0.54797800 | -1.98198800 |
| C | -1.73810200 | 0.81621800 | -1.73454200 |
| C | -2.73914100 | -1.03012300 | -2.96161400 |
| C | -2.48356200 | 1.71607000 | -2.48555500 |
| H | -1.08706300 | 1.14674200 | -0.93256800 |
| C | -3.49250100 | -0.11657800 | -3.69415900 |
| H | -2.81892500 | -2.09436100 | -3.14097900 |
| C | -3.36705700 | 1.25021000 | -3.45757800 |
| H | -2.40166400 | 2.77707600 | -2.29028300 |
| H | -4.17117100 | -0.47489400 | -4.45687500 |
| H | -3.96100900 | 1.95365200 | -4.02576700 |
| C | 2.66993300 | -2.64387000 | 1.37298600 |
| C | 3.83050000 | -3.39328400 | 1.19565700 |
| C | 2.15596100 | -2.39415600 | 2.64562600 |
| C | 4.47649200 | -3.90463000 | 2.31664500 |
| H | 4.21307900 | -3.58190600 | 0.20250400 |
| C | 2.80492400 | -2.92361300 | 3.75485600 |
| H | 1.28398800 | -1.76147600 | 2.75327000 |
| C | 3.96424200 | -3.67725400 | 3.59126400 |
| H | 5.37771800 | -4.48975300 | 2.19067200 |
| H | 2.41292300 | -2.73416500 | 4.74523400 |
| H | 4.47101800 | -4.08298400 | 4.45668200 |
| C | -3.91556100 | -0.73661200 | 0.35343500 |
| C | -3.09393400 | -0.38989600 | 1.42852800 |
| C | -4.66216200 | 0.24600900 | -0.29968100 |
| C | -3.03314800 | 0.93611100 | 1.83249900 |
| H | -2.54423100 | -1.14631200 | 1.97270000 |
| C | -4.54329900 | 1.56657400 | 0.10676300 |
| H | -5.28429300 | -0.00752500 | -1.14699300 |
| C | -3.73653500 | 1.93719100 | 1.17623100 |
| H | -3.66854000 | 2.96761700 | 1.49360800 |
| C | 4.33412800 | 0.51447100 | -0.89026400 |
| C | 4.78490100 | 1.80172400 | -0.98346600 |
| C | 3.24421200 | 0.10634400 | 0.07673300 |
| C | 4.11411200 | 2.81193600 | -0.27509900 |
| H | 5.59589100 | 2.06649900 | -1.64904900 |
| C | 2.44537600 | 1.27881000 | 0.54006500 |
| H | 3.71736300 | -0.36673700 | 0.95480600 |
| C | 2.90678500 | 2.54827800 | 0.43009100 |
| H | 2.35859200 | 3.37254900 | 0.86564200 |
| Br | -5.46621600 | 2.91090100 | -0.84342700 |
| Br | -1.99431500 | 1.38390200 | 3.34728500 |
| Br | 0.83771400 | 0.95280700 | 1.48602500 |
| Br | 4.73406500 | 4.57591100 | -0.36366600 |

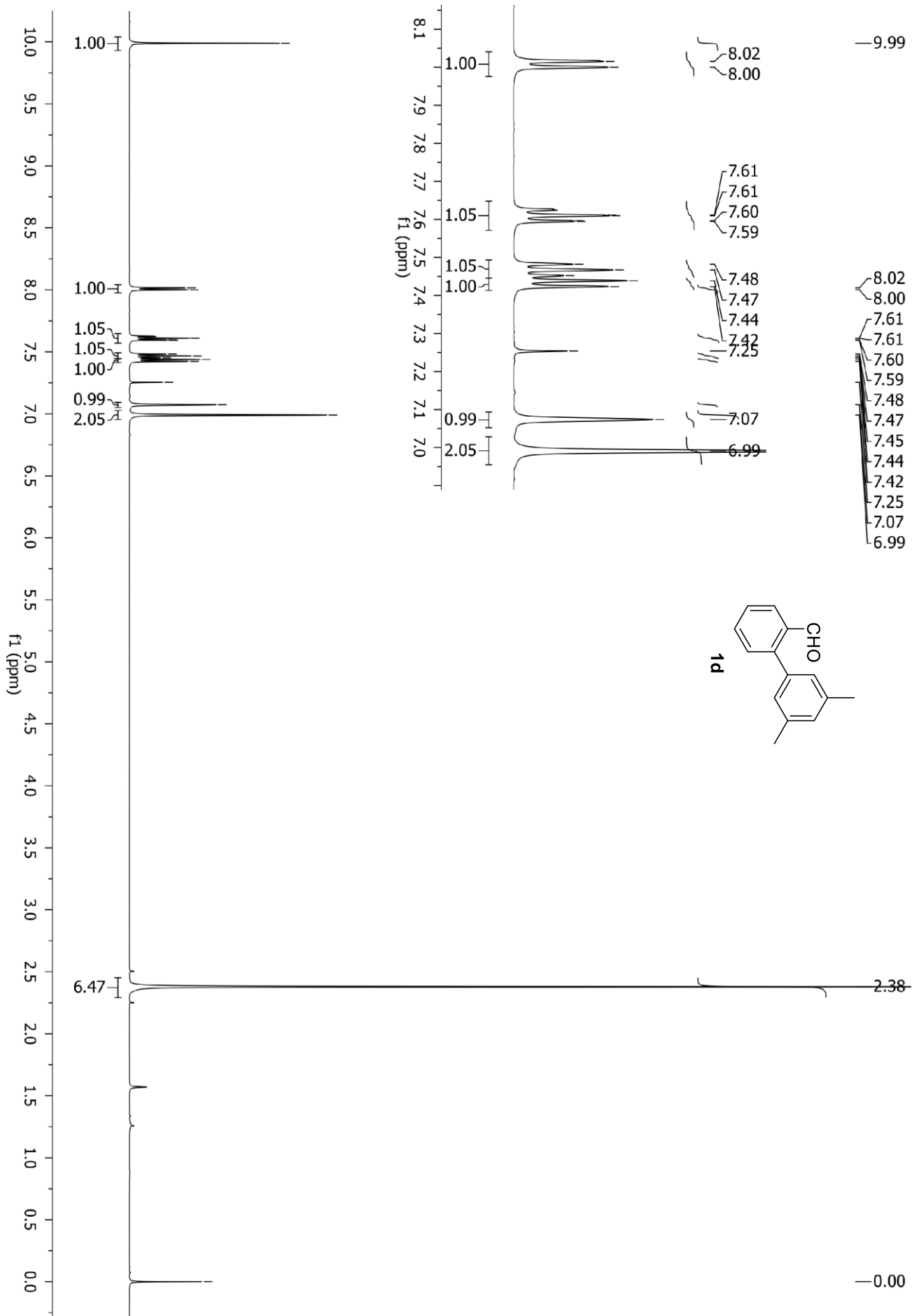
6. ¹H and ¹³C NMR spectra of synthesized compounds.

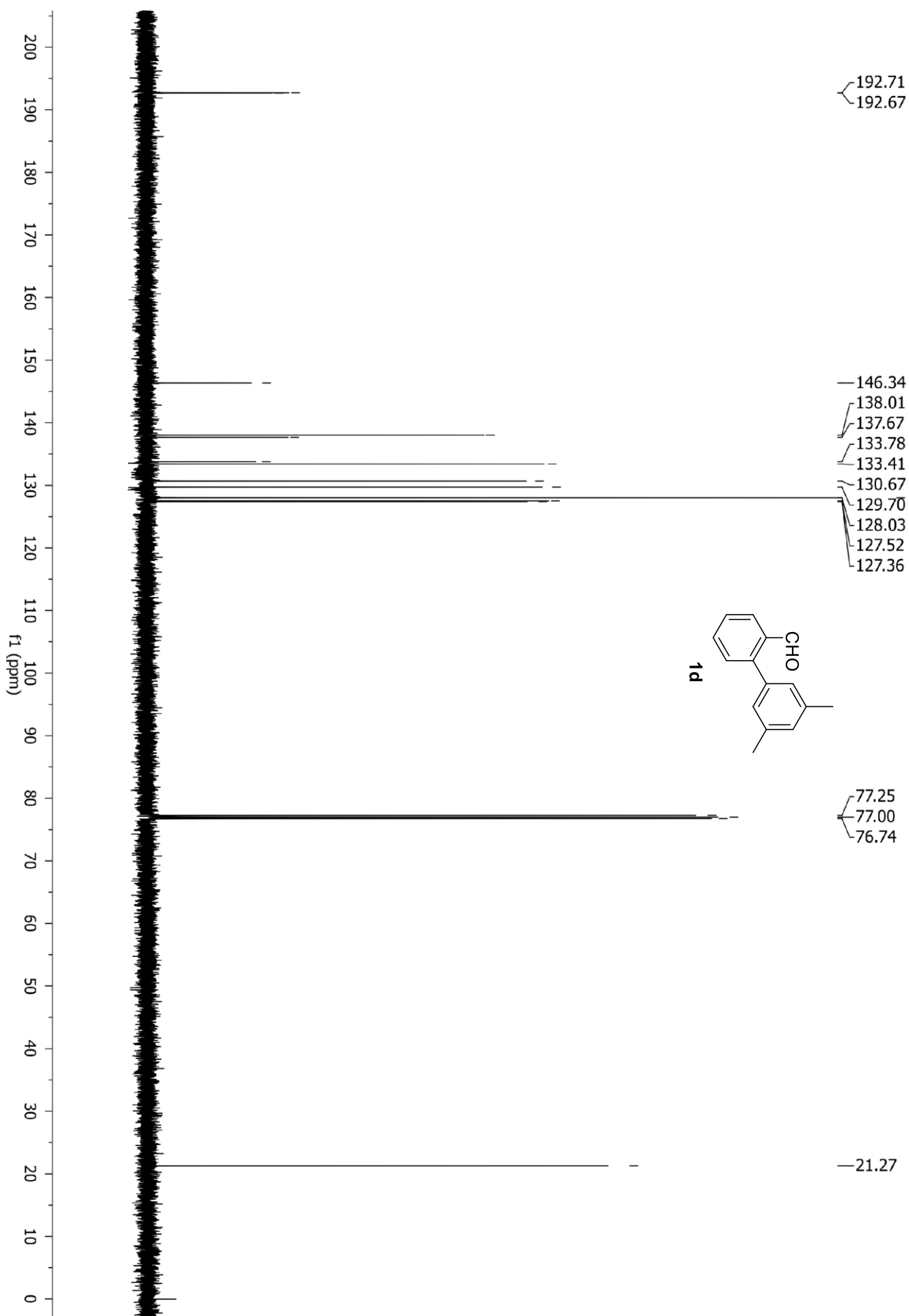


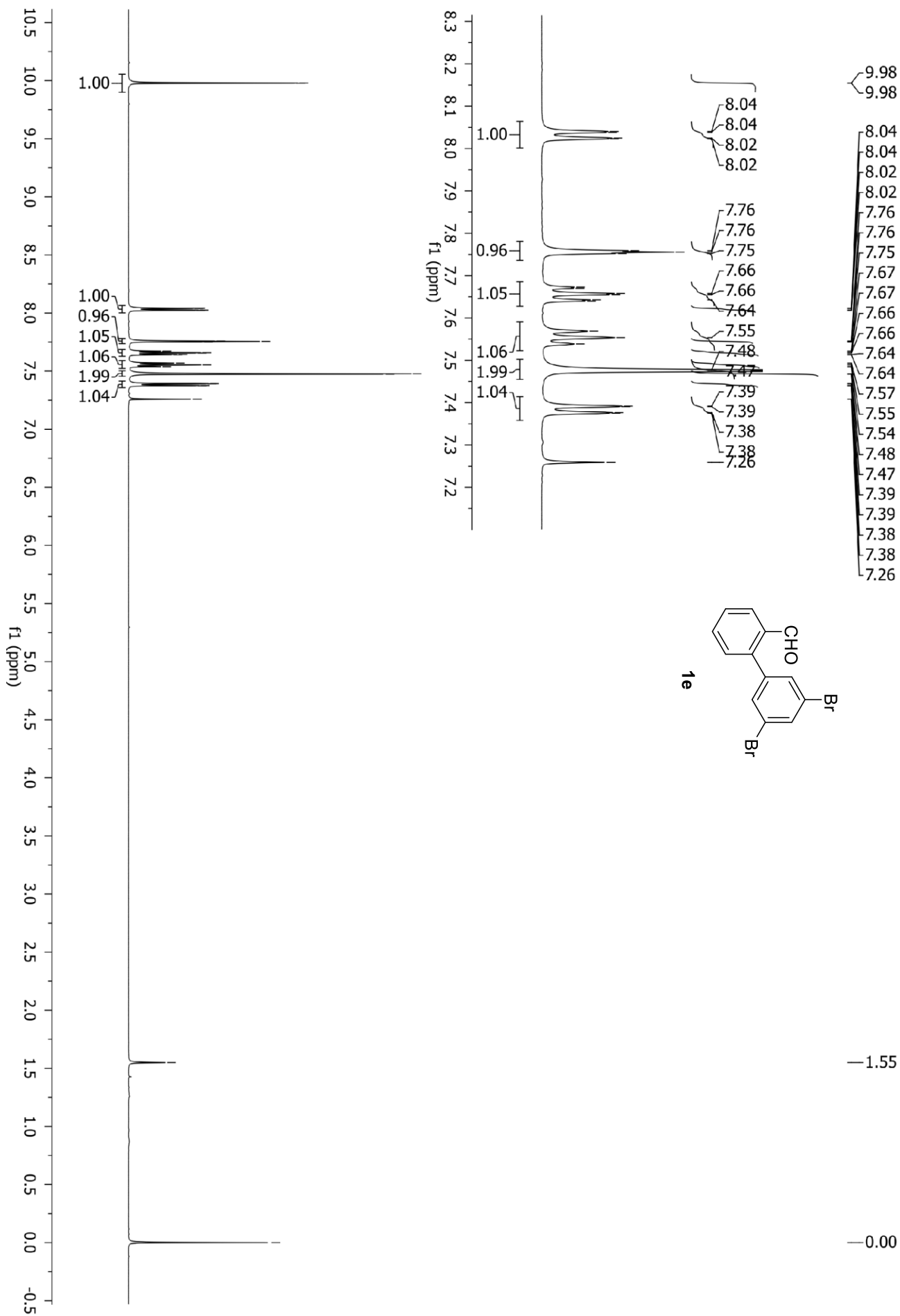


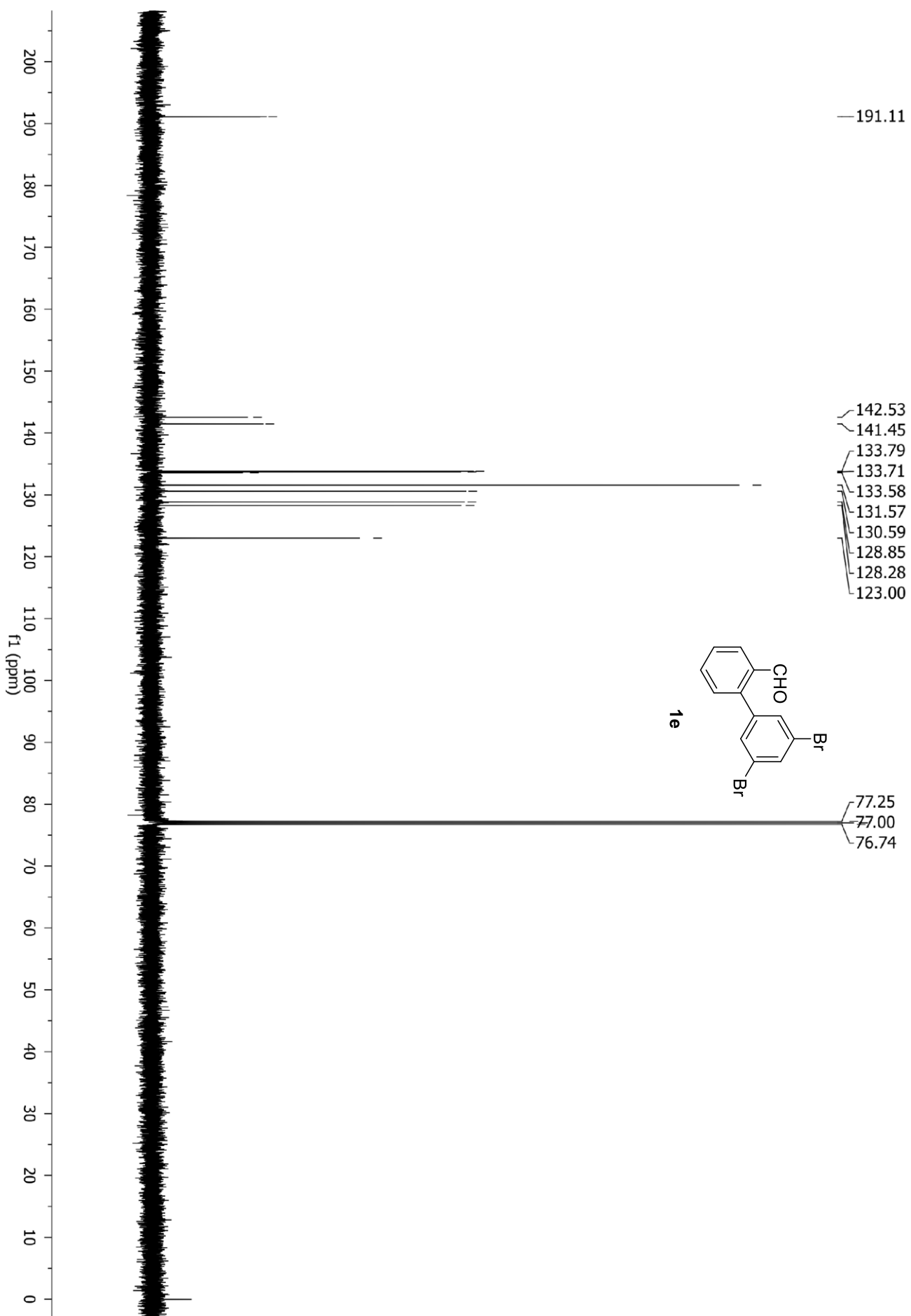


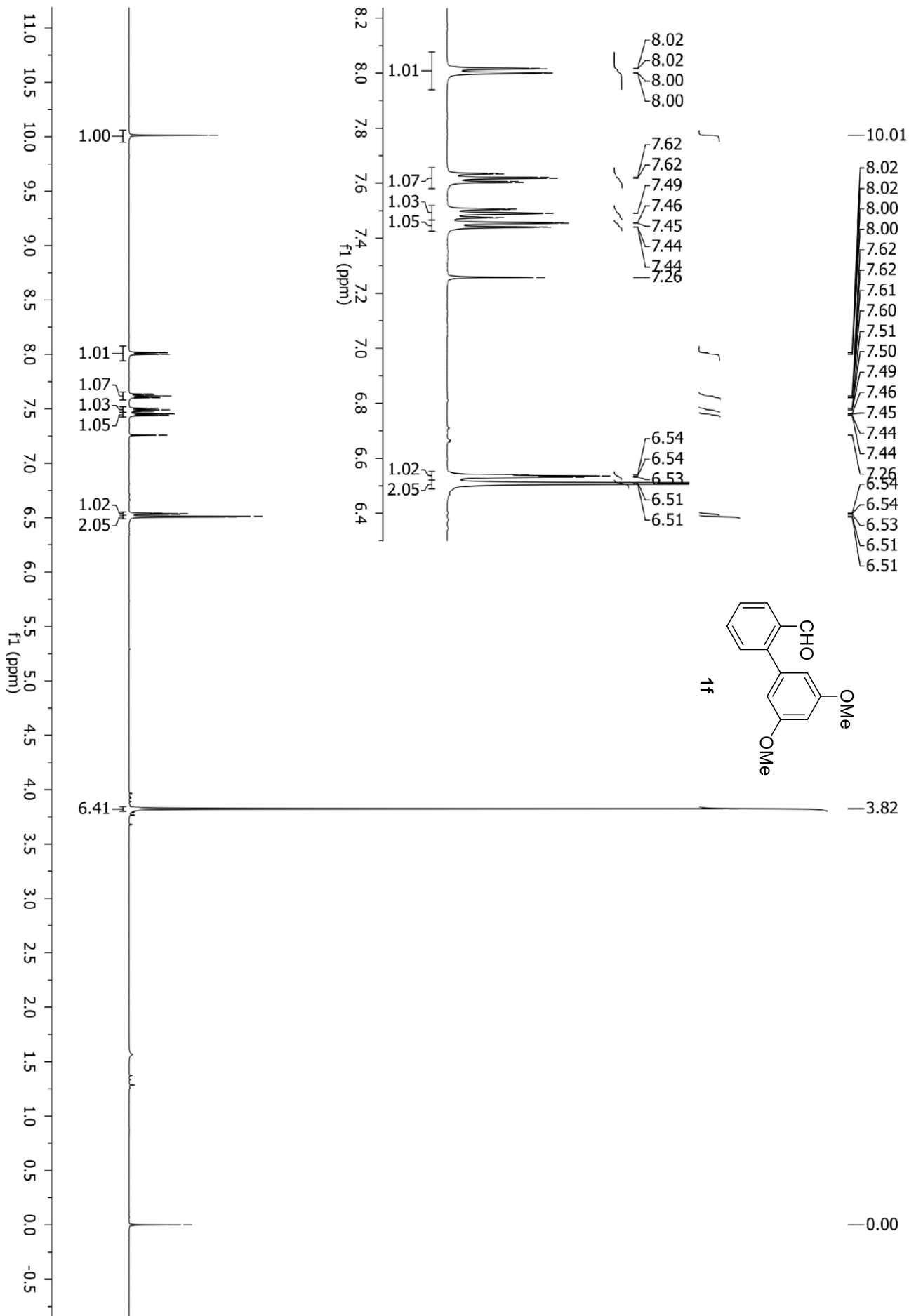


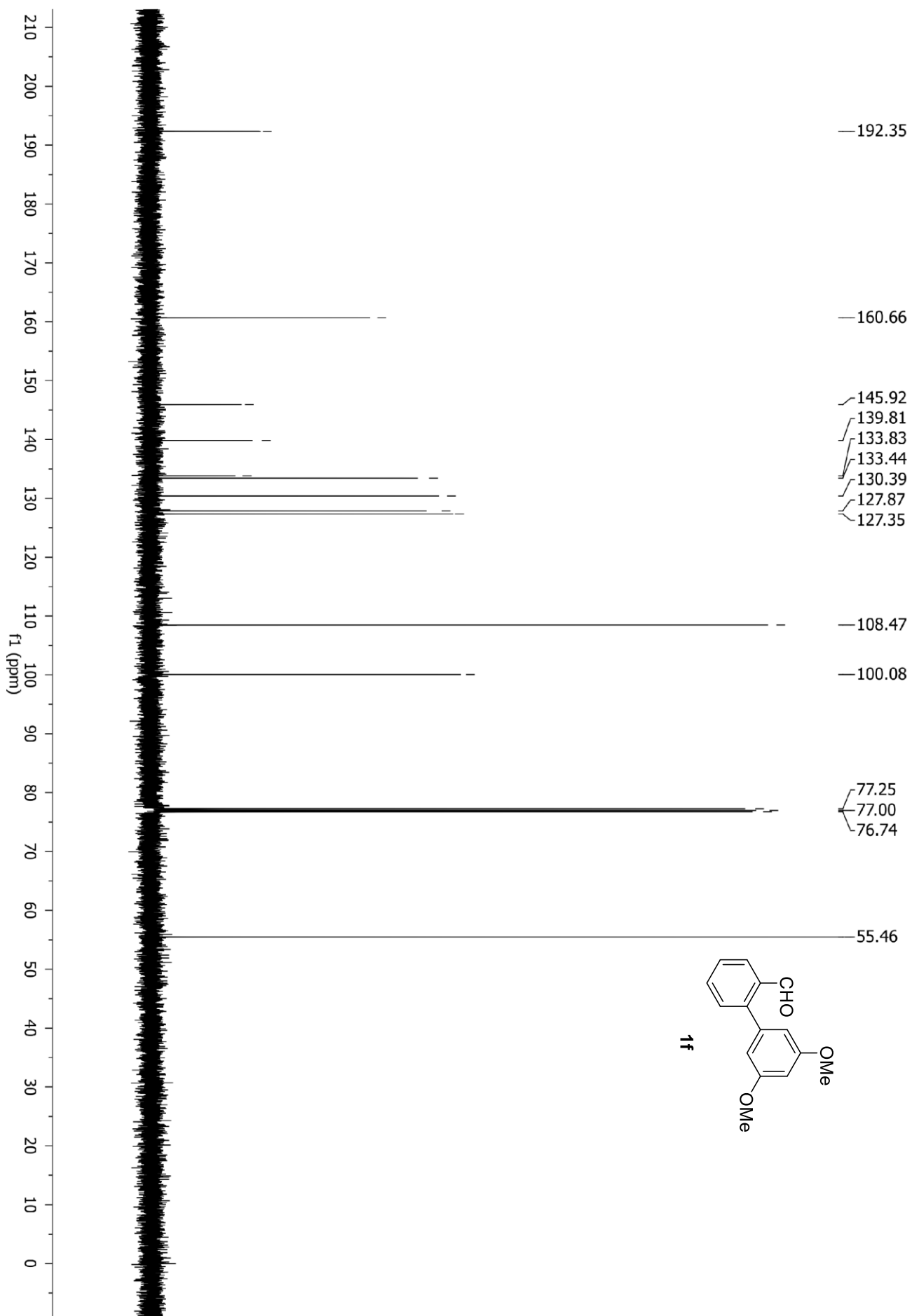


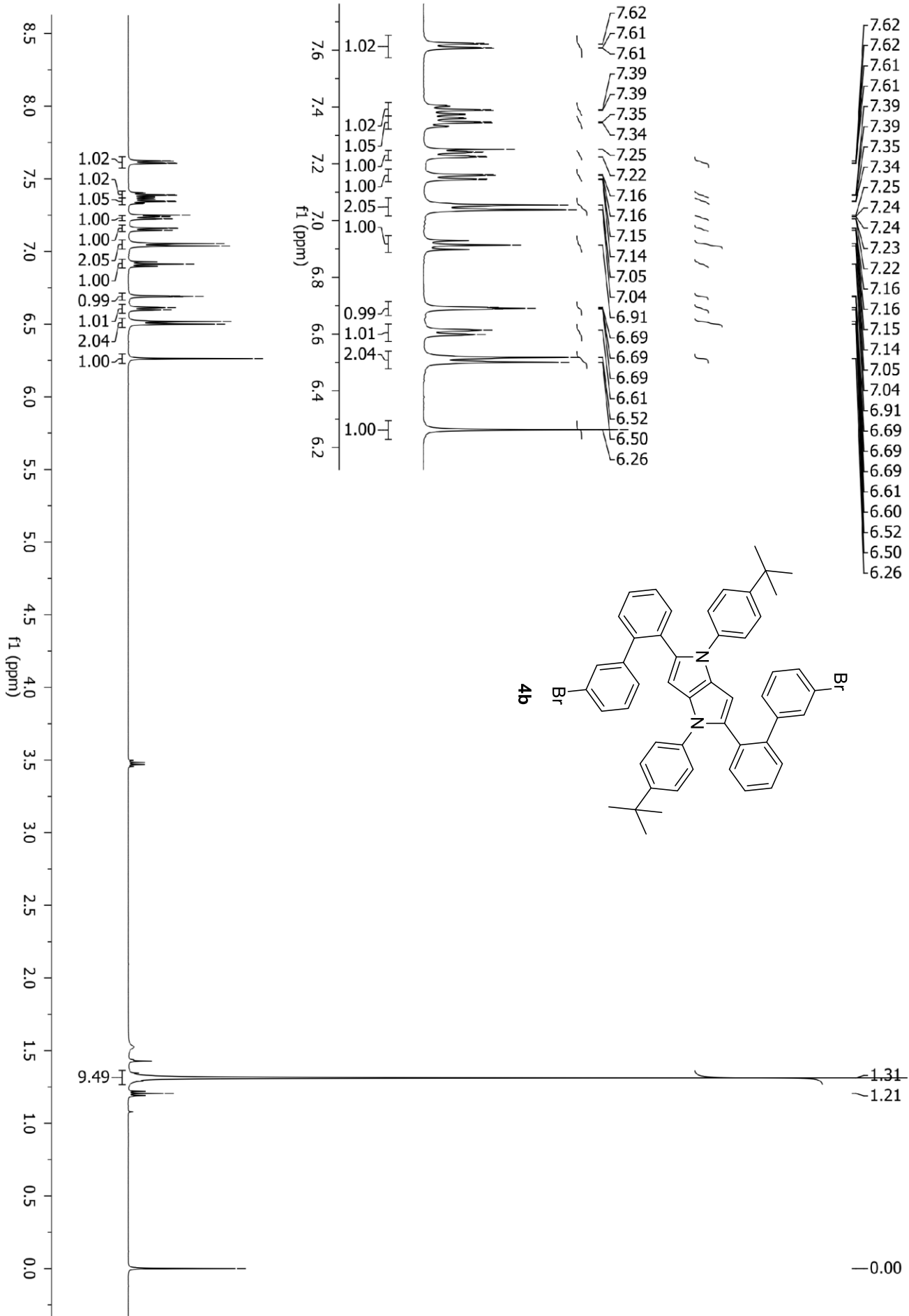


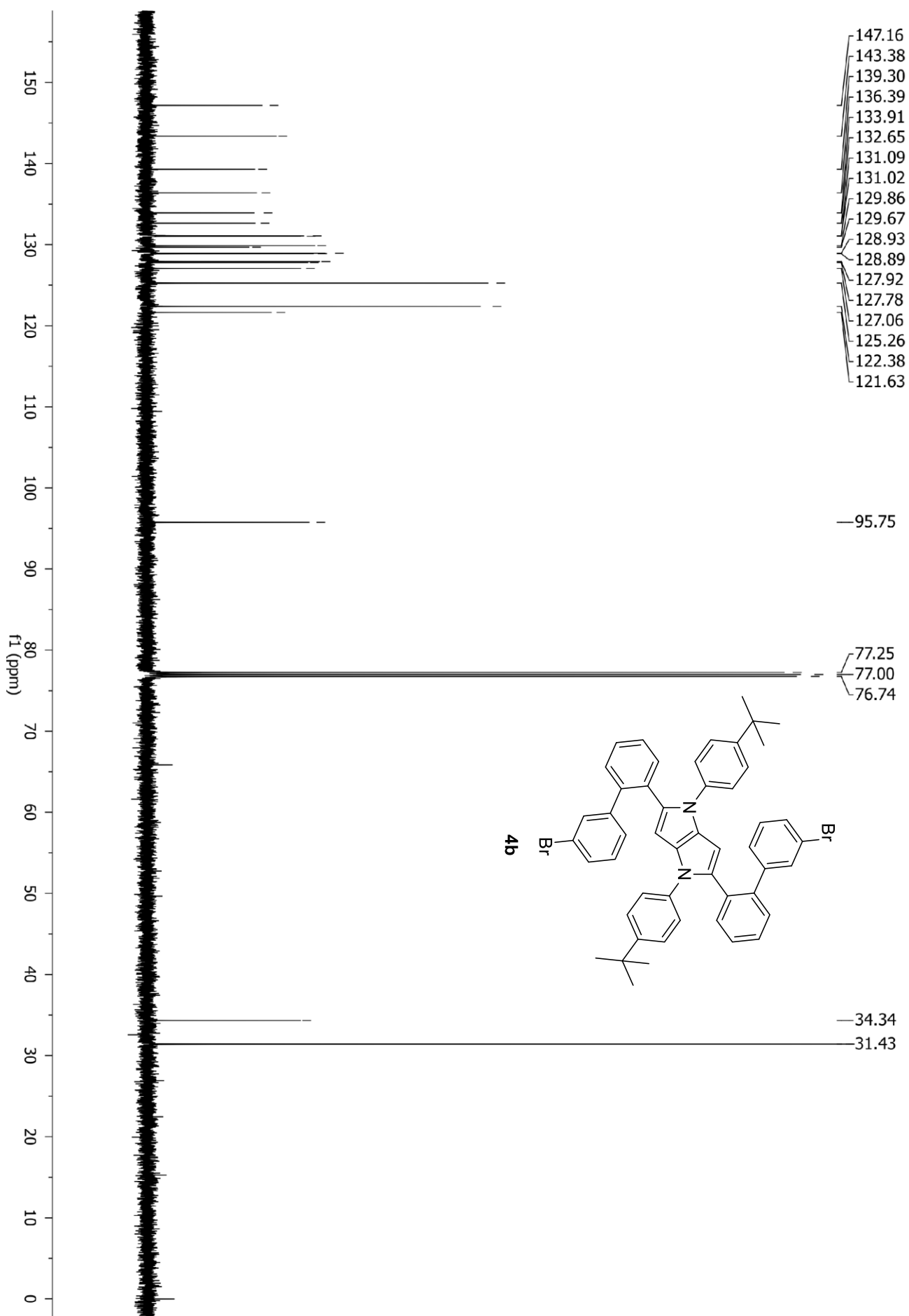


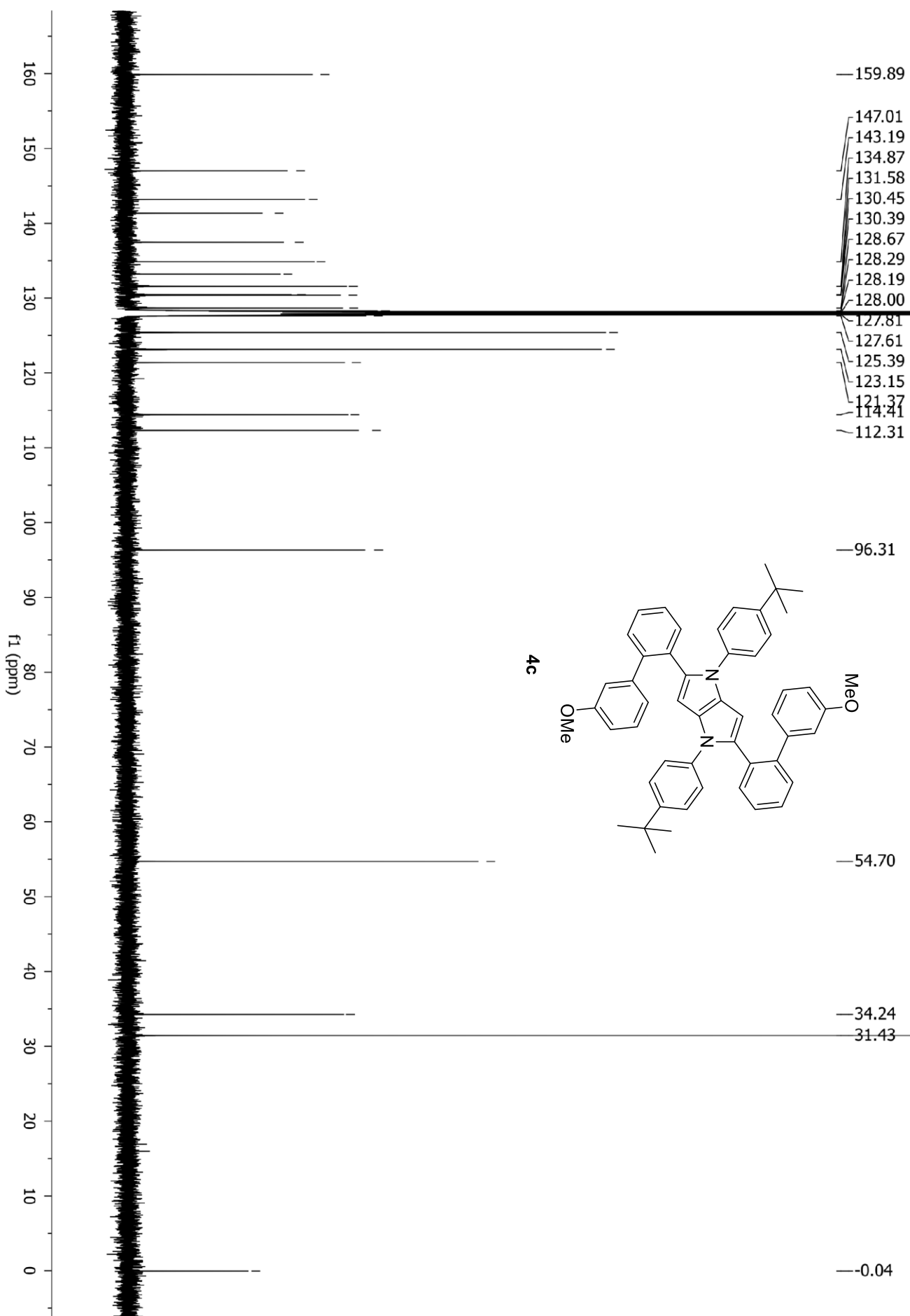


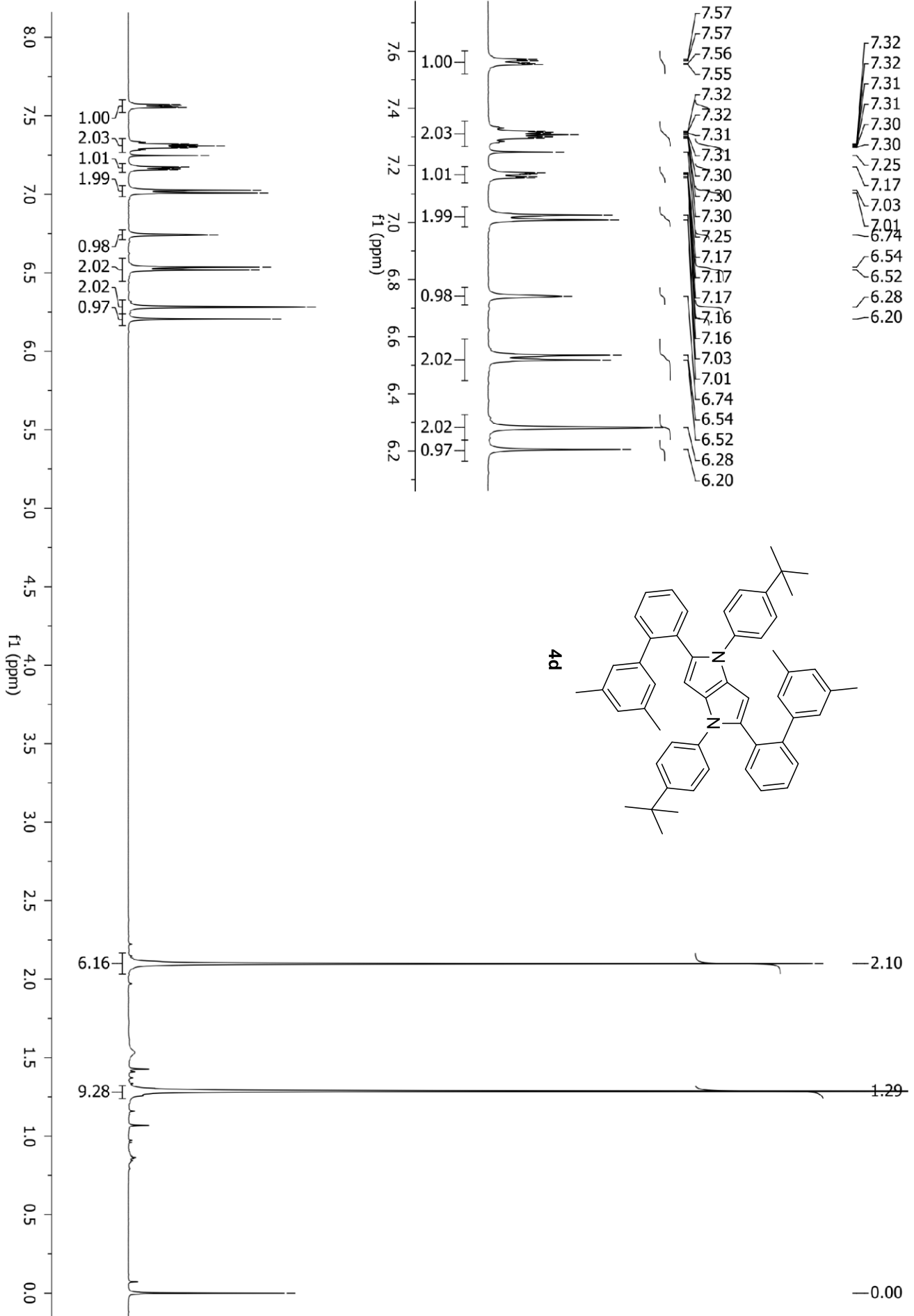


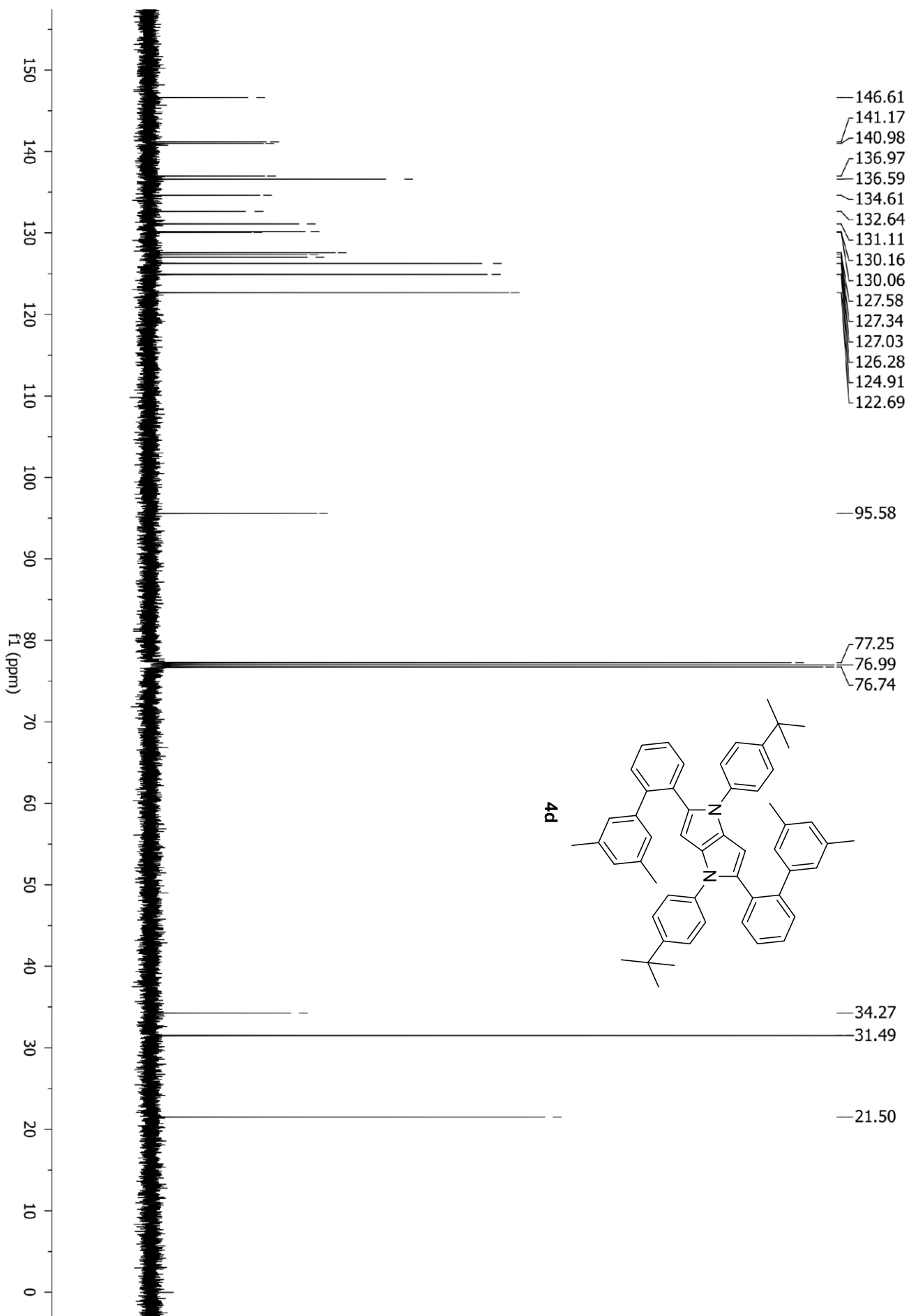


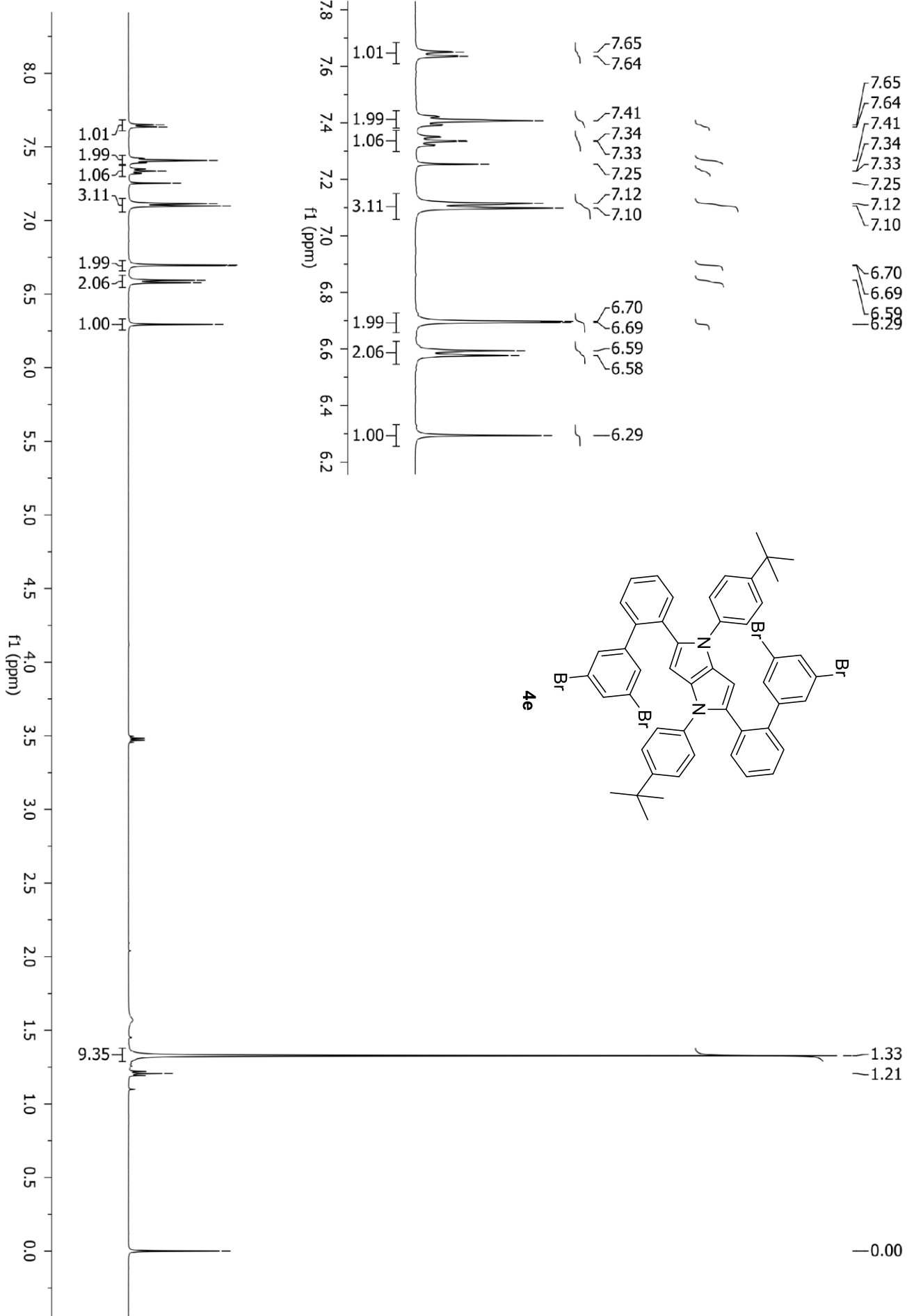


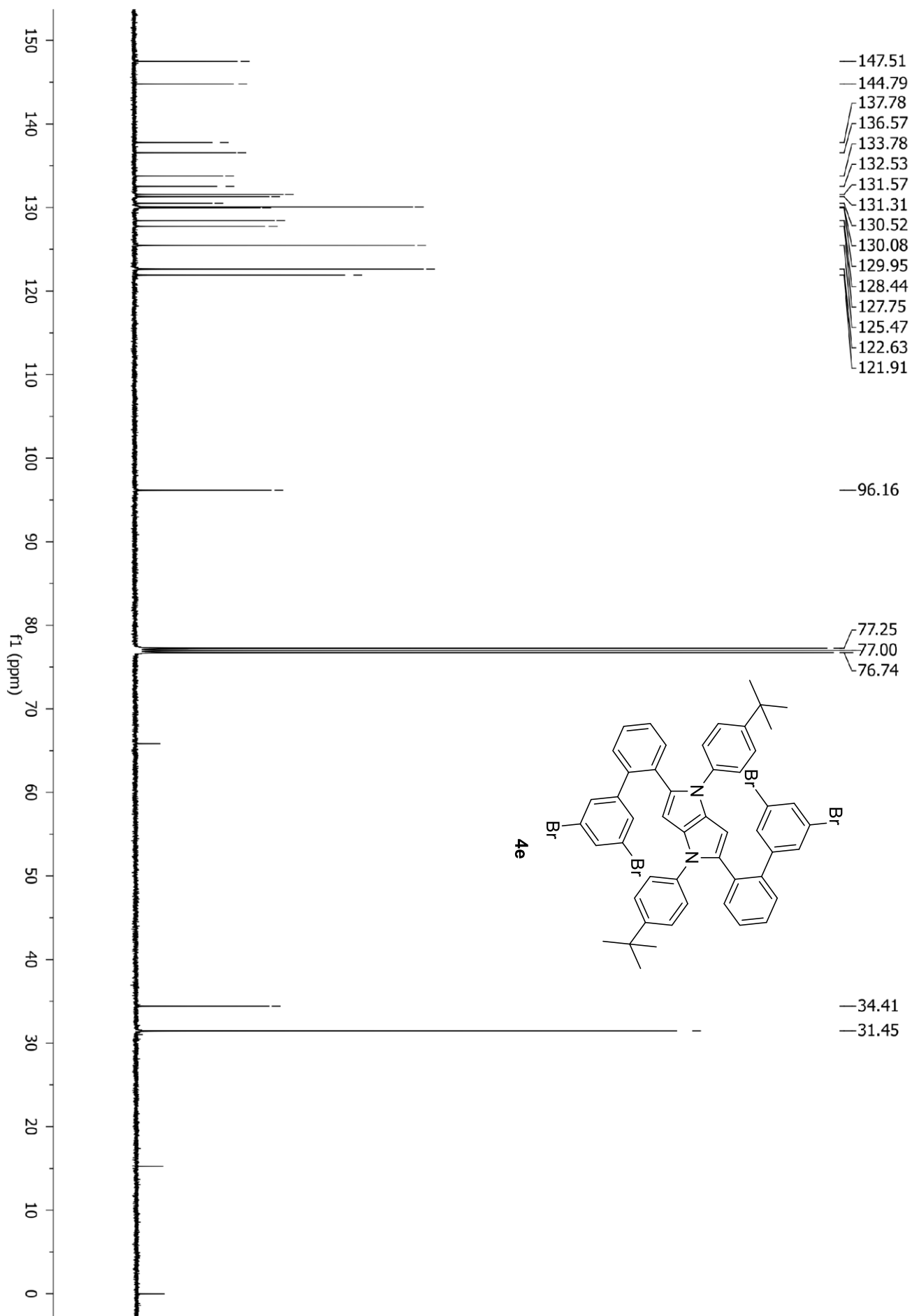


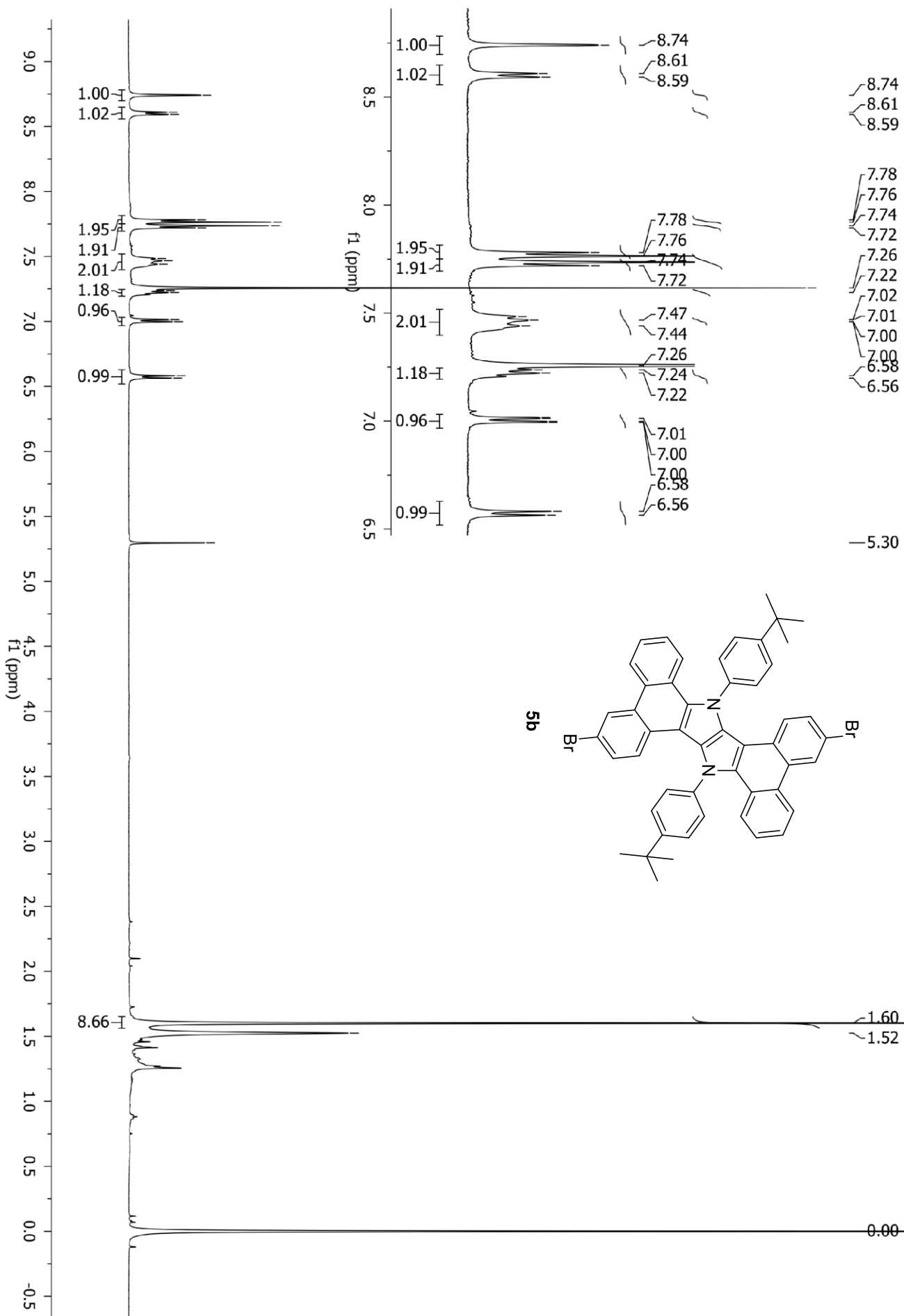


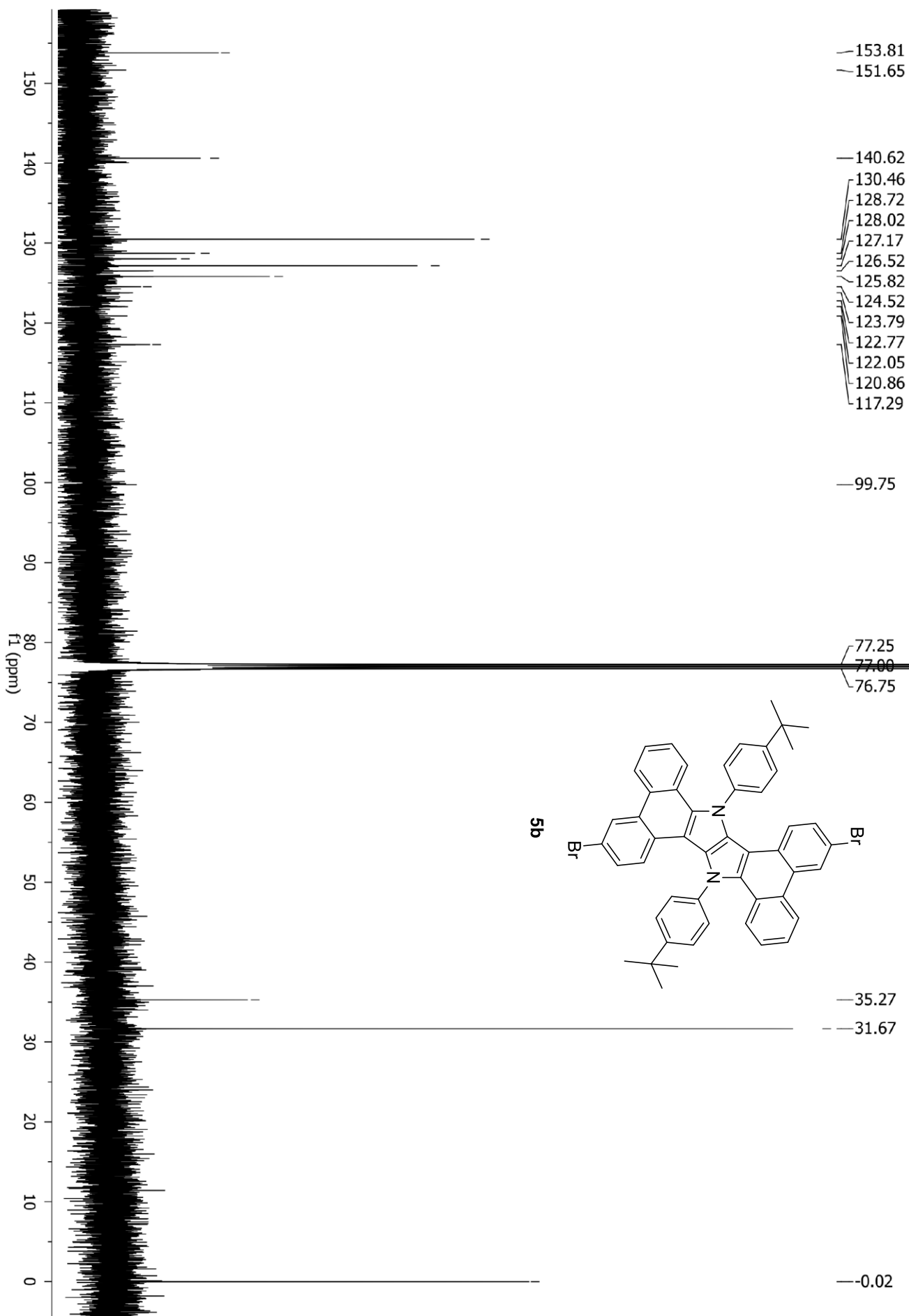


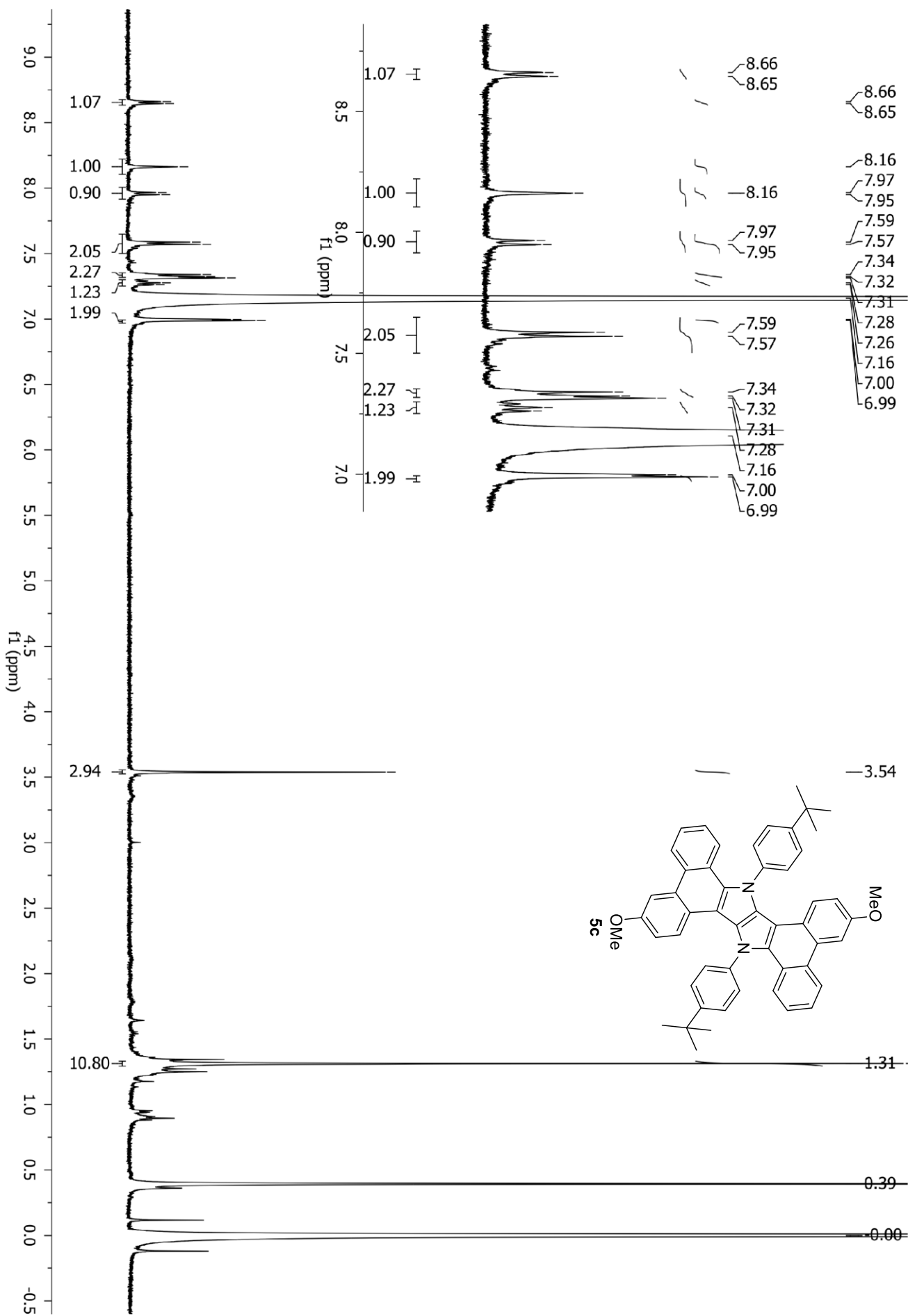


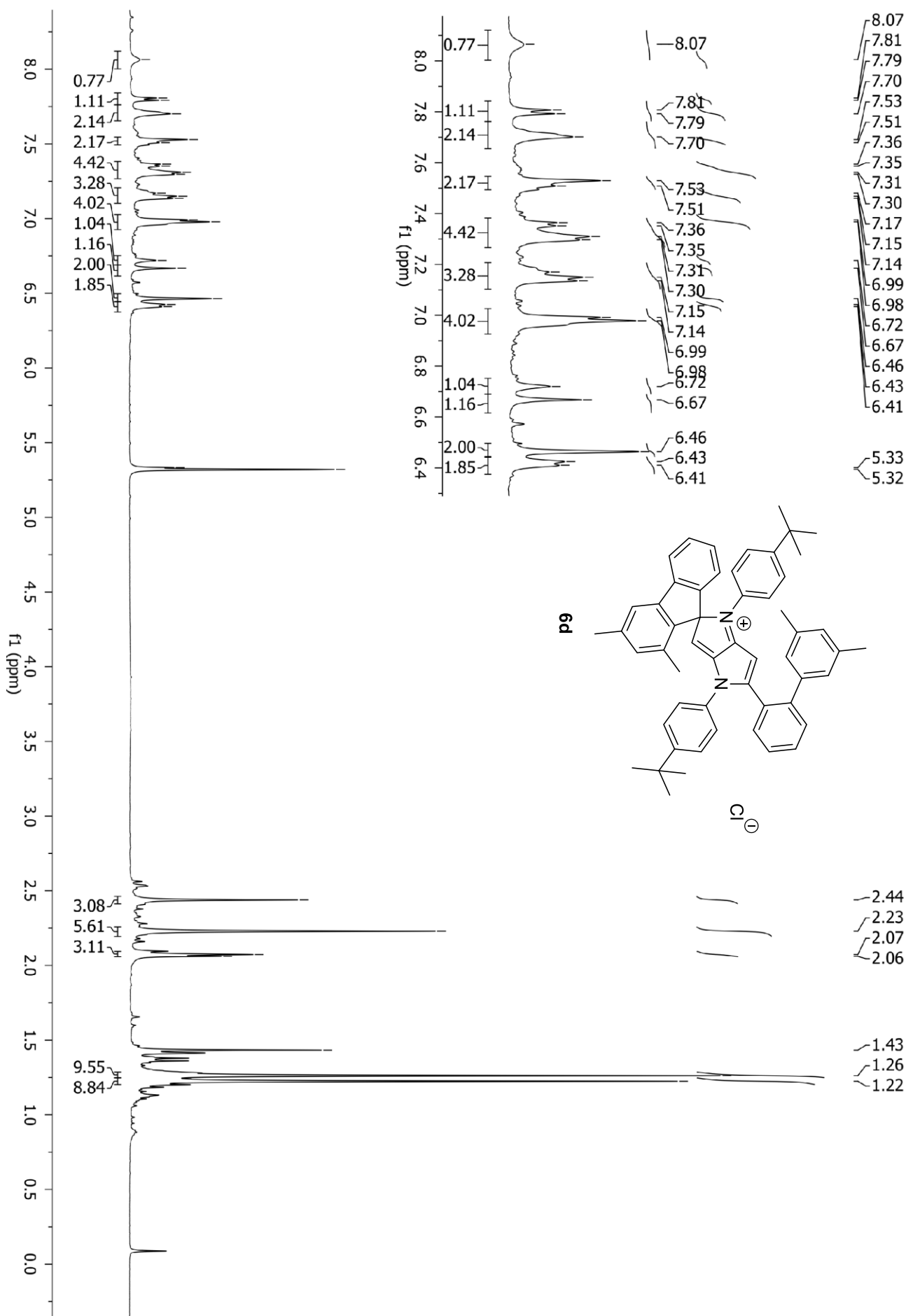


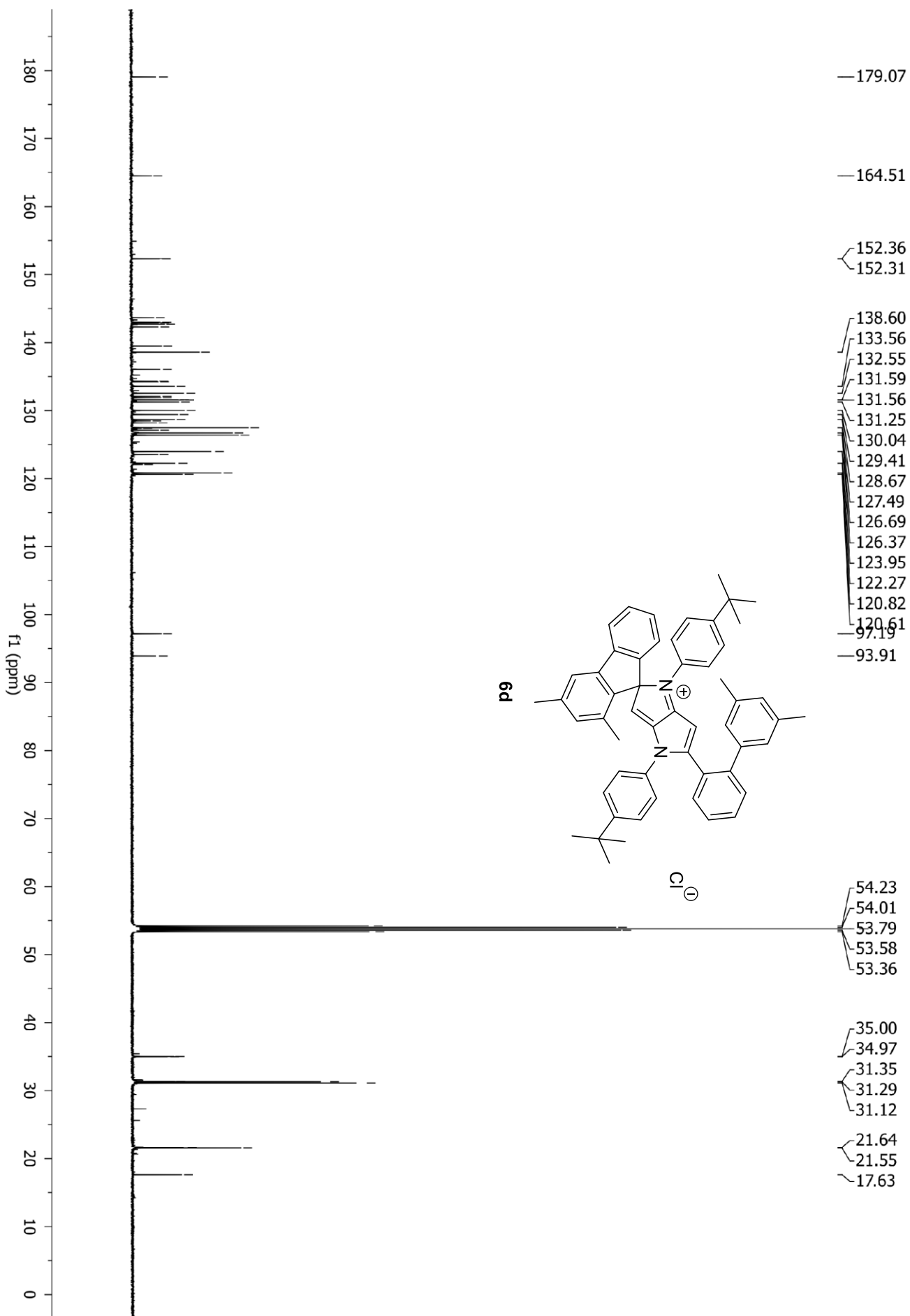


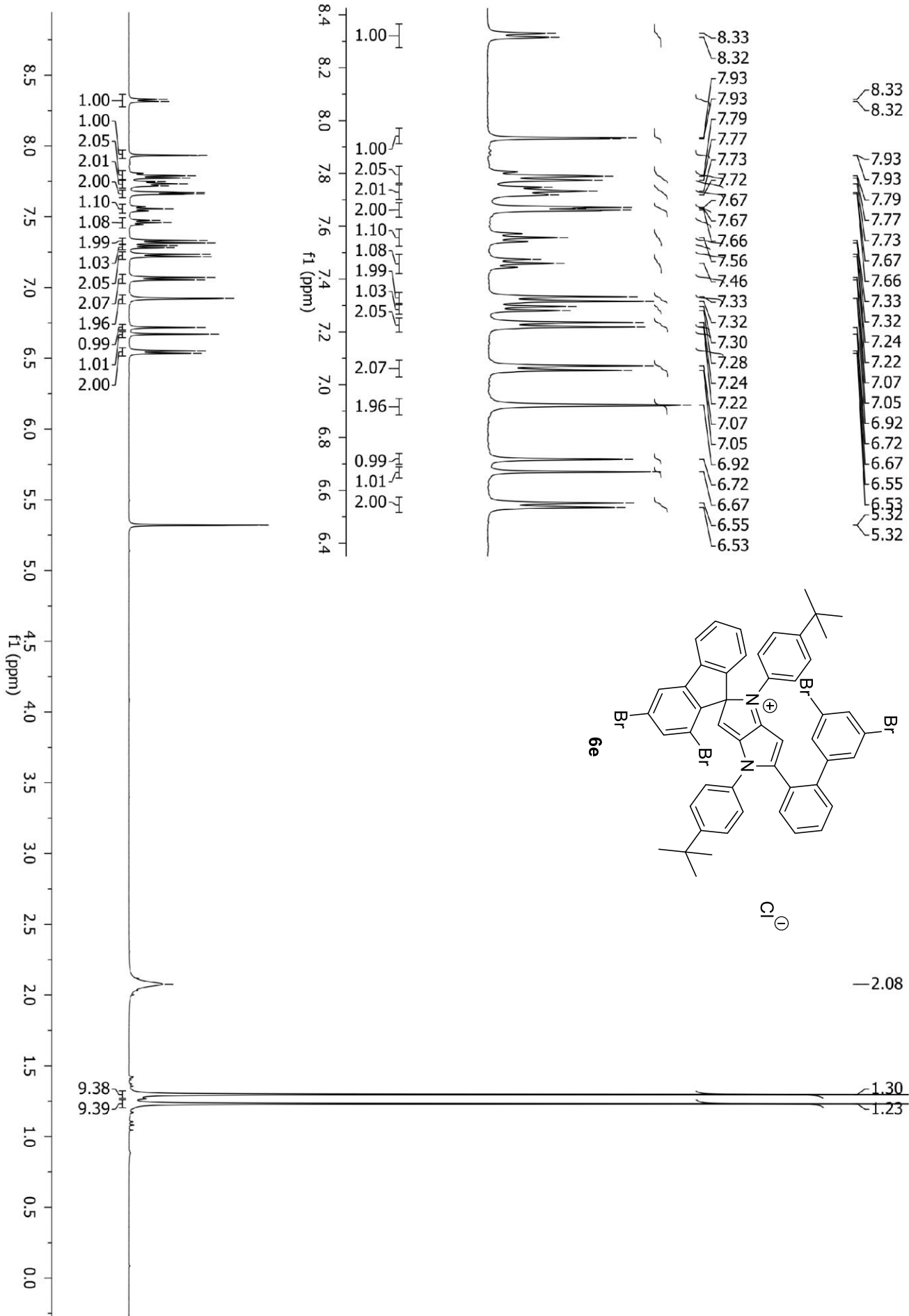


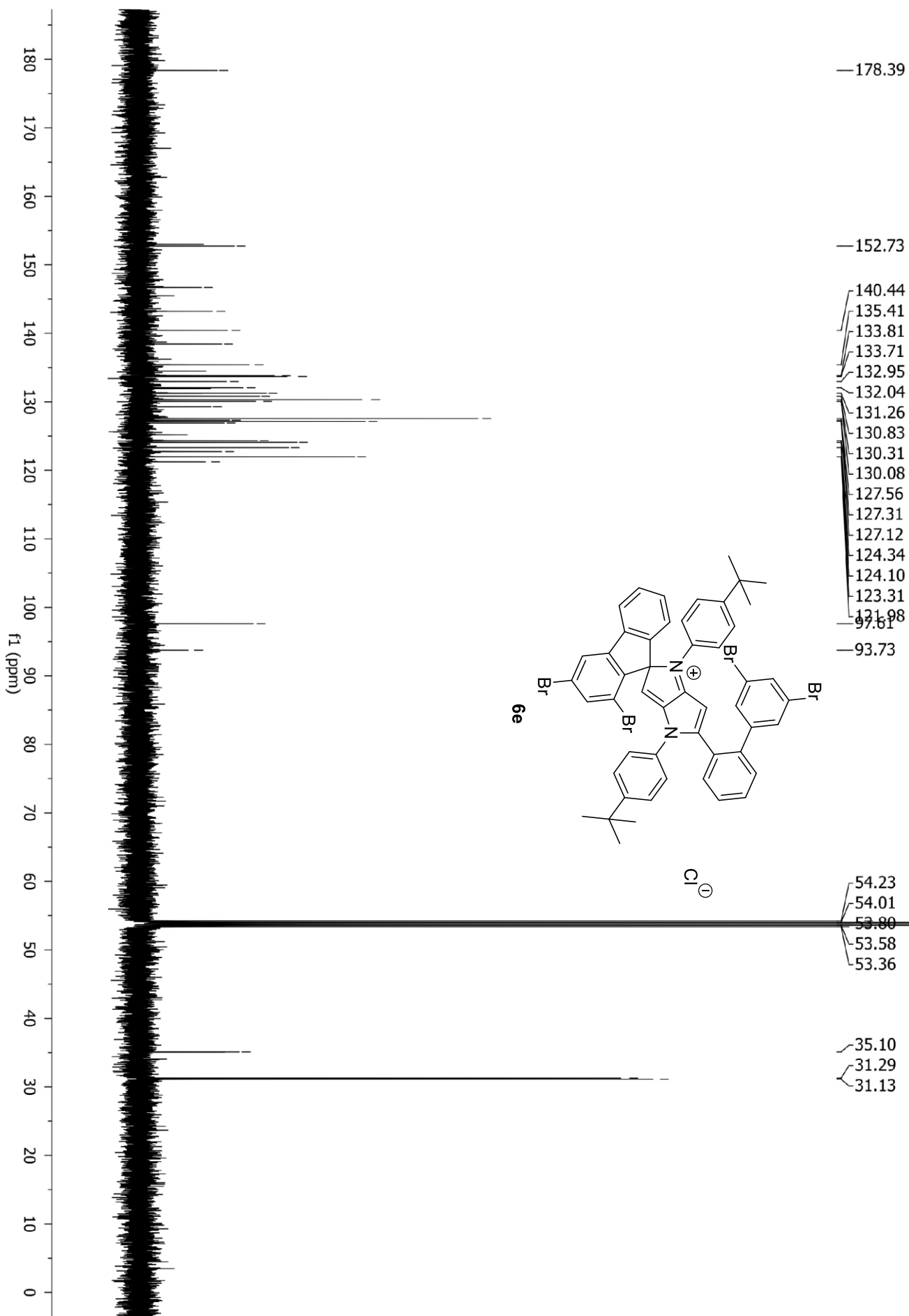












9. OŚWIADCZENIA AUTORÓW PUBLIKACJI

mgr inż. Maciej Krzeszewski

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji polegał na:

1. **M. Krzeszewski**, B. Thorsted, J. Brewer, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* 2014, 79 (7), 3119–3128. „Tetraaryl-, Pentaaryl- and Hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles: Synthesis and Optical Properties”

Zsyntezowałem i zanalizowałem wszystkie związki podane w publikacji. Wykonałem pomiary absorpcji i emisji wszystkich barwników wraz z obliczeniem przesunięć Stokesa i wydajności kwantowych fluorescencji. Przygotowałem szkic manuskryptu wraz z opisem części eksperymentalnej.

2. **M. Krzeszewski**, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* 2015, 80 (5), 2893–2899. „ χ -Shaped bis(areno)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles generated by oxidative aromatic coupling”

Zsyntezowałem i zanalizowałem wszystkie związki podane w publikacji. Wyhodowałem kryształ związku **5a** nadający się do pomiarów rentgenografii strukturalnej. Wykonałem pomiary absorpcji i emisji wszystkich barwników wraz z obliczeniem przesunięć Stokesa i wydajności kwantowych fluorescencji. Przygotowałem szkic manuskryptu wraz z opisem części eksperymentalnej.

3. D. H. Friese, A. Mikhaylov, **M. Krzeszewski**, Y. M. Poronik, A. Rebane, K. Ruud, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 18364–18374. „Pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles - from unprecedented solvatofluorochromism to two-photon absorption”

Zsyntezowałem i zanalizowałem związki podane w publikacji za wyjątkiem związków **6** i **15**. Wyhodowałem kryształ związku **9** nadający się do pomiarów rentgenografii strukturalnej.

4. **M. Krzeszewski**, T. Kodama, E. M. Espinoza, V. I. Vullev, T. Kubo, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2016, DOI: 10.1002/chem.201603282 „Non-planar butterfly-shaped π -expanded pyrrolopyrroles”

Zsyntezowałem i zanalizowałem wszystkie związki podane w publikacji. Wyhodowałem kryształ związku **6a** nadający się do pomiarów rentgenografii strukturalnej. Wykonałem pomiary absorpcji i emisji wszystkich barwników wraz z obliczeniem przesunięć Stokesa i wydajności kwantowych fluorescencji. Wykonałem również pomiary cyklicznej voltamperometrii dla wszystkich przykładów podanych w publikacji. Przygotowałem szkic manuskryptu wraz z opisem części eksperymentalnej.

5. **M. Krzeszewski**, P. Świder, Ł. Dobrzycki, M. Cyrański, W. Danikiewicz, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* 2016, 52, 11539-11542. „The role of steric hindrance in intramolecular oxidative aromatic coupling of pyrrole[3,2-*b*]pyrroles”

Zsyntezowałem i zanalizowałem wszystkie związki podane w publikacji. Wyhodowałem kryształ związku **6e** nadający się do pomiarów rentgenografii strukturalnej. Wykonałem pomiary absorpcji i emisji wszystkich barwników wraz z obliczeniem przesunięć Stokesa i wydajności kwantowych fluorescencji. Przygotowałem szkic manuskryptu wraz z opisem części eksperymentalnej.

Prof. dr hab. Daniel Gryko

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji polegał na:

1. **M. Krzeszewski**, B. Thorsted, J. Brewer, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* 2014, 79 (7), 3119–3128. „Tetraaryl-, Pentaaryl- and Hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles: Synthesis and Optical Properties”

Współpracowałem koncepcję badań, uczestniczyłem w planowaniu eksperymentów i w pisaniu manuskryptu.

2. **M. Krzeszewski**, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* 2015, 80 (5), 2893–2899. „ χ -Shaped bis(areno)-1,4-dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrroles generated by oxidative aromatic coupling”

Współpracowałem koncepcję badań, uczestniczyłem w planowaniu eksperymentów i w pisaniu manuskryptu.

3. D. H. Friese, A. Mikhaylov, **M. Krzeszewski**, Y. M. Poronik, A. Rebane, K. Ruud, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 18364–18374. „Pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles - from unprecedented solvatochromism to two-photon absorption”

Współpracowałem koncepcję badań, uczestniczyłem w planowaniu eksperymentów, interpretacji wyników i w pisaniu manuskryptu.

4. **M. Krzeszewski**, T. Kodama, E. M. Espinoza, V. I. Vullev, T. Kubo, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2016, DOI: 10.1002/chem.201603282 „Non-planar butterfly-shaped π -expanded pyrrolopyrroles”

Współpracowałem koncepcję badań oraz uczestniczyłem w pisaniu manuskryptu.

5. **M. Krzeszewski**, P. Świder, Ł. Dobrzycki, M. Cyrański, W. Danikiewicz, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* 2016, 52, 11539-11542. „The role of steric hindrance in intramolecular oxidative aromatic coupling of pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles”

Uczestniczyłem w pisaniu manuskryptu.





MEMPHYS – Center for
Biomembrane Physics
Campusvej 55
DK-5230 Odense M
Denmark

SDU tel. +45 6550 1000
Fax +45 6550 4048
www.memphys.sdu.dk

Date: 9/24/16

To whom it may concern,

I hereby declare that my contribution to the below mentioned publication is as follows:

Krzyszewski M, Thorsted B, Brewer J, Gryko DT. 2014. Tetraaryl-, pentaaryl-, and hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles: synthesis and optical properties. *J Org Chem* 79:3119-3128.

I participated in planning and performing the two photon absorption cross section measurements. I was also involved in writing the part of the publication on the two photon absorption cross sections

Yours sincerely

Jonathan Brewer

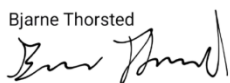


I hereby declare that my contribution to the below mentioned publication is as follows:

Krzyszewski M, Thorsted B, Brewer J, Gryko DT. 2014. Tetraaryl-, pentaaryl-, and hexaaryl-1,4-dihydropyrrolo[3,2-b]pyrroles: synthesis and optical properties. *J Org Chem* 79:3119-3128.

I participated in planning and performing the two photon absorption cross section measurements. I was also involved in writing the part of the publication on the two photon absorption cross sections.

Bjarne Thorsted



Dr. rer. nat. Daniel H. Friese

I hereby declare that my contribution to the publication mentioned below is as follows:

Daniel H. Friese, Alexander Mikhaylov, Maciej Krzeczowski, Yevgen M. Poronik, Aleksander Rebane, Kenneth Ruud and Daniel T. Gryko *Chemistry – A European Journal*, 2015, 21, 18364-18374

I performed all quantum chemical calculations and provided their interpretation. I also contributed the major part of the calculation's evaluation and wrote the corresponding parts of the manuscript.



Dr. rer. nat. Daniel H. Friese
Centre for Theoretical and Computational Chemistry
University of Tromsø – The Arctic University of Norway
9037 Tromsø
Norway

dr. Yevgen Poronik

Oświadczam, że mój udział w poniższej publikacji:

Pyrrolo[3,2-b]pyrroles—From Unprecedented Solvatofluorochromism to Two-Photon Absorption. D. H. Friese, A. Mikhaylov, M. Krzeszewski, Y. M. Poronik, A. Rebane, K. Ruud, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18364 – 18374.

polegał na syntezie pochodnej **6**, pomiarach absorpcji i fluorescencji zsyntezowanych związków. Byłem również zaangażowany w napisanie części manuskryptu dotyczącej właściwości spektroskopowych badanych związków.

Yevgen Poronik

Aleksander Rebane, Prof., PhD

I hereby declare that my contribution to below mentioned publication is as follows:

1. "Pyrrolo[3,2-b]pyrroles—From Unprecedented Solvatofluorochromism to Two-Photon Absorption,"
D. H. Friese, A. Mikhaylov, M. Krzeszewski, Y. M. Poronik, A. Rebane, K. Ruud, and D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 18364 – 18374.

I supervised and performed the measurements of the two-photon absorption spectra as well as the corresponding analysis and interpretation of the data.



Aleksander Rebane, Professor
Dept. of Physics, Montana State University
Bozeman, MT 59717, USA
E-mail: arebane@montana.edu
Tel. 406 994 7831

Alexander Mikhaylov, PhD student

I hereby declare that my contribution to below mentioned publication is as follows:

Daniel H Friese, Alexander Mikhaylov, Maciej Krzeszewski, Yevgen M Poronik, Aleksander Rebane, Kenneth Ruud, Daniel T Gryko, Chemistry—A European Journal, 21, 50, 2015, "Pyrrolo[3,2-b]pyrroles—From Unprecedented Solvatofluorochromism to Two-Photon Absorption"

I performed two-photon spectra and two-photon measurements with the subsequent analysis of the spectroscopic data.



October 5th, 2016

Alexander Mikhaylov

Graduate Student

Montana State University

264 EPS Building

Bozeman, MT 59717-3840

USA

alexandr.mikhailov@montana.edu



Office of the university rector

Your reference.:

Our reference.:

Date: 2.10.2016

To whom it may concern

I hereby declare that my contribution to the following publication:

D.H.Friese, A.Mikhaylov, M.Krzyszewski, Y.Poronik, A.Rebane, K.Ruud and D.T.Gryko,
Chem.Eur.J. **21**, 18364 (2015), "*Pyrrolo[2,3-b]pyrroles--from unprecedented
solvatochromism to two-photon absorption*"

is that I supervised the theoretical calculations, participated in their analysis, the writing of the
theoretical section in the paper and in correcting the final manuscript.

Sincerely yours,

Prof. Kenneth Ruud
Prorector of research
E-mail: kenneth.ruud@uit.no
Telephone: +47 77623101/+47 90098353



Eli M. Espinoza

I hereby declare that my contribution to the following publication is as follows:

Krzyszewski, M.; Kodama, T.; Espinoza, E. M.; Vullev, V. I.; Kubo, T.; Gryko, D. T. *Chem. Eur. J.* 2016, DOI: 10.1002/chem.201603282 "Non-Planar Butterfly-Shaped π -Expanded Pyrrolopyrroles"

I performed some of the transient absorption spectroscopy measurements; and I ran the time correlated single photon counting experiments.

Sincerely yours,



Eli M. Espinoza
Ph.D. Candidate
University of California, Riverside
Department of Chemistry

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, RIVERSIDE

BERKELEY • DAVIS • IRVINE • LOS ANGELES • MERCED • RIVERSIDE • SAN DIEGO • SAN FRANCISCO



SANTA BARBARA • SANTA CRUZ

THE MARLAN AND ROSEMARY BOURNS
COLLEGE OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF BIOENGINEERING
RIVERSIDE, CALIFORNIA 92521

phone: (951) 827-6239
fax: (951) 827-6416
e-mail: vullev@ucr.edu

September 19, 2016

To: Whom it concerns
From: Valentine I. Vullev, Associate Professor
Re: Contribution to *Chem. - Eur. J.* publication, entitled "Nonplanar Butterfly-Shaped π -Expanded Pyrrolopyrroles"

With this letter I declare my contribution to the following publication:

1. Krzeszewski, M.; Kodama, T.; Espinoza, E. M.; Vullev, V. I.; Kubo, T.; Gryko, D. T. "Non-Planar Butterfly-Shaped π -Expanded Pyrrolopyrroles" *Chem. Eur. J.* **2016**, accepted.

My contribution to this publication encompasses: (1) training and supervising Mr. Maciej Krzeszewski to conduct the transient-absorption (TA) studies using a femtosecond pump-probe laser system in my laboratory; and (2) analyzing and interpreting the TA results.

Sincerely yours,

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'V. Vullev'.

Valentine I. Vullev
Associate Professor of Bioengineering, Chemistry,
Biochemistry, and Materials Science and Engineering

Mr. Takuya Kodama

I hereby declare that my contribution to below mentioned publications is as follows:

1. M. Krzeszewski, T. Kodama, E. M. Espinoza, V. I. Vullev, T. Kubo, and D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2016**, DOI: 10.1002/chem.201603282 “Nonplanar Butterfly-Shaped p-Expanded Pyrrolopyrroles”

I performed quantum chemical calculations.



Takuya KODAMA

PhD student, Department of Chemistry
Graduate School of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

Prof. Dr. Takashi Kubo

I hereby declare that my contribution to below mentioned publications is as follows:

1. M. Krzeszewski, T. Kodama, E. M. Espinoza, V. I. Vullev, T. Kubo, and D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2016**, DOI: 10.1002/chem.201603282 "Nonplanar Butterfly-Shaped p-Expanded Pyrrolopyrroles"

I performed quantum chemical calculations. I was also involved in writing the theoretical part of the manuscript.



Takashi KUBO, PhD

Professor, Department of Chemistry
Graduate School of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan



UNIwersYTET
WARszawSKI



Warszawa, 03.10.2016

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

Maciej Krzeszewski, Paweł Świder, Łukasz Dobrzycki, Michał K. Cyrański, Witold Danikiewicz, Daniel T. Gryko, The role of steric hindrance in the intramolecular oxidative aromatic coupling of pyrrolo[3,2-b]pyrroles, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 11539-11542, DOI: 10.1039/c6cc05904j

polegał na wykonaniu pomiaru dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach oraz rozwiązaniu i udokładnieniu struktury związku **6e**.

Łukasz Dobrzycki

UW²
Dwa stulecia
Dobry początek

Prof. dr hab. Michał K. Cyrański
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: mkc@chem.uw.edu.pl
tel: +48 22 55 26360



UNIwersYTET
WARszawSKI



Warszawa, 20.09.2016

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

Maciej Krzeszewski, Paweł Świder, Łukasz Dobrzycki, Michał K. Cyrański, Witold Danikiewicz, Daniel T. Gryko, The role of steric hindrance in the intramolecular oxidative aromatic coupling of pyrrolo[3,2-b]pyrroles, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 11539-11542, DOI: 10.1039/c6cc05904j

polegał na nadzorowaniu części związanej z badaniami metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach.

Michał K. Cyrański

UW
Dwa stulecia
Dobry początek

Prof. dr hab. Michał K. Cyrański
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: mkc@chem.uw.edu.pl
tel: +48 22 55 26360

dr Paweł Świder

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższej publikacji polegał na:

1. Maciej Krzeszewski, Paweł Świder, Łukasz Dobrzycki, Michał K. Cyrański, Witold Danikiewicz, Daniel T. Gryko, „The role of steric hindrance in the intramolecular oxidative aromatic coupling of pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles”, DOI: 10.1039/C6CC05904J

Przeprowadziłem obliczenia kwantowo-chemiczne oraz opracowałem wyniki tych obliczeń dla struktur 7a i 7e zawartych w publikacji.

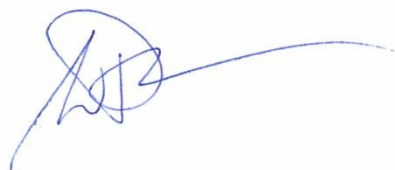
Paweł Świder

prof. Witold Danikiewicz

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższej publikacji:

1. Maciej Krzeszewski, Paweł Świder, Łukasz Dobrzycki, Michał K. Cyrański, Witold Danikiewicz and Daniel T. Gryko "The role of steric hindrance in the intramolecular oxidative aromatic coupling of pyrrolo[3,2-b]pyrroles" *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 11539 (DOI: 10.1039/C6CC05904J).

polegał na napisaniu fragmentu tekstu dotyczącego interpretacji wyników obliczeń energii aktywacji konkurencyjnych reakcji cyklizacji i wykonaniu jednego schematu i jednego wykresu.

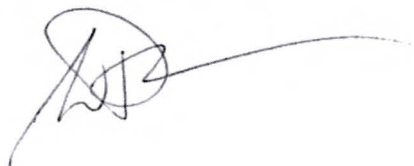


prof. Witold Danikiewicz

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższej publikacji:

1. Maciej Krzeszewski, Paweł Świder, Łukasz Dobrzycki, Michał K. Cyrański, Witold Danikiewicz and Daniel T. Gryko "The role of steric hindrance in the intramolecular oxidative aromatic coupling of pyrrolo[3,2-b]pyrroles" *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 11539 (DOI: 10.1039/C6CC05904J).

polegał na napisaniu fragmentu tekstu dotyczącego interpretacji wyników obliczeń energii aktywacji konkurencyjnych reakcji cyklizacji i wykonaniu jednego schematu i jednego wykresu.



B. Org. 391/17



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.391/17



90000000194894