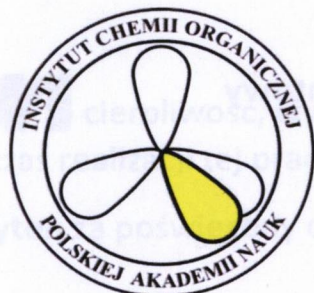


PRACA
DOKTORSKA

**INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ POLSKIEJ
AKADEMII NAUK**



**Kumaryny o π -rozszerzonym chromoforze –
synteza i
właściwości fotofizyczne**

inż. Marek Krzysztof Charyton

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 2018

K-c-123

K-c-125

A-216-6

A-21-7

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.406/19



30000000132672

Praca doktorska wykonana została w ramach projektów:



**Diaamentowy
Grant**



**Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego**

„Fluorescencyjne analogi kumaryn o π -rozszerzonym chromoforze” realizowanego w ramach programu „**Diaamentowy Grant**” Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

nr DI2012 000742

oraz



**Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju**

realizowanego w ramach programu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju

nr PL-TWIII/17/2016



B. Org. 406/19

Pragnę serdecznie podziękować:

Profesorowi **Danielowi T. Gryko** za cierpliwość, wyrozumiałość, opiekę naukową oraz nieocenioną pomoc podczas realizacji tej pracy.

Wychowawcy **Adamowi Charyton** za poświęcony czas, przekazaną wiedzę i przygotowanie do matury.

Kolegom i koleżankom z zespołu X za miłą i sympatyczną atmosferę pracy a w szczególności:

Mariuszowi Tasiorowi za wprowadzenie w arkana pracy laboratoryjnej.

Ernestowi Sebai, Krzysztofowi Gutkowskiemu, Łukaszowi Kieleśnińskiemu, , Janowi Klajn za wspólną pracę w pokoju 37.

Arkadiuszowi Leniakowi za współpracę naukową i nienaukową.

Beacie Koszarnej za pomoc na wszystkich frontach.

Szczególne podziękowania składam mojej żonie **Martynie** za anielską cierpliwość i olbrzymie wsparcie podczas tworzenia tej pracy.

Spis treści

1. Spis publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.	7
2. Spis publikacji niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej.	8
3. Spis wystąpień konferencyjnych.	8
4. Staże naukowe podczas doktoratu.	8
5. Wykaz skrótów stosowanych w przewodniku.	9
6. Streszczenie w języku polskim.	10
7. Streszczenie w języku angielskim. / Abstract in English.	11
8. Przewodnik po rozprawie doktorskiej.	12
8.1. Założenia i cel pracy.	12
8.1.1. Synteza π -rozszerzonych kumaryn.....	14
8.1.1.1. Synteza π -rozszerzonych kumaryn za pomocą kondensacji Knoevenagla.	14
8.1.1.2. Synteza π -rozszerzonych kumaryn przy zastosowaniu reakcji Mallory'ego.....	25
8.2. Badania własne.	34
8.2.1. Synteza biskumaryn typu A i pochodnych pentacenokumaryn oraz badanie ich właściwości i zastosowań.....	35
8.2.2. Synteza biskumaryn typu B i pochodnej dibenzokoronenu oraz badanie ich właściwości fotofizycznych.	47
8.2.3. Synteza iminokumarynobenzofuranów i ich imidów oraz badania właściwości optycznych.	50
8.2.4. Podsumowanie i wnioski.....	56
9. Publikacje oryginalne.....	56
10. Oświadczenia autorów Publikacji.....	224

1. Spis publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.

1. "From π -expanded coumarins to π -expanded pentacenes", Marek K. Węclawski, Mariusz Tasior, Tommy Hammann, Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko, *Chemical Communications*, 2014, 50, 9105-9108. IF₂₀₁₇=6.290.

2. "Planar, Fluorescent Push–Pull System That Comprises Benzofuran and Iminocoumarin Moieties", Marek K. Węclawski, Till T. Meiling, Arkadiusz Leniak, Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko, *Organic Letters*, 2015, 17, 4252-4255. IF₂₀₁₇=6.4923.

3. "Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide", Marek K. Węclawski, Marie Jakešová, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko, Eric Daniel Głowacki, *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5, 20780-20788. IF₂₀₁₇= 9.931.

4. "Building Molecular Complexity from Quinizarin; Conjoined Coumarins and Coronene Analogs", Marek K. Węclawski, Irena Deperasińska, Marzena Banasiewicz, David C. Young, Arkadiusz Leniak, Daniel T. Gryko, *Chemistry - An Asian Journal*, 2018, DOI: 10.1002/asia.201800757, IF₂₀₁₇= 3.692.

2. Spis publikacji niewchodzących w skład rozprawy doktorskiej.

1. „Synthesis of *trans*-A₂B₂-Porphyrins Bearing Phenylethynyl Substituents”, Agnieszka Nowak-Król, Beata Koszarna, Su Yeon Yoo, Jan Chromiński, Marek K. Węclawski, Chang-Hee Lee, Daniel T. Gryko, *Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76, 2627–2634. IF₂₀₁₇= 4,805.
2. “Unexpected formation of π -expanded isoquinoline from anthracene possessing four electron donating groups via the Duff reaction”, Marek K. Węclawski, Irena Deperasińska, Arkadiusz Leniak, Marzena Banasiewicz, Bolesław Kozankiewicz and Daniel T. Gryko, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016, 14, 7046-7052. IF₂₀₁₇= 3.564.
3. “ π -Conjugated Organic/Inorganic Hybrid Photoanodes: Revealing the Photochemical Behavior through in-situ X-ray Absorption Spectroscopy”, Chia-Shuo Hsu, Marek K. Węclawski, Beata Koszarna, Daniel T. Gryko, Hao Ming Chen, *Chemistry – A European Journal*, 2018 DOI: 10.1002/chem.201804829. IF₂₀₁₇= 5.160.

3. Spis wystąpień konferencyjnych.

Część wyników zawartych w niniejszej rozprawie została przedstawiona na konferencjach:

1. 19th European Symposium on Organic Chemistry, Lizbona, Portugalia, od 12 do 16 lipca 2014 roku, “FROM π -EXPANDED COUMARINS TO π -EXPANDED PENTACENES”, poster.
2. Molecules and Light, III Autumn Meeting of the Polish Photochemistry Group, Zakopane, Polska, od 28 września do 2 października 2015 roku, “Planar, fluorescent push–pull system comprising benzofuran and iminocoumarin moieties”, poster.
3. International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Stony Brook, Stany Zjednoczone Ameryki, od 23 do 28 lipca 2017, “ π -expanded biscoumarins. Synthesis, physicochemical properties and applications”, poster.
4. Sympozjum Polsko-Szwedzkie pt: “Laboratory of Organic Electronics, Warszawa”, Polska, od 25 do 27 września, “ π -expanded biscoumarins. Synthesis, physicochemical properties and applications”, prezentacja ustna.

4. Staże naukowe podczas doktoratu.

1. Austria, Linz, Uniwersytet Keplera w Linzu, od 22 marca do 01 kwietnia 2015 roku. Grupa prof. S. Sariciftciego.
2. Austria, Linz, Uniwersytet Keplera w Linzu, od 31 stycznia do 01 kwietnia 2016 roku. Grupa prof. S. Sariciftciego.
3. Tajwan, Taipei, Narodowy Uniwersytet Tajwański, od 14 do 30 czerwca 2017 roku. Grupa prof. H. M. Chena.
4. Norwegia, Stavanger, Uniwersytet w Stavanger, od 7 do 20 sierpnia 2017 roku. Grupa dr. K. B. Jørgensena.

5. Wykaz skrótów stosowanych w przewodniku.

Ac₂O – bezwodnik octowy

AcOH – kwas octowy

ACN - acetonitryl

BINOL - 2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftyl

Bz - benzoil

DCM - dichlorometan

DDQ - 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon

DMA - *N,N'*-dimetyloacetamid

DMF - *N,N'*-dimetyloformamid

DMSO – dimetylosulfotlenek

Et – etyl

Et₃N - trietyloamina

Me - metyl

MeOH – metanol

met. - metoda

min. - minuta

EtOH – etanol

MOM – metoksymetyl

MW - promieniowanie mikrofalowe

nm – nanometr

Ph - fenyl

PTC- z ang. *Phase Transfer Catalysis*; kataliza międzyfazowa

p-TsOH - kwas *p*-toluenosulfonowy

rozp. - rozpuszczalnik

TBAHS - wodorosiarczan tetrabutylamonowy

Tf₂O – bezwodnik triflowy

THF - tetrahydrofuran

t.p. - temperatura pokojowa

t.w. - temperatura wrzenia

6. Streszczenie w języku polskim.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie metod syntezy oraz zbadanie właściwości fizykochemicznych i możliwych zastosowań nowej klasy barwników opartych na pochodnych kumaryn o rozszerzonym chromoforze. Pracę rozpoczęto od modyfikacji i optymalizacji warunków syntezy kumaryn w warunkach podwójnej kondensacji Knoevenagla. Punktem wyjściowym badań była praca Klimenko (L. Ya. Mainagashev, L. S. Klimenko, *Russ. Chem. Bull.*, 1996, 45, 2569), który zaproponował reakcję kondensacji pomiędzy różnymi pochodnymi 1-acyloksyantrachinonów a fenyloacetonitrylem. W celu syntezy pochodnych biskumaryn, 1-acyloksyantrachinon zastąpiono 1,5-dibenzoiloksyantachinonem lub 1,4-dibenzoiloksyantachinonem, natomiast fenyloacetonitryl wymieniono na pochodne estrów kwasu fenylooctowego. Następnie przeprowadzono optymalizację syntezy, otrzymując najlepsze wydajności reakcji dla warunków: DMSO, K₂CO₃, 100°C, 1 godzina. Otrzymano serię biskumaryn wcześniej nieopisanych w literaturze, które charakteryzowały się małą fotostabilnością. Następnie skupiono się na wyjaśnieniu procesu zachodzącego pod wpływem światła. Serię pochodnych biskumaryn poddawano działaniu światła, czego rezultatem było powstanie pigmentu, którego analiza była bardzo utrudniona, z uwagi na zbyt słabą rozpuszczalność. Po przeprowadzeniu pomiaru mas molowych otrzymanych związków, stwierdzono zmniejszenie masy o 4 względem pierwotnego związku, co można wytłumaczyć utworzeniem dwóch wiązań wewnątrzcząsteczkowych. Biorąc pod uwagę ten ubytek masy molowej oraz drastyczne pogorszenie rozpuszczalności podejrzewano zachodzenie 6 π -elektrocyklizacji prowadzącej do utworzenia układów opartych o strukturę pentacenu. W celu otrzymania rozpuszczalnego produktu cyklizacji, wykorzystano do reakcji pochodną biskumaryny, która zawierała 4 grupy heksylowe w miejscu metoksylowych. Ta modyfikacja umożliwiła syntezę rozpuszczalnej pochodnej dibenzo[fg,qr]pentacenu, której strukturę potwierdzono analitycznie. Tą pochodną otrzymano zarówno w reakcji Mallory'ego (transformacja fotochemiczna) jak i w oksydatywnym wewnątrzcząsteczkowym sprzęganiu.

Zbadano właściwości fizykochemiczne wszystkich pochodnych biskumaryn i ustalono, że wydajność kwantowa fluorescencji miała umiarkowane wartości (10-31%) natomiast dla produktu cyklizacji, emisja była znacznie silniejsza, na poziomie 90%. Następnie przeprowadzono badania elektrochemiczne, metodą cyklicznej chronowoltamperometrii pod kątem zastosowania pochodnych dibenzo[fg,qr]pentacenu jako półprzewodników organicznych w tranzystorach polowych. Otrzymano dwa materiały o półprzewodnictwie typu n oraz jeden o charakterze ambipolarnym. Ponadto wykorzystano otrzymane związki jako fotokatalizatory w procesie utleniania H₂O do H₂O₂ w obecności O₂.

Kolejny etap badań stanowiła synteza wcześniej nieznanych związków aromatycznych-benzofuranoiminokumaryn na drodze kondensacji Knoevenagla 1,5-dibenzoiloksyantachinonu z pochodnymi fenyloacetonitrylu. Otrzymane związki cechowały się słabą fluorescencją, ale po przekształceniu w imidy triflowe zaobserwowano znaczące przesunięcie batochromowe pasm absorpcji (około 70 nm) i jeszcze większe przesunięcie pasm emisji (70-100 nm), a także bardzo duży wzrost wydajności kwantowej fluorescencji: z wartości umiarkowanych dla imin (4-40%) do bardzo dużych dla imidów (powyżej 90%). Co więcej, jest to pierwsza praca naukowa, w której zbadano wpływ elektronoakceptorowego podstawnika przyłączonego do atomu azotu w iminokumarynach, na właściwości fotofizyczne związków. Zaobserwowano również ciekawą właściwość optyczną dla tych związków jakim jest solwatofluorochromizm.

Podsumowując, w niniejszej pracy przedstawiono szczegółowe badania nad syntezą i właściwościami fizykochemicznymi trzech nowych rodzin barwników organicznych opartych na π -rozszerzonych kumarynach. Z uwagi na obiecujące właściwości fotofizyczne i elektrochemiczne otrzymanych związków, zaproponowano dla nich zastosowanie w optoelektronice.

7. Streszczenie w języku angielskim. / Abstract in English.

The aim of this Doctoral Thesis was to develop a new, efficient method of the synthesis of coumarin-based compounds with an extended chromophore. Furthermore, the physicochemical properties and possible application of this novel class of functional dyes were also studied.

To begin with, the conditions of Knoevenagel's condensation, reported by Klimenko (L. Ya. Mainagashev, L. S. Klimenko, *Russ. Chem. Bull.*, 1996, 45, 2569), were deeply studied and subsequently modified in order to optimize and improve the reaction's yield. Klimenko's work describes reactions carried out between various 1-acyloxyanthraquinone derivatives and phenylacetonitrile. In my project in the model reactions, the reagents were replaced: 1-acyloxyanthraquinone with 1,5-dibenzoyloxyanthraquinone or 1,4-dibenzoyloxyanthraquinone while phenylacetonitrile with phenylacetic acid ester derivatives, respectively. The next stage was focused on studying the influence of time, temperature, solvents and added base on the overall reaction's yield as well as distribution of side and main products. This leads to a conclusion that the highest yield and the lowest amount of side products can be achieved under the following conditions: DMSO, K₂CO₃, 100°C, 1 hour. A series of heretofore unknown biscoumarins exhibiting low photostability were obtained under these conditions. The next phase of my research was focused on explaining the process occurring while exposing these compounds to light. The biscoumarin derivatives exposed to light underwent transformation into stable pigments. Due to extremely low solubility, their structural analysis was very difficult. The mass measurements of the obtained pigments indicated a mass reduction by 4 units comparing to initial compounds. This allowed to conclude that the exposing to light leads to form two intramolecular bonds. Considering the mass decrease and drastic deterioration of solubility, 6 π -electrocyclization was suspected resulting in obtaining a molecule possessing dibenzo[*fg,qr*]pentacene core. In order to improve solubility of the dibenzo[*fg,qr*]pentacene derivatives, the reaction was performed with a biscoumarin containing 4 hexyl groups. This modification allows the synthesis of a soluble dibenzo[*fg,qr*]pentacene product, enabling the analysis of the compound's structure. A soluble dibenzo[*fg,qr*]pentacene derivative was obtained both in the Mallory reaction (photochemical transformation) and via the intramolecular oxidative aromatic coupling.

Physicochemical measurements were performed for the poorly soluble biscoumarin derivatives, showing the quantum yield of fluorescence on moderate level (10-31%). The dibenzo[*fg,qr*]pentacene dye exhibits much stronger fluorescence equal to 90%.

Moreover electrochemical properties of pentacene derivatives were investigated. Cyclic chronovoltammetry has proven the semiconducting properties of the compounds, which allows the application as active materials in field transistors. The measurements show that two of the biscoumarins exhibit n-type of conductivity whereas one of the compounds behave as an ambipolar semiconductor. In addition, further investigation, carried out in cooperation with Kepler University in Linz, has proven that the obtained compounds can be used as promising photo-catalysts in the process of oxidation of H₂O to H₂O₂ in the presence of O₂ and light.

Subsequently, I discovered the synthesis of previously unknown aromatic compounds - benzofuraniminocoumarins *via* Knoevenagel condensation of 1,5-dibenzoyloxyanthraquinone and phenylacetonitrile derivatives. The spectroscopic measurements show that the obtained compounds exhibit weak fluorescence, however, after transformation into trillitic imides, a significant bathochromic shift of absorption bands (approximately 70 nm) was observed followed by even larger shifts of the emission bands (70-100 nm) as well as a significant increase in the fluorescence quantum yield from moderate values for imines (4-40%) to very high ones for imides (above 90%). Moreover, this is the first scientific work describing the influence of electron-withdrawing substituent on the nitrogen atom on the optical properties of iminocoumarines. Solvatofluorochromism was also observed for these dyes.

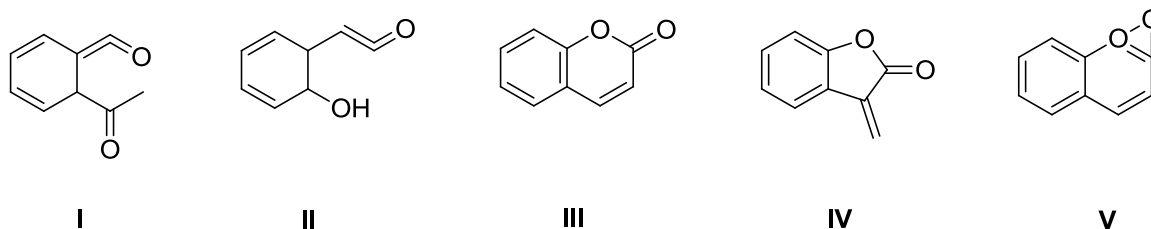
In summary, this Thesis presents detailed researches among the synthesis and physicochemical properties of three new families of organic functional dyes based on π -extended coumarinoids. Due to the promising optical and electrochemical properties of the obtained compounds, they can be applied in the field of optoelectronic devices such as transistors or photo-catalysts.

8. Przewodnik po rozprawie doktorskiej.

8.1. Założenia i cel pracy.

Spośród wielu klas związków heterocyklicznych bardzo ważną rolę odgrywają te, które zawierają w swojej strukturze ugrupowanie kumaryny (2*H*-1-benzopiran-2-onu). Pełnią one zarówno istotne funkcje biologiczne jak i posiadają szereg zastosowań w przemyśle chemicznym.¹ Pochodne kumaryny występują powszechnie w tkankach roślinnych odpowiadając za aktywność fitohormonów i regulatorów wzrostu oraz rozwoju roślin. Związki chemiczne posiadające w strukturze rdzeń kumaryny wykorzystuje się również w przemyśle farmaceutycznym. Doskonale znane są ich właściwości antykoagulacyjne,² antyseptyczne,³ antyrakowe⁴ oraz anty-HIV.⁵ Kumarynę wydzielono po raz pierwszy w roku 1820 z nasion tonkowca wonnego, w których zawartość kumaryn wahała się od 1 do 10%.⁶ W późniejszych latach udało się wyizolować kumarynę oraz jej pochodne z innych roślin takich jak koniczyna, turówka wonna, cynamon i lawenda.

Synteza kumaryny została po raz pierwszy opisana przez Perkina w roku 1868 i oparta była na reakcji aldehydu salicylowego i bezwodnika octowego.⁷ Z uwagi na ograniczone możliwości analityczne w tamtych czasach Perkin oraz kolejni naukowcy pracujący nad otrzymaniem tego samego związku proponowali różne jego struktury.



Rysunek 1. Struktury proponowane dla kumaryn w XIX wieku i na początku XX wieku.

Perkin w 1868 roku zaproponował strukturę I; Bäsecke w 1870 roku - II;⁸ Strecker w 1883⁹ zaproponował strukturę III; Salkowski w 1877 strukturę IV;¹⁰ Morgan z Micklethwaitem w 1906

¹ a) M. A. Al-Haiza, M. S. Mustafa, M. Y. El-Kady; *Molecules*, **2003**, *8*, 275. b) Y. Takeuchi, L. Xie, L. M. Cosentino and K. H. Lee, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, **1997**, *7*, 2573. c) M. A. Musa, M. Omar, F. Khan and J. S. Cooperwood; *Lett. Drug Des. Discov.*, **2009**, *6*, 133.

² M. A. Al-Haiza, M. S. Mustafa, M. Y. El-Kady, *Molecules*, **2003**, *8*, 275.

³ Z. M. Nofal, M. I. El-Zahar, S. S. Abel-Karim, *Molecules*, **2000**, *5*, 99.

⁴ a) Y. Takeuchi, L. Xie, L. M. Cosentino, K. H. Lee, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, **1997**, *7*, 2573; b) M. A. Musa, M. Omar, F. Khan, J. S. Cooperwood, *Lett. Drug Des. Discov.*, **2009**, *6*, 133.

⁵ D) H. Zhao, N. Neamati, H. Hong, A. Mazumder, S. Wang, S. Sunder, G. W. Milne, Y. Pommier and T. R. Burke; *J. Med. Chem.*, **1997**, *40*, 242.

⁶ A. Vogel; *Ann. Phys.*, **1820**, *64*, 161.

⁷ W.H. Perkin; *J. Chem. Soc.*, **1868**, *21*, 181.

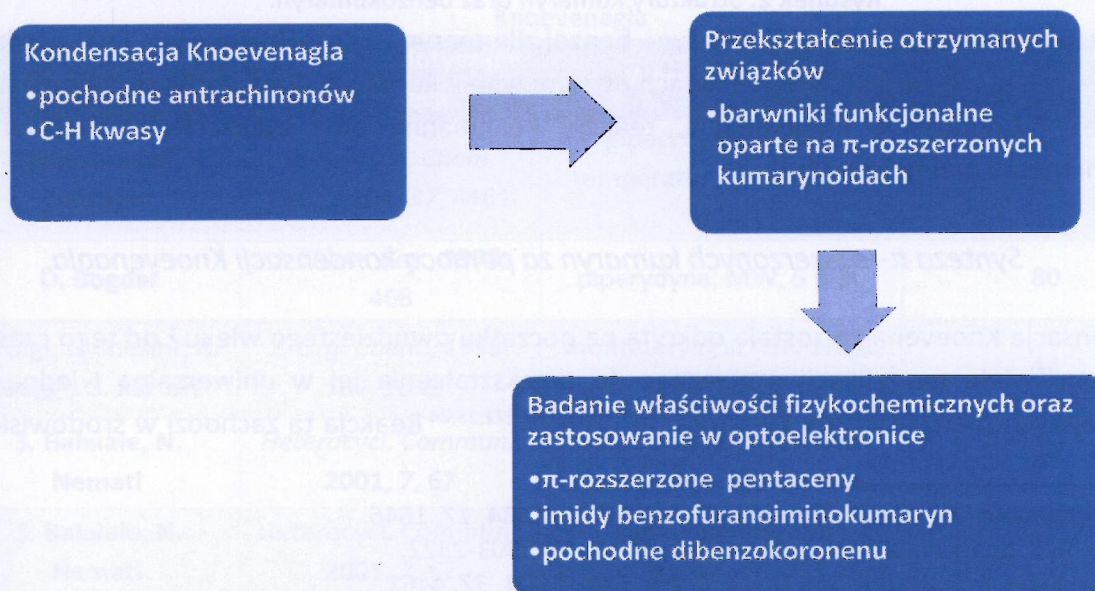
⁸ H. Bäsecke; *Liebigs Ann.*, **1870**, *154*, 84.

⁹ H. v. Pechmann, C. Duisberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1883**, *16*, 2119.

¹⁰ E. Salkowski; *Z. Physiol. Chem.*, **1877**, *1*, 1.

roku zaproponowali strukturę V (Rys.1).¹¹ Poprawność struktury III potwierdził w 1937 roku Späth.¹²

Od tamtego czasu zostało opracowanych wiele metod otrzymywania kumaryn. Przeprowadzono również badania właściwości ich pochodnych. Szczególnie szybki rozwój syntezy π -rozszerzonych kumaryn obserwowany w okresie ostatnich 20 lat, wiąże się z postępem w dziedzinie nowych technologii takich jak elektronika organiczna, w której wykorzystywane są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Jednak nadal π -rozszerzone kumaryny są stosunkowo mało poznanymi związkami, co może potwierdzić fakt, że jak dotąd ukazał się tylko jeden przegląd na ich temat.¹³ Z tego powodu w zespole profesora Gryko były prowadzone intensywne prace nad nowymi metodami syntezy kumaryn i ich pochodnych. Część z tych badań została przedstawiona w niniejszej pracy, której cel skupia się na otrzymaniu nieopisanych wcześniej barwników funkcjonalnych zawierających fragment kumaryny, zsyntetyzowanych na drodze kondensacji Knoevenagla pochodnych antrachinonu oraz C-H kwasów (Schemat 1). Następnie zbadano możliwości modyfikacji otrzymanych związków, w celu polepszenia ich właściwości fizykochemicznych. Ostatnia faza doktoratu obejmuje badania właściwości spektroskopowych, elektrochemicznych i fizykochemicznych otrzymanych barwników. Z uwagi na dobrą stabilność termiczną, rozległy układ sprzężonych pierścieni benzenowych, półprzewodnictwo elektronowe oraz dużą wydajność kwantową fluorescencji, niektóre z otrzymanych związków zastosowano jako materiał aktywny w organicznym tranzystorze polowym.



Schemat 1. Schemat blokowy prowadzenia badań w trakcie doktoratu.

¹¹ G. T. Morgan, F. M. G. Micklethwait; *J. Chem. Soc.*, **1906**, 89, 868.

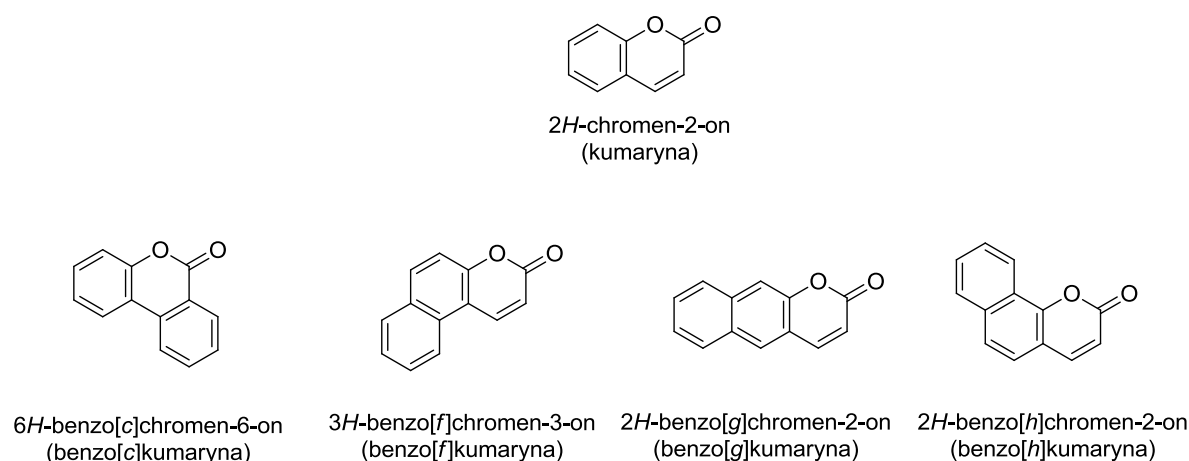
¹² E. Späth; *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A*, **1937**, 70, 93.

¹³ M. Tasiór, D. Kim, S. Singha, M. Krzeszewski, K. H. Ahn, D. T. Gryko; *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 1421.



8.1.1. Synteza π -rozszerzonych kumaryn.

Od czasu zaproponowanej przez Perkina syntezy kumaryn, opracowano wiele metod otrzymywania tych związków. Mając to na uwadze, w niniejszym opracowaniu skupiono się na rozwoju syntezy π -rozszerzonych pochodnych kumaryn. Pierwsza wzmianka literaturowa na ich temat pojawiła się w pracy Pechmanna w 1884 roku.¹⁴ π -Rozszerzone kumaryny dzieli się, na przykładzie ich najprostszych analogów czyli benzokumaryn, odpowiednio na benzo[c]kumaryny, benzo[f]kumaryny, benzo[g]kumaryny oraz benzo[h]kumaryny (Rys. 2). Podział ten jest związany z pozycją sprzężonego benzenu względem jednostki kumarynowej.



Rysunek 2. Struktury kumaryn oraz benzokumaryn.

Synteza pochodnych benzo[f]kumaryn, benzo[g]kumaryn, benzo[h]kumaryn jest bardzo podobna i opiera się na ogólnych metodach otrzymywania kumaryn. Najczęściej stosuje się do ich syntezy kondensację Knoevenagla, reakcję Pechmanna oraz cyklizację katalizowane związkami metali przejściowych.¹⁵

8.1.1.1. Synteza π -rozszerzonych kumaryn za pomocą kondensacji Knoevenagla.

Kondensacja Knoevenagla została odkryta na początku dwudziestego wieku i od tego czasu opracowano wiele modyfikacji prowadząc do przekształcenia jej w uniwersalną i jedną z najważniejszych metod syntezy kumaryn.^{16,17,18,19,20,21,22,23,24} Reakcja ta zachodzi w środowisku

¹⁴ H. von Pechmann, W. Welsh; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1884**, 17, 1646.

¹⁵ Priyanka, R. K. Sharma, D. Katiyar, *Synthesis*, **2016**, 48, 2303-2322.

¹⁶ E. Knoevenagel, F. Schroter; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1904**, 37, 4461.

¹⁷ A. Shockravi, H. Shargi, H. Valizadeh, M. M. Heravi; *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.*, **2002**, 177, 2556.

¹⁸ D. Bogdał; *J. Chem. Res.*, **1998**, 468.

¹⁹ S. Balalaie; N. Nemat; *Heterocycl. Commun.*, **2001**, 7, 67.

²⁰ F. Bigi, L. Chesini, R. Maggi, G. Sartori; *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1033.

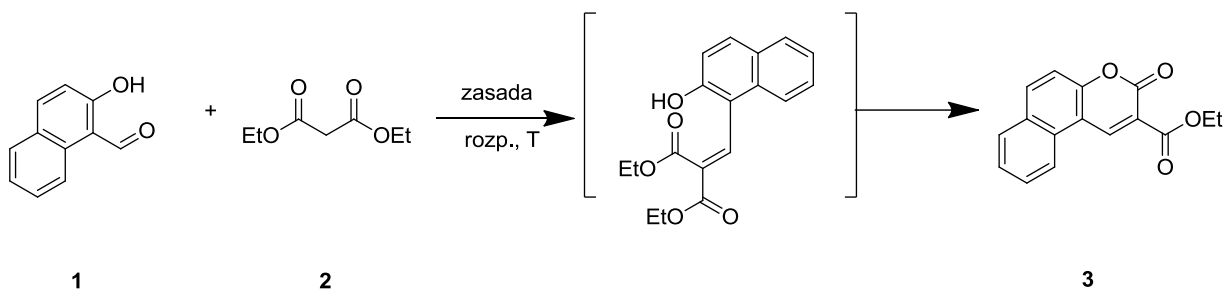
²¹ J. R. Harjani, S. J. Nara, M.M. Salunkhe; *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 1127.

²² H. Valizadeh, A. Shockravi, H. Gholipur; *J. Heterocycl. Chem.*, **2007**, 44, 867.

²³ Ch.-H. Wang, Z. Guan, Y.-H. He; *Green Chem.*, **2011**, 13, 2048.

²⁴ D. Khan, S. Mukhtarb, M. A. Alsharifb, M. I. Alahmdib, N. Ahmed; *Tetrahedron Lett.*, **2017**, 58, 3183.

zasadowym pomiędzy związkiem karbonylowym, a związkiem posiadającym aktywną grupę metylenową. Na schemacie 2 przedstawiono modelową reakcję Knoevenagla pomiędzy malonianem dietylu (**2**) oraz 2-formylo-1-hydroksynaftalenem (**1**). W Tabeli 1 zestawiono dane literaturowe i warunki reakcji. Związkiem karbonylowym najczęściej są pochodne aldehydów, natomiast związkiem posiadającym aktywną grupę metylenową pochodna estru kwasu fenyllooctowego lub estru kwasu malonowego. W drugim etapie, po kondensacji Knoevenagla, zachodzi wewnątrzcząsteczkowa transestryfikacja prowadząca do otrzymania produktu cyklicznego.



Schemat 2. Synteza kumaryny przy zastosowaniu kondensacji Knoevenagla na przykładzie reakcji pomiędzy 2-formylo-1-hydroksynaftalenem (**1**) a malonianem dietylu (**2**).

Tabela 1. Zestawienie danych literaturowych dotyczących warunków prowadzenia reakcji Knoevenagla

Autorzy	Informacje dotyczące publikacji	Warunki reakcji	Wydajność (%)
E. Knoevenagel, F. Schroter	<i>Ber. Dtsch. Chem. Ges.</i> , 1904 , 37, 4461	piperydyna, etanol, temperatura wrzenia, 90 min.	80
D. Bogdał	<i>J. Chem. Res.</i> , 1998 , 468	piperydyna, MW, 5 min.	80
F. Bigi, L. Chesini, R. Maggi, G. Sartori	<i>J. Org. Chem.</i> , 1999 , 64, 1033	montmorylonit KSF, 160°C 24 godziny	44
S. Balalaie, N. Nemati	<i>Heterocycl. Commun.</i> , 2001 , 7, 67	octan amonu, zasadowy tlenek glinu, MW, 3 min.	81
S. Balalaie, N. Nemati	<i>Heterocycl. Commun.</i> , 2001 , 7, 67	octan amonu, żel krzemionkowy, MW, 3 min.	77
A. Shockravi, H. Shargi, H. Valizadeh, M. M. Heravi	<i>Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.</i> , 2002 , 177, 2556	tlenek magnezu, piperydyna, ucieranie 1 min.	81
J. R. Harjani, S. J. Nara, M.M. Salunkhe	<i>Tetrahedron Lett.</i> , 2002 , 43, 1127	[bmim] Cl·xAlCl ₃ i [bpy]Cl·xAlCl ₃	78

H. Valizadeh, A. Shockravi; H. Gholipur	<i>J. Heterocycl. Chem.</i> , 2007 , 44, 867	węglan potasu, bromek 1- <i>n</i> - butylo-3-metyloimidazolu, MW	89
Ch.-H. Wang, Z. Guan, Y.-H. He	<i>Green Chem.</i> , 2011 , 13, 2048	Zasadowa proteaza wydzielona z " <i>Bacillus licheniformis</i> ", DMSO/H ₂ O, 55°C	10
D. Khan, S. Mukhtarb, M. A. Alsharifb, M. I. Alahmdib, N. Ahmed	<i>Tetrahedron Lett.</i> , 2017 , 58, 3183	(diacetoksyjodo)benzen, etanol, 35-40°C	92

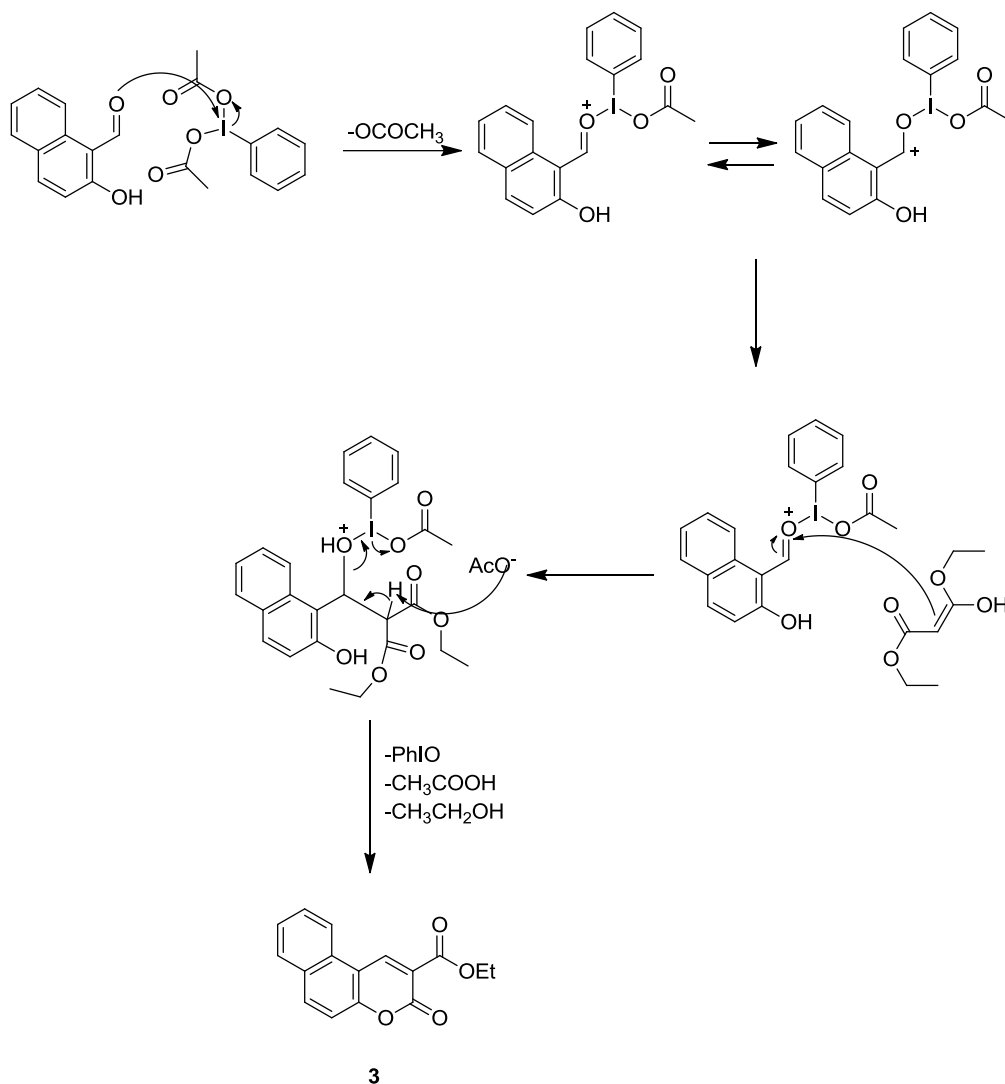
W pracy z 1998 opisano zastosowanie promieniowania mikrofalowego do syntezy benzokumaryn na drodze kondensacji Knoevenagla.¹⁶ Na podstawie pracy prof. Goverdhan'a L. Kad'a dotyczącej otrzymywania kumaryn we wspomaganej mikrofalowo reakcji Pechmanna, Bogdał zaproponował zastosowanie tej techniki do syntezy benzokumaryn w warunkach kondensacji Knoevenagla.²⁵ W ostatnich latach obserwuje się prężny rozwój badań nad promieniowaniem w zakresie mikrofal pod kątem jego użycia w syntezie związków organicznych. Jest to związane z wieloma zaletami tej techniki, takimi jak większa wydajność oraz krótszy czas reakcji, a także zmniejszenie ilości lub całkowite zrezygnowanie z rozpuszczalnika. W pracy prof. Bogdała czas reakcji został skrócony do 5 minut dla reakcji modelowej oraz zrezygnowano z rozpuszczalnika. Kontynuacją badań nad syntezą benzokumaryn wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym były prace S. Balalaie¹⁷ oraz H. Valizadeh.²⁰ W pierwszej z nich zastąpiono piperydynę (katalizator) octanem amonu naniesionym na zasadowy tlenek glinu lub żel krzemionkowy. Katalizator ten ze względu na heterofazowy charakter umożliwił łatwe wydzielenie produktów reakcji. Autorzy zauważyli, że wydajności reakcji, w których użyto tlenku glinu są nieznacznie większe w stosunku do reakcji z użyciem żelu krzemionkowego. W pracy grupy H. Valizadeh zastosowano jako medium reakcji ciecz jonową (bromek 1-*n*-butylo-3-metylimidazolu), a piperydynę zastąpiono węglanem potasu. Powyższa procedura skraca czas reakcji oraz zwiększa wydajność względem opisanych wcześniej prac. Publikacje F. Bigi¹⁸ i M. M. Heravi¹⁶ opisują bezroztworowe warunki syntezy benzokumaryn w kondensacji Knoevenagla przy podwyższonej temperaturze. W pierwszej pracy jako katalizator użyto modyfikowanego minerału - montmorylonitu KSF, a temperaturę reakcji utrzymywano na poziomie 160 °C. W tych warunkach otrzymano produkt z małą wydajnością wynoszącą jedynie 44%. Zamiana malonianu dietylu na kwas malonowy w przypadku syntezy pochodnych kumaryn zwiększyła wydajności prawie dwukrotnie. Jednak ta sama zmiana przyczyniła się jedynie do nieznacznie większej wydajności (50%) w przypadku pochodnych benzokumaryn. Autorzy tłumaczą niską reaktywność 2-formylo-1-hydroksynaftalenu tym, że utrudniona jest interakcja tego substratu z centrami aktywnymi

²⁵ V. Singh, J. Singh, K. P. Kaur, G. L. Kad; *J. Chem. Res. (S)*, **1997**, 58.

blaszkowatego katalizatora. Problem ten był już wcześniej zauważony przez badaczy.²⁶ W pracy M. Heravi przedstawiono syntezę benzokumaryn katalizowaną układem złożonym z piperydyny i tlenku magnezu. Autorzy zauważają, że w podanych warunkach reakcja przebiegała z dużą wydajnością, a czas reakcji był porównywalny do reakcji wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym. Diametralnie innym wariantem kondensacji Knoevenagla jest reakcja katalizowana kwasem Lewisa. W pracy M. M. Salunkhe wykorzystano jako katalizator ciecze jonowe na bazie glinokrzemianów. Przy zastosowaniu tych warunków otrzymano modelową benzokumarynę z dobrą wydajnością. W roku 2011 przedstawiono przez grupę Y.-H. He pierwszą katalizowaną enzymatycznie kondensację Knoevenagla prowadzącą do syntezy kumaryn.²² Użyto zasadowej proteazy wydzielonej z "*Bacillus licheniformis*". W tych warunkach otrzymano pochodne benzokumaryn oraz inne pochodne kumaryn. Jednak ze względu na zatłoczenie steryczne występujące w ugrupowaniu naftalenowym jak i gorszą rozpuszczalnością w medium reakcyjnym substratów oraz produktów pośrednich, otrzymano benzokumaryny z niskimi wydajnościami - jedynie na poziomie 10-48%.

Zespół badawczy Ahmeda opracował aktywowaną (diacetoksyjodo)benzenem reakcję Knoevenagla prowadzącą również do syntezy benzokumaryn. Zaproponowano łagodniejsze warunki termiczne w stosunku do tradycyjnie stosowanych w kondensacji Knoevenagla oraz otrzymano produkty z wyższymi wydajnościami od wcześniej opisanych.²³ Benzokumarynę modelową otrzymano z wydajnością wynoszącą 92%. Postulowany mechanizm reakcji przedstawiono na schemacie 3.

²⁶A. Arienti, F. Bigi, R. Maggi, E. Marzi, P. Moggi, M. Rastelli, G. Sartori, F. Tarantola; *Tetrahedron*, **1997**, 53, 3795.



Schemat 3. Mechanizm syntezy kumaryn katalizowanej (diacetoksyjodo)benzenem.

W tabeli 2 przedstawiono przykłady syntezy benzo[*g*]kumaryn na drodze kondensacji Knoevenagla na podstawie prac grup prowadzonych przez następujących chemików: Bedalov,²⁷ Salama,²⁸ Zhao,²⁹ Mali³⁰ i Ahn.³¹

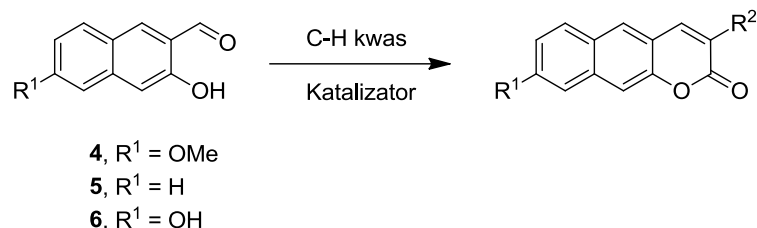
²⁷ J. Posakony, M. Hirao, S. Stevens, J. A. Simon, A. Bedalov; *J. Med. Chem.*, **2004**, *47*, 2635.

²⁸ T. A. Salama, M. A. Ismail, A.-G. M. Khalil, S. S. Elmorsy; *Arkivoc*, **2012**, 242.

²⁹ W. Wu, W. Wu, S. Ji, H. Guo, J. Zhao; *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 5953.

³⁰ R. S. Mali, J. V. Deshpande; *Org. Prep. Proced. Int.*, **1995**, *27*, 663.

³¹ S. Sarkar, M Santra, S. Singha, Y. W. Jun, Y. J. Reo, H. R. Kima, K. H. Ahn; *J. Mater. Chem. B*, **2018**, *6*, 4446.



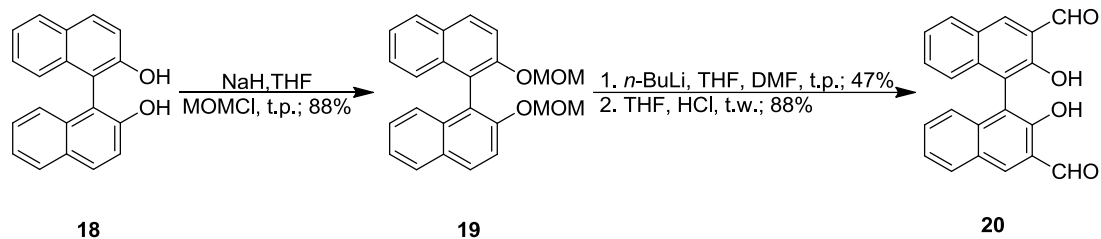
Schemat 4. Synteza benzo[g]kumaryn poprzez kondensację Knoevenagla.

Tabela 2. Przykłady syntezy benzo[g]kumaryn na drodze kondensacji Knoevenagla

C-H kwas	Nr związku	Katalizator	Produkt	Nr związku	Wydajność (%)
	2	Piperydyna	R ¹ =OMe, R ² =CO ₂ Et	12	93
	7	SiCl ₄	R ¹ =H, R ² =CN	13	94
	8	Piperydyna	R ¹ =H R ² =	14	70
	9	Trietyloamina	R ¹ =H, R ² =Cl	15	87
	10	Piperydyna, kwas octowy	R ¹ =OH, R ² =CO ₂ tBu	16	76
	11	Chlorek benzylotrimetylo-amonowy	R ¹ =OH, R ² =	17	85

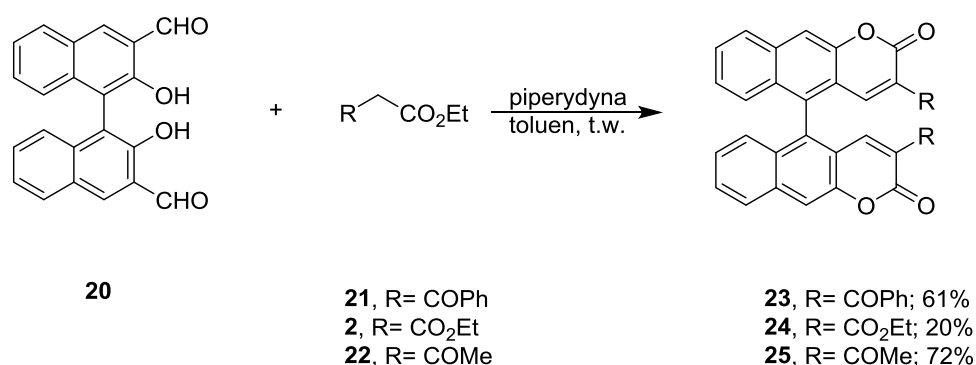
W roku 2018 ukazała się praca grupy Yu przedstawiająca syntezę dimerów benzo[g]kumaryn.³² Początkowym substratem był BINOL (2,2'-dihydroxy-1,1'-binaftyl, **18**), który został poddany reakcji Williamsona z chlorkiem MOM-u prowadzącej, z dobrą wydajnością, do podwójnie zabezpieczonej pochodnej BINOLU **19** (Schemat 5). W kolejnym etapie związek **19** był poddany reakcji ortoformylowania poprzez generowanie *in situ* odczynnika litoorganicznego, który ulegał reakcji z dimetyloformamidem i następczej hydrolizie do ugrupowania formylowego. Grupę zabezpieczającą MOM usunięto poprzez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w wysokiej temperaturze w tetrahydrofuranie ze stężonym kwasem solnym otrzymując związek **20** z wydajnością 88%.

³² L. Shi, K. Li, P.-Ch. Cui, L.-L. Li, S.-L. Pan, M.-Y. Li, X.-Q. Yu; *J. Mater. Chem. B*, **2018**, *6*, 4413.



Schemat 5. Synteza dialdehydu z BINOLU.

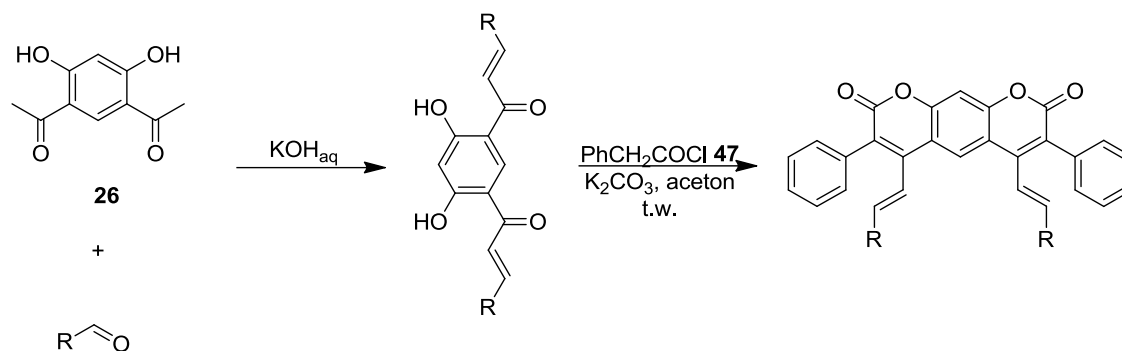
Aldehyd **20** był poddany reakcji Knoevenagla z trzema C-H kwasami, w wyniku czego otrzymano z dobrymi wydajnościami dimery kumaryn **23** (61%) i **25** (72%) oraz z umiarkowaną wydajnością (20%) pochodną **24** (Schemat 6).



Schemat 6. Synteza dimeru benzo[*g*]kumaryn.

B. Sreenivasulu i P. N. Sarma opublikowali w 1997 roku pracę na temat syntezy piranono[*g*]kumaryn, które otrzymano w dwu-etapowej syntezie.³³ Rozpoczynając od 4,6-diacetylorezorcynolu oraz pochodnych aldehydów aromatycznych **27-36** otrzymano w kondensacji aldolowej pochodne alkenów **37-46**, które bez skrupulatnego oczyszczenia, zostały poddane kondensacji Knoevenagla z chlorkiem kwasowym kwasu fenyllooctowego. W dwóch etapach otrzymano serię związków **48-57** z bardzo dobrymi wydajnościami (71-83%).

³³ B. Sreenivasulu, P. N. Sarma; *Synth. Commun.*, **1997**, *27*, 2281.



27, R= fenyl
28, R= 2-chlorofenyl
29, R= 4-chlorofenyl
30, R= 4-metylofenyl
31, R= 4-metoksyfenyl
32, R= 4-hydroksyfenyl
33, R= 4-(*N,N*-dimetylo)fenyl
34, R= 3,4-metylenodioksyfenyl
35, R= furyl
36, R= tienyl

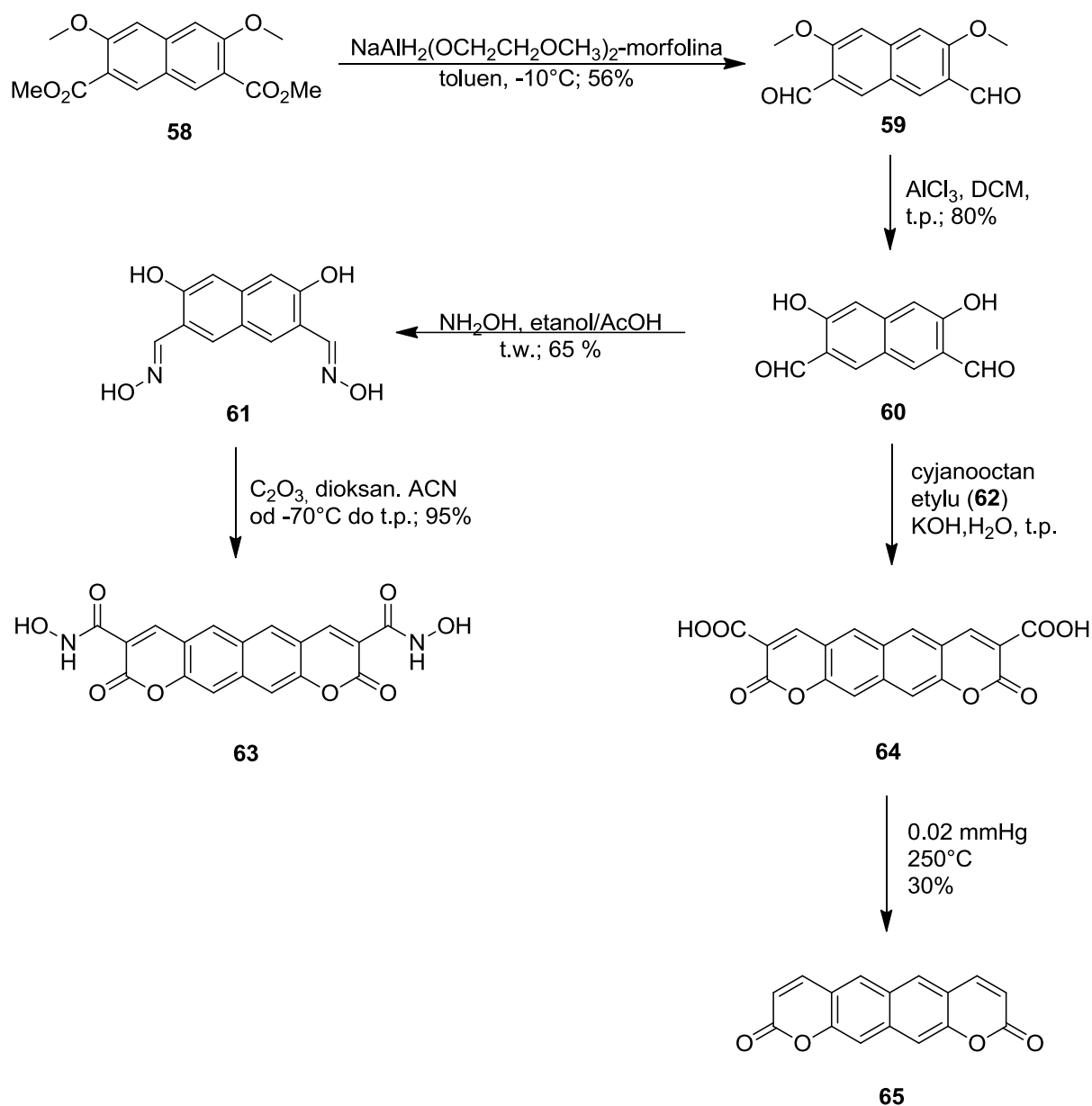
37, R= fenyl
38, R= 2-chlorofenyl
39, R= 4-chlorofenyl
40, R= 4-metylofenyl
41, R= 4-metoksyfenyl
42, R= 4-hydroksyfenyl
43, R= 4-(*N,N*-dimetylo)fenyl
44, R= 3,4-metylenodioksyfenyl
45, R= furyl
46, R= tienyl

48, R= fenyl; 83%
49, R= 2-chlorofenyl; 80%
50, R= 4-chlorofenyl; 74%
51, R= 4-metylofenyl; 78%
52, R= 4-metoksyfenyl; 82%
53, R= 4-hydroksyfenyl; 72%
54, R= 4-(*N,N*-dimetylo)fenyl; 74%
55, R= 3,4-metylenodioksyfenyl; 71%
56, R= furyl; 76%
57, R= tienyl; 81%

Schemat 7. Synteza piranono[*g*]kumarynu.

Interesujące badania nad otrzymywaniem pochodnych benzo[*g*]kumarynu przy zastosowaniu kondensacji Knoevenagla przedstawili G. Zagatto i współpracownicy.³⁴ Publikacja opisuje kilkietapową syntezę pochodnych 2*H*,9*H*-nafto[2,3-*b*:7,6-*b'*]dipiran-2,9-dionów, które strukturalnie są benzo[*g*]kumarynami z dodatkowym pierścieniem piranonu (Schemat 8). Pierwszym etapem syntezy była selektywna redukcja estrów metylowych do grup formylowych w estrze **58**. W drugim etapie otrzymany aldehyd **59** poddano reakcji usunięcia grup metylowych za pomocą chlorku glinu. Związek **60** użyto do kondensacji Knoevenagla z cyjanooctanem etylu otrzymując dikwas **64**. Powstanie dikwasu zostało spowodowane tym, że reakcję prowadzono w środowisku zasadowym w obecności wody co powoduje następczą reakcję hydrolizy diestru. Celem finalnej transformacji związku **64** było otrzymanie kumaryno[6,7-*g*]kumaryny **65** bez podstawników. W tym celu ów kwas poddano sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,02 mmHg) w 250°C, której rezultatem była dekarboksylacja. Autorzy pracy zaproponowali także alternatywną syntezę kumaryno[6,7-*g*]kumaryny - przekształcenie dialdehydu **60**, w reakcji z hydroksyloaminą, w pochodną biskumaryny **61**. Reakcja związku **61** z bezwodnikiem szczawiovym prowadzi do otrzymania pochodnej kumaryno[6,7-*g*]kumaryny **63** będącej kwasem hydroksamowym z bardzo dobrą wydajnością wynoszącą 95%.

³⁴ G. Zagatto, M. Palumbo, E. Uriarte, L. Bonsignore, G. Delogu, G. Podda; *IL Farmaco*, **1998**, 53, 675.



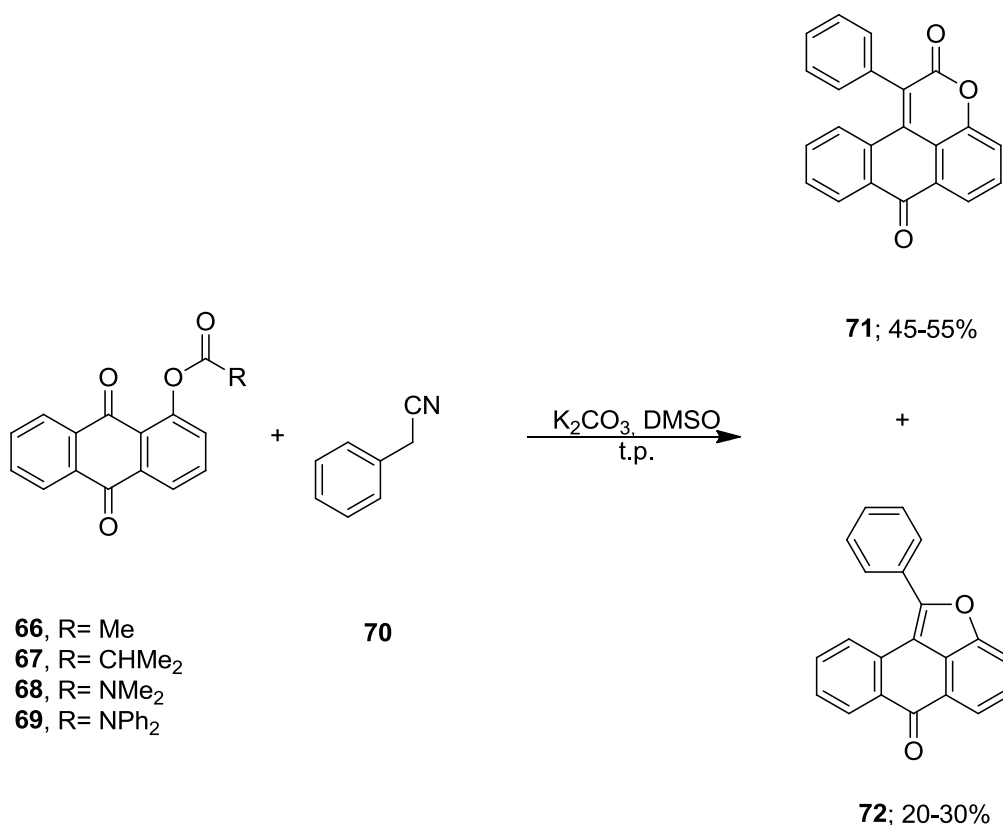
Schemat 8. Synteza pochodnych kumaryno[6,7-g]kumaryn.

Niniejsze badania oparto w głównej mierze na pracy opublikowanej w 1996 roku przez L. Ya. Mainagashev i L. S. Klimenko, która przedstawiała syntezę π -rozszerzonych benzofuranów oraz π -rozszerzonych kumaryn.³⁵ Autorzy wykonali również badania reaktywności pochodnych antrachinonów względem różnych czynników nukleofilowych.³⁶ Przeprowadzono reakcje w temperaturze pokojowej pochodnych 1-acyloksyantrachinonów z feniloacetonitrylem jako C-nukleofilem w DMSO jako rozpuszczalniku i używając jako zasady węgla potasu. W wyniku tej

³⁵ L. Ya. Mainagashev, L. S. Klimenko; *Russ. Chem. Bull.*, **1996**, *45*, 2569.

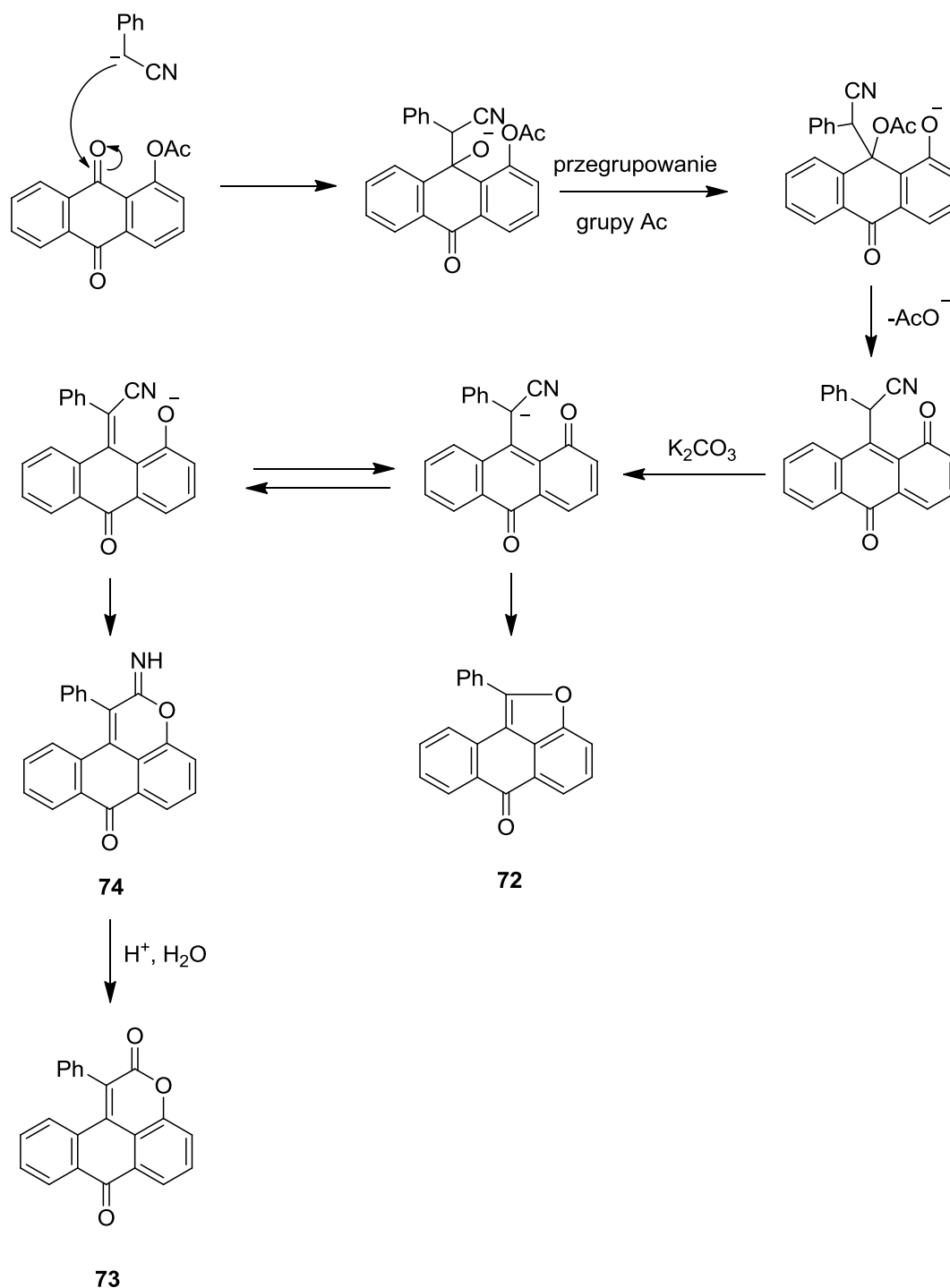
³⁶ N.P. Grits,an, L. S. Klimenko, Z. V. Leonenko, I. Ya. Mainagashev, V. I. Mamatyuk, V. P. Vetchinov; *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 3061.

reakcji otrzymano mieszaninę dwóch produktów: pochodnych π -rozszerzonych benzofuranów **72** i π -rozszerzonych kumaryn **71** (Schemat 9). W celu zbadania wpływu różnych czynników na dystrybucję produktów przeprowadzono optymalizację tej reakcji. Pierwszym badanym czynnikiem była grupa odchodząca na atomie tlenu, w tym przypadku grupa acylowa. Autorzy przeprowadzili reakcje fenylacetonytrylu z serią pochodnych 1-acyloksyantrachinonów: 1-acetyloksyantrachinonem (**66**), 1-*izo*-butyryloksyantrachinonem (**67**), 1-1-(*N,N*-dimetylokarbamoiloksy)antrachinonem (**68**) oraz 1-(*N,N*-difenylokarbamoiloksy)antrachinonem (**69**). Całkowita konwersja dla 1-acetyloksyantrachinonu (**66**) i 1-*izo*-butyryloksyantrachinonu (**67**) zachodziła w 30-60 minut. W przypadku pochodnych karbaminianowych (**68** i **69**) reakcja trwała od 3 do 5 godzin. Stwierdzono, że podstawnik na atomie tlenu nie wpływa na zmianę stosunku produktu benzofuranowego **72** do pochodnej kumaryny **71**.



Schemat 9. Synteza π -rozszerzonych benzofuranów i π -rozszerzonych kumaryn.^{35,36}

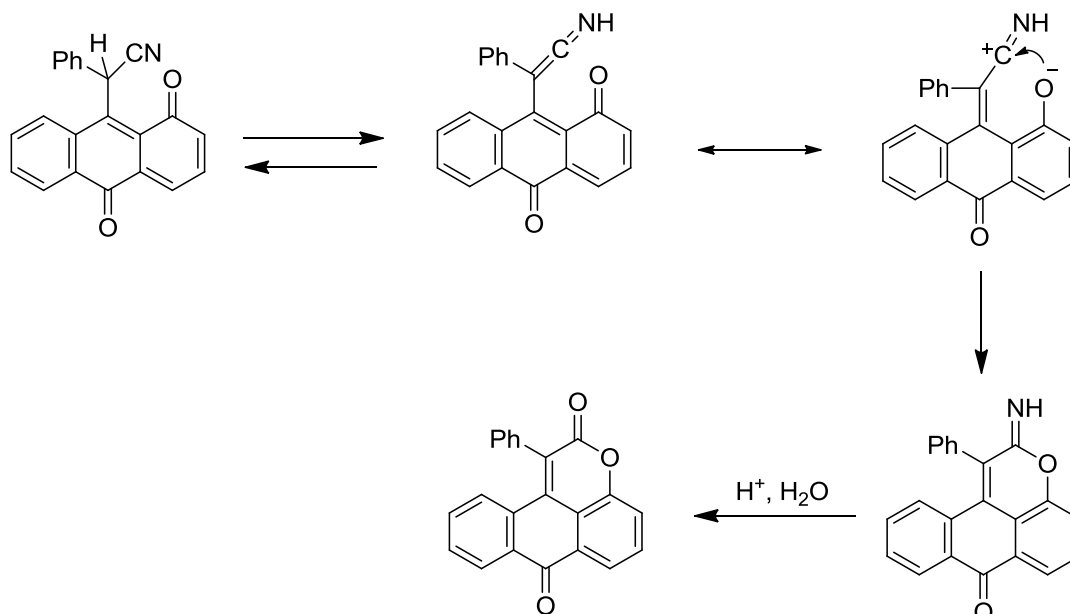
W swojej pracy autorzy zaproponowali także mechanizm reakcji, który tłumaczy powstawanie dwóch produktów reakcji (Schemat 10).



Schemat 10. Mechanizm syntezy π -rozszerzonych benzofuranów oraz π -rozszerzonych kumaryny.

Kolejnym badanym czynnikiem był wpływ zastosowanej zasady na stosunek powstawania produktów. Autorzy przeprowadzili reakcje używając jako zasady trietyloaminy (zasady słabszej od węgla potasu), a także wodoru sodu (jako silniejszej zasady). W przypadku drugiej reakcji stwierdzono powstanie nie tylko pochodnych kumarynowych i benzofuranowych, ale także oligomerycznych produktów ubocznych. Natomiast w obecności trietyloaminy otrzymano jedynie produkt z pierścieniem piran-2-onu. Autorzy uzasadnili, że trietyloamina jest na tyle

słabą zasadą, że nie jest w stanie oderwać protonu od produktu pośredniego jakim był 9-fenylocyjanometylo-1,10-antrachinon a co za tym idzie nie powoduje odejścia jonu cyjankowego. Jednocześnie Et₃N jest na tyle silną zasadą, aby zaszło przegrupowanie 1,3-sigmatropowe protonu na atom azotu, a następnie cyklizacja zgodnie z mechanizmem przedstawionym na schemacie 11.



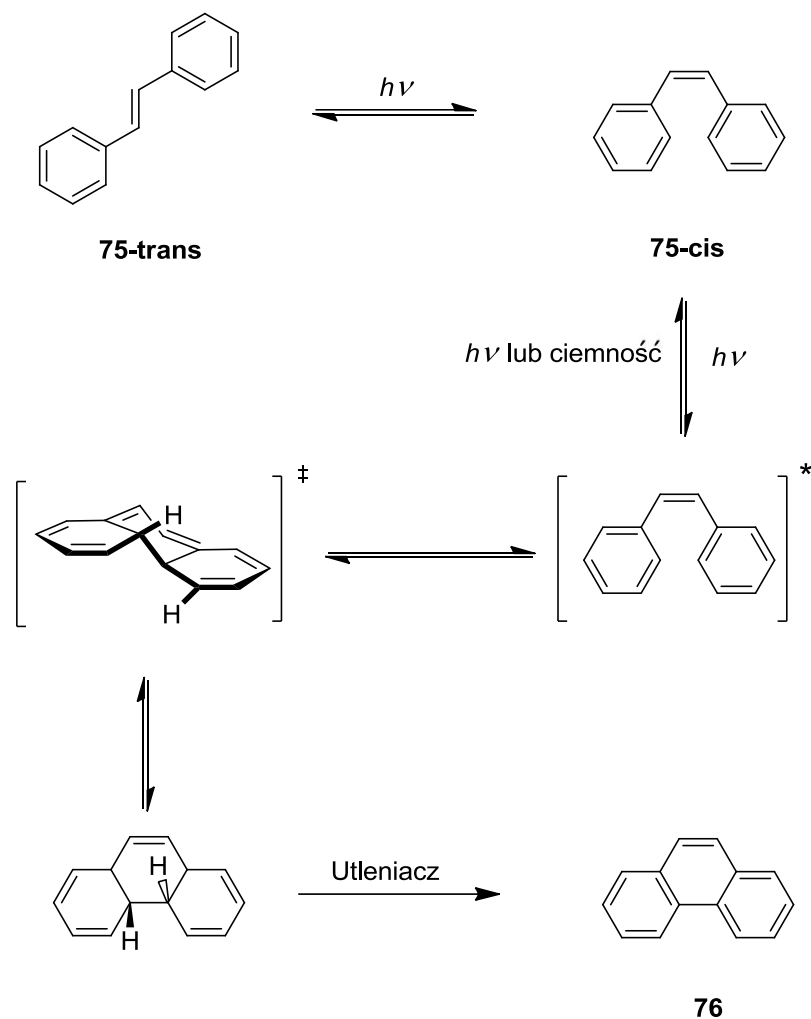
Schemat 11. Mechanizm cyklizacji prowadzącej do pochodnej kumarynowej.

8.1.1.2. Synteza π -rozszerzonych kumaryn przy zastosowaniu reakcji Mallory'ego.

W 1964 roku Mallory przedstawił w swoich pracach zastosowanie jodu w reakcji oksydatywnej wewnątrzcząsteczkowej fotocyklizacji stilbenów opartej na 6π -elektrocyclizacji.^{37,38} Jod pełnił funkcję utleniacza, lecz aby przeprowadzić reakcję wystarczyła jego katalityczna ilość. Jest to związane z tym, że powstający jako produkt kwas jodowodorowy jest utleniany przez obecny w układzie reakcyjnym tlen z powrotem do jodu. Autor przedstawił mechanizm reakcji (Schemat 12). Pierwszym etapem jest absorpcja fotonu przez cząsteczkę *cis*-stilbenu i przejście w stan wzbudzony. Następnie zachodzi odwracalne przegrupowanie w stan przejściowy pochodnej cyklicznej a potem rekonfiguracja przestrzenna i transformacja do fenantrenu, pod wpływem utleniacza.

³⁷F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon; *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 3094.

³⁸F. B. Mallory, C. S. Wood; *J. Org. Chem.*, **1964**, *29*, 3374.



Schemat 12. Mechanizm reakcji Mallory’ego na przykładzie cyklizacji stilbenu.

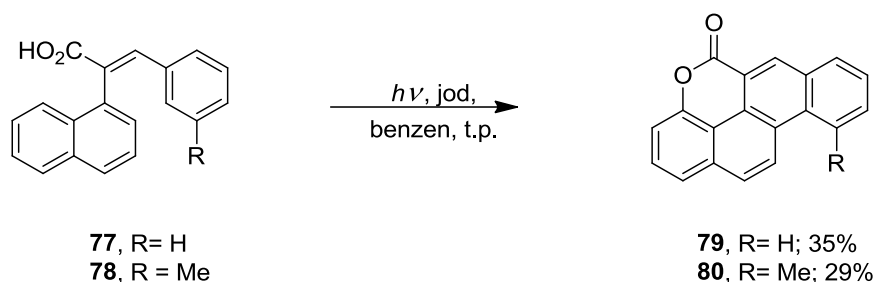
Ze względu na to, że pod wpływem powstającego w trakcie reakcji kwasu jodowodorowego zachodzą liczne reakcje uboczne Katz zaproponował modyfikację warunków reakcji.³⁹ W jego wariantcie do molowej ilości jodu względem substratu dodaje się tlenku propylenu, który pełni funkcję „scavengera” i usuwa z mieszaniny reakcyjnej powstający kwas jodowodorowy. Od tamtego czasu reakcja Mallory’ego stała się użytecznym narzędziem w rozszerzaniu chromoforów związków organicznych wykorzystując łagodniejsze warunki (niższa temperatura, mniej agresywne odczynniki chemiczne) w porównaniu do klasycznego wewnątrzcząsteczkowego oksydacyjnego sprzęgania. Istotną zaletą strategii opartej o reakcję Mallory’ego jest możliwość otrzymania policyklicznych związków aromatycznych zawierających wiele grup funkcyjnych, które w innych warunkach uległyby reakcjom niepożądanym.^{40,41}

³⁹ L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter; *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 3769.

⁴⁰ A. Sudhakar, T. J. Katz, B. Yang; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2790.

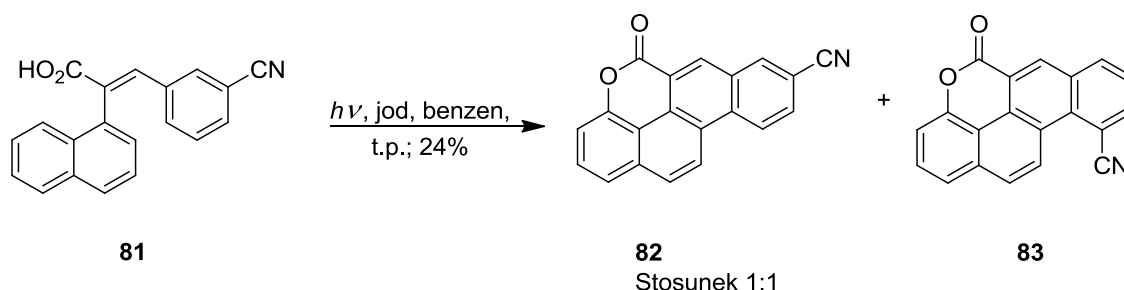
⁴¹ M. Mastalerz, W. Hueggenberg, G. Dyker; *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 3977.

Pierwszymi przykładami zastosowania reakcji Mallory'ego do syntezy π -rozszerzonych kumaryn były prace E. Lee-Ruff i współpracowników.^{42,43} Pochodne stilbenu **77** i **78** zostały poddane naświetlaniu w obecności jodu (Schemat 13). W pierwszym etapie reakcji zachodziła 6π -elektrocyclizacja pochodnej stilbenu połączonej z utlenianiem prowadząca do podstawionego chryzenu, a następnie druga oksydatywna fotocyclizacja z utworzeniem układu piranonu. Otrzymano z umiarkowanymi wydajnościami pochodne kumaryn **79** i **80**. W przypadku reakcji związku **78** otrzymano selektywnie jako produkt pochodną **80**.



Schemat 13. Synteza π -rozszerzonych kumaryn poprzez 6π -elektrocyclizację.

Związek **81** poddano reakcji fotocyclizacji i zaobserwowano, że podstawnik elektronoakceptorowy na pierścieniu fenylovym powoduje to, że proces cyclizacji przestaje być regioselektywny. W wyniku czego powstaje mieszanina regioizomerów *orto* **82** i *para* **83** w stosunku 1:1 (Schemat 14).



Schemat 14. Synteza π -rozszerzonych kumaryn z podstawnikiem elektronoakceptorowym.

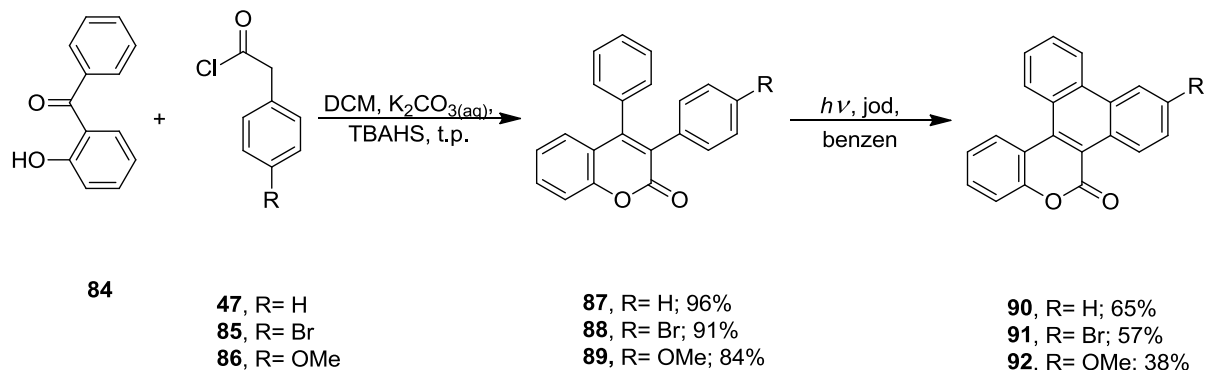
Kolejną pracą poświęconą zastosowaniu fotocyclizacji w syntezie π -rozszerzonych kumaryn była publikacja grupy Subba Rao.⁴⁴ Przedstawiała ona syntezę pochodnych fenantro[c]kumaryn **90-92** oraz 1*H*-benzo[g]indazolokumaryn **104-109** (Schematy 15 i 16). 3,4-Diarylopodstawione kumaryny otrzymano z wysokimi wydajnościami wynoszącymi 84-96% w reakcji pomiędzy 2-hydroksybenzofenonem a pochodnymi chlorków kwasowych kwasu fenylooctowego w warunkach reakcji PTC (*phase transfer catalysis*). Następnie te produkty zostały poddane reakcji

⁴² E. Lee-ruff, H. Kruk, M. Katz; *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 553.

⁴³ E. Lee-ruff, H. Kruk; *Polycycl. Aromat. Comp.*, **1990**, *1*, 191.

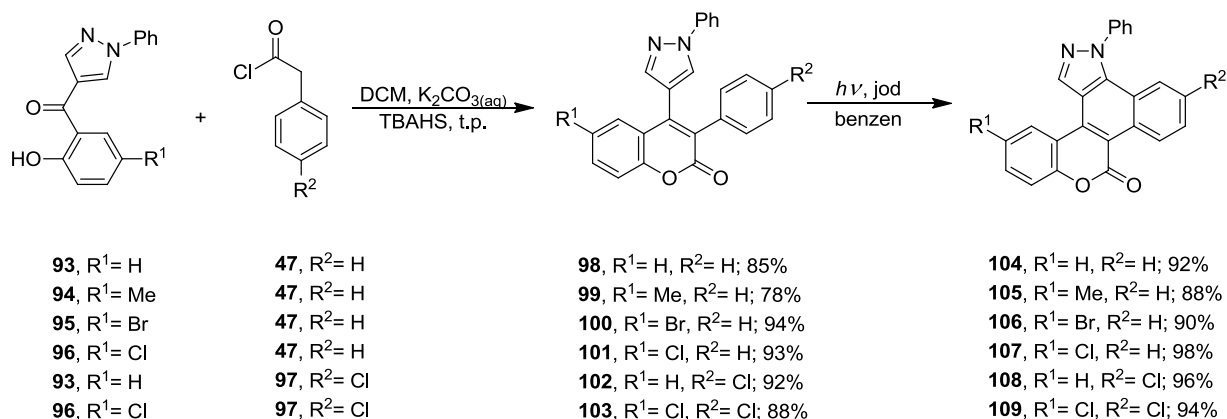
⁴⁴ G. Sabitha, G. Jagath Reddy, A. V. Subba Rao; *Synth. Commun.*, **1988**, *18*, 639.

oksydatywnej wewnątrzcząsteczkowej fotocyklizacji prowadzącej do otrzymania sprzężonych kumaryn z wydajnościami 38-65%.



Schemat 15. Synteza pochodnych fenantro[*c*]kumaryn.

Interesującym przykładem wykorzystania reakcji Mallory'ego jest synteza pochodnych 1*H*-benzo[*g*]indazolokumaryn (**104-109**, Schemat 16). W wyniku reakcji w warunkach PTC pochodnych ketonu 2-hydroksyfenylowo-pirazolowego i chlorków kwasowych pochodnych kwasu fenyllooctowego otrzymano 3,4-diarylopodstawione kumaryny, z wydajnościami wynoszącymi 78-94%. Następnie związki te zostały poddane reakcji oksydatywnej wewnątrzcząsteczkowej fotocyklizacji, której produktami były 1*H*-benzo[*g*]indazolokumaryny (wydajności 88-98%).



Schemat 16. Synteza pochodnych 1*H*-benzo[*g*]indazolokumaryn.

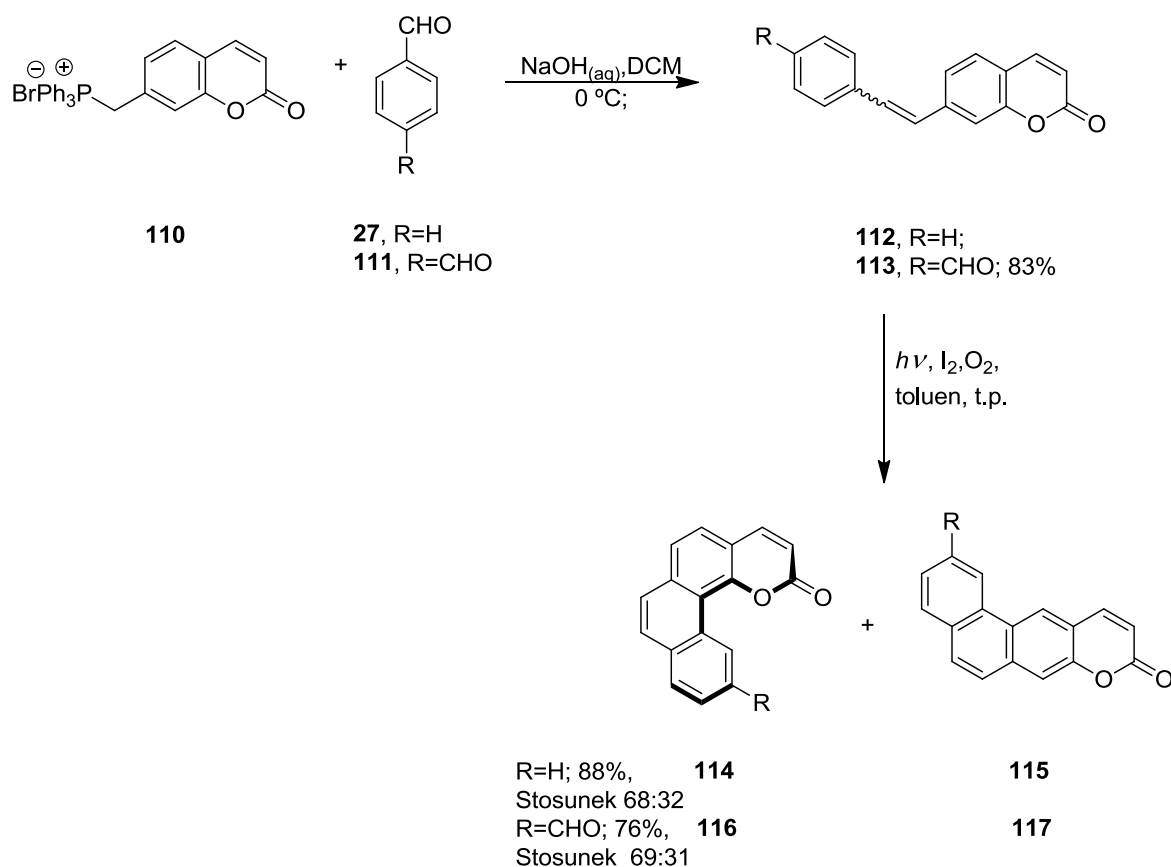
Użytecznym wykorzystaniem reakcji Mallory'ego jest jej zastosowanie w syntezie związków o niepłaskiej strukturze układu aromatycznego - tak zwanych „helicenów”.^{45,46} Szczegółowe i

⁴⁵ A. Sudhakar, T.J. Katz; *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 2231.

⁴⁶ S. Jhulki, A. K. Mishra, T. J. Chow, J. N. Moorthy; *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 9375.

wyczerpujące badania nad otrzymywaniem π -rozszerzonych helicenokumaryn opisała grupa Moorthy'ego.^{47,48,49,50} Otrzymano serię [4]helicenokumaryn, [5]helicenokumaryn oraz [6]helicenokumaryn w postaci dwóch regioizomerów „in” i „out”.

Syntezę [4]-in-helicenokumaryn rozpoczęto od reakcji Wittiga soli tryfenylofosfoniowej kumaryny **110** z aldehydami aromatycznymi (Schemat 17). Tak otrzymane dipodstawione alkeny poddano reakcji wewnątrzcząsteczkowej oksydatywnej fotocyklizacji uzyskując jako produkty mieszaninę regioizomerów nafto[*h*]kumaryn i nafto[*g*]kumaryn. Stosunek pomiędzy pochodnymi helikalnymi **114** i **116**, a drugimi izomerami **115** i **117** wynosił około 7 : 3 w obu przypadkach.



Schemat 17. Synteza pochodnych nafto[*h*]kumaryn i nafto[*g*]kumaryn.

[5]-In-helicenokumaryna **120** została otrzymana analogicznie do pochodnej [4]-in-helicenokumaryny: w dwuetapowej syntezie wykorzystującej reakcję Wittiga, a następnie Mallory'ego (Schemat 18). W drugim etapie otrzymano również mieszaninę regioizomerów.

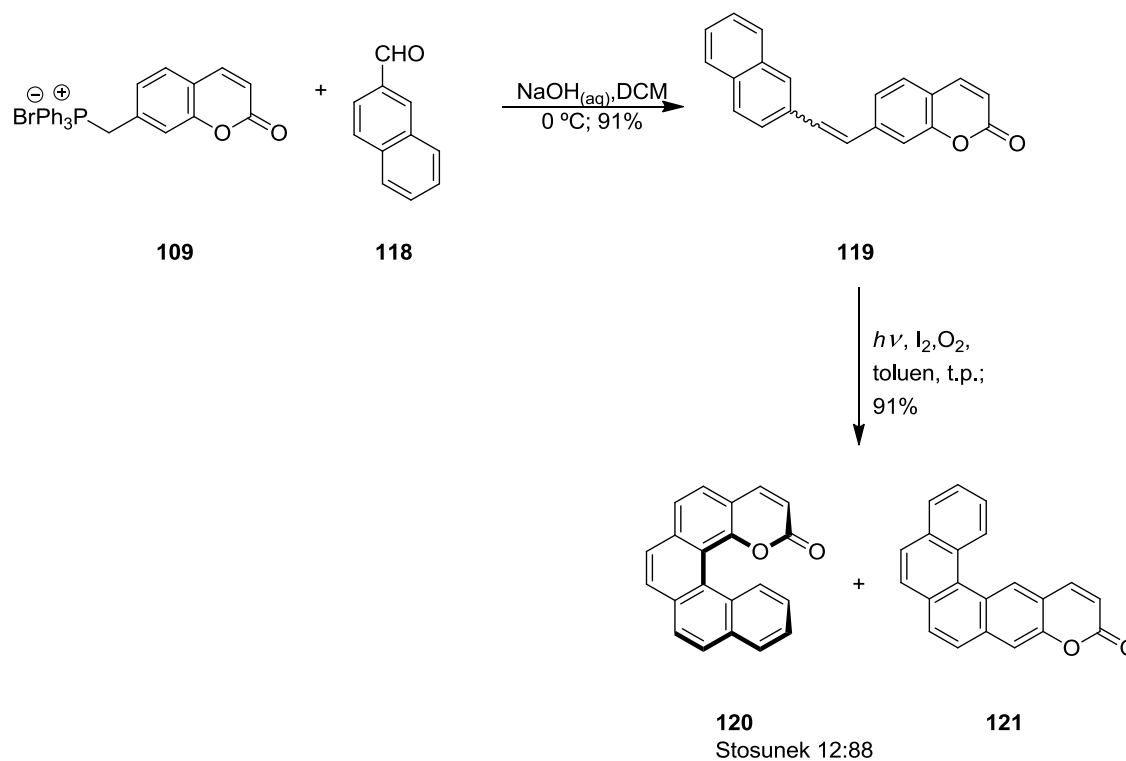
⁴⁷ J. N. Moorthy, P. Venkatakrisnan, S. Sengupta, M. Baidya; *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 4891.

⁴⁸ J. N. Moorthy, P. Venkatakrisnan, G. Savithaa, R. G. Weiss; *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, *5*, 903.

⁴⁹ J. N. Moorthy, S. Mandal, A. Mukhopadhyay, S. Samanta; *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 6872.

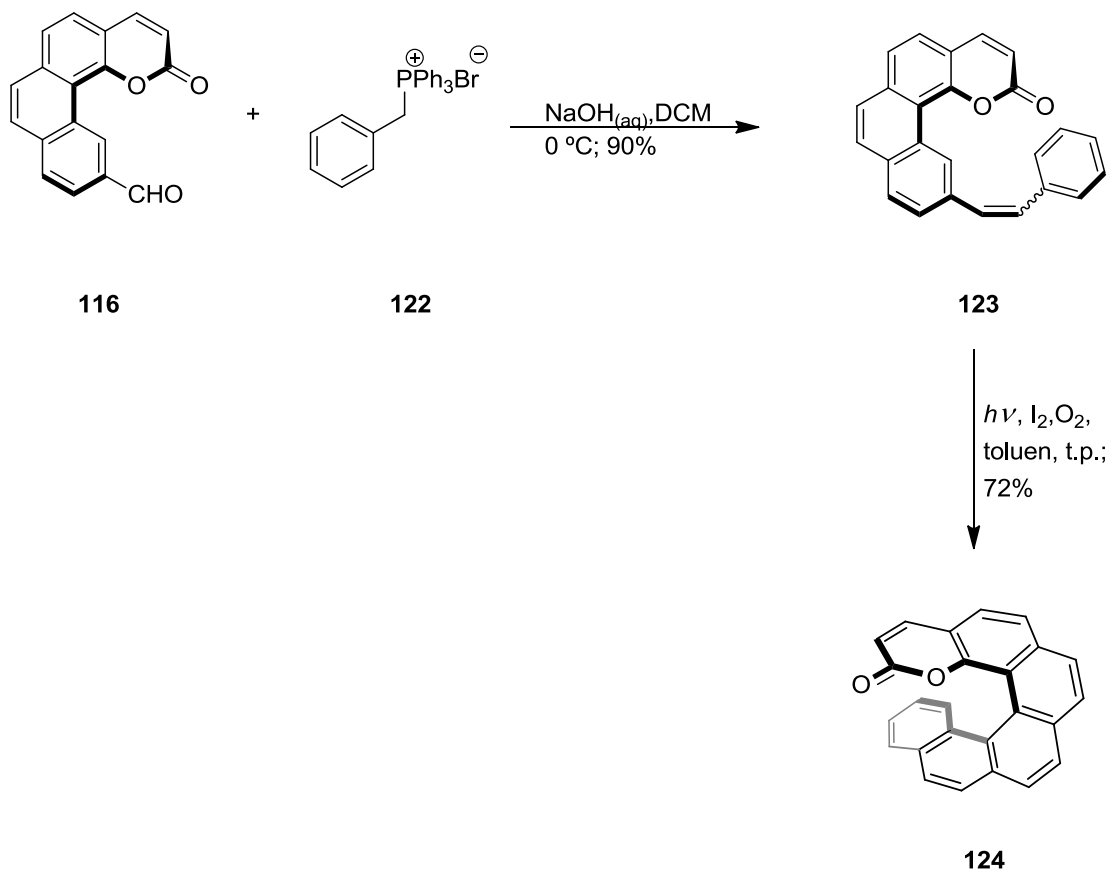
⁵⁰ A. Mukhopadhyay, T. Hossen, I. Ghosh, A. L. Koner, W. M. Nau, K. Sahu, J. N. Moorthy; *Chem. Eur. J.*, **2017**, *20*, 14797.

Jednak pochodną o strukturze [5]helicenu **120** otrzymano w stosunku 12:88 do pochodnej [4]helicenu **121**, co jest znaczną zmianą w regioselektywności reakcji, bowiem również w tym przypadku jest faworyzowana reakcja cyklizacji prowadząca do powstawania [4]helicenu. Tak duża zmiana w regioselektywności może wynikać z wyraźnego zatłoczenia sterycznego w strukturze produktów pośrednich prowadzących do kumaryny **120**.



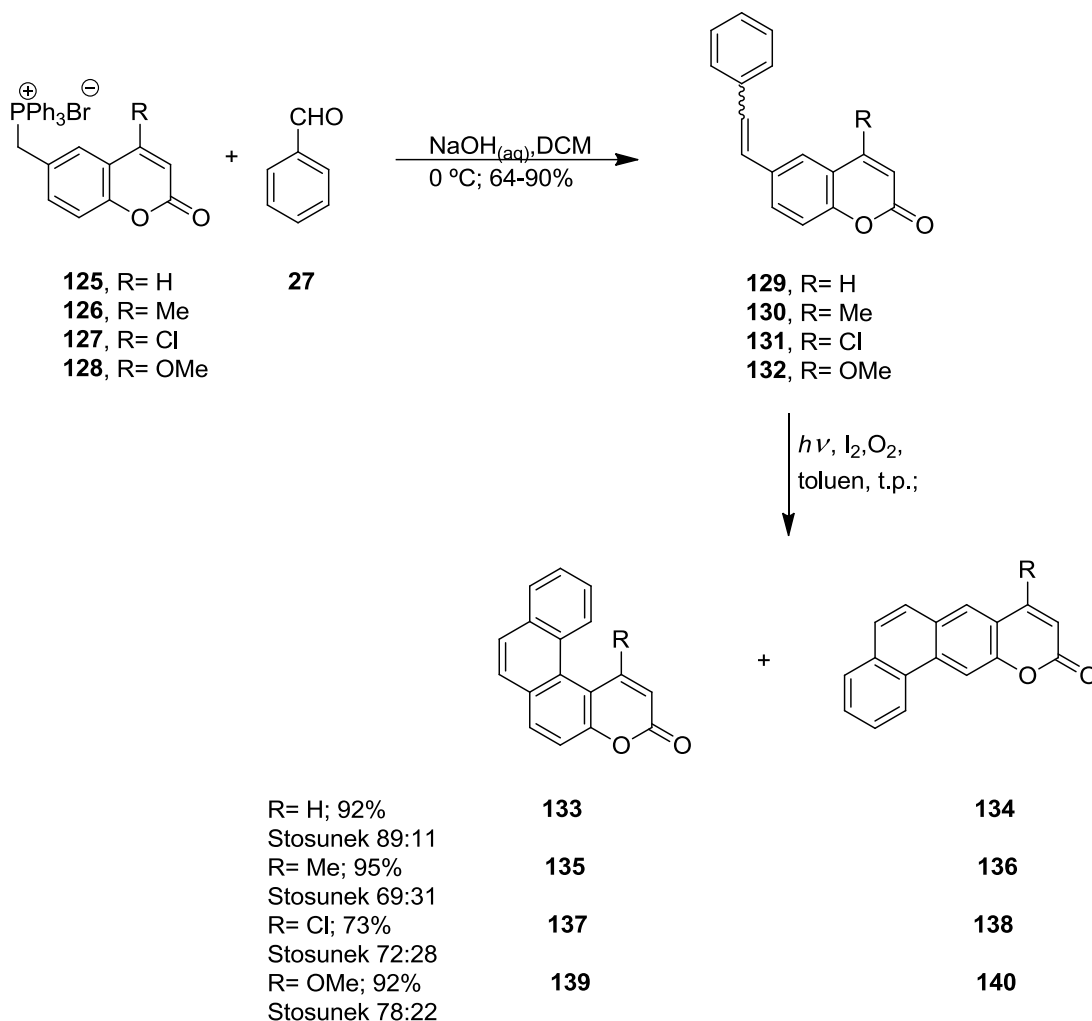
Schemat 18. Synteza pochodnych fenentro[*h*]kumaryny i fenantro[*g*]kumaryny.

Pochodna [6]-in-helicenokumaryny została zsyntezowana poprzez reakcję Wittiga aldehydu **116** z solą tryfenylofosfoniową **122**. Następnie pochodną stilbenu **123** poddano reakcji fotocyklizacji otrzymując z całkowitą regioselektywnością [6]-in-helicenokumarynę **124** (z wydajnością 72%) (Schemat 19).



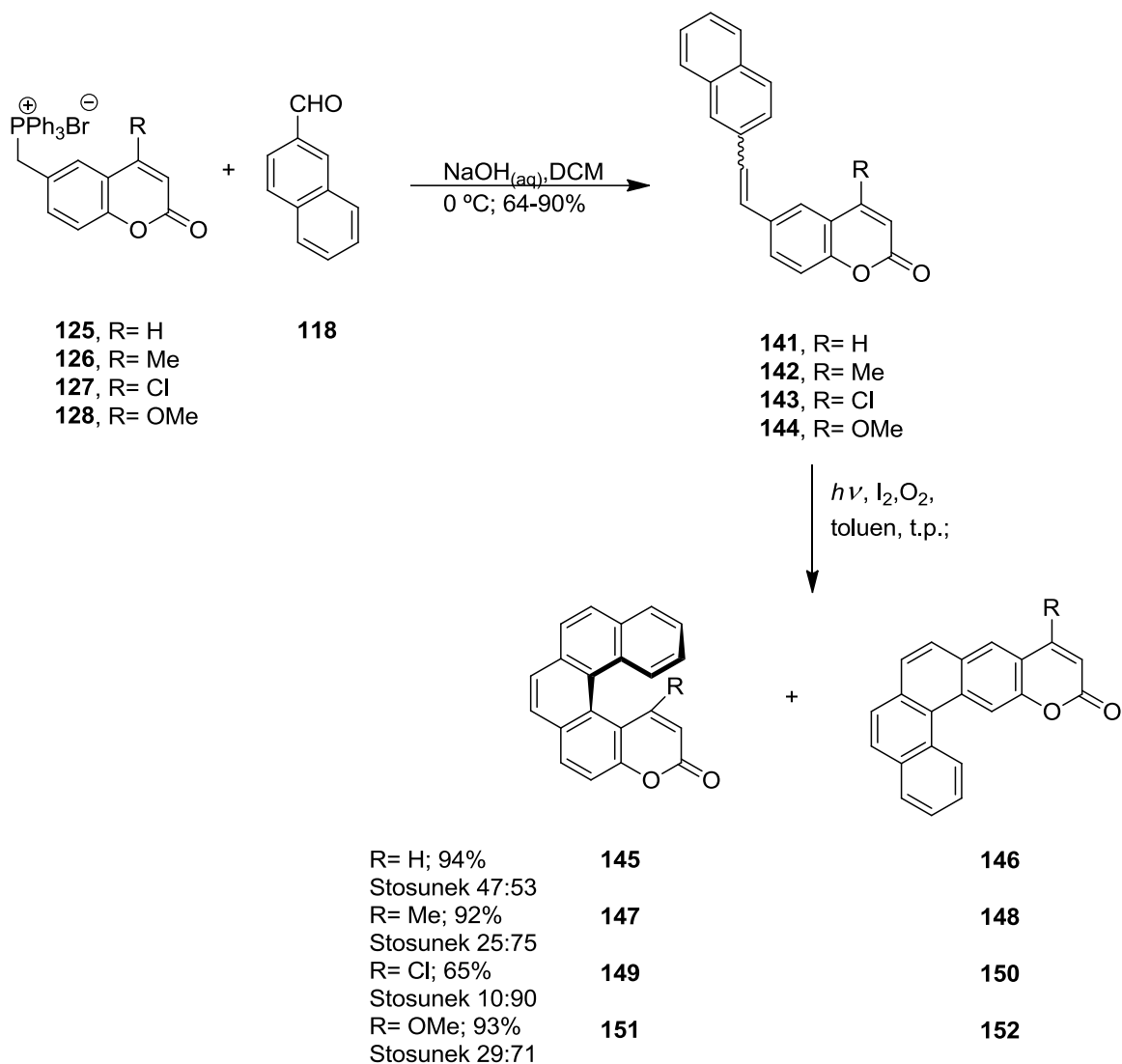
Schemat 19. Synteza benzo[c]fenantro[h]kumaryny.

Pochodne [4]-out-helicenokumaryn zostały otrzymane analogicznie do pochodnych [4]-in-helicenokumaryn. Wychodząc z soli trifenylfosfoniowych **125-128** i benzaldehydu **27** zsyntezowano pochodne stilbenu **129-132** z wydajnościami 64-90%. W kolejnym etapie pochodne stilbenu **129-132** poddano reakcji Mallory'ego otrzymując z wydajnościami powyżej 90% produkty fotocyklizacji w postaci mieszaniny dwóch regioizomerów. W przypadku, gdy związek **131** zawierający atom chloru poddano reakcji Mallory'ego zaobserwowano wyraźny spadek wydajności. Z 73% wydajnością otrzymano mieszaninę regioizomerów w stosunku analogicznym do wcześniej opisanych przykładów ze Schematu 17, który wynosił około 7 (pochodna [4]-out-helicenokumaryn) do 3 (pochodna nafto[g]kumaryn). Dla związku niepodstawionego ten stosunek był jeszcze wyższy i wynosił 89 do 11, z przewagą produktu o budowie niepłaskiej.



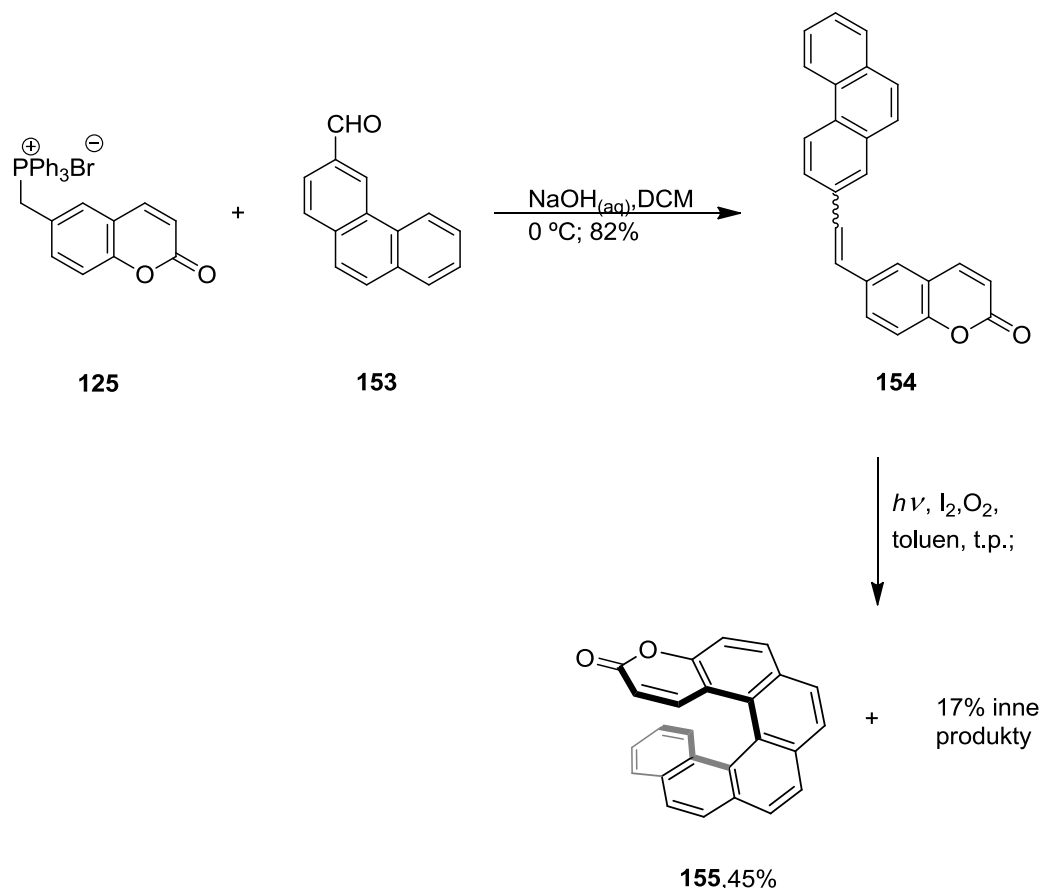
Schemat 20. Synteza pochodnych nafto[f]kumaryn i nafto[g]kumaryn.

[5]-Out-helicenokumaryny zostały otrzymane w syntezie dwuetapowej (Schemat 21). W pierwszym etapie podstawione kumaryny **125-128** poddano reakcji Wittiga z aldehydem naftaleno-2-karboksylowym (**118**) otrzymując alkeny **141-144**, które następnie zostały poddane fotocyklizacji, prowadzącej do otrzymania mieszaniny regioizomerów **145-152**. Podobnie jak w przypadku reakcji Mallory'ego, dla pochodnych 6-benzostyrylokumaryn **141-144** otrzymano wydajności ponad 90% oprócz reakcji związku zawierającego atom chloru, której stopień konwersji wynosił 65%. Dystrybucja regioizomerów była również analogiczna (oprócz niepodstawionych węglowodorów), głównie powstawały pochodne [4]-out-helicenokumaryny, a w mniejszym stopniu [5]-out-helicenokumaryny.



Schemat 21. Synteza pochodnych fenantro[f]kumaryn i fenantro[g]kumaryn.

[6]-Out-helicenokumarynę **155** otrzymano w dwuetapowej syntezie (Schemat 22). Tak jak i w poprzednich przykładach pierwszym etapem syntezy było poddanie pochodnej soli tryfenylofosfoniowej **125** reakcji z aldehydem **153**, której produktem była pochodna winylowa **154**. Wykorzystano ją w reakcji fotocyklizacji, otrzymując z wydajnością wynoszącą 45% [6]-out-helicenokumarynę **155** i z wydajnością 17% mieszaninę innych regioizomerów, których rozdział był niemożliwy.



Schemat 22. Synteza benzo[c]fenantro[f]kumaryny.

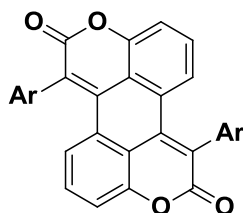
Ten krótki przegląd literatury dotyczący syntezy kumaryny o π -rozszerzonym chromoforze wykazuje, że pomimo tego, że heterocykl ten jest znany od ponad 100 lat wciąż wykonywane są nowatorskie prace badawcze w tej tematyce. Synteza zarówno liniowych biskumaryny jak i różnego typu helicenów zawierających rdzeń kumaryny dowodzi dużej pomysłowości nowej generacji chemików. Chociaż 6π -elektrocyclizacja pochodnych stilbenu przyniosła największy sukces w syntezie nieznanych wcześniej kumaryny, potencjał tkwi też w bardziej klasycznych strategiach takich jak reakcja Knoevenagla przy założeniu, że substraty są nietuzinkowe. Modyfikacje struktury prowadzą do zmiany właściwości fotofizycznych i nowo otrzymane kumaryny o π -rozszerzonym chromoforze mają potencjał w szeroko rozumianej optoelektronice organicznej.

8.2. Badania własne.

Celem badań realizowanych w ramach doktoratu było opracowanie metody syntezy oraz zbadanie właściwości fizykochemicznych nowych barwników funkcjonalnych opartych o rdzeń kumaryny.

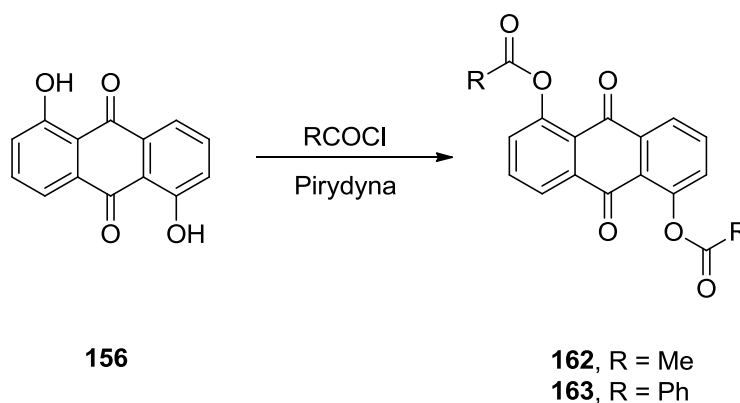
8.2.1. Synteza biskumaryny typu A i pochodnych pentacenokumaryny oraz badanie ich właściwości i zastosowań.

W pierwszym etapie badań skupiono się na syntezie biskumaryny typu A – pochodnych benzo[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e*]dichromeno-2,8-dionu (Rysunek 3).



Rysunek 3. Struktura biskumaryny typu A.

Pracę rozpoczęto od próby otrzymania π -rozszerzonych kumaryny w warunkach zaproponowanych przez Klimenko i współpracowników.³⁴ Jako substrat do syntezy wybrano 1,5-dihydroksyantrachinon (**156**). Ze względu na silnie elektronodonorowy wpływ podstawników hydroksylowych, grupy karbonylowe obecne w substracie są dezaktywowane i konieczne jest ich zabezpieczenie poprzez acylowanie. W tym celu przeprowadzono syntezę pochodnych diacyloksyantrachinonów (Schemat 23) w warunkach opisanych w literaturze.^{51,52} Niestety, rezultatem reakcji był niski stopień konwersji substratów (Tabela 1, przykłady 1-3). Stwierdzono, że mała wydajność może wynikać ze słabej rozpuszczalności 1,5-dihydroksyantrachinonu (**156**) w rozpuszczalniku stosowanym do reakcji (CH_2Cl_2) oraz ze zbyt niskiej temperatury, w której jest ona prowadzona.



Schemat 23. Acylowanie 1,5-dihydroksyantrachinonu.

⁵¹ H-S. Huang, H-F. Chiu, J-F. Chiou, P-F. Yeh, C-W. Tao, W-R. Jeng, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.*, **2002**, *10*, 481.

⁵² H-S. Huang, J-F. Chiou, Y. Fong, C-C. Hou, Y-C. Lu, J-Y. Wang, J-W. Shih, Y-R. Pan, J-J. Lin, *J. Med. Chem.*, **2003**, *46*, 3300.

Mając to na uwadze zmodyfikowano warunki reakcji i zastosowano pirydynę nie tylko jako zasadę, ale również w charakterze rozpuszczalnika. Zgodnie z oczekiwaniami, w tym przypadku otrzymano produkt z bardzo dobrą wydajnością (Tabela 3). Warto zaznaczyć, że dodatkowo zmieniono procedurę oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej, co umożliwiło przeprowadzenie syntezy w dużej skali (160 g).

Tabela 3. Optymalizacja reakcji acylowania 1,5-dihydroksyantrachinonu.

Nr	Odczynnik acylujący	Rozpuszczalnik	Zasada	Temperatura	Czas [godz.]	Wydajność [%]
1	Chlorek acetylu (157)	CH ₂ Cl ₂	Pirydyna	t.w.	2	30
2	Bezwodnik octowy (158)	CH ₂ Cl ₂	Trietyloamina	t.w.	2	0
3	Chlorek acetylu (159)	H ₂ O	NaOH	t.p.	24	0
4	Chlorek acetylu (160)	-	Pirydyna	t.w.	12	84
5	Chlorek benzoilu (161)	-	Pirydyna	t.w.	12	93

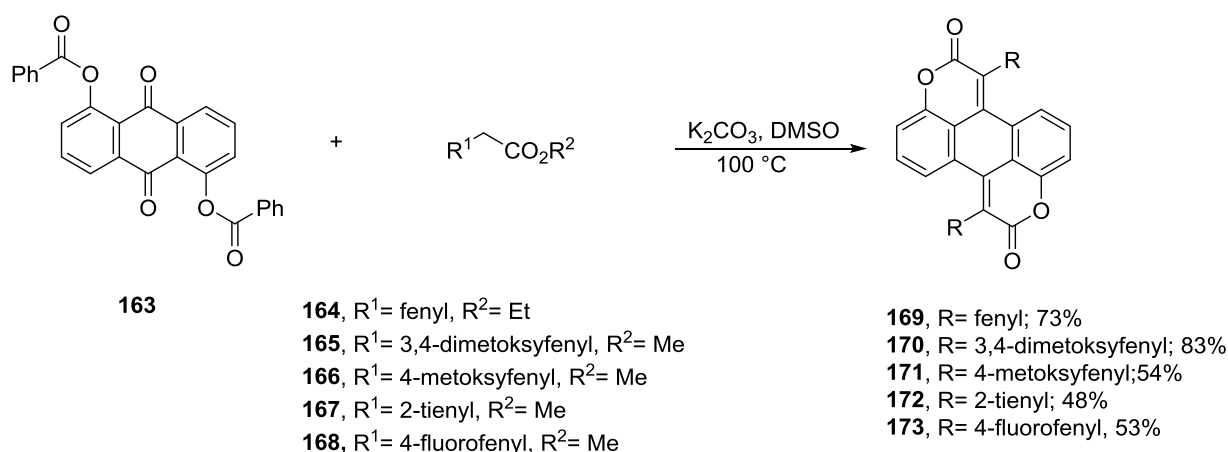
Otrzymany w ten sposób 1,5-diacyloksyantrachinon użyto jako substrat do podwójnej reakcji typu Knoevenagla, którą przeprowadzono w warunkach zaproponowanych przez Klimenko i współpracowników.³⁴ Niestety, w reakcji z użyciem fenyloacetonitrylu otrzymano mieszaninę produktów trudną do rozdzielenia. W kolejnym eksperymencie zdecydowano się na zastosowanie fenylooctanu etylu (**164**), w reakcji z pochodną antrachinonu **163** uzyskując difenylobiskumarynę **169** z umiarkowaną wydajnością (Tabela 4, przykład 1). Otrzymany produkt charakteryzował się bardzo słabą rozpuszczalnością, więc jego oczyszczanie ograniczało się do przemywania osadu etanolem i krystalizacji.

Tabela 4. Optymalizacja warunków syntezy difenylobiskumaryny.

Nr	Rozp.	Czas reakcji [godz.]	Zasada	T [°C]	Ilość PhCH ₂ CO ₂ Et [eq.]	Wydajność [%]
1	DMSO	12	K ₂ CO ₃	t.p.	12	52
2	DMSO	6	K ₂ CO ₃	40	12	61
3	DMSO	6	Na ₂ CO ₃	40	12	<10
4	DMSO	6	Cs ₂ CO ₃	40	12	63
5	DMSO	6	KOH	40	12	9
6	DMSO	6	DBU	40	12	58
7	DMF	6	K ₂ CO ₃	100	12	<10
8	THF	6	K ₂ CO ₃	t.w.	12	<10

9	DMSO	1	K ₂ CO ₃	100	6	73
---	------	---	--------------------------------	-----	---	----

Zwiększenie stopnia konwersji syntezy wymagało przeprowadzenia optymalizacji warunków reakcji. Na początku skupiono się na dobraniu odpowiedniej zasady. W przypadku zastosowania węgla sodu i wodorotlenku potasu nawet po 6 godzinach reakcji produkt powstawał z niewielką wydajnością (Tabela 4, przykład 3 i 5). Używając jako zasadę węglan potasu, węglan cezu lub DBU uzyskano zbliżone wydajności, przy czym w przypadku zastosowania DBU zaobserwowano powstawanie małych ilości produktów ubocznych, trudnych do oddzielenia. Do kolejnych reakcji wybrano węglan potasu ze względu na niższą cenę w porównaniu do węgla cezu. Najlepsze wydajności uzyskano stosując jako rozpuszczalnik DMSO, z tego powodu dalsze badania nad syntezą pochodnych kumaryn prowadzono w tym rozpuszczalniku. Dodatkowo zaobserwowano, że wydłużenie czasu reakcji wiąże się z powstawaniem większej ilości barwnych, trudnych do oddzielenia produktów ubocznych. Zgodnie z oczekiwaniami podwyższenie temperatury do 100°C skróciło czas reakcji do jednej godziny oraz przyczyniło się do zwiększenia wydajności pomimo użycia jedynie 6 ekwiwaleatów fenyllooctanu etylu (**164**) na mol substratu.

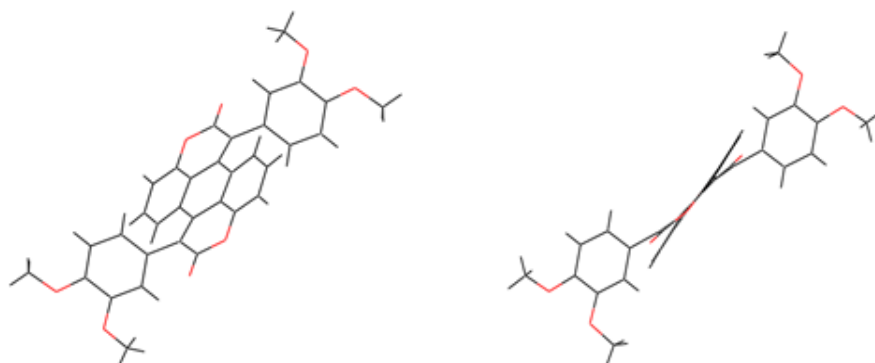


Schemat 24. Synteza biskumaryn typu A.

W następnym etapie badań, podstawione pochodne fenyllooctanu etylu **164** poddano kondensacji z 1,5-dibenzylloxy-antrachinonem (**163**) w zoptymalizowanych wcześniej warunkach (Schemat 24). Reakcję utrzymywano w temperaturze 100°C w DMSO przez 1 godzinę, stosując jako zasadę węglan potasu. Otrzymano pięć pochodnych biskumaryn **169-173** z podstawnikami aromatycznymi o różnym charakterze (elektrodonorowym, elektronoakceptorowym oraz pochodne heterocykliczne).

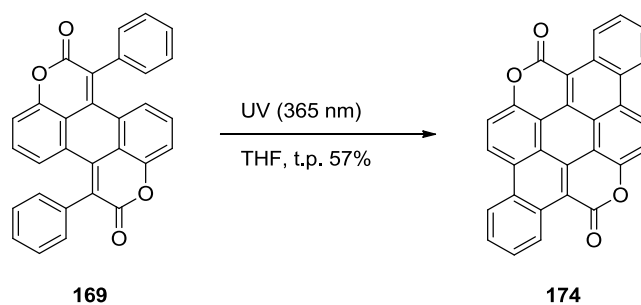
Ostatecznym potwierdzeniem struktury uzyskanych produktów była analiza rentgenostrukturalna. W celu jej wykonania podjęto próby otrzymania monokryształów poprzez krystalizację w różnych rozpuszczalnikach. Niestety nie uzyskano odpowiednich kryształów. Dopiero poprzez sublimację udało się otrzymać monokryształ, dla którego

wykonano analizę rentgenostrukturalną. Potwierdziła ona wcześniej zaproponowaną strukturę biskumaryny (Rys. 4).



Rysunek 4. Trójwymiarowa struktura biskumaryny z podstawnikami dimetoksyfenylowymi.

Podczas pracy z otrzymanymi biskumarynami zauważono, że charakteryzują się one niską fotostabilnością. Postanowiono przeprowadzić eksperyment, w którym roztwór fenylobiskumaryny **169** w THF naświetlano promieniowaniem UV o długości fali 365 nm. Po 12 godzinach z roztworu wytrącił się osad, który charakteryzował się tak słabą rozpuszczalnością, że utrudniona była identyfikacja związku. Jedynie na podstawie analizy metodą spektrometrii mas ustalono, że masa produktu odpowiada masie substratu pomniejszonej o masę 4 atomów wodoru. Pozwala to wnioskować, że najprawdopodobniej zaszła oksydacyjna fotocyklizacja, której produktem był związek heterocykliczny **174** zawierający jednocześnie dwie jednostki kumarynowe oraz rdzeń pentacenu (Schemat 25). Jest to formalnie pochodna dibenzo[*fg,qr*]pentacenu i można ją zaliczyć do tzw. nanografenów.^{53, 54}

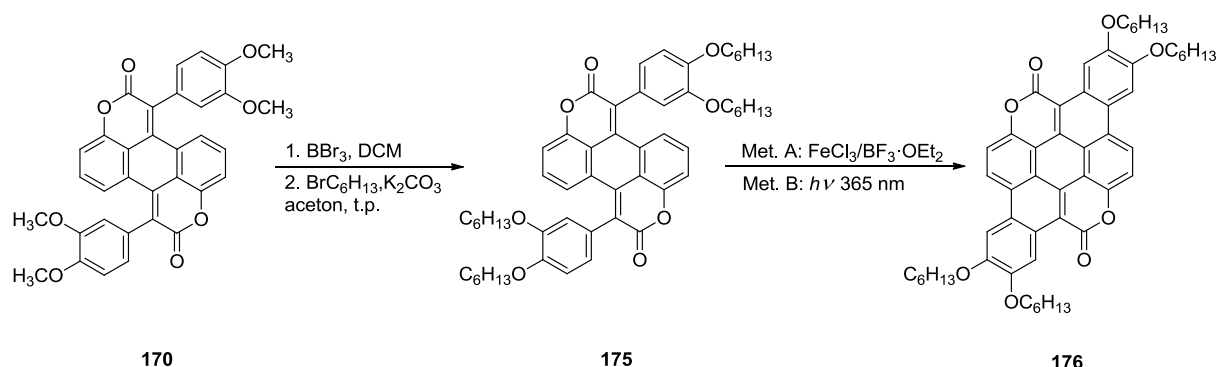


Schemat 25. Synteza biskumaryno-pentacenu

⁵³ A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen; *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6616.

⁵⁴ M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta; *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 3479.

Znaną metodą polepszenia rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych układów aromatycznych jest wprowadzenie podstawników alkilowych.^{55,56,57} Podstawniki te powodują ograniczenie oddziaływań π - π stakingowych pomiędzy płaskimi układami aromatycznymi. Postanowiono zatem wprowadzić modyfikację do już otrzymanej pochodnej biskumaryny **170** zawierającej podstawniki 3,4-dimetoksyfenylowe i wymienić grupy metoksylowe na *n*-heksyloksylowe. W tym celu związek **170** został poddany reakcji z BBr_3 (Schemat 26), która jest ogólną metodą usuwania grup metylowych z eterów metylowo-arylowych. Powstała w jej wyniku pochodną z grupami hydroksylowymi użyto do reakcji Williamsona z *n*-bromoheksanem. Otrzymany związek posłużył jako substrat do wewnątrzcząsteczkowej oksydatywnej cyklizacji z udziałem $FeCl_3$. Produkt uzyskano z lepszą wydajnością niż w przypadku reakcji fotochemicznej. Należy jednak podkreślić, że użyty substrat ze względu na obecność grup alkoksylowych charakteryzował się stosunkowo dużą gęstością elektronową. Metoda oksydatywnej cyklizacji z użyciem $FeCl_3$ zastosowana dla pochodnej fenylowej, o mniejszej gęstości elektronowej prowadziła do śladowych ilości produktu. Zgodnie z oczekiwaniami otrzymany kumaryno-pentacen **176** cechuje się dostatecznie dobrą rozpuszczalnością do zarejestrowania widm NMR, które potwierdziły założoną strukturę związku **176**.



Schemat 26. Synteza rozpuszczalnych kumaryno-pentacenów.

Właściwości fotofizyczne biskumaryn zostały zbadane w zespole doktora Piotra Cywińskiego (Instytut Fraunhofera do badań polimerów stosowanych w Potsdam-Golm) (Tabela 5). Analiza widm absorpcji wskazuje, że wprowadzenie do układu biskumaryny podstawników elektronodonorowych powoduje batochromowe przesunięcie zarówno pasm absorpcji jak i emisji. Wypłaszczenie struktury oraz wprowadzenie czterech grup alkoksylowych do kumaryno-pentacenu skutkuje znacznym przesunięciem pasm absorpcji i emisji w kierunku dłuższych fal (o 14-142 nm) ze względu na silny wpływ wolnych par elektronowych tlenu w płaskim chromoforze. Dodatkowo, dla tych związków widma elektronowe różnią się kształtem.

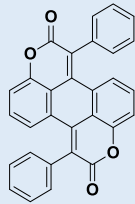
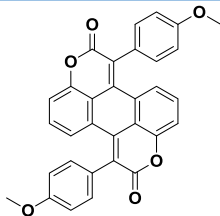
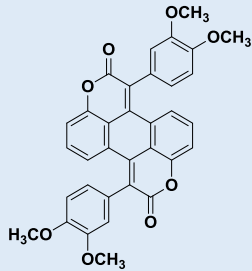
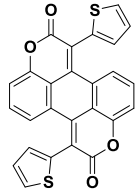
⁵⁵ N. K. S. Davis, M. Pawlicki, and H. L. Anderson; *Org. Lett.*, **2008**, *18*, 3945.

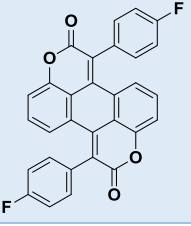
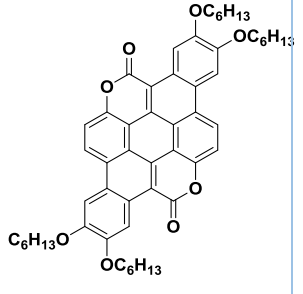
⁵⁶ Z. Chen, P. Müller, T. M. Swager; *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 273.

⁵⁷ W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, M. Mondeshki, J. Piris, I. Schnell, K. Müllen; *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 3634.

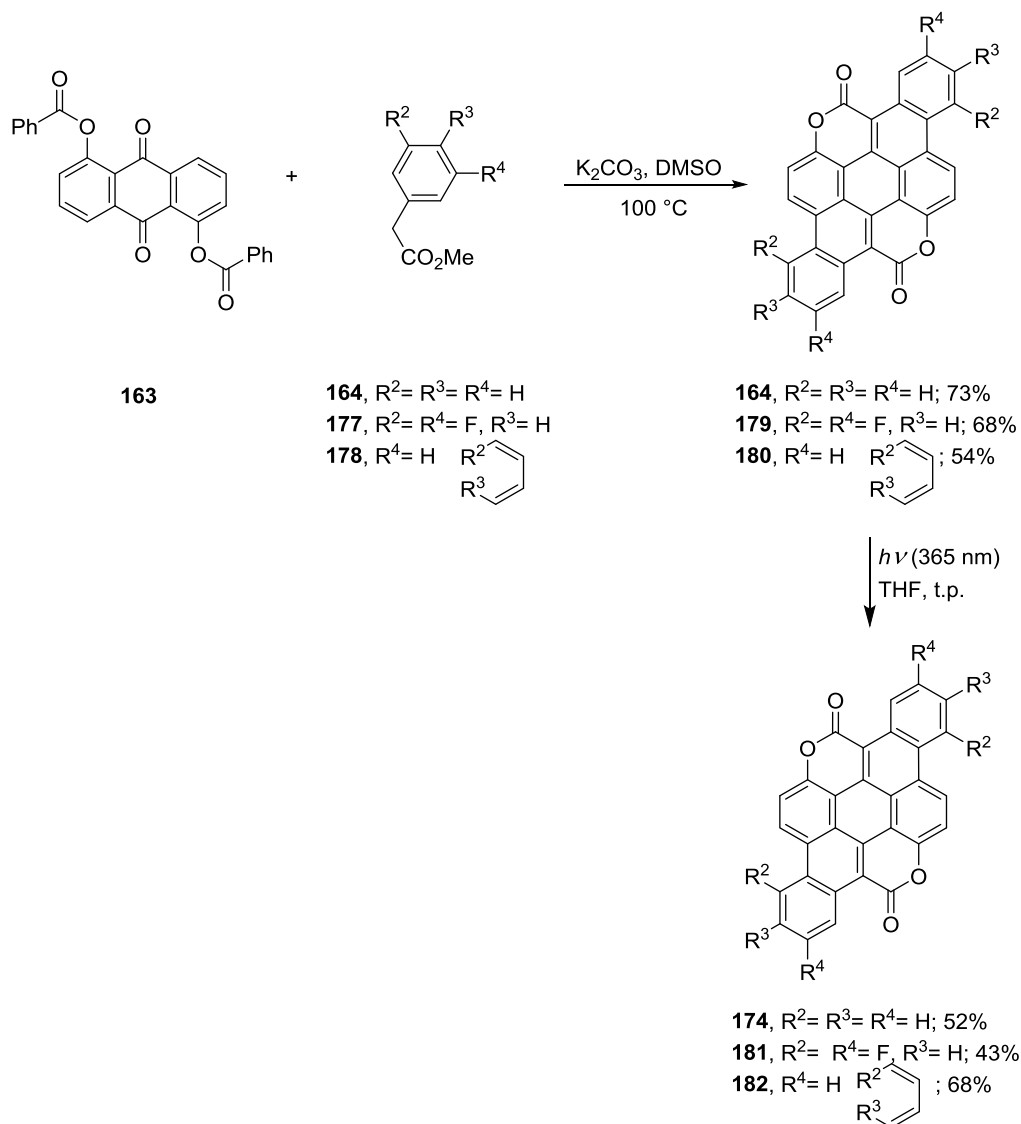
Wydajność kwantowa fluorescencji obliczona dla biskumaryn ma wartość raczej umiarkowaną ($\Phi_{fl} = 10\text{--}30\%$). Stosunkowo duże przesunięcie Stokesa ($5000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$) jest prawdopodobnie związane ze znaczącą różnicą geometrii pomiędzy stanem podstawowym a wzbudzonym wynikającą z obecności podstawników fenylowych, które nie są w płaszczyźnie głównego chromoforu i nie nakładają się na pozostały układ sprzężonych wiązań π . Usztywnienie struktury w kumaryno-pentacenie znacznie zwiększa wydajność kwantową fluorescencji ($\Phi_{fl} = 90\%$).

Tabela 5. Podstawowe właściwości fotofizyczne pochodnych biskumaryn typu A.

Struktura związku	Nr związku	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	φ_{fl} (%)	τ (ns)	k_f (10^8 s^{-1})	k_{nr} (10^8 s^{-1})
	169	385	527	16	1,1	1,5	7,6
	171	433	613	25	2,4	1,1	3,1
	170	450	565	10	1,6	0,6	5,6
	172	445	535 610	31	0,8	3,9	8,6

	173	385	535	15	2,7	0,6	3,2
	176	520	571 615	90	4,8	1,9	0,2

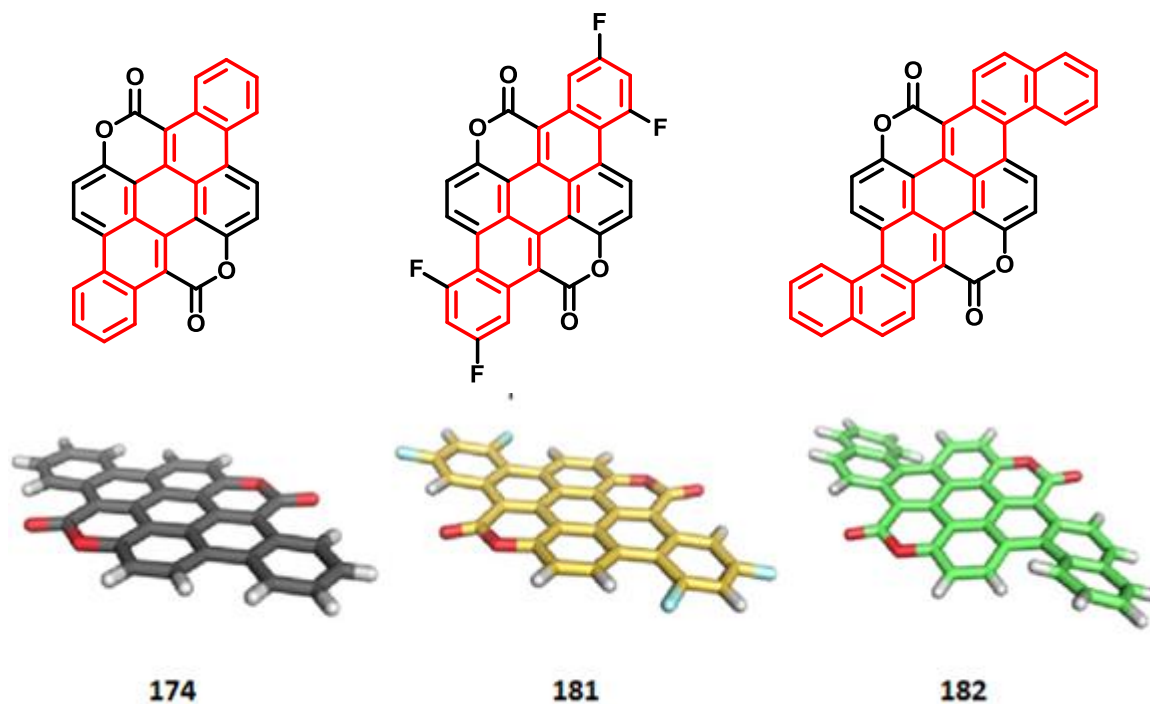
W ramach współpracy z zespołem prof. Serdara Saricitfci'ego z Uniwersytetu w Linzu (Austria), wybrane pochodne biskumaryn były badane pod kątem ich praktycznego wykorzystania jako materiały funkcjonalne w optoelektronice. Do badań zostały wybrane trzy pochodne biskumaryno-pentacenów o obiecujących właściwościach fizykochemicznych, które otrzymano w zoptymalizowanych wcześniej warunkach (Schemat 27).



Schemat 27. Synteza pochodnych pentacenokumaryn **174**, **181**, **182**.

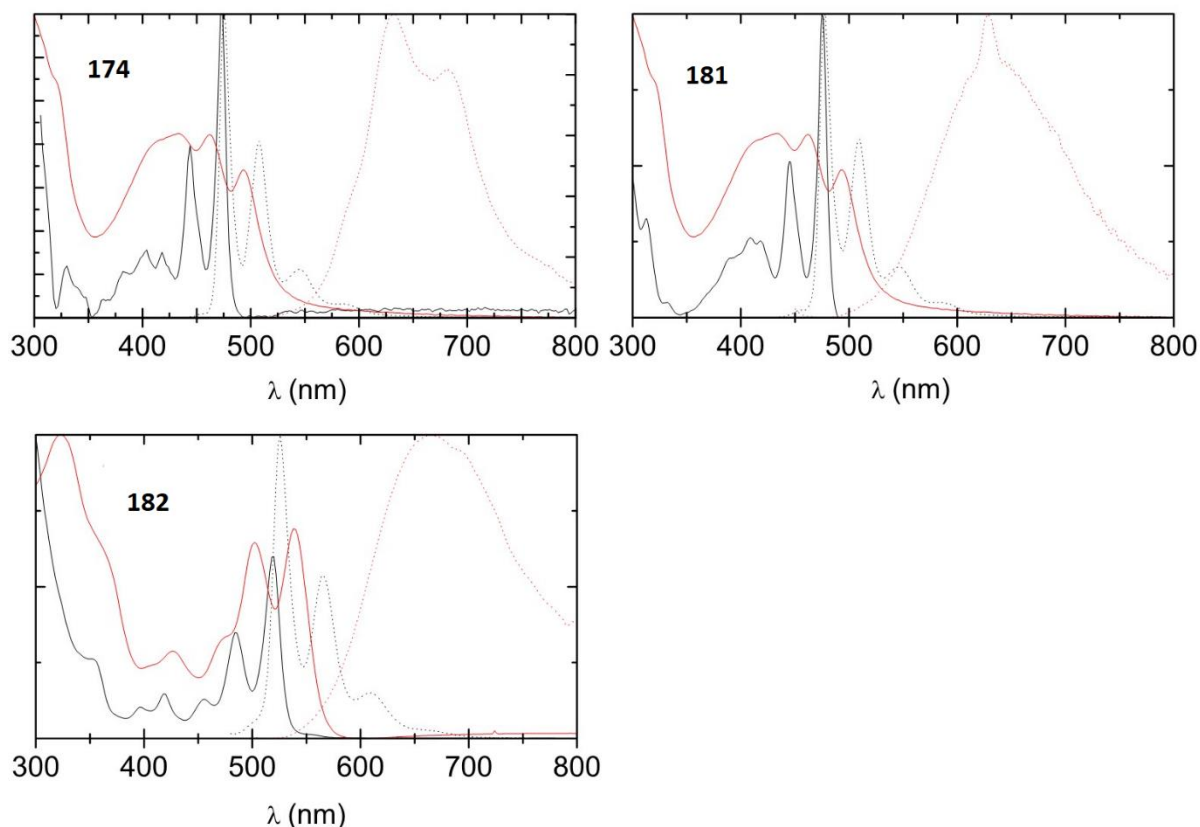
Związki: **174**, **181**, **182** zostały otrzymane według wcześniej opisanej syntezy pentacenokumaryn. Charakteryzowały się one praktycznie zerową rozpuszczalnością, co wynikało z płaskiej struktury cząsteczek i silnego oddziaływania π -stakującego. Można założyć, że w ciele stałym poszczególne cząsteczki układają się w uporządkowane warstwy przypominające strukturę grafenu. Taka budowa powinna umożliwić dobry transport ładunków w ciele stałym. Z punktu widzenia optoelektroniki tego typu właściwości są bardzo pożądane. Warunkiem jaki musi spełniać badany materiał jest bardzo wysoka czystość (zanieczyszczenia mogą generować stany pułpkowe). W tym celu standardowym etapem przygotowania związków do badań jest sublimacja. Otrzymane związki pomimo znacznej masy udało się przesublimować w temperaturze powyżej 300°C. Wykorzystanie tej metody pozwoliło na bardzo dobre oczyszczenie związków, a także możliwe stało się potwierdzenie struktury oraz czystości otrzymanych pochodnych. Powstałe w wyniku sublimacji kryształy posłużyły do analizy rentgenostrukturalnej (Rys. 5). Na jej podstawie ustalono, że związki **174** i **181** mają budowę

prawie płaską. Ponadto, w przypadku pochodnej naftylowej **182** stwierdzono regioselektywną fotocyklizację i powstawanie tylko jednego z trzech możliwych produktów. Pochodna **182** ze względu na steryczne jest odkształcona od płaszczyzny (jest to formalnie [4]helicen) i w związku z tym zaobserwowano trochę dłuższe wiązania π - π pomiędzy płaszczyznami w strukturze kryształu w porównaniu do bardziej płaskich pochodnych. Wykrzywienie struktury związku **182** nie miało wpływu na transfer ładunków w tranzystorze polowym.



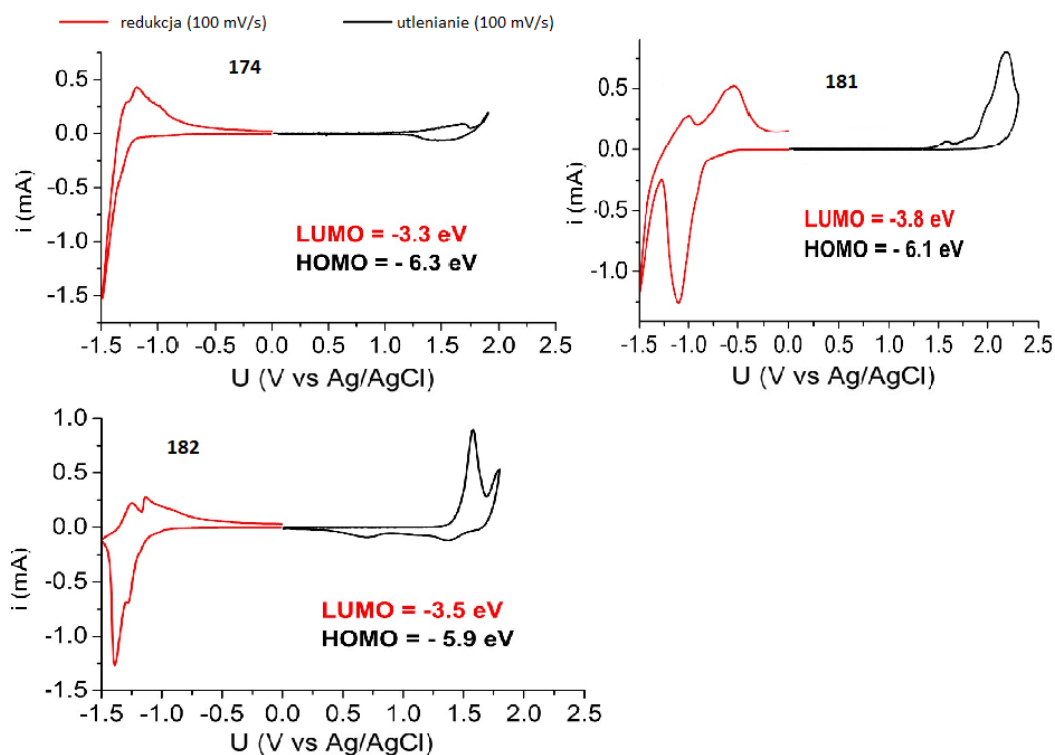
Rysunek 5. Struktury pochodnych biskumaryno-pentacenów otrzymane w wyniku analizy rentgenostrukturalnej.

Zbadano właściwości fotofizyczne roztworów oraz cienkich warstw otrzymanych związków. Zaobserwowano, że dla wszystkich pochodnych biskumaryn zarówno absorpcja jak i emisja były przesunięte batochoromowo w cienkiej warstwie ciała stałego względem pomiarów w roztworze. Ponadto przesunięcie Stokes'a zarejestrowane dla rozpuszczonych związków miało znacznie mniejszą wartość niż w przypadku cienkich warstw materiałów. Co więcej, pasmo emisji cienkich warstw związków **174**, **181**, **182** było szerokie i o niewielkiej intensywności, co pozwala wnioskować, że fluorescencja pochodzi od defektów układu polikrystalicznego warstwy, a nie od emisji pojedynczych cząsteczek.



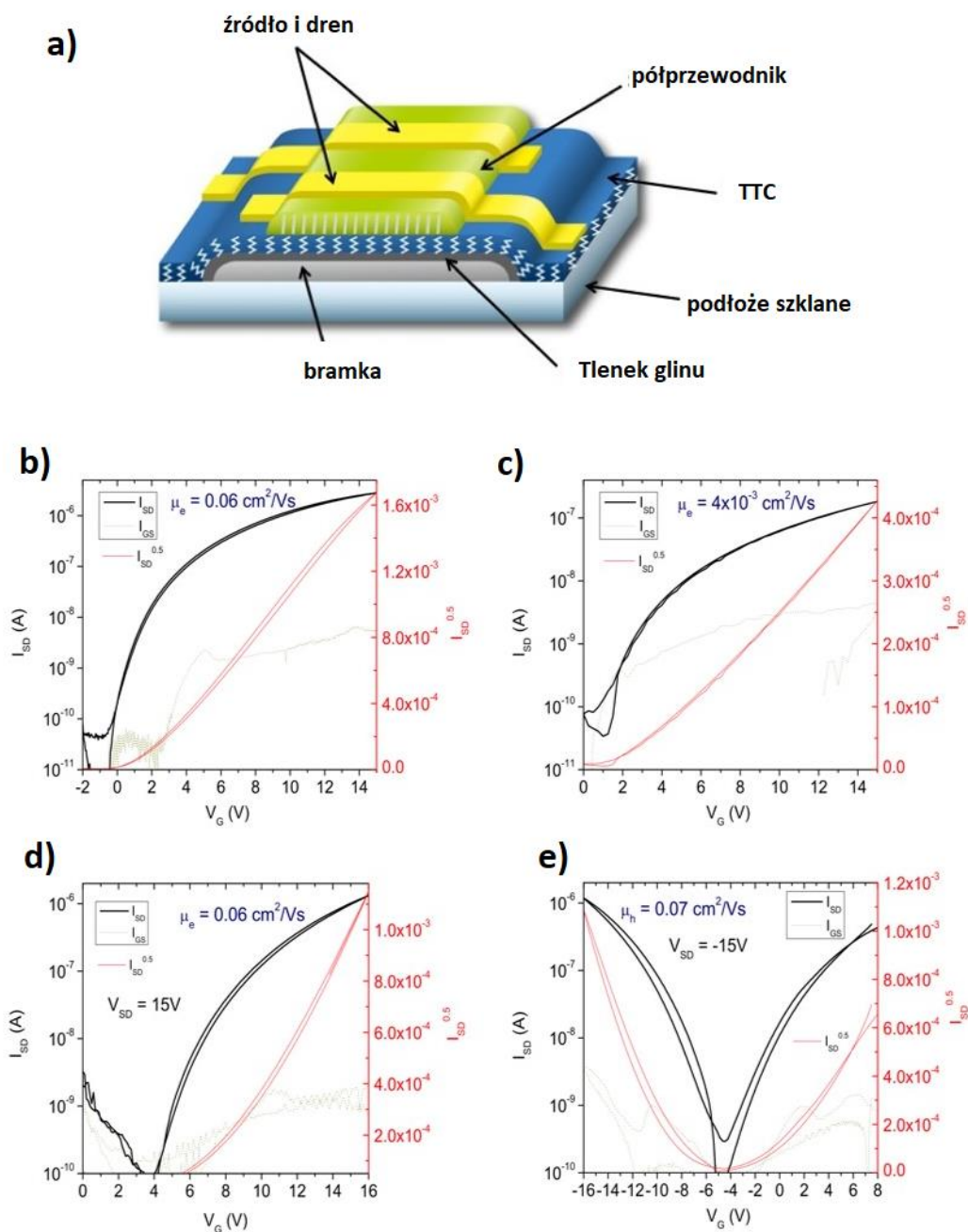
Rys. 6. Widma UV-Vis biskumaryn **174**, **181**, **182**. Czarna ciągła linia: absorpcja roztworu związku w toluenie. Czarna przerywana linia: emisja roztworu związku w toluenie. Czerwona ciągła linia: absorpcja cienkich warstw związku. Czerwona przerywana linia: emisja cienkich warstw związku.

Optycznie wyznaczona przerwa energii wzbronionych dla wszystkich barwników miała podobną wartość wynoszącą 2,1-2,3 eV. W przypadku właściwości optycznych nie było wyraźnych różnic pomiędzy związkami, jednak właściwości elektrochemiczne poszczególnych materiałów znacznie różniły się między sobą. Zarejestrowano krzywą chronowoltamperometrii cyklicznej cienkiej warstwy materiału naniesionego na przezroczystą anodę wykonaną z tlenku cyny indu (ITO), elektrolitem był 0,1 molowy roztwór NBu_4PF_6 w acetonitrylu. Pochodne **174** i **181** posiadały dwa kwazi-odwracalne piki redukcji z nieodwracalnym utlenianiem. Dla związku **181** zawierającego w swojej strukturze elektroujemne atomy fluoru, zgodnie z oczekiwaniami, zarejestrowano początek sygnału redukcji przesunięty o około 0,5 eV w stosunku do pochodnej **174** w kierunku dodatnich wartości potencjałów. Na krzywej chronowoltamperometrycznej związku **182** zaobserwowano oprócz kwazi-odwracalnych sygnałów redukcji, także kwazi-odwracalny, dwuelektronowy proces utleniania. Jest to związane z obecnością większego układu sprzężonych, bogatych w elektrony wiązań π .



Rys. 7. Krzywe chronowoltamperometryczne związków **174**, **181**, **182**.

W celu sprawdzenia możliwości zastosowania otrzymanych związków jako przewodzących materiałów organicznych wykonano tranzystory polowe o strukturze przedstawionej na rysunku 8. Wyniki pomiarów urządzeń optoelektronicznych korespondują z rezultatami zaobserwowanymi podczas badań elektrochemicznych. Pochodne **174** i **181** wykazywały tylko kwazi-odwracalną redukcję odpowiadającą przewodnictwu typu n z ruchliwością elektronów wynoszącą odpowiednio: 0.06 i 0.004 cm²/Vs (Rysunek 8 b i c). Natomiast związek **182**, dla którego oprócz kwazi-odwracalnego procesu redukcji zarejestrowano także kwazi-odwracalny proces utleniania, wykazuje zarówno przewodnictwo typu n jak i p, zatem jest materiałem ambipolarnym, a jego przewodnictwo jest wyższe - ruchliwość elektronów wynosiła 0.04 cm²/Vs.



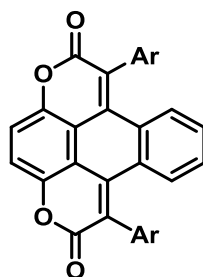
Rysunek 8. Cienkowarstwowe tranzystory polowe: a) schemat cienkowarstwowego tranzystora polowego - aluminium pokryto tlenkiem glinu o grubości 32 nm i naniesiono na tę powierzchnię warstwę izolacyjną złożoną z tetraetranktanu - TTC, materiały zostały naporowane tworząc warstwy o grubości 80 nm, b) n-FET z materiałem **174** - użyto aluminium jako źródło, c) n-FET z materiałem **181** - użyto aluminium jako źródło, d) n-FET z materiałem **182** - użyto aluminium jako źródło, e) ambipolarny FET z materiałem **182** - użyto złota jako źródło.

Z uwagi na obiecujące parametry spektroskopowe i elektrochemiczne postanowiono zbadać otrzymane materiały również pod kątem właściwości fotokatalitycznych. W tym celu cienką warstwę wybranego związku, naniesiono na szkło ITO i umieszczono w wodzie destylowanej o oporności 18 mΩ. Następnie próbkę naświetlano białym światłem LED-owym (30 mW/cm²).

Stwierdzono powstanie H₂O₂ z szybkością 1-3 µg H₂O₂ na mg materiału na godzinę. W układzie reakcyjnym znajdowała się jedynie woda oraz tlen zatem wykazano że, właściwą reakcją była dwuelektronowa redukcja tlenu do wody utlenionej, katalizowana biskumaryną **182**.

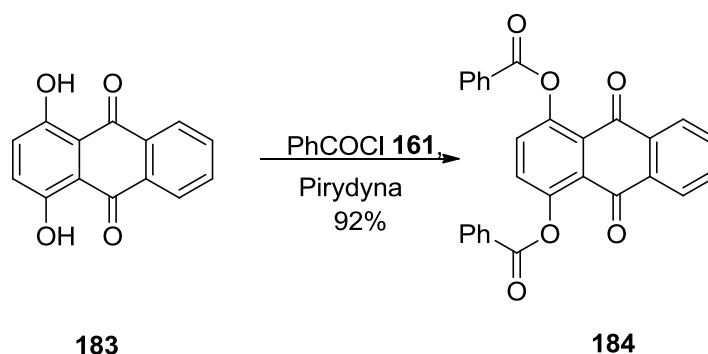
8.2.2. Synteza biskumaryn typu B i pochodnej dibenzokoronenu oraz badanie ich właściwości fotofizycznych.

W warunkach analogicznych do otrzymywania pochodnych biskumaryn typu A postanowiono przeprowadzić syntezę biskumaryn typu B, o strukturze przedstawionej na rysunku (Rysunek 9).



Rysunek 9. Struktura biskumaryny typu B.

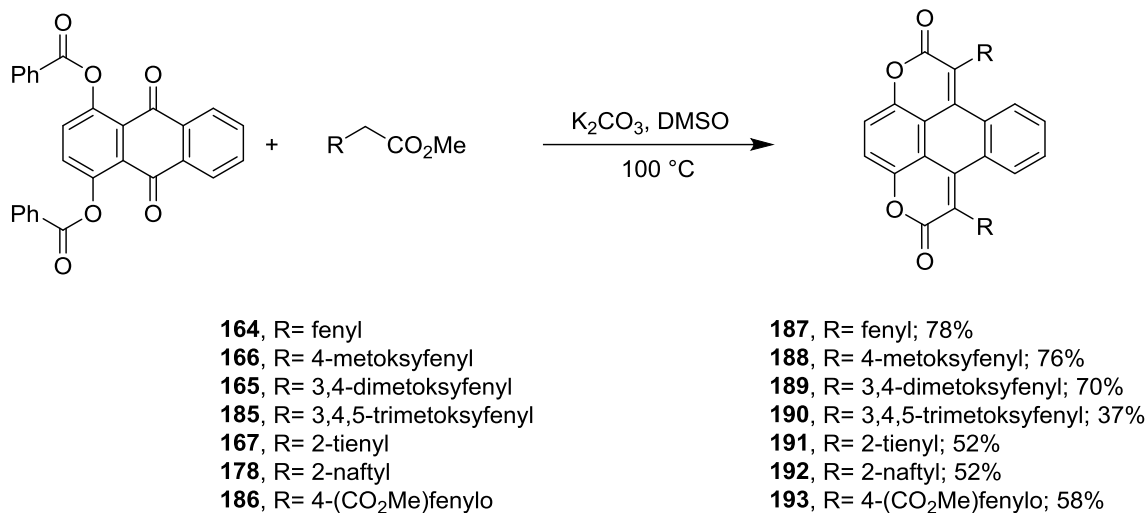
Pracę rozpoczęto od otrzymania 1,4-dibenzylksyantrachinonu (**184**). Reakcję acylowania prowadzono w warunkach opisanych dla pochodnej 1,5-dihydroksyantrachinonu (**156**) i otrzymano oczekiwany produkt **184** z dużą wydajnością wynoszącą 92% (Schemat 28).



Schemat 28. Acylowanie 1,4-dihydroksyantrachinonu (**183**).

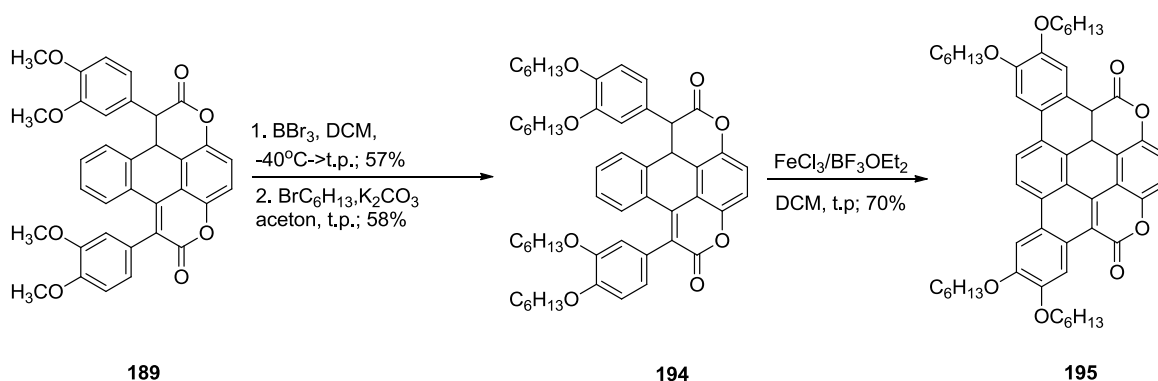
Kolejną reakcję również przeprowadzono w analogiczny sposób jak syntezę biskumaryny typu A. Wykonano krótką optymalizację i ustalono, że największy stopień konwersji jest osiągnięty w warunkach optymalnych dla biskumaryn typu A (100°C, K₂CO₃, DMSO). W takich warunkach otrzymano pochodne dioksybenzopireno-dionów **187-193** z wydajnościami wynoszącymi 37-78% (Schemat 29). Ze względu na dobrą rozpuszczalność produktów głównych

oraz ubocznych konieczne było zastosowanie technik chromatograficznych do oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej. Na podstawie analizy widm NMR ustalono strukturę produktu ubocznego powstającego w wyniku konkurencyjnego procesu jakim była hydroliza estru benzoilu w warunkach zasadowych.



Schemat 29. Synteza biskumaryn typu B.

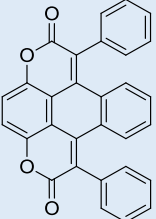
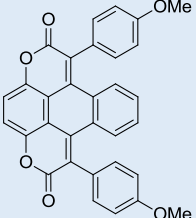
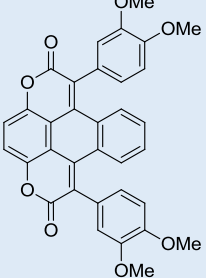
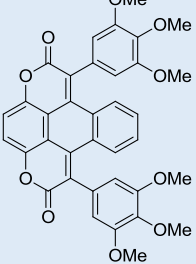
Tak jak w przypadku otrzymanych wcześniej izomerycznych biskumaryn typu A, biskumaryny typu B charakteryzowały się niską fotostabilnością, a produkty ich fotoreakcji były praktycznie nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. W celu poprawy rozpuszczalności wykorzystano tę samą strategię zastosowaną przy otrzymaniu rozpuszczalnej pochodnej pentacenokumaryny **176** i przeprowadzono analogiczną syntezę dioksybenzopireno-dionu z podstawnikami heksyloksylowymi (Schemat 30). Kumarynę **189** poddano reakcji z BBr₃ otrzymując produkt z wydajnością 57%. Powstałą w jej wyniku pochodną dihydroksylofenylobiskumaryny użyto do reakcji Williamsona z *n*-bromoheksanem. Otrzymany związek **194** posłużył jako substrat do wewnątrzcząsteczkowej reakcji oksydatywnej cyklizacji, której rezultatem była pochodna dioksobenzokoronendienu **195** (wydajność reakcji - 70%).

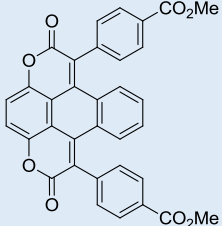
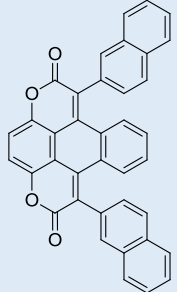
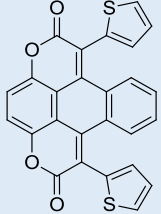
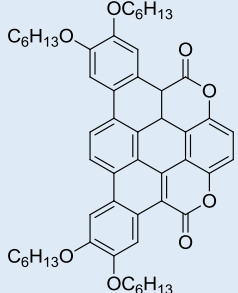


Schemat 30. Synteza rozpuszczalnej pochodnej dioksobenzokoronendienu.

Właściwości fotofizyczne biskumaryn typu B zostały zbadane przez Panią dr Marzenę Banasiewicz (Instytut Fizyki PAN). Tak jak w przypadku wcześniej otrzymanych związków **169-173**, ich izomeryczne 1,8-dioksa-benzo[*e*]pireno-2,7-diony **187-193** posiadały niskie lub umiarkowane wydajności kwantowe fluorescencji wynoszące 1-32% zaś maksima absorpcji znajdowały się w przedziale 394–449 nm. Ze względu na znacząco batochromowo przesuniętą emisję wartości przesunięcia Stokesa dla tych barwników są duże i wynoszą od 4800 do 8200 cm^{-1} . Tak jak w przypadku pochodnej pentacenu **176**, rozpuszczalna pochodna dibenzokoronenu **195** posiadała bardzo wysoką wydajność kwantową fluorescencji (około 90%). Widma absorpcji jak i fluorescencji są bardzo podobne. Maksimum absorpcji znajdowało się przy 520 nm, natomiast maksimum emisji przy 526 nm. Przesunięcie Stokesa znacznie zmniejszyło swoją wartość dla pochodnej **195** w stosunku do związków **187-193**.

Tabela 6. Podstawowe właściwości fotofizyczne pochodnych biskumaryn typu B.

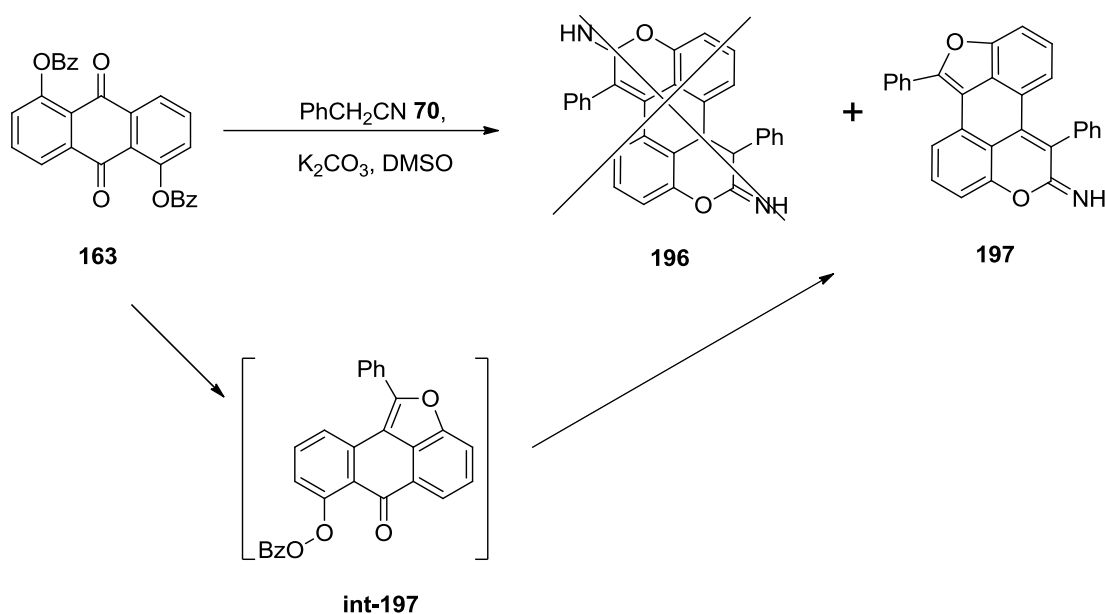
Struktura związku	Nr związku	rozpuszczalnik	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	φ_{fl} (%)	τ (ns)	k_r (10^8 s^{-1})
	187	DCM	396	520	11,9	2,8	2,8
		toluen	398	528	12,2	3,8	3,8
	188	DCM	424	552	31,2	3,2	3,2
		toluen	429	543	32,2	3,2	3,2
	189	DCM	439	625	8,0	2,1	2,1
		toluen	445	589	26,0	4,3	4,3
	190	DCM	421	642	0,8	0,5	0,5
		toluen	432	606	15,3	3,2	3,2

	191	DCM	394	540	10,1	2,7	2,7
		toluen	399	543	9,0	3,1	3,1
	192	DCM	417	542	2,0	1,28	1,28
		toluen	425	534	-	-	-
	193	DCM	444	601	6,5	2,4	2,4
		toluen	449	603	7,5	3,0	3,0
	195	DCM	518	532	86,2	4,8	4,8
		toluen	520	526	92,5	4,3	4,3

8.2.3. Synteza iminokumarynobenzofuranów i ich imidów oraz badania właściwości optycznych.

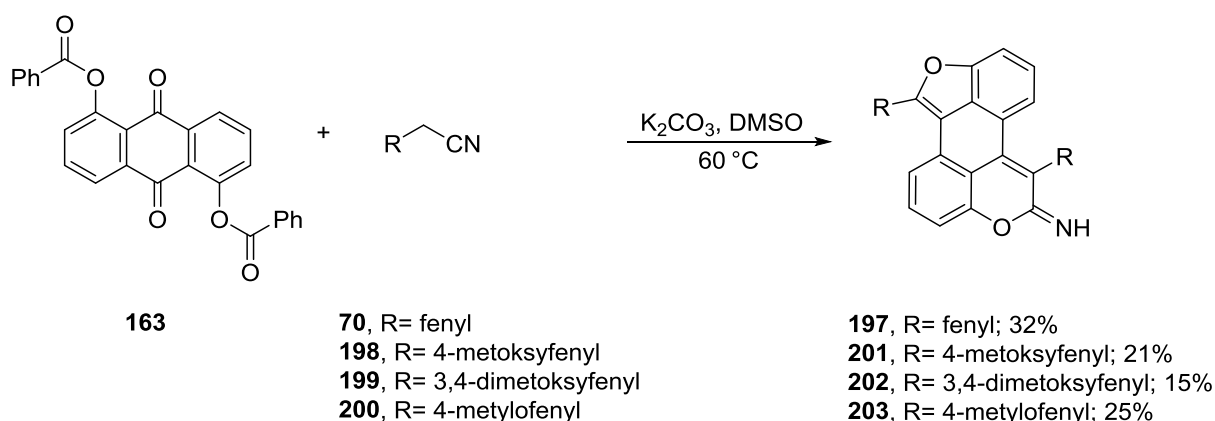
W wyniku reakcji Knoevenagla diacyloksy-1,5-antrachinonu (**163**) z fenyloacetonitrylem (**70**), w skomplikowanej mieszaninie poreakcyjnej, zaobserwowano powstanie związku wykazującego intensywnie żółtą fluorescencję. Po analizie danych literaturowych ustalono, że w tego typu reakcjach mogą powstawać pochodne iminokumaryn, które cechują się niską stabilnością ze względu na bardzo łatwą hydrolizę, która prowadzi do otrzymania pochodnych kumaryn. Podejrzewano, że w reakcji powstaje pochodna bisiminokumaryny. Potwierdziła to analiza chromatografów chromatografii cienkowarstwowej (TLC). Rozwijając mieszaninę reakcyjną zaadsorbowana na fazie stałej opartej na SiO₂ (charakter kwaśny) związek podczas eluowania nie ulegał przemieszczaniu (prawdopodobnie tworzyła się sól). W tym samym

eluencji, przeprowadzono chromatografię na fazie stałej - Al_2O_3 (charakter zasadowy). Związek ulegał wówczas przemieszczeniu. W celu wydzielenia czystej iminokumaryny z mieszaniny reakcyjnej należało zastosować metody, które nie spowodują hydrolizy. Z tego powodu nie było możliwe przeprowadzenie oczyszczania z zastosowaniem technik chromatograficznych. Po wielu eksperymentach opracowano technikę oczyszczania, która polegała na wylaniu mieszaniny reakcyjnej (zawierającej rozpuszczalnik DMSO) na eter dietylowy. Przesączenie tak otrzymanej zawiesiny pozwoliło usunąć związki nieorganiczne i większość zanieczyszczeń organicznych. Następnie przesącz ochłodzono do -78°C . Po około 20 min otrzymywano kryształy zawierające głównie DMSO. Proces wymrażania powtarzano trzykrotnie, co pozwoliło usunąć większą część DMSO. W kolejnym kroku odparowywano eter dietylowy. W trakcie odparowywania produkt wytrącał się z pozostałej ilości DMSO. W celu otrzymania bardzo czystego produktu przeprowadzono rekryystalizację z mieszaniny dichlorometan/metanol. W celu ustalenia struktury związku przeprowadzono we współpracy z mgr. Inż. Arkadiuszem Leniakiem (Instytut Chemii Organicznej PAN) analizę widm NMR i na ich podstawie ustalono, że otrzymany związek jest niesymetryczny i nie jest oczekiwaną bisiminokumaryną. Po dodatkowych eksperymentach 2D NMR i analizie widm spektrometrii masowej okazało się, że otrzymano pochodną iminokumarynobenzofuranu (Schemat 31).



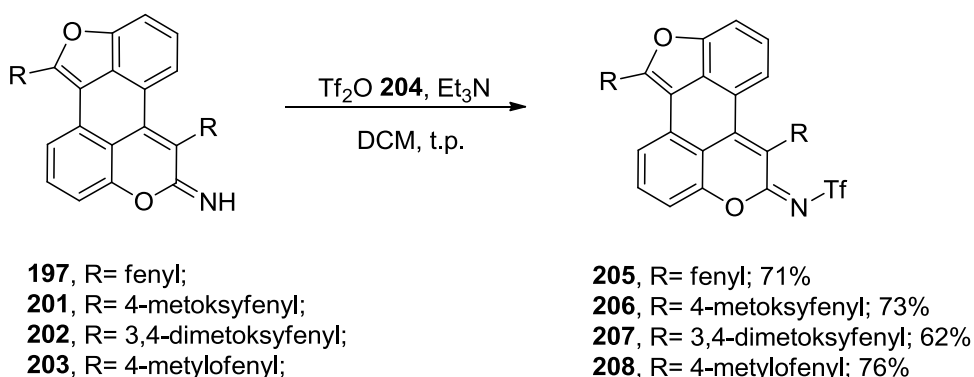
Schemat 31. Synteza iminokumarynobenzofuranu **197**.

Przeprowadzono syntezę czterech iminokumarynobenzofuranów (**197**, **201-203**) uzyskując produkty z umiarkowanymi wydajnościami wynoszącymi 15-32% (Schemat 32). Związane było to z otrzymywaniem skomplikowanej mieszaniny poreakcyjnej, z dużą ilością produktów ubocznych oraz z ograniczoną trwałością produktów głównych.



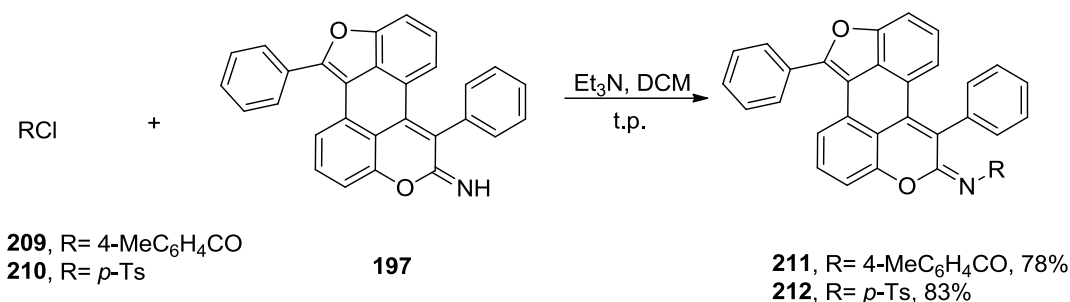
Schemat 32. Otrzymane iminokumarynobenzofurany.

Ze względu na umiarkowaną stabilność iminokumarynobenzofuranów przekształcono je w stabilniejsze pochodne **205-208**, w reakcji z bezwodnikiem triflowym (**204**), w obecności zasady (trietyloaminy), co przedstawiono na schemacie 33. Produkty otrzymano z wydajnościami wynoszącymi 62-76%. Zgodnie z oczekiwaniami, związki te cechowały się większą stabilnością oraz istotną zmianą właściwości fotofizycznych.



Schemat 33. Synteza amidów triflowych iminokumarynobenzofuranów **204-208**.

Z uwagi na wyraźne zmiany właściwości fotofizycznych imidów triflowych iminokumarynobenzofuranów względem iminokumarynobenzofuranów, kontynuowano badania i zsyntezowano jeszcze dwie pochodne z podstawnikami o mniejszym wpływie elektronoakceptorowym (*p*-tosylowym oraz 4-metylobenzoesowym) na chromofor barwnika w stosunku do podstawnika triflowego (Schemat 34).



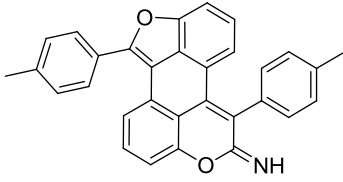
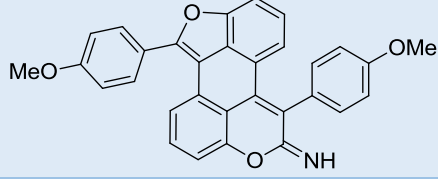
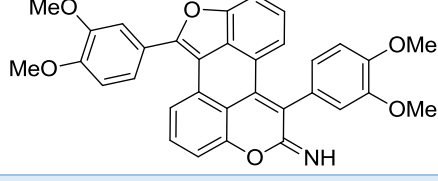
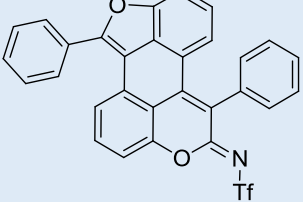
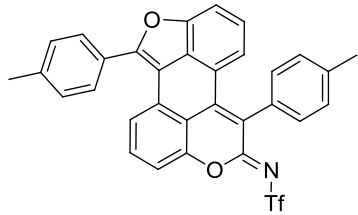
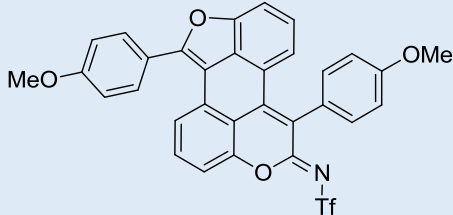
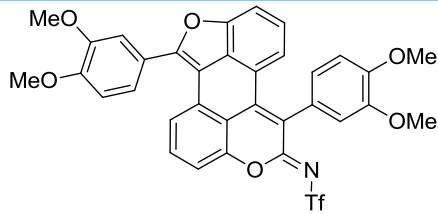
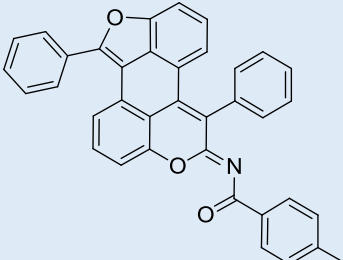
Schemat 34. Synteza *N*-podstawionych iminokumarynobenzofuranów **211** i **212**.

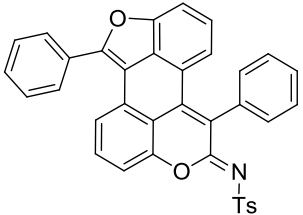
Właściwości fotofizyczne iminokumarynobenzofuranów zostały zbadane w zespole doktora Piotra Cywińskiego (Instytut Fraunhofera do badań polimerów stosowanych w Potsdam-Golm). Właściwości te zestawiono w tabeli 7. Pochodne iminokumarynobenzofuranów **197** i **201-203** posiadały od niskich do umiarkowanych wydajności kwantowych fluorescencji (od 4% dla pochodnej fenylovej **197** do 41% dla pochodnej 3,4-dimetoksyfenylovej **203**). Przesunięcia Stokesa miały wartości około 4500-5000 cm⁻¹. Zauważono, że czym bardziej elektronodonorowy charakter podstawnika aromatycznego tym większa wydajność kwantowa fluorescencji oraz większe batochromowe przesunięcie pasm absorpcji i emisji. Natomiast porównując właściwości fotofizyczne iminokumaryny difenylovej (**197**) oraz jej trzech imidów (**205**, **211**, **212**) zaobserwowano odwrotny efekt: czym bardziej elektronoakceptorowy podstawnik na atomie azotu tym bardziej wzrastała wydajność kwantowa fluorescencji, natomiast pasma maksimum absorpcji i emisji przesunęły się batochromowo (oprócz pochodnych **211** i **212**, których wartość maksimum pasma emisji wynosiła odpowiednio 558 i 560 nm). Po przekształceniu iminokumaryn w imidy triflowe **205-208** zaobserwowano znaczące przesunięcie batochromowe pasm absorpcji o wartość około 70 nm i jeszcze większe przesunięcia pasm emisji wynoszące 70-100 nm.

Wydajność kwantowa fluorescencji wyraźnie wzrosła dla pochodnej fenylovej **205** (92%) i nieznacznie rosło wraz ze wzrostem charakteru elektronodonorowego podstawników - aż do wartości 96% dla pochodnej 4-metoksyfenylovej **206**. Zupełnie inne zachowanie zauważono w przypadku pochodnej iminokumarynobenzofuranu **207**, której wydajność kwantowa fluorescencji wynosiła tylko 10% co wytłumaczono zachodzeniem zjawiska wewnątrzcząsteczkowego transferu ładunku.

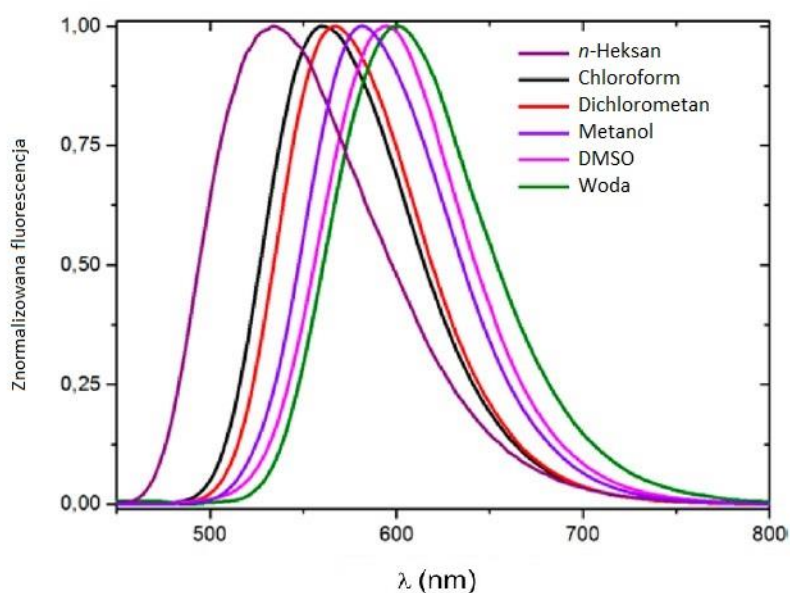
Tabela 7. Podstawowe właściwości fotofizyczne pochodnych iminokumarynobenzofuranów.

Struktura związku	Nr związku	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	φ_{fl} (%)	τ (ns)	k_r (10 ⁸ s ⁻¹)
	197	397	488	4	2,6	3,7

	203	400	495	10	3,1	2,9
	201	408	505	35	1,5	4,3
	202	410	510	41	1,9	3,1
	205	460	558	92	5,6	0,2
	208	470	577	93	5,4	0,1
	206	480	612	96	5,1	0,1
	207	485	613	10	4,4	2,0
	211	385	535	17	2,1	3,9

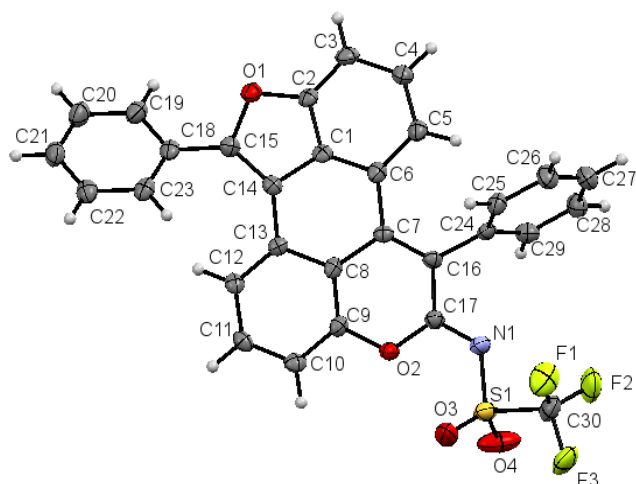
	212	445	560	64	3,4	1,0
---	------------	-----	-----	----	-----	-----

Następnie dla związku **205** przeprowadzono badania solwatofluorochromizmu, które przedstawiono na rysunku 10. Nie stwierdzono wpływu polarności rozpuszczalnika na zmianę absorpcji dla tego związku. Po wykonaniu pomiarów w różnych rozpuszczalnikach i zarejestrowaniu serii widm emisji imidu **205** stwierdzono, że fluorescencja silnie zależy od polarności rozpuszczalnika. W szeregu polarności od cykloheksanu do metanolu maksimum emisji przesunęło się od 525 nm do 600 nm.



Rys. 10. Widma emisji związku **205** w różnych rozpuszczalnikach.

Ze względu na większą stabilność amidów triflowych iminokumarynobenzofuranów możliwe było otrzymanie kryształów do analizy krystalograficznej. Uzyskane wyniki potwierdziły strukturę produktu ustaloną na podstawie widm MS i NMR (Rysunek 11).



Rysunek 11. Struktura krystalograficzna amidu **205**.

8.2.4. Podsumowanie i wnioski

Podsumowując, odkryto pięć nieznanych wcześniej heterocyklicznych analogów policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Zsyntezowane barwniki są formalnie kumarynami o π -rozszerzonym chromoforze i z jednym wyjątkiem w swej strukturze zawierają one dwie jednostki piran-2-onu. Opracowano warunki reakcji podwójnej kondensacji Knoevenagla pochodnych alkoksylowych antrachinonów (1,5-dibenzoiloksyantrachinonu i 1,4-dibenzoiloksyantrachinonu) z estrami kwasów fenylloctowych. Następnie wykorzystano diarylowe dioksoperyleno-di-ony do reakcji Mallory'ego i wewnątrzcząsteczkowej oksydacyjnej cyklizacji, które prowadziły do otrzymania stabilnych π -rozszerzonych pentacenów. Otrzymano również pochodną dioksobenzokoronen-di-onu w reakcji wewnątrzcząsteczkowej oksydacyjnej cyklizacji z pochodnej dioksybenzopireno-di-onów. Zbadano właściwości fotofizyczne zsyntezowanych związków i wykazano, że zazwyczaj absorbują one promieniowanie w zakresie 400-520 nm i emitują światło żółte lub pomarańczowe. Zahamowanie rotacji dwóch pierścieni arenowych podwyższa wydajność kwantową fluorescencji prawie do ilościowej. W przypadku pochodnych pentacenobiskumaryn potwierdzono ich właściwości półprzewodzące typu n lub ambipolarne. Otrzymane półprzewodniki wykorzystano do wykonania tranzystora polowego, a także zbadano właściwości fotokatalityczne niektórych związków w procesie utleniania H_2O do H_2O_2 w obecności O_2 . Opracowano syntezę pochodnych iminokumarynobenzofuranów, które posiadają ciekawe właściwości fotofizyczne takie jak silny solwatofluorochromizm. Dużą zaletą tych związków jest możliwość ich modyfikacji i tym samym zmiany położenia maksimum pasma absorpcji jak i emisji. Z tego powodu pochodne iminokumarynobenzofuranów mogą być obiecującymi barwnikami w mikroskopii fluorescencyjnej. Badania opisane w niniejszej pracy wzbogacają dotychczasowy stan wiedzy na temat kumaryn. Otwierają one nowe możliwości w szeroko rozumianej optoelektronice organicznej.

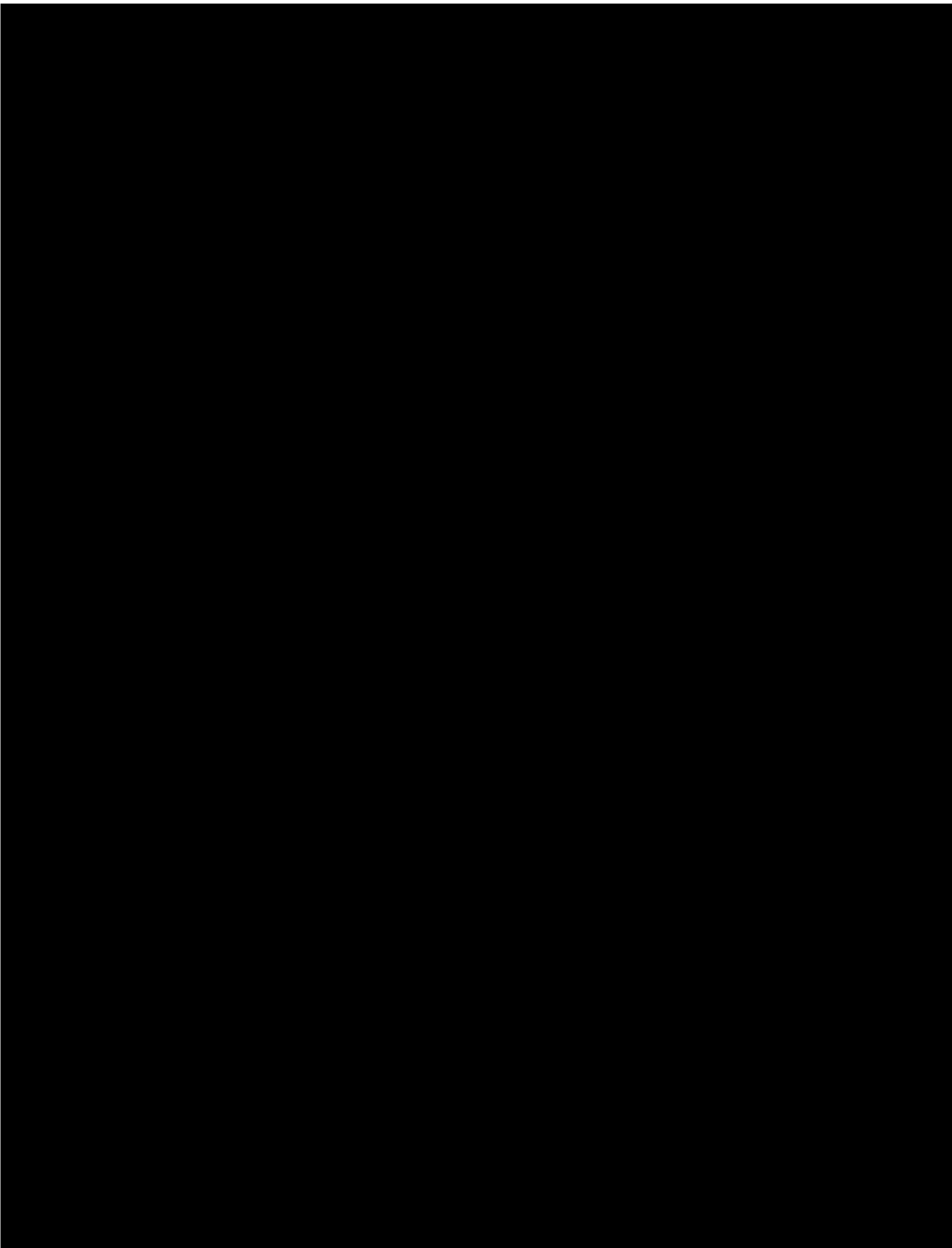
From π -expanded coumarins to π -expanded pentacenes†

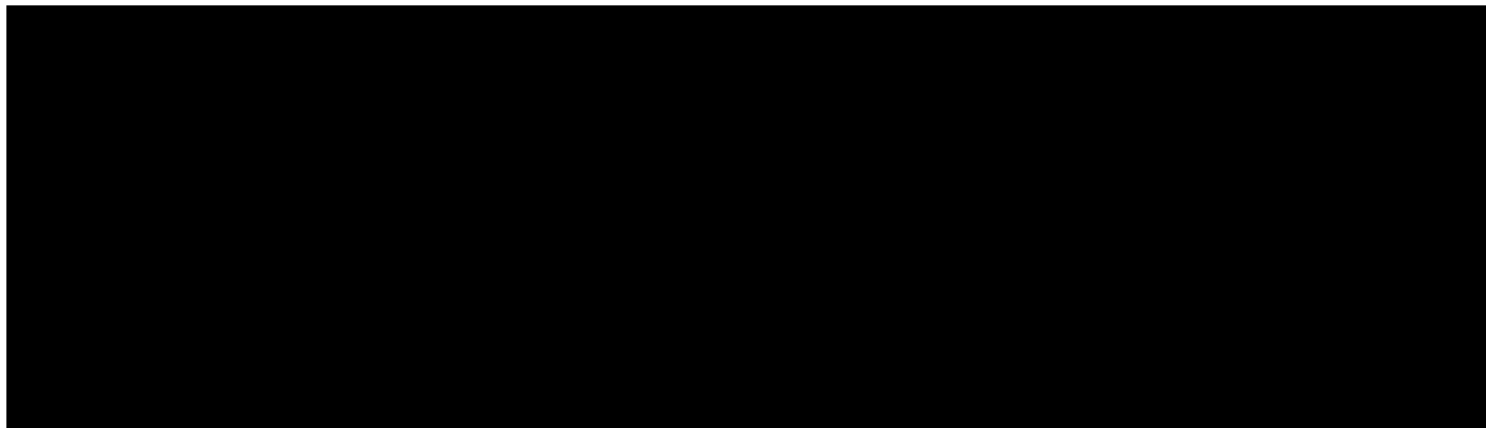
Cite this: *Chem. Commun.*, 2014, 50, 9105

Received 25th April 2014,
Accepted 15th June 2014

DOI: 10.1039/c4cc03078h

Marek K. Węćławski,^a Mariusz Tasior,^a Tommy Hammann,^b Piotr J. Cywiński*^b
and Daniel T. Gryko*^a





Published on 16 June 2014. Downloaded by University of Winnipeg on 09/09/2014 08:44:41.

Supporting Information

From π -expanded coumarins to π -expanded pentacenes

Marek K. Węclawski,^a Mariusz Tasior,^a Tommy Hammann,^b Piotr J. Cywiński,^{*b} and Daniel T. Gryko

Table of Contents

S1.	General Information
S2.	Synthesis
S3.	Spectroscopic data
S4.	NMR Spectra

General information

All chemicals were used as received unless otherwise noted. Reagent grade solvents (MeCN, CH₂Cl₂, hexane, toluene) were distilled prior to use. All reported NMR spectra were recorded on 500 MHz spectrometer unless otherwise noted. Chemical shifts (δ ppm) were determined with TMS as the internal reference; J values are given in Hz. UV-vis absorption spectra were recorded in THF. Chromatography was performed on silica (Kieselgel 60, 200-400 mesh) and dry column vacuum chromatography (DCVC) was performed on preparative thin layer chromatography silica (Merck 107747). Mass spectra were obtained via EI or electrospray MS. Electronic absorption spectra were collected on a UV-VIS absorption spectrometer Lambda 35 (Perkin Elmer, Rodgau, Germany). The spectra were corrected with solvent absorption spectra. Steady-state fluorescence emission spectra were collected on an FLS920-stm spectrometer (Edinburgh Instruments, Livingston, United Kingdom). The spectra were corrected for the detector response. Fluorescence decays were also acquired on the FLS920-stm spectrometer using Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) technique with a sub-nanosecond pulsed LED (EPLD 320) as an excitation source. Fluorescence decay times were determined from the decays using the least squares fitting method. The fitting was assumed to be correct when the goodness-of-fit value χ^2 was lower than 1.2. Fluorescence quantum yields were measured on a C9920-02G absolute QY measurement system from Hamamatsu (Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH, Herrsching am Ammersee, Germany). All measurements were executed using 3ml quartz cuvette (Hellma GmbH, Jena, Germany) with 1 cm light path. All measurements were executed for samples with OD below 0.15.

Typical procedure.

To a mixture of di-*O*-benzoyl-1,5-dihydroxyanthraquinone (480mg, 1 mmol) and K₂CO₃ (1.38g, 10 mmol) in 10 ml of DMSO, 6 mmol of derivative of phenylacetic acid methyl ester was added under an argon atmosphere and the resulting suspension was stirred at 100 °C for 1 hour. Acetic acid (0.6 mL), followed by 300 ml of water were added and the resulting suspension was cooled down. The precipitate was filtered off and washed with ethanol. Recrystallization from CHCl₃/EtOH gave pure biscoumarin.

3,7-Diphenylbenzo[*de*]chromeno[4,5-*gh*]chromene-2,8-dione (7)

Green-yellowish precipitate, 321 mg, 73% yield. M. p. > 300°C (CHCl₃). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 7.48-7.51 (m, 6H, Ph), 7.42-7.45 (m, 4H, Ph), 7.35 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.0 Hz, 2H, Ar), 7.18 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ar), 7.09 (dd, *J* = 8.1 Hz, *J* = 1.0 Hz, 2H, Ar). ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ 118.3, 118.7, 126.1, 127.1, 127.7, 129.3, 129.6, 129.8, 130.1, 135.6, 138.6, 151.8, 161.4. HRMS (EI): *m/z* calculated for C₃₀H₁₆O₄ [M⁺] = 440.1049; found: 440.1052. R_f (DCM): 0.52

1,7-Bis(4-methoxyphenyl)benzo[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]dichromene-2,8-dione (8)

Yellow-orange precipitate, 270 mg, 54% yield. M. p. > 300 °C (CHCl₃/MeOH). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 7.37 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, Ar), 7.33 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, Ar), 7.16-7.23 (br. m, 4H, Ar), 3.89 (s, 3H, Me), HRMS (ESI): *m/z* calculated for C₃₂H₂₀O₆ [M+H⁺] = 501.1338; found: 501.1332. R_f(CHCl₃/AcOEt, 29:1): 0.67.

1,7-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)benzo[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]dichromene-2,8-dione (9)

Orange solid, 364 mg, 83% yield. M. p. >300 °C (CHCl₃/MeOH). ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 7.33 (dd, *J* = 7.7, *J* = 1.4 Hz, 2H, Ar), 7.21 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar), 7.18 (dd, *J* = 8.2, *J* = 1.4 Hz, 2H, Ar), 6.92-7.01 (m, 6H, Ar), 3.95 (s, 6H), 3.83 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ 161.6, 151.6, 150.0, 149.9, 138.2, 129.7, 127.8, 127.8, 126.8, 125.6, 122.9, 118.8, 118.0, 113.0, 112.0, 56.1, 56.0. HRMS (ESI): *m/z* calculated for C₃₄H₂₄O₈ [M+Na⁺] = 583.1369; found: 583.1375. R_f(Acetone/DCM, 1:19): 0.42.

1,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[1,2,3-*de*:4,5,6-*d'e'*]dichromene-2,8-dione (10).

After crystallization from CHCl_3 , the resulting precipitate was loaded on the column and chromatographed on silica gel (DCM/hexanes 1:2, then DCM). After solvent removal, **10** was recrystallized from DCM/EtOH to give red crystals (217mg, 48%).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 600 MHz): δ 7.61 (dd, $J = 5.2$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2H, Ar), 7.38 (dd, $J = 4.4$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2H, Ar), 7.37 (dd, $J = 4.7$, $J = 1.1$ Hz, 2H, Ar), 7.30 (t, $J = 7.8$ 2H, Ar), 7.26 (dd, $J = 3.6$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2H, Ar), 7.61 (dd, $J = 5.2$ Hz, $J = 3.6$ Hz, 2H, Ar). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 151 MHz): δ 173.6, 151.4, 136.0, 130.3, 130.0, 129.2, 127.9, 127.7, 126.4, 118.1, 111.3. HRMS (EI): m/z calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2^+ = 452.0177$; found: 452.0192. R_f (Acetone/DCM, 1:49): 0.54.

1,7-bis(4-fluorophenyl)benzo[1,2,3-de:4,5,6-d'e']dichromene-2,8-dione (11). ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.40-7.44 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H, Ar), 7.36 (dd, $J = 8.2$ Hz, $J = 0.9$ Hz 2H, Ar), 7.23 (t, $J = 8.1$ Hz 2H, Ar), 7.19 (t, $J = 8.6$ Hz 4H, Ar), 3.89 (s, $J = 8.2$ Hz, $J = 0.9$ Hz 2H, Me),

Light yellow solid, 253 mg, 53% yield. M. p. > 300 °C. HRMS (EI): m/z calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{F}_2$ [M^+] = 476.0860; found: 476.0865. R_f (DCM): 0.65.

1,7-Bis(3,4-hexyloxyphenyl)benzo[1,2,3-de:4,5,6-d'e']dichromene-2,8-dione (13) 1,7-bis(3,4-bis(hydroxy)phenyl)benzo[1,2,3-de:4,5,6-d'e']dichromene-2,8-dione (250 mg, 0.5 mmol) was dissolved in Acetone (100 mL) and K_2CO_3 (345 mg, 2,5 mmol), KI (50 mg, 0.3 mmol), bromohexane (660 mg, 4mmol) were added. After 12 hours at 70°C reaction was filtered through a pad of silica. DCVC (silica, Acetone) and crystallization from DCM/MeOH afforded **13** as orange crystals (394 mg, 94%) ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.32(dd, $J = 13.1$, $J = 2.3$ Hz, 2H, Ar), 7.18-7.21 (m, 4H, Ar), 6.96 (s, 4H, Ar), 6.92 (s, 2H, Ar), 4.07 (s, 4H, Ar), 3.88-4.01 (br s, 4H, Hexyl), 1,87 (m, 4H, Hexyl), 1,77 (m, 4H, Hexyl) 1.29-1.58 (m, 32H, Hexyl), 0.93 (t, $J = 6.9$ Hz, 6, Hexyl) 0.89 (t, $J = 7.1$ Hz, 6, Hexyl). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz): δ 161.6, 151.6, 150.2, 149.9, 138.2, 129.7, 127.9, 127.7, 126.9, 125.7, 123.0, 118.8, 117.9, 115.5, 114.0, 69.4, 69.1, 31.6, 31.6, 29.2, 29.1, 25.7, 25.6, 22.6, 22.6, 14.0, 14.0. M. p. > 300 °C. HRMS (EI): m/z calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{F}_2$ [M^+] = 840.4601; found: 840.4608. R_f (DCM): 0.7.

4,5,12,13-Tetrakis(hexyloxy)pentaceno[5,6,7-cdef:12,13,14-c'd'e'f']dichromene-2,10-dione (14)

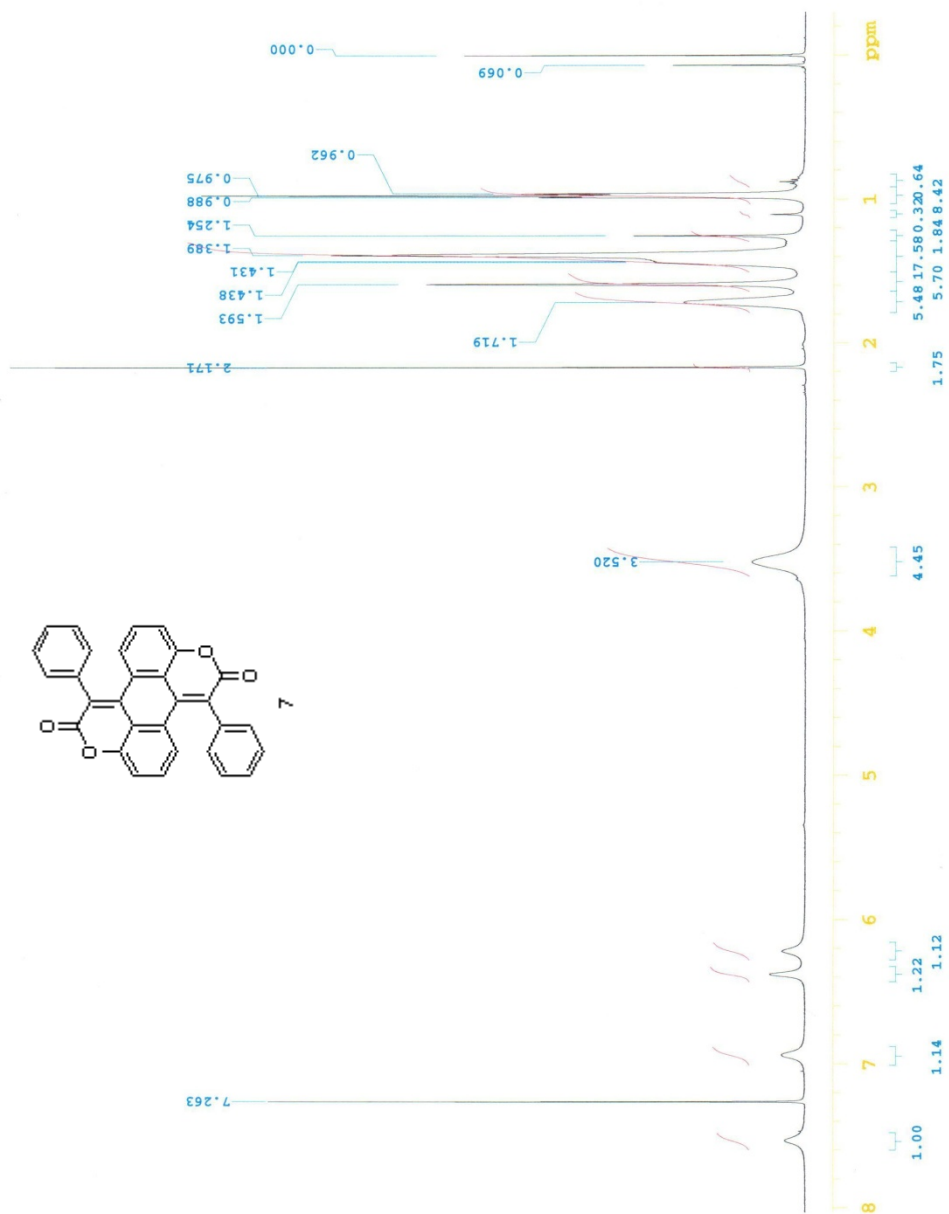
Method A. 1,7-bis(3,4-bis(hexyloxy)phenyl)benzo[1,2,3-de:4,5,6-d'e']dichromene-2,8-dione (**13**, 420 mg, 0.5 mmol) was dissolved in dry DCM (150 mL) and FeCl_3 (810 mg, 5 mmol)

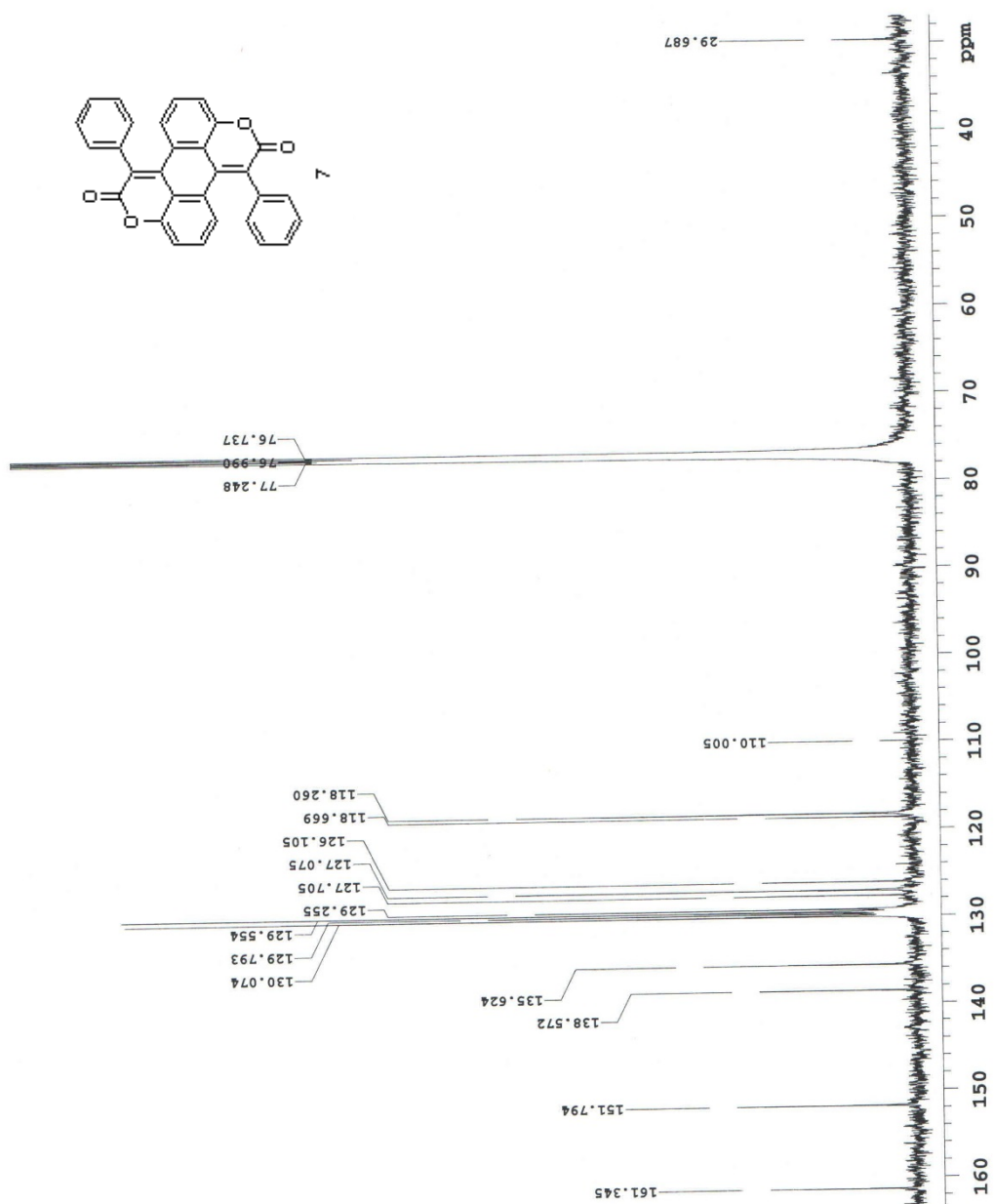
was added, followed by catalytic amount of $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (100 μL). After 30 minutes at room temperature reaction was filtered through a pad of silica. DCVC (silica, DCM/AcOEt 4:1) and crystallization from DCM/MeOH afforded **14** as red crystals (367 mg, 88%)

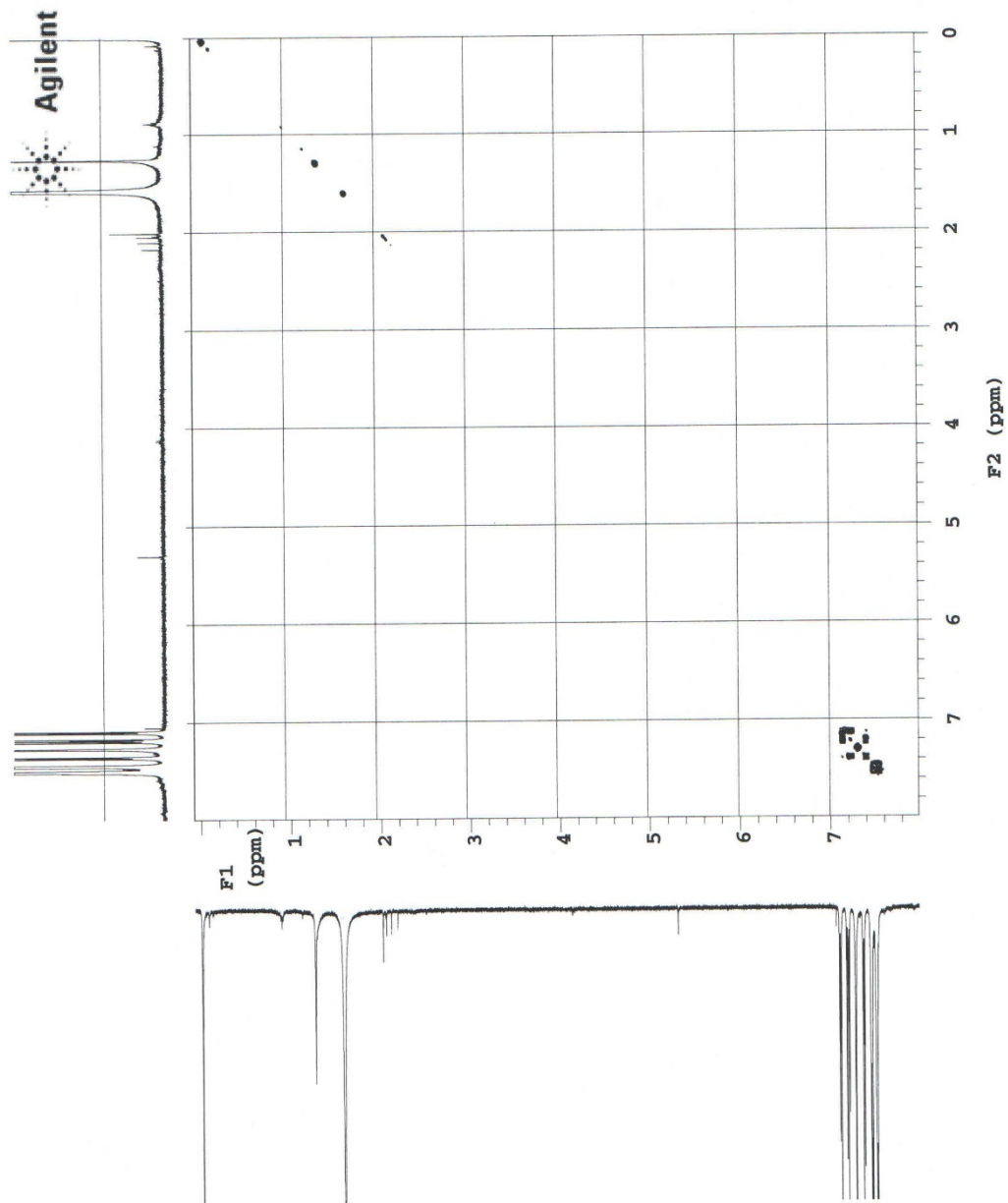
M. p. >300 °C. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.53 (br s, 2H, Ar), 6.94 (br s, 2H, Ar), 6.38 (br s, 2H, Ar), 6.22 (br s, 2H, Ar), 3.52 (br s, 8H, Hexyl), 3.52 (br s, 8H, Hexyl), 1.2-1.8 (m, 32H, Hexyl), 0.98 (t, $J = 6.6$ Hz, 12H, Hexyl). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ 207, 157.8, 149.1, 148.8, 146.3, 125.0, 124.3, 122.9, 122.3, 121.9, 117.1, 115.6, 109.0, 108.8, 106.3, 101.2, 67.6, 32.1, 32.0, 29.4, 29.4, 25.9, 25.8, 22.7, 14.1. HRMS (EI): m/z calculated for $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{O}_8$ $[\text{M}^+] = 836.4288$; found: 836.4310.

Method B

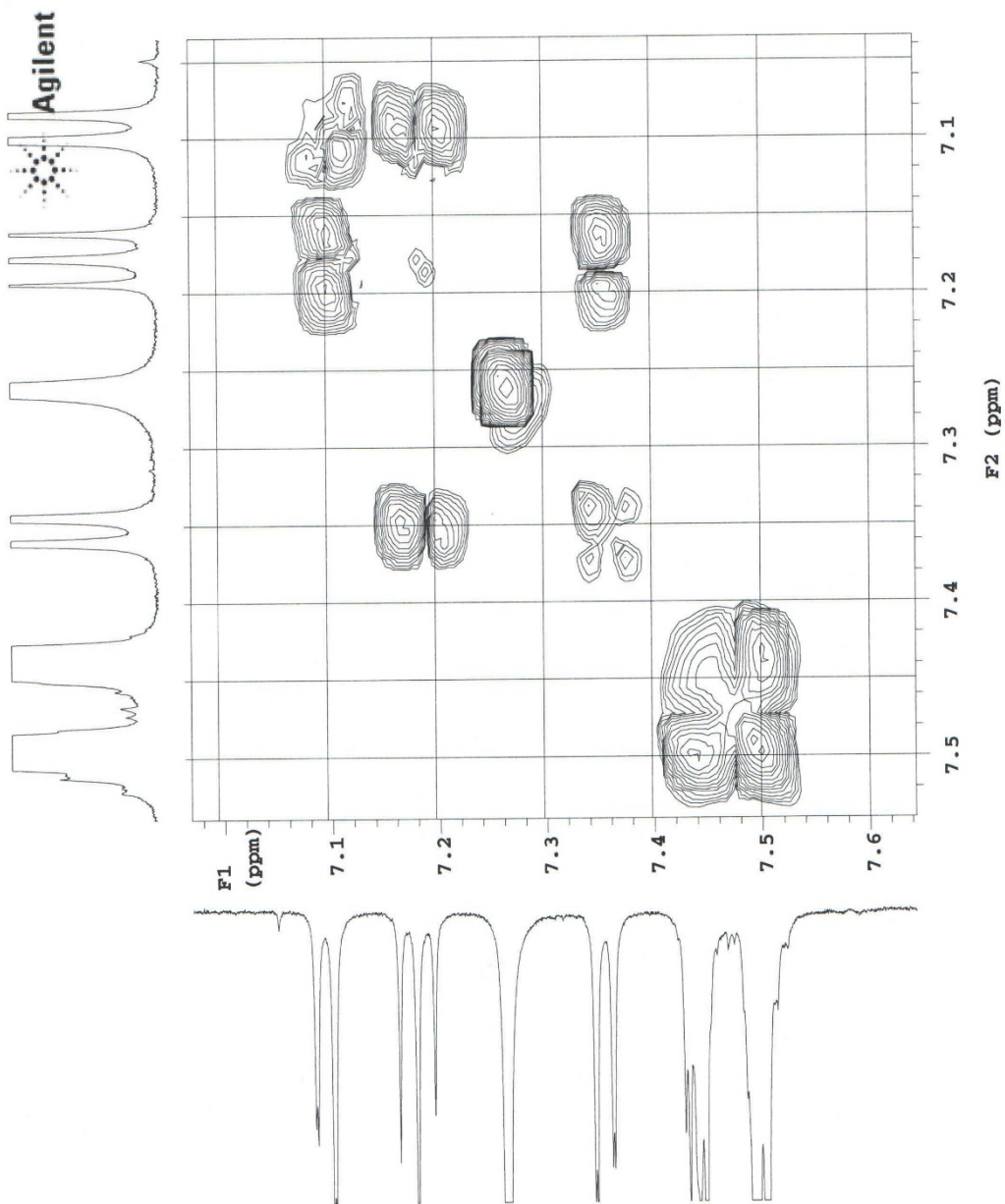
1,7-Bis(3,4-bis(hexyloxy)phenyl)benzo[1,2,3-de:4,5,6-d'e']dichromene-2,8-dione (**13**, 440mg, 0.5 mmol) was dissolved in THF (300ml) and photoirradiated (365 nm, ordinary laboratory UV lamp) for 24h at room temperature. The reaction volume was reduced to around 50 ml and the resulting precipitate was filtered off and washed with THF to give pure **7** (230 mg, 53%).



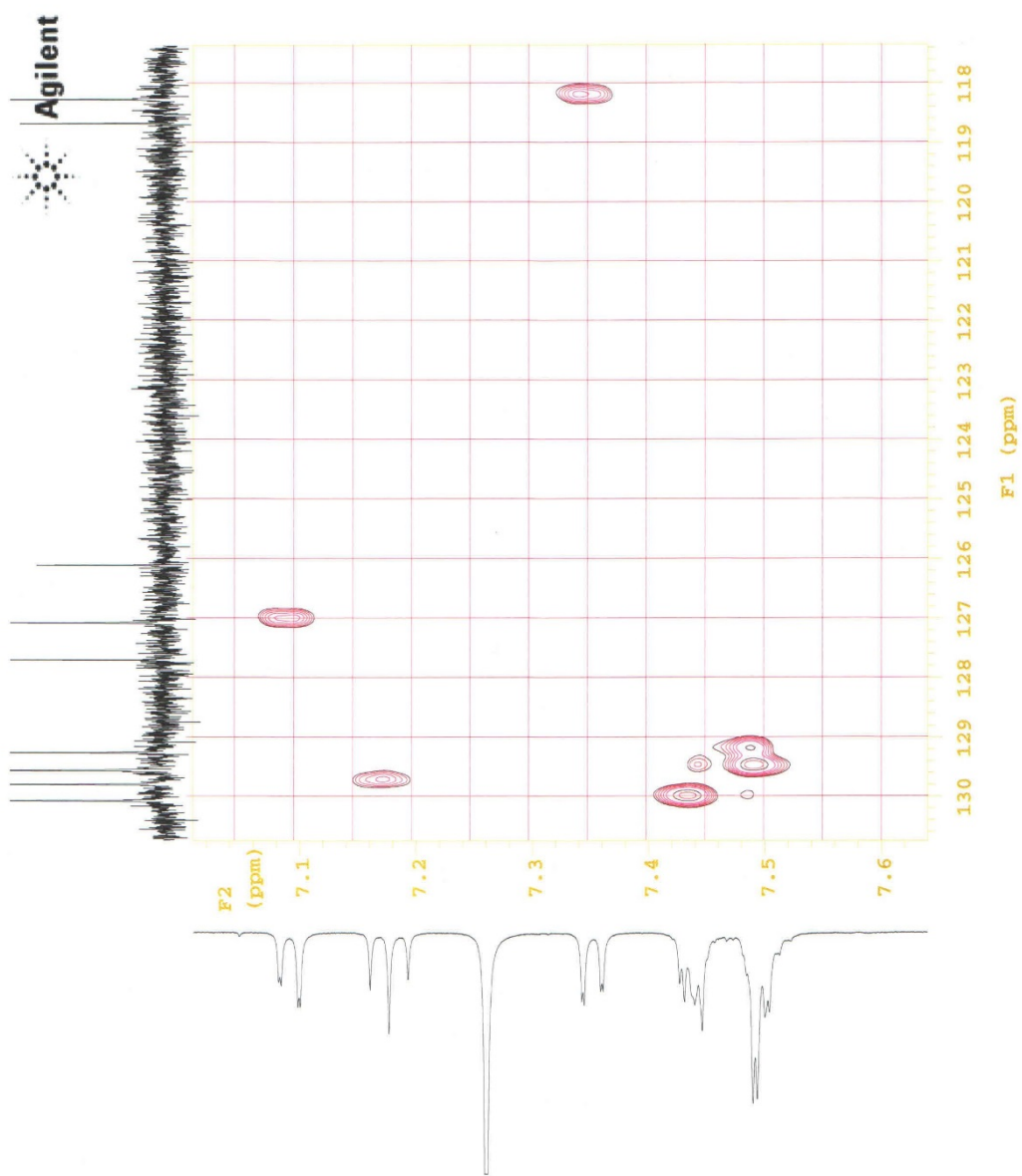




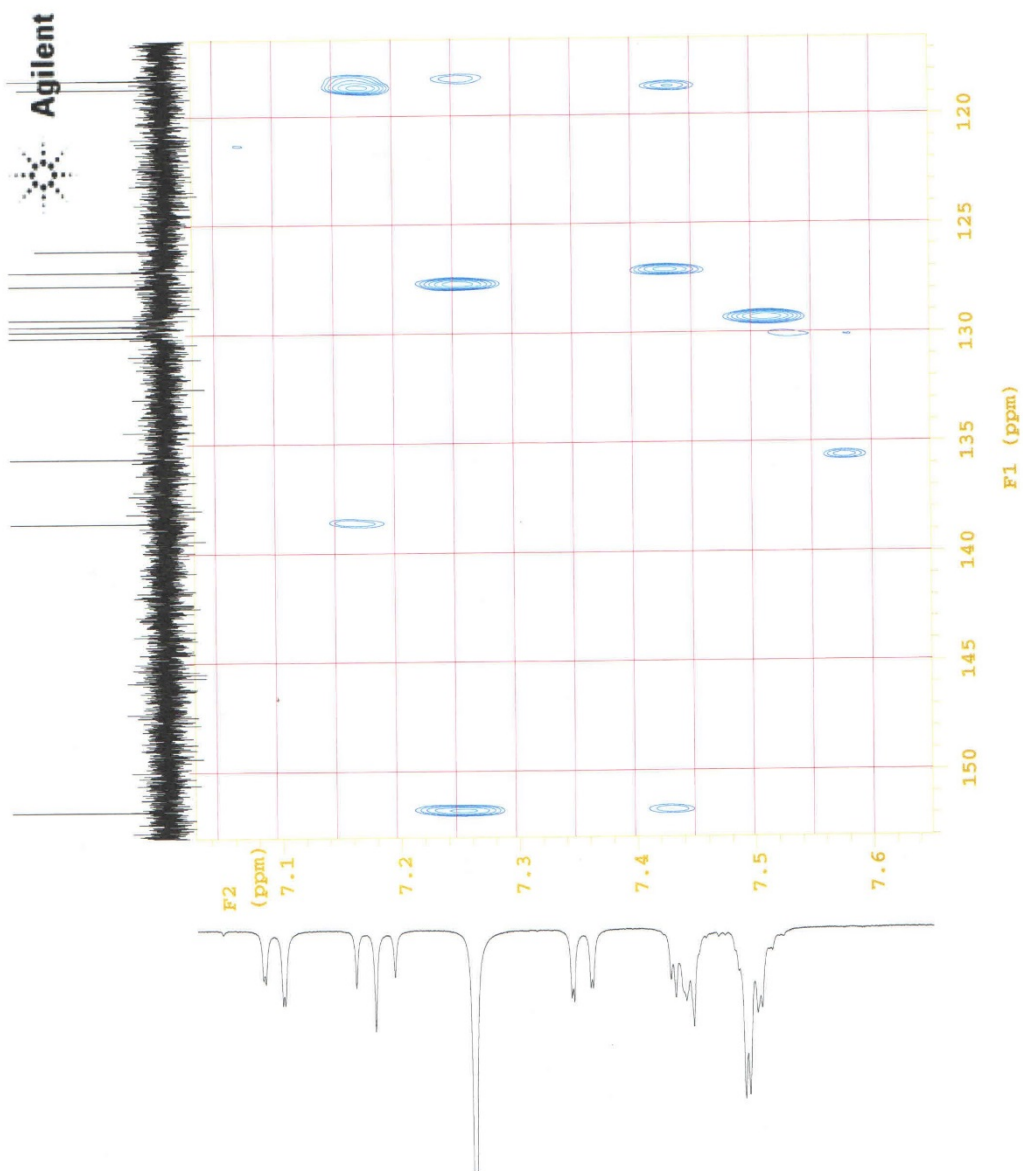
(2) COSY



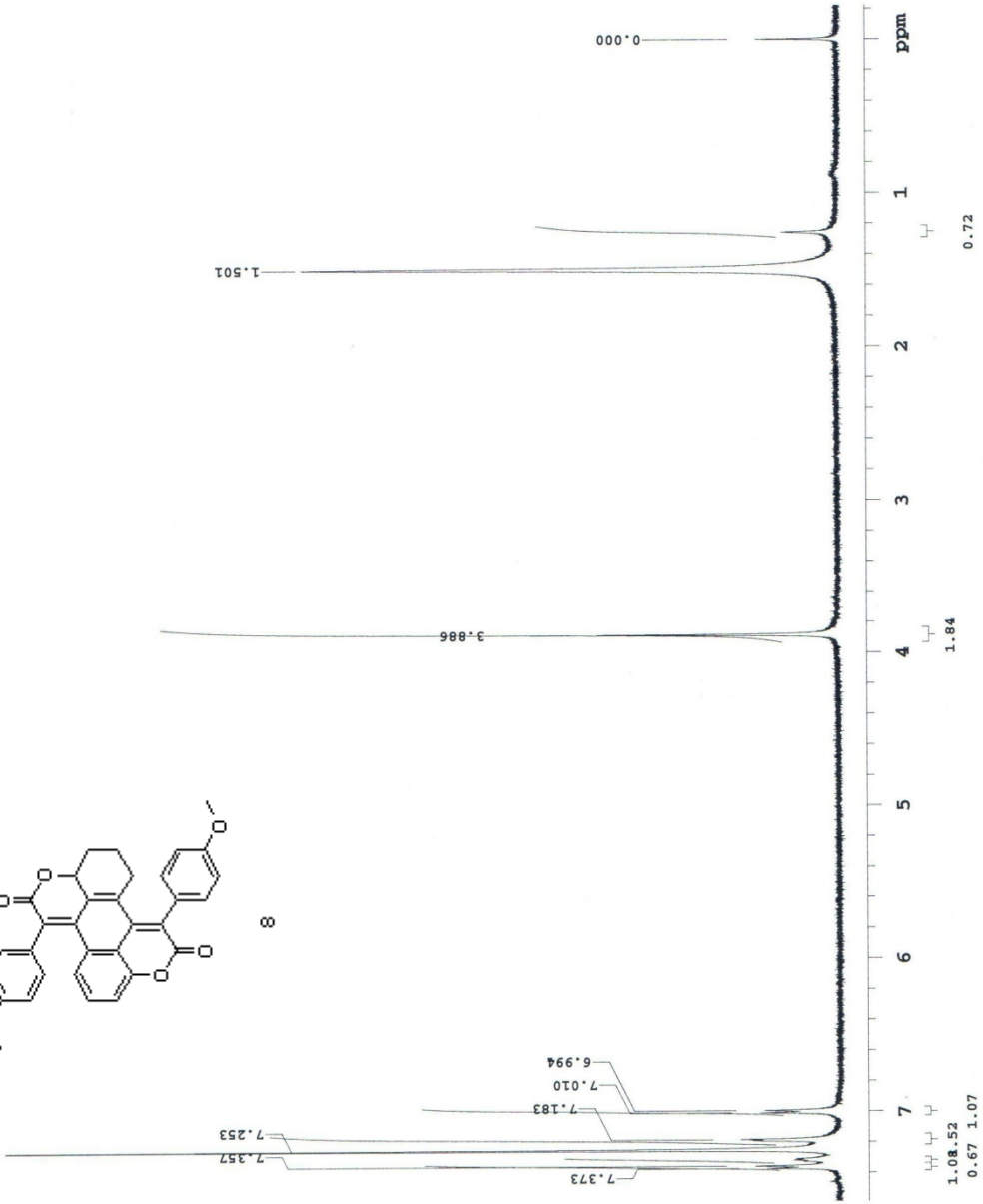
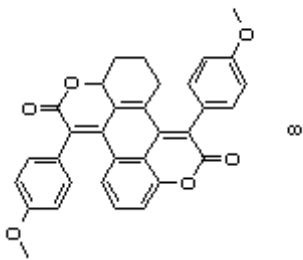
(2) COSY

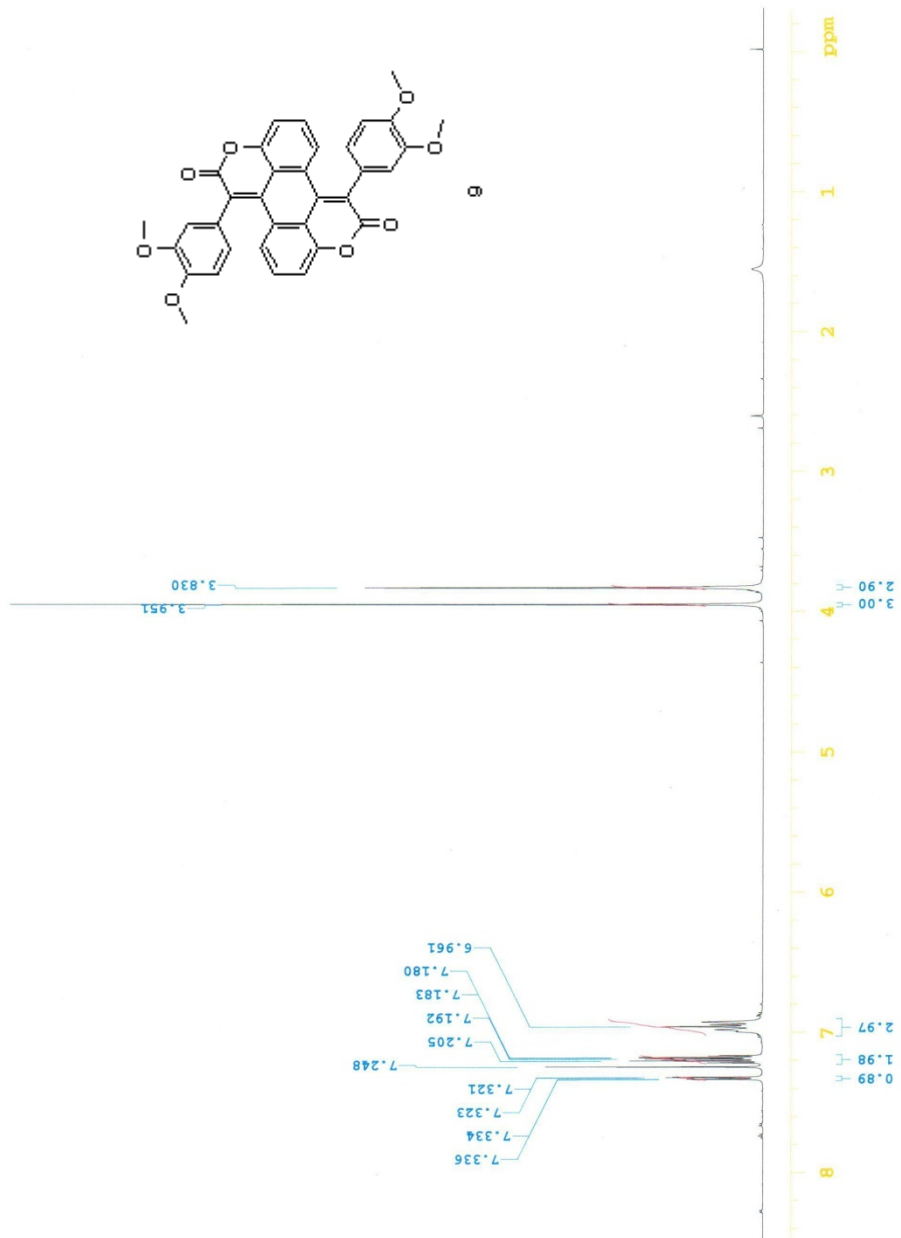
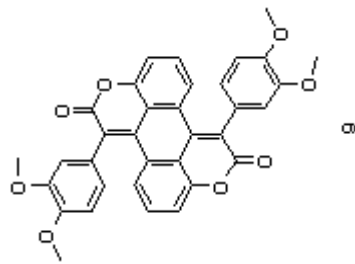


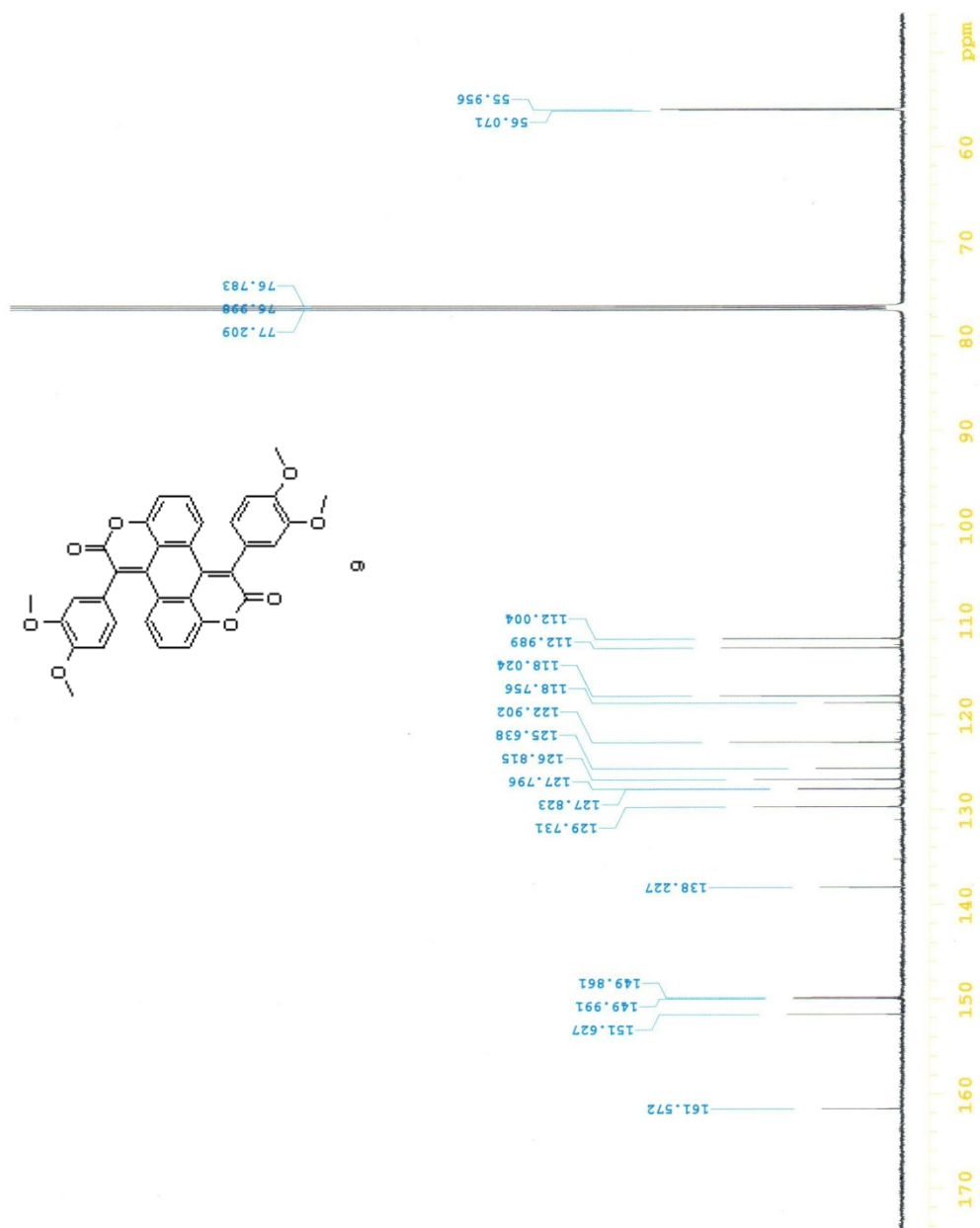
(2) HSQC

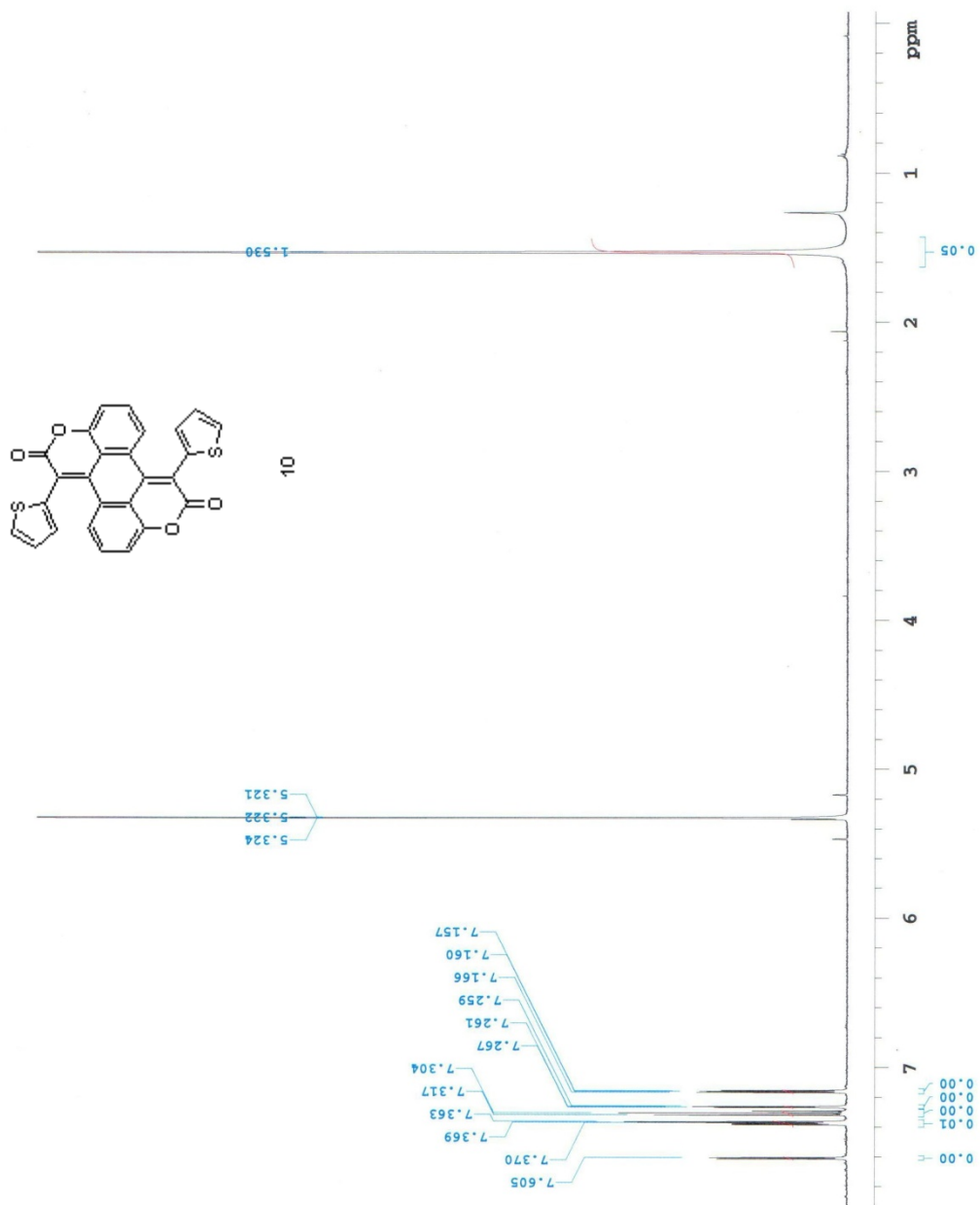


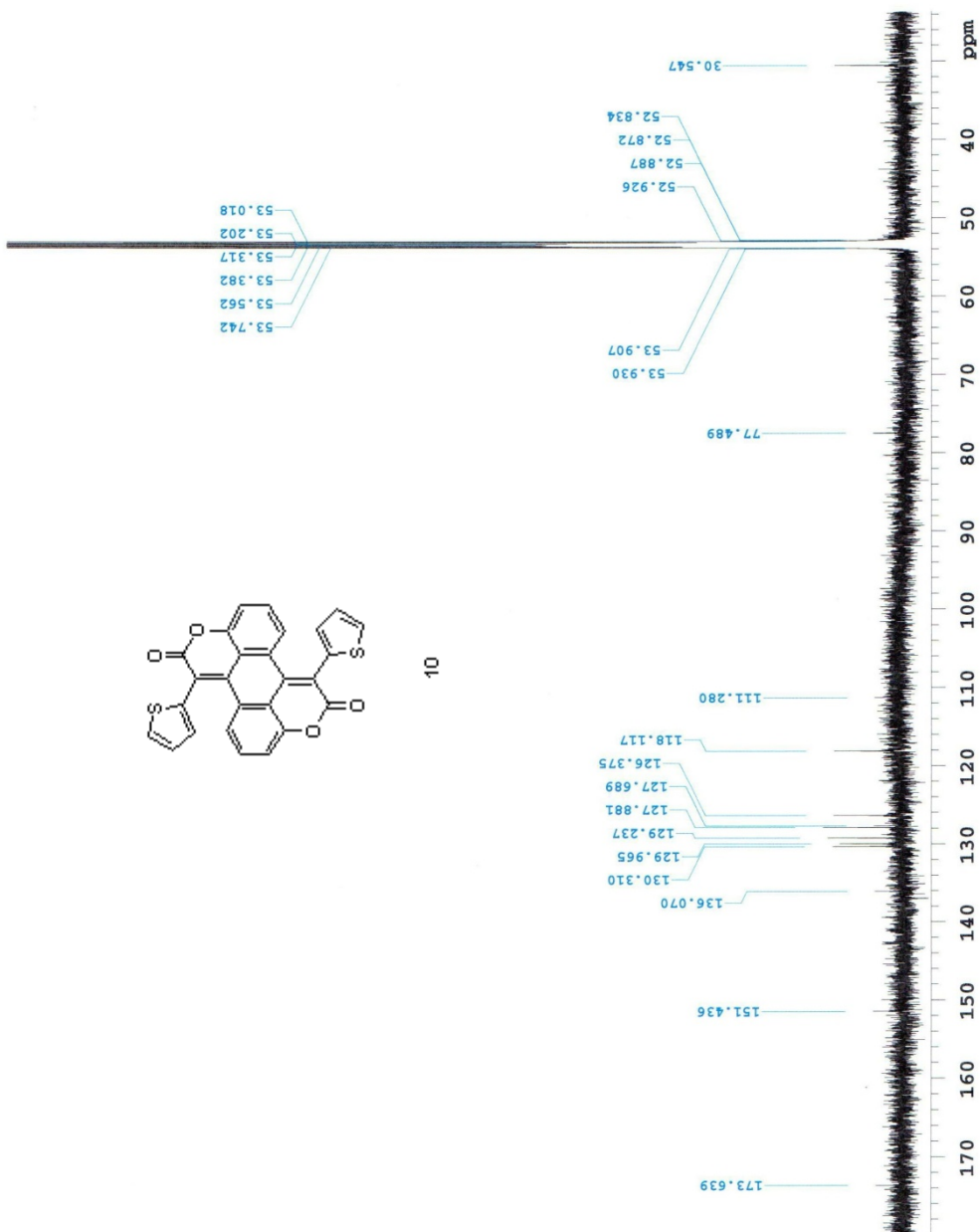
(2)HMBC



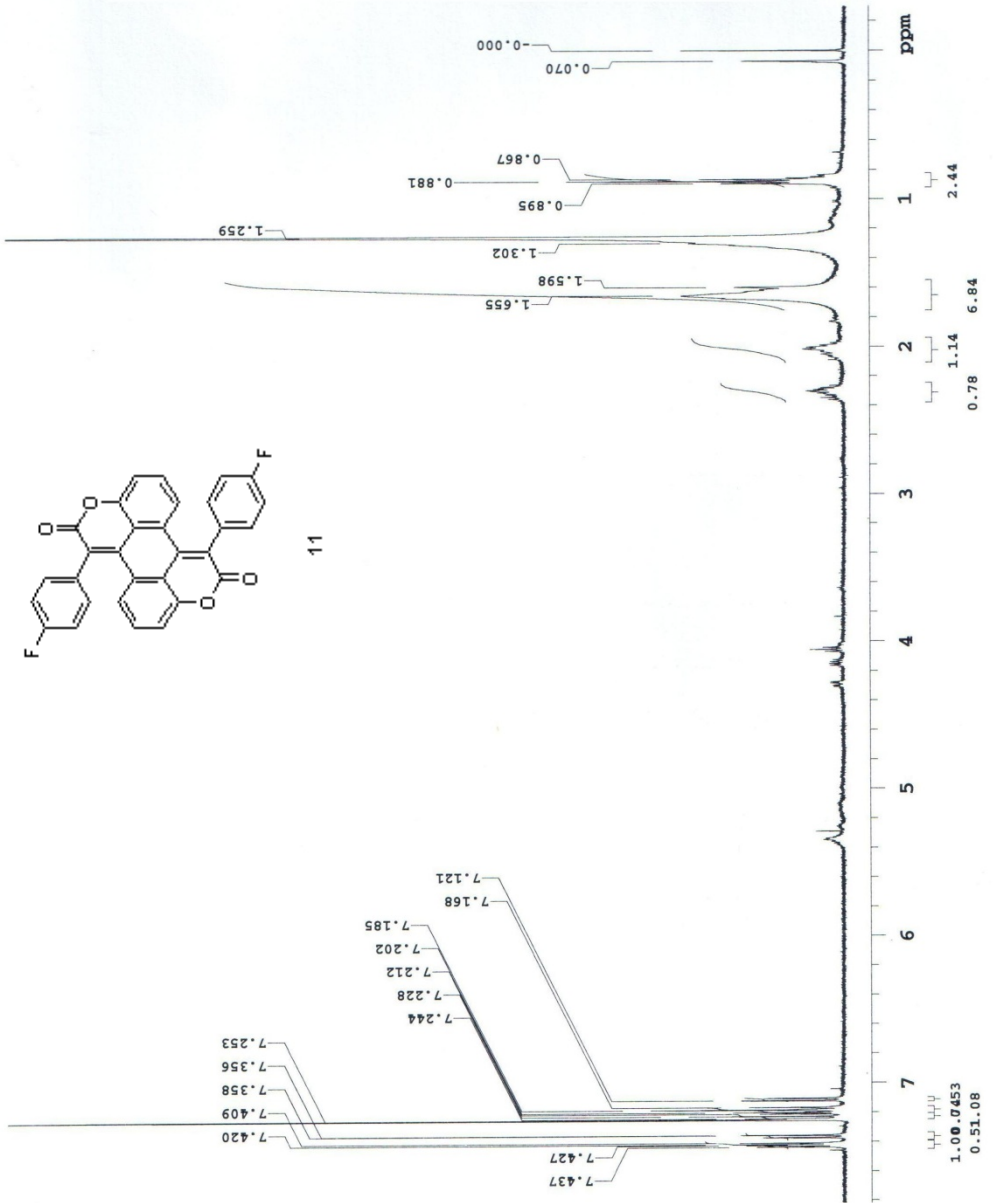


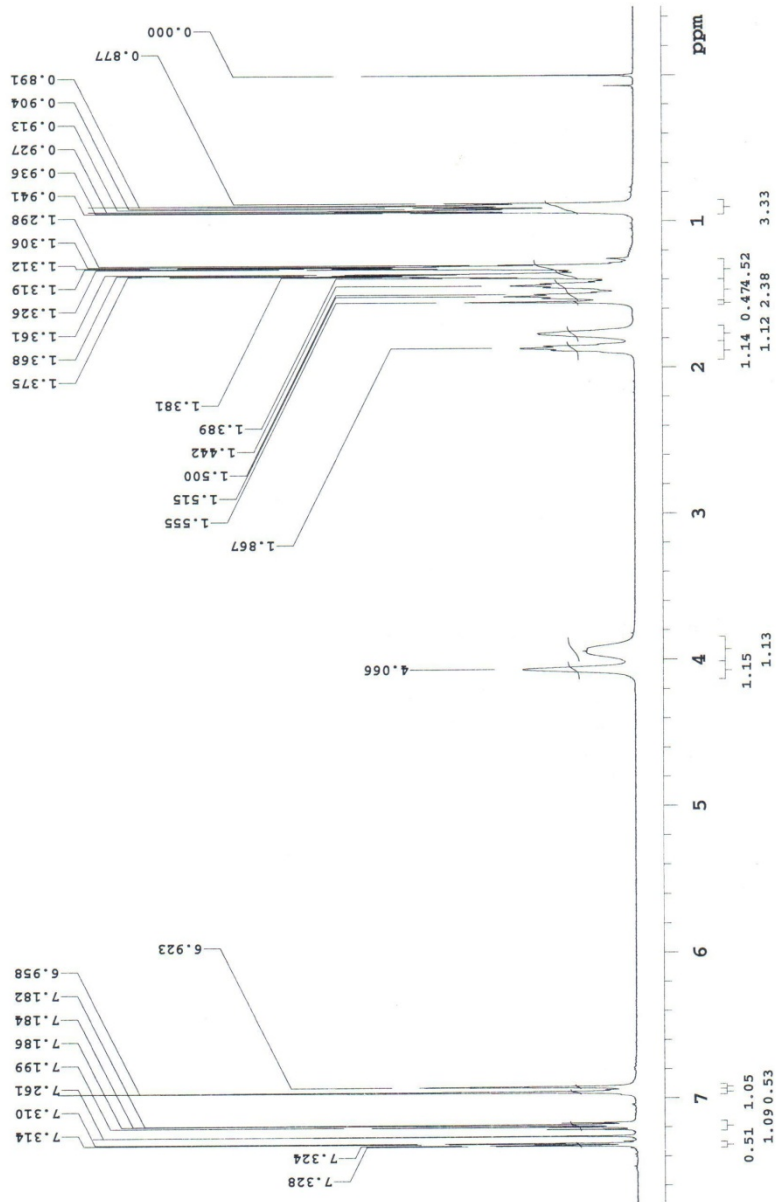
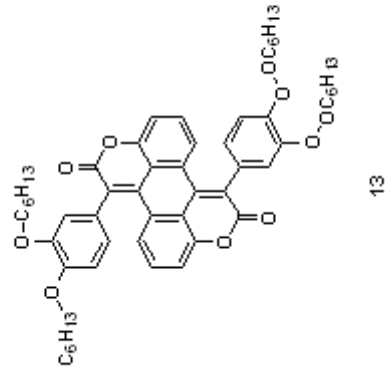


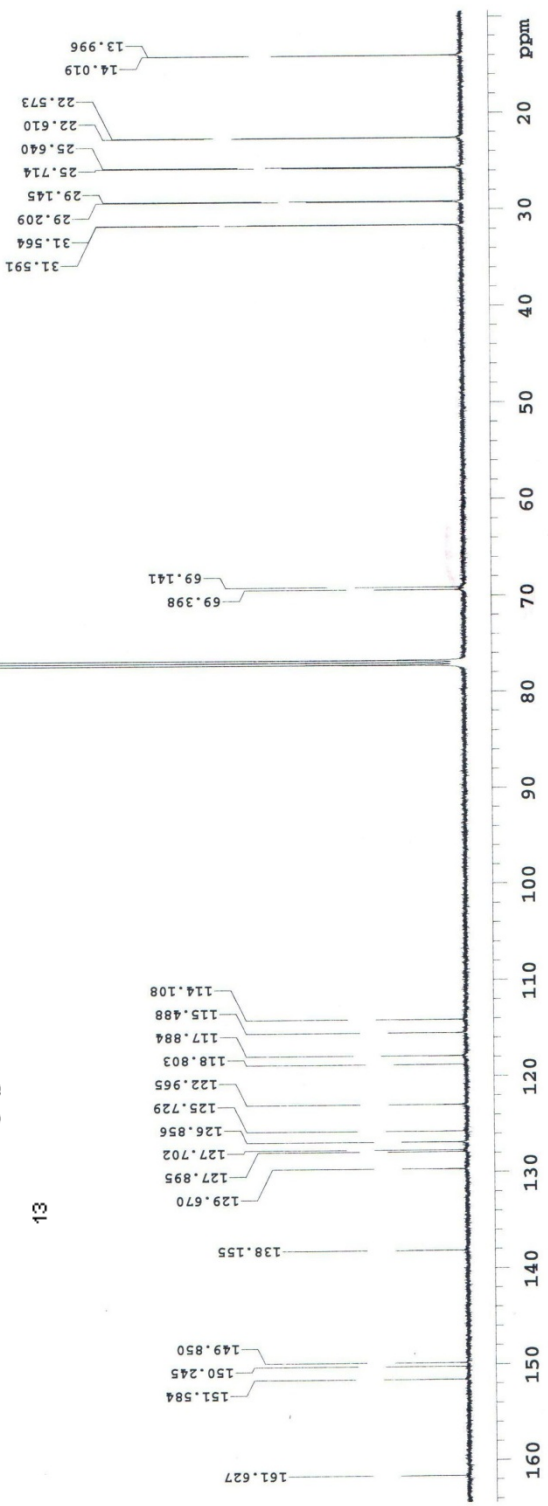
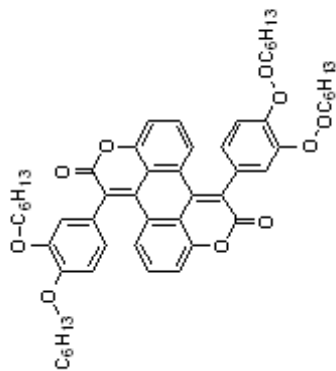


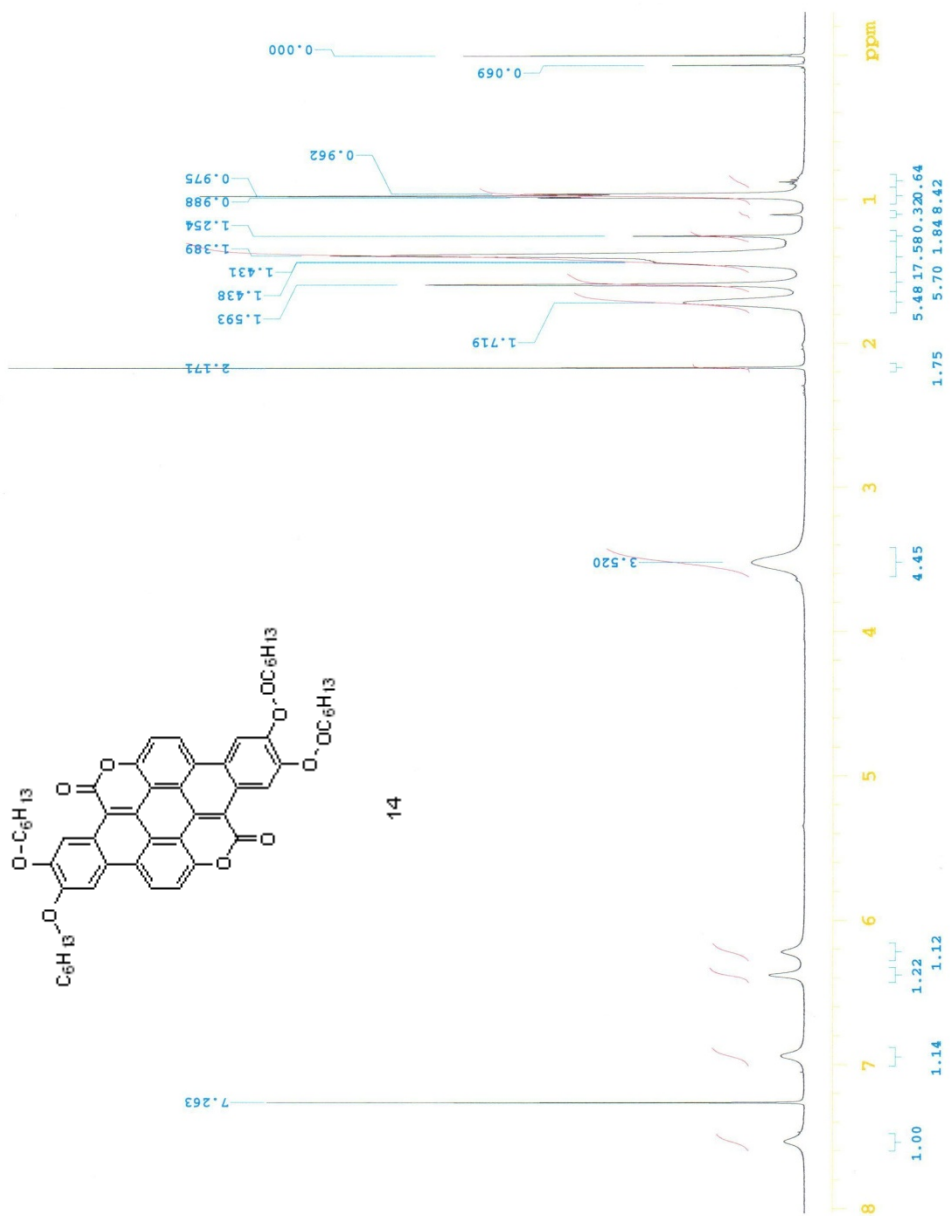


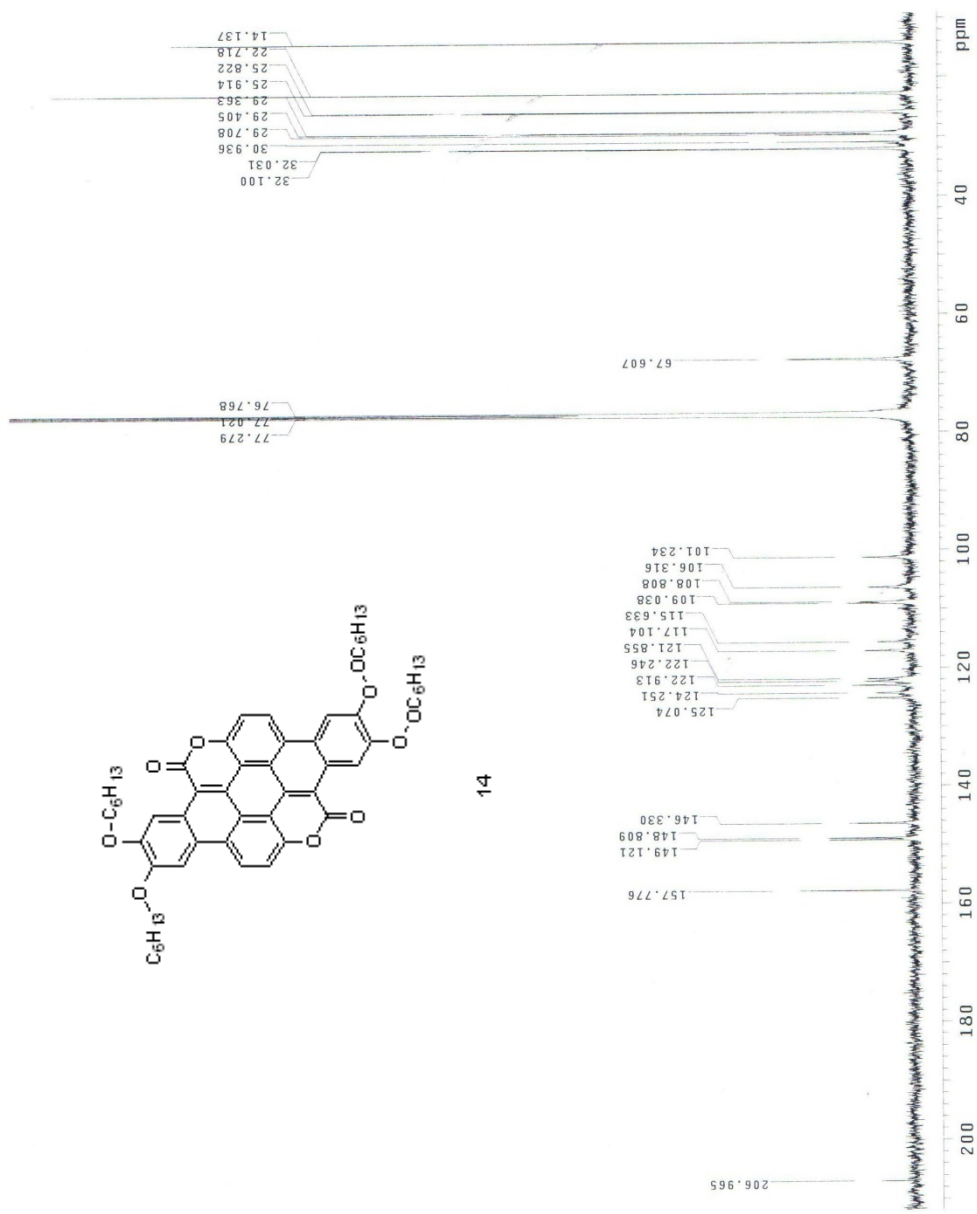
10



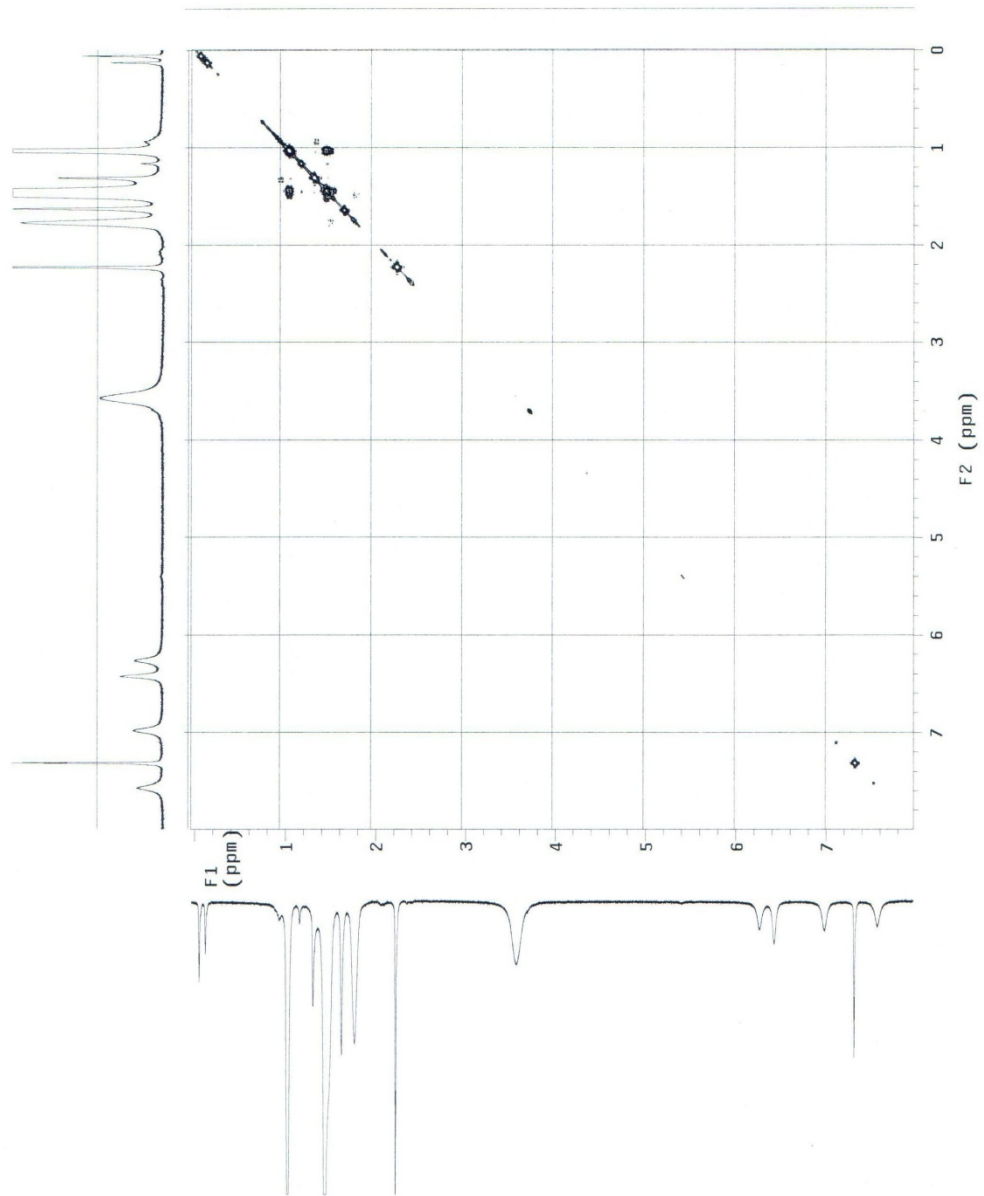




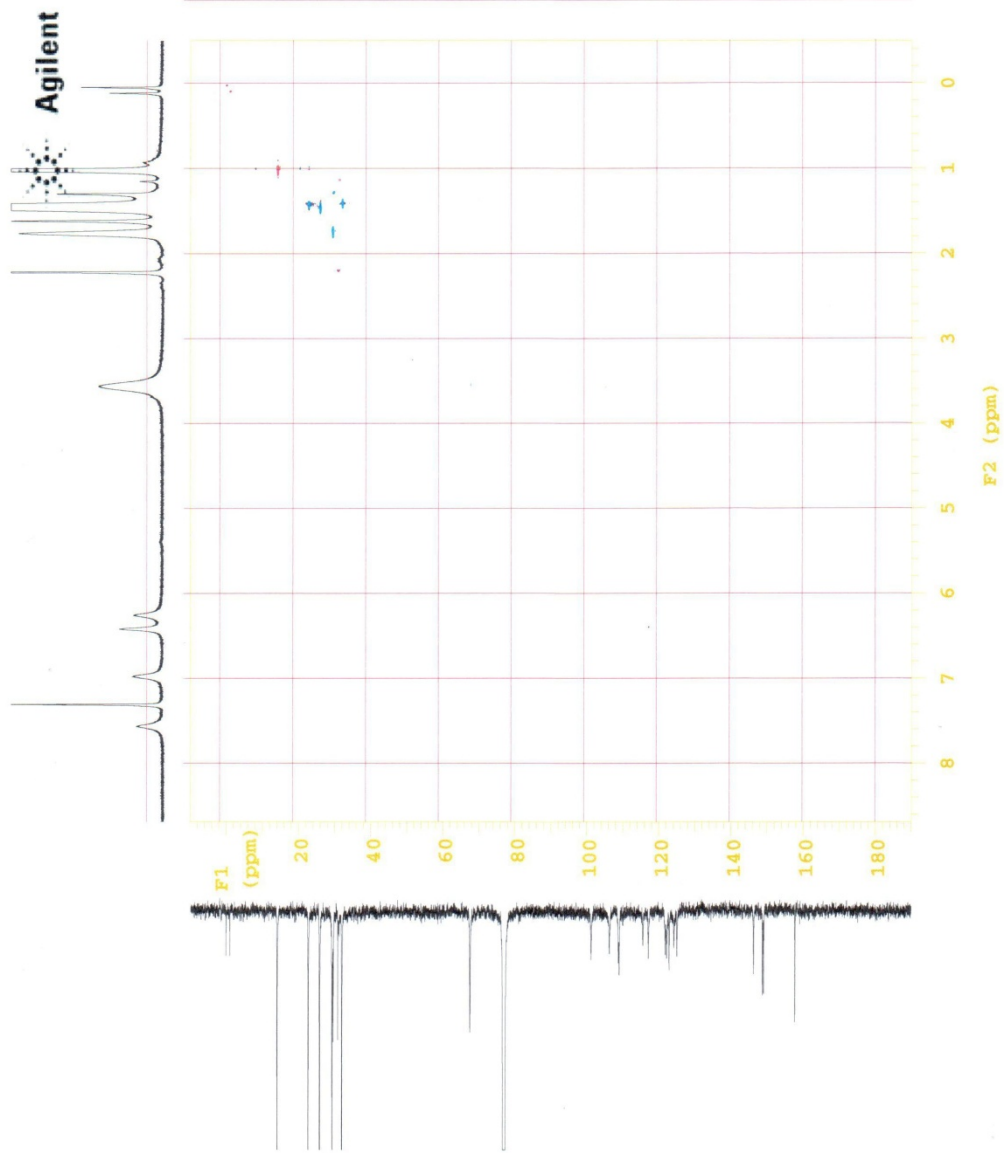




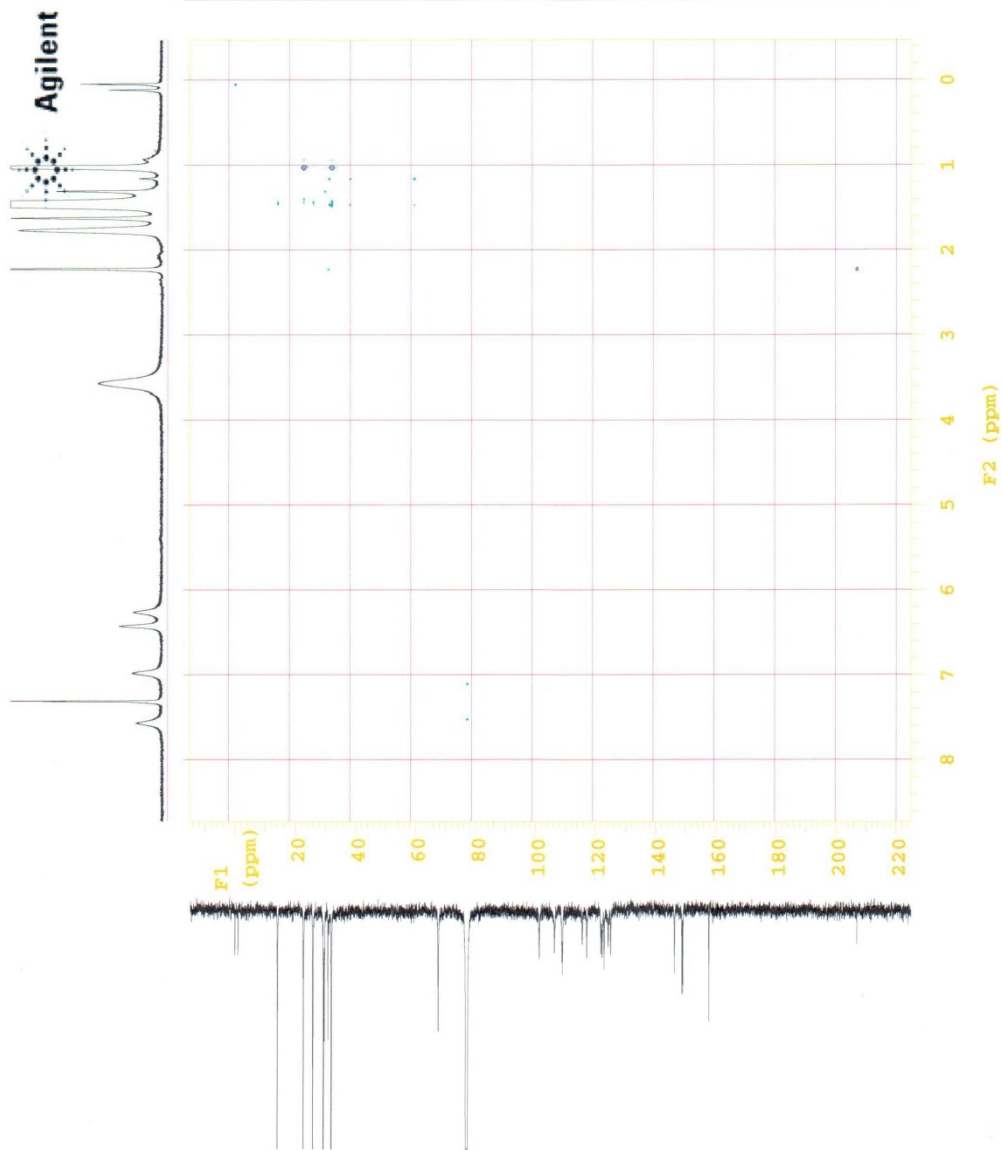
14



(14)COSY



(14) HSQC



(14) HMBC


Planar, Fluorescent Push–Pull System That Comprises Benzofuran and Iminocoumarin Moieties

Marek K. Węclawski,[†] Till T. Meiling,[‡] Arkadiusz Leniak,[†] Piotr J. Cywiński,^{*,§} and Daniel T. Gryko^{*,†}

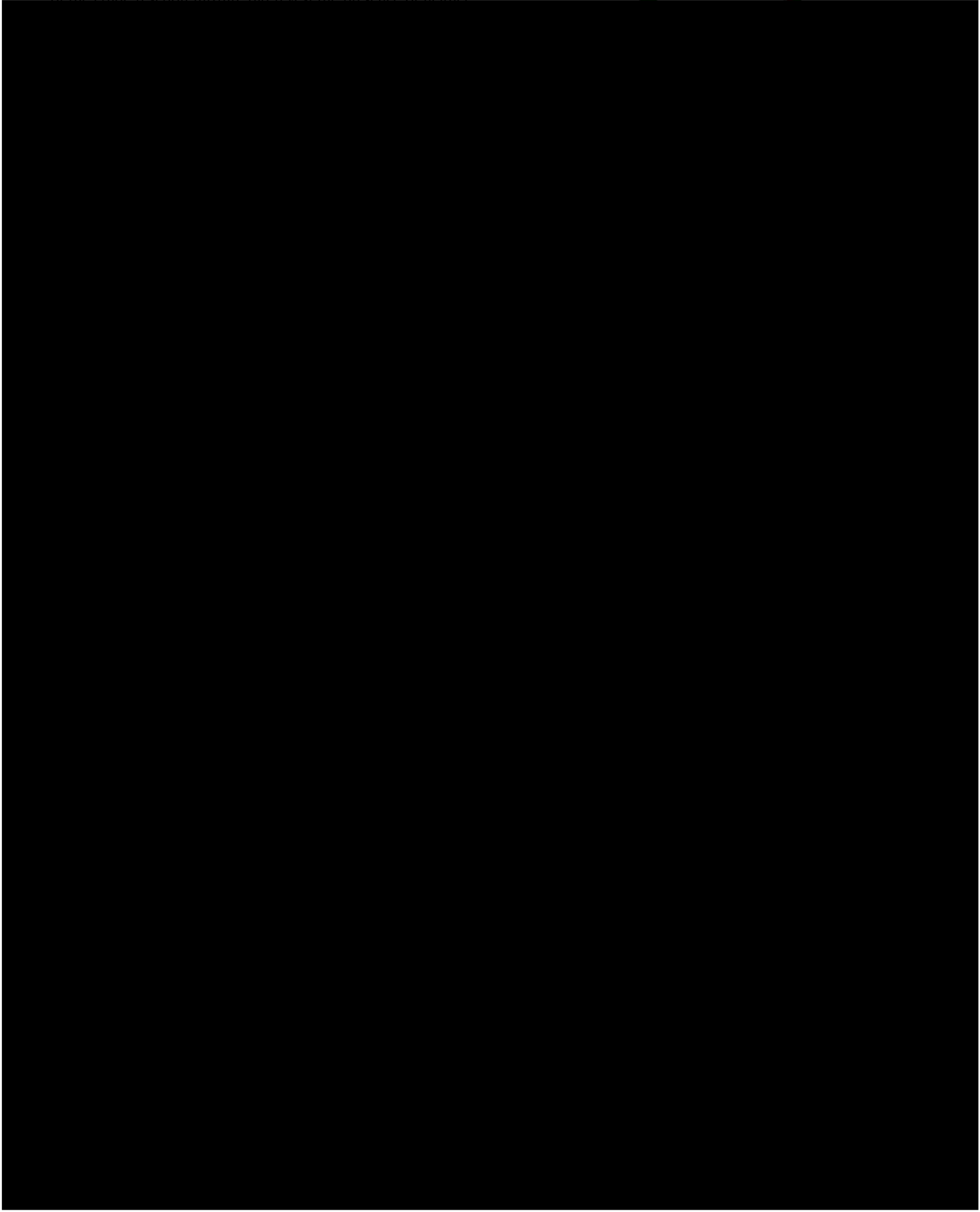
[†]Institute of Organic Chemistry, PAS, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

[‡]Institute of Chemistry, University of Potsdam, Karl-Liebknecht-Str. 24-25, 14476 Potsdam-Golm, Germany

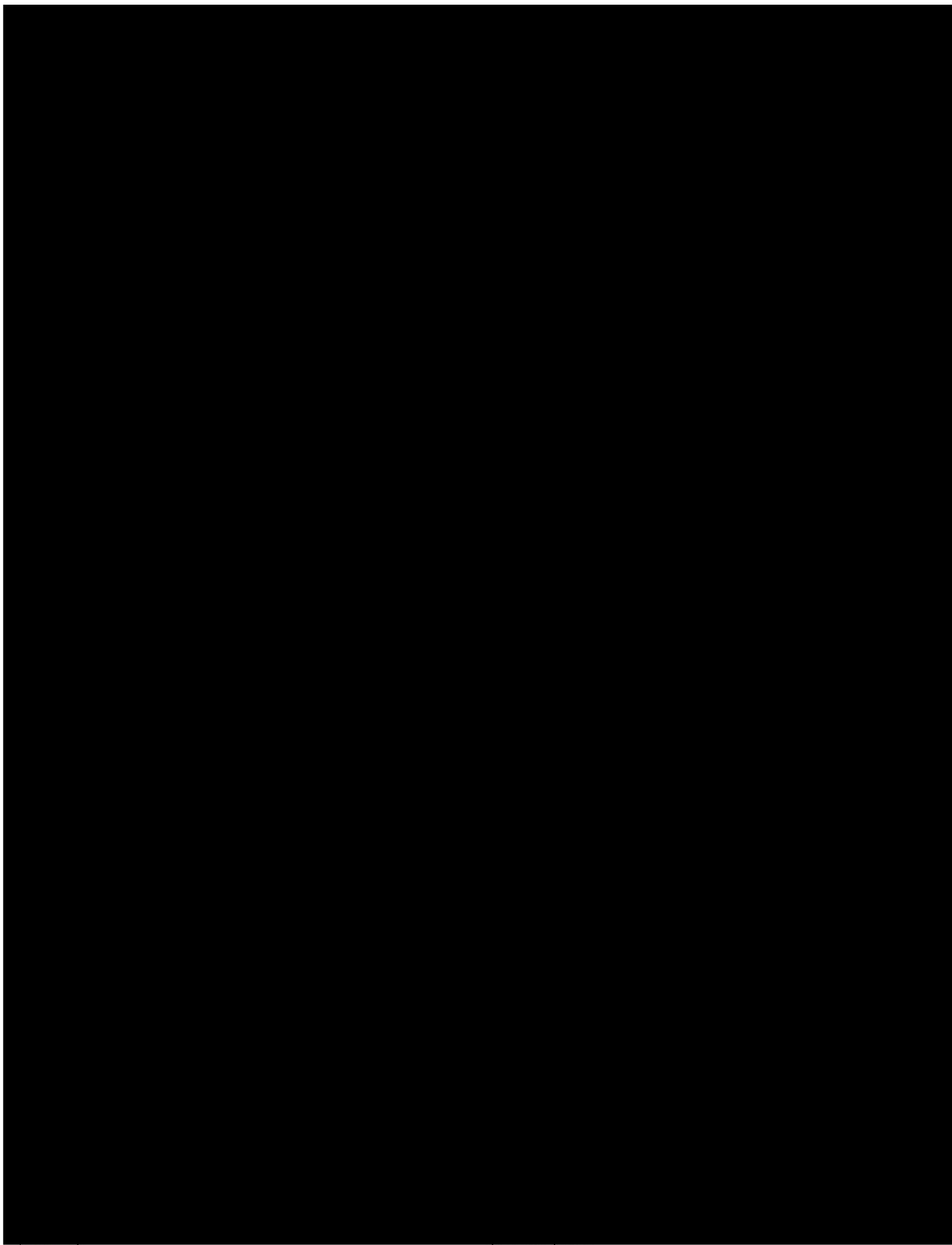
[§]Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research, Geiselbergstr. 69, 14476 Potsdam-Golm, Germany

 Supporting Information

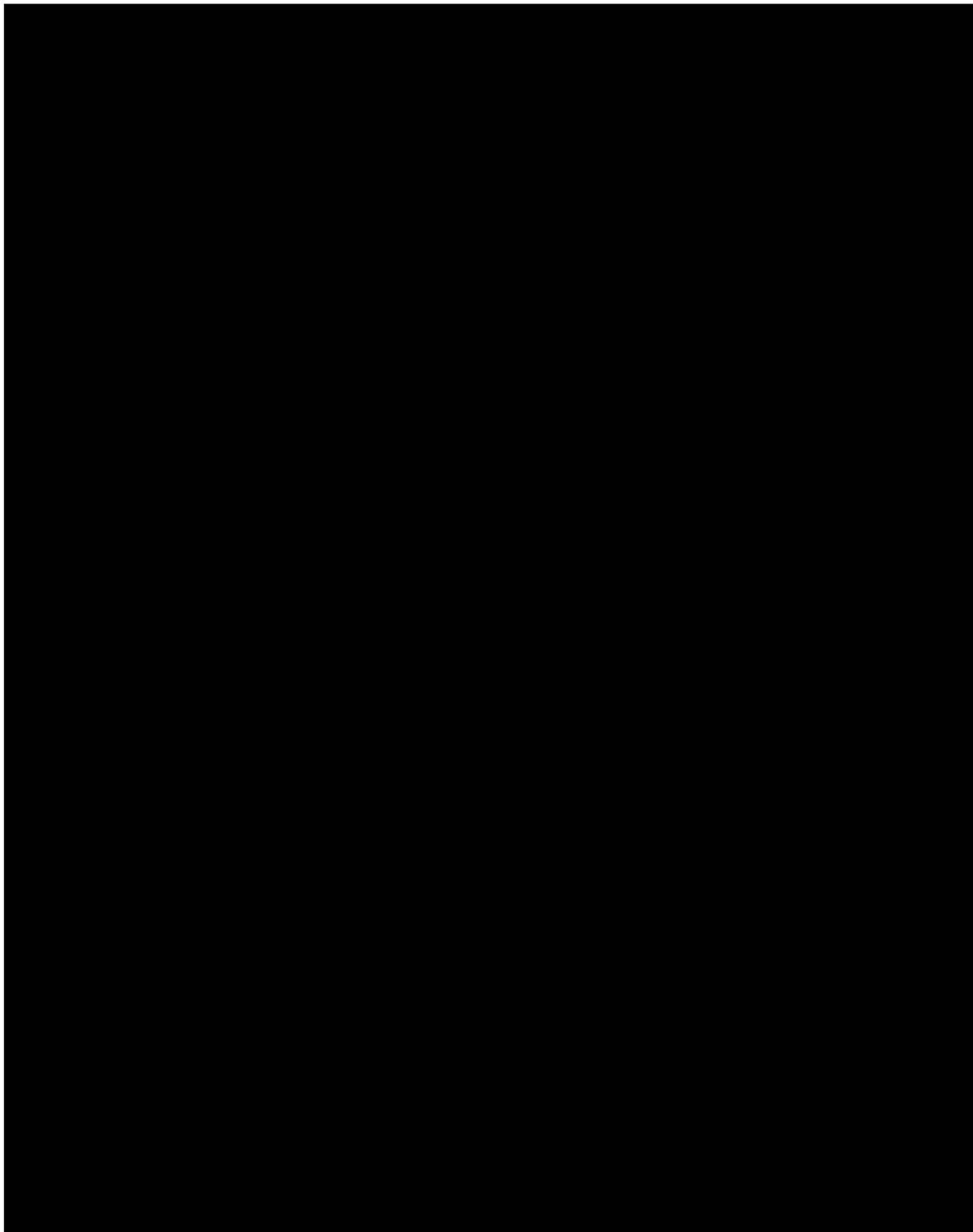
of the crude reaction mixture did reveal the presence of neither



Downloaded by FLORIDA ATLANTIC UNIV on August 28, 2015 | http://pubs.acs.org
Publication Date (Web): August 27, 2015 | doi: 10.1021/acs.orglett.5b02042



Downloaded by FLORIDA ATLANTIC UNIV on August 28, 2015 | http://pubs.acs.org
Publication Date (Web): August 27, 2015 | doi: 10.1021/acs.orglett.5b02042



Supporting information for

Planar, fluorescent push-pull system that comprises benzofuran and iminocoumarin moieties

Marek K. Węclawski, Till T. Meiling, Arkadiusz Leniak, Piotr J. Cywiński and Daniel T. Gryko

TABLE OF CONTENTS:

GENERAL INFORMATION	S2
COMPUTATIONAL METHODS	S3
NMR INFORMATION	S4
SOLVENT DEPENDENT STOKES SHIFTS	S6
GENERAL SYNTHETIC PROCEDURES	S9
X-RAY DATA.	S11
DETAILED DATA (NMR, HRMS, MP, YIELD, DFT MO'S)	S12
NMR SPECTRA	S35
CARTESIAN COORDINATES FOR OPTIMIZED GEOMETRIES	S58

General information

All chemicals were used as received unless otherwise noted. Reagent grade solvents (MeCN, CH₂Cl₂, hexane, toluene) were distilled prior to use. All reported NMR spectra were recorded on 500 MHz spectrometer unless otherwise noted. Chemical shifts (δ ppm) were determined with TMS as the internal reference; J values are given in Hz. UV-vis absorption spectra were recorded in THF. Chromatography was performed on silica (Kieselgel 60, 200-400 mesh) and dry column vacuum chromatography (DCVC) was performed on preparative thin layer chromatography silica (Merck 107747). Mass spectra were obtained via EI or electrospray MS. Electronic absorption spectra were collected on a UV-VIS absorption spectrometer Lambda 35 (Perkin Elmer, Rodgau, Germany). The spectra were corrected with solvent absorption spectra. Steady-state fluorescence emission spectra were collected on an FLS920-stm spectrometer (Edinburgh Instruments, Livingstone, United Kingdom). The spectra were corrected for the detector response. Fluorescence decays were also acquired on the FLS920-stm spectrometer using Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) technique with a sub-nanosecond pulsed LED (EPLD 320) as an excitation source. Fluorescence decay times were determined from the decays using the least squares fitting method. The fitting was assumed to be correct when the goodness-of-fit value χ^2 was lower than 1.2. Fluorescence quantum yields were measured on a C9920-02G absolute QY measurement system from Hamamatsu (Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH, Herrsching am Ammersee, Germany). All measurements were executed using 3ml quartz cuvette (Hellma GmbH, Jena, Germany) with 1 cm light path. All measurements were executed for samples with OD below 0.15.

Computational methods

Calculations have been performed at **PM6** and **DFT** using the *Gaussian 09* and *SPARTAN'04* software. All geometries have been calculated primarily at the **PM6** semi-empirical level and subsequently iterated at the **B₃LYP/6-31G(d,p)** theory level. Geometries of (**6**) and (**7**) have been optimized also at **MP2/6-31G(d,p)** level, but no significant differences have been observed in comparison to **B₃LYP/6-31G(d,p)**. Vibrational analysis for optimized geometries has been done at the **B₃LYP/6-31G(d,p)** level. **HOMO** and **LUMO** orbitals, as well as their density maps have been generated at **M06-2X/6-31(d)** theory level.

Tab. S1. Ground state energy of **HOMO** and **LUMO** orbitals calculated at **M06-2X/6-31(d)**.

Compound	E _{HOMO} [eV]	E _{LUMO} [eV]	ΔE _{LUMO-HOMO} [eV]
6	- 6.5	- 1.5	5.0
7	- 6.4	- 1.2	5.2
8	- 6.4	- 1.4	5.0
9	- 6.4	- 1.3	5.1
10	- 7.1	- 2.2	4.9
11	- 6.8	- 2.0	4.8
12	- 6.8	- 2.2	4.4
13	- 7.0	- 2.3	4.7
14	- 6.8	- 1.8	5.0
15	- 6.7	- 1.7	5.0

Tab. S2. Ground state energy of **HOMO(-1)** and **LUMO(+1)** orbitals calculated at **M06-2X/6-31(d)**.

Compound	E _{HOMO(-1)} [eV]	E _{LUMO(+1)} [eV]	ΔE _{LUMO-HOMO} [eV]
6	- 7.1	- 0.2	6.9
7	- 7.0	0.0	7.0
8	- 7.0	0.1	6.9
9	- 7.1	- 0.1	7.0
10	- 7.8	- 0.7	7.1
11	- 7.4	- 0.5	6.9
12	- 7.1	- 0.5	6.6
13	- 7.8	- 0.7	7.1
14	- 7.5	- 0.4	7.1
15	- 7.4	- 0.4	7.0

NMR information

Almost all spectra have been recorded at Bruker DRX 500 MHz. In some cases Varian VNMRS 600 MHz and Bruker Avance III 400 MHz spectrometers have been used. Solvent (CDCl_3) a priori to measurements was deacidified by passing through short column packed with basic Al_2O_3 . One dimensional ^1H proton spectra have been recorded by *homonuclear spin echo* sequence utilizing $180^{(120)}-180^{(240)}-180^{(120)}$ composite pulse (pulse sequence attached below).

One dimensional ^{13}C carbon spectra have been recorded by standard zgpg pulse program available in *Bruker TopSpin3.2* library.

Two dimensional $^1\text{H} - ^1\text{H}$ and $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ experiments have been carried out by standard *Bruker TopSpin3.2* pulse sequences:

$^1\text{H} - ^1\text{H}$ DQF-COSY – **cosydfetgp.2**

$^1\text{H} - ^1\text{H}$ TOCSY – **mleveltgp**

$^1\text{H} - ^1\text{H}$ NOESY – **noesyph** ($d8 = 450 \text{ ms}$)

$^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC – **hsqcedetgp**

Tab. S3. Homonuclear spin echo sequence for *Bruker TopSpin* software.

```
;zgsecp.3
;avance-version (12/01/11)
;homonuclear spin echo sequence
;utilizing composite pulse 180(120)-180(240)-180(120) for RF field
;inhomogeneity and offset compensation
;A. Leniak
;Institute of Organic Chemistry Polish Academy of Sciences
;Warsaw 2014
;
;$CLASS=HighRes
;$DIM=1D
;$TYPE=
;$SUBTYPE=
;$COMMENT=

"p2=p1*2"

#include <Avance.incl>

1 ze
2 d1
  p1 ph1
  d20
  p2 ph2
  4u
  p2 ph3
```

```

4u
p2 ph2
d20
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(zd)

exit

ph1=0 0 0 0 2 2 2 2 1 1 1 1 3 3 3 3
ph2=(12) 4 7 10 1 4 7 10 1 4 7 10 1 4 7 10 1
ph3=(12) 8 11 2 5 8 11 2 5 8 11 2 5 8 11 2 5
ph31=0 2 0 2 2 0 2 0 1 3 1 3 3 1 3 1

;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;p2 : f1 channel - 180 degree high power pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d20: delay for spin echo (default 2ms)
;ns: 8 * n
;td0: number of loops

;$Id: zgsecp.3,v 1.0 2014/07/18 13:35:23 ber Exp $

```

Solvent dependent Stokes shifts

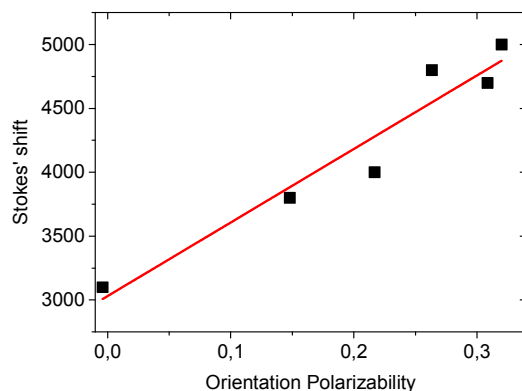


Fig. S1. Lippert-Mataga plot for compound **(10)** in various solvents ($R^2 = 0.91281$ while PCC parameter = 0.96449).

Tab. S4. Photophysical properties of compound **10** in various solvents.

Compd	Solvent	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} (nm)	Φ (%)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	τ (ns) $\lambda_{\text{ex}}=405 \text{ nm}$	k_f (10^8 s^{-1})	k_{nr} (10^8 s^{-1})
10	n-Hexan	458	22500	535	70	3100	3.8	1.8	0.8
	CHCl ₃	460	35000	558	92	3800	5.6	1.6	0.2
	DCM	463	31000	569	94	4000	6.2	1.5	0.1
	MeOH	456	30000	582	78	4700	7.5	1.1	0.3
	DMSO	463	31000	596	60	4800	6.6	0.9	0.6
	H ₂ O				601	5	5000	2.3	0.2

Elucidation of the structure of compound 6.

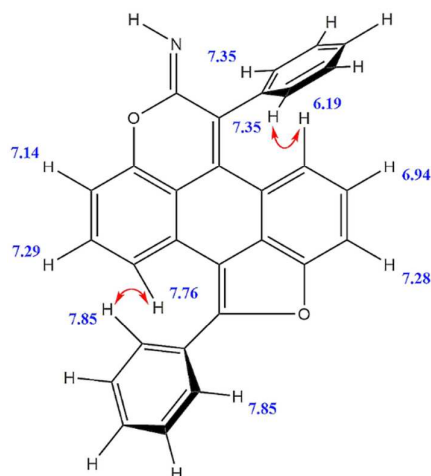
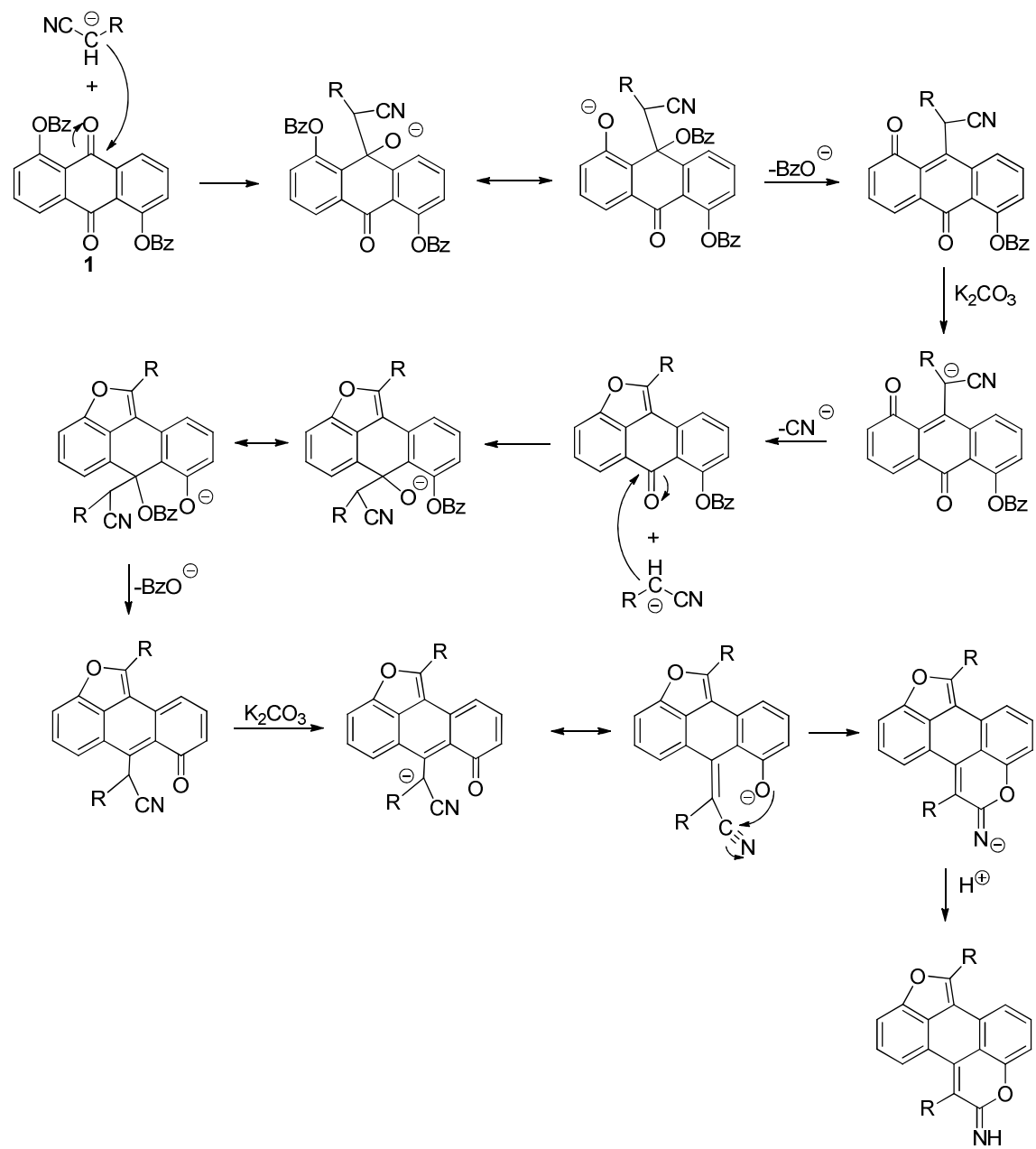


Fig. S2. ^1H chemical shifts of **6** (CDCl_3 solution). Ambiguous chemical shift descriptions of meta and para positions in phenyl substituents were not described (higher order spin systems); red arrows indicate the most important NOE effects.

Structure identification and signal assignments have been performed by employing ^1H and ^{13}C 1D NMR, DQF-COSY (Double Quantum Filtered COSY, allowing for the suppression of diagonal peaks), 2D TOCSY, 2D NOESY, $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -gHSQC ($^1J_{\text{C-H}}=145$ Hz) and $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -gHMBC ($^3J_{\text{C-H}}=8$ Hz). All signals corresponding to compound **6** can be found on the ^1H 1D spectrum within 6.1-7.9 ppm chemical shift range. By the use of DQF-COSY and 2D TOCSY spectra, four distinct spin systems have been found: two AA'MM'N systems of phenyl substituents and two AMX spin systems of the core fragment. The vicinity of the respective spin systems was revealed by the usage of 2D NOESY technique (strong cross peaks at 7.76 ppm x 7.86 ppm and 6.19 ppm x 7.35 ppm). The signal at 6.19 ppm corresponds to a core proton which is strongly shielded by the almost perpendicular aromatic ring (phenyl substituent at 72° angle). By contrast, the proton at 7.86 ppm is deshielded by the other phenyl substituent that is twisted only by 34° in respect to the molecular plane. Chemical shift anisotropy has been observed for the proton signal at 7.14 ppm. This particular signal was quite broad at 1D ^1H 600 MHz spectrum and it was getting sharper with decreasing of the external field frequency (500 MHz and 400 MHz). Unfortunately, the N-H proton has not been observed, probably due to the fast *cis-trans* isomerization (the difference in potential energy between the two isomers calculated at B₃LYP/6-31G(d,p) is only 3 kcal/mol) or due to the vicinity of a highly polarized quadrupolar nitrogen atom. $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -gHSQC technique was used to assign all of the ^{13}C signals of C-H carbon atoms. Tertiary carbon signals were distinguished by the use of $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -gHMBC which also allowed to connect all of the spin systems into a single molecule. Three peaks at 152.20 ppm, 152.41 ppm and 153.50 ppm correspond to aromatic carbon atoms linked to a heteroatom: the former two to the benzofuran fragment and the last one to the imino ether ring. The signal of C=NH carbon could not be found in the ^{13}C spectrum, probably due to the

vicinity of the strongly quadrupolar nitrogen atom. Any attempts to obtain 1D or 2D nitrogen (^{15}N and ^{14}N) spectra were unsuccessful.



Scheme S1. Proposed mechanism for the formation of furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-imine skeleton.

General procedure for synthesis of benzofuranoiminocoumarins.

To the mixture of **di-O-benzoyl-1,5-dihydroxyantraquinone (1)** (5 mmol) and K_2CO_3 (50 mmol) in 50 ml of dry **DMSO**, 30 mmol of respective phenylacetonitrile was added under argon atmosphere and the resulting suspension was stirred vigorously at 60°C for 1 hour.

After completion the reaction mixture was poured into 1.50 dm³ of **diethyl ether**. Resulting mixture was then filtered, solids were washed with diethyl ether. Filtrate has been cooled to -78°C. Under these conditions crystals of **DMSO/Et₂O** were started to deposit. For the most part the two runs of filtration were enough to remove majority of **DMSO**. The remaining **diethyl ether** was removed under reduced pressure on a rotatory evaporator.

Resulting concentrated solution was diluted with 50 ml of **MeOH** and after that formation of a precipitate could be observed*. It was filtered off and washed with small amount of cold **MeOH**. Recrystallization from **DCM/cyclohexane** gave pure derivative of respective **benzofuranoiminocoumarin**.

CAUTION: Cyanide is one of the most lethal poisons known. A significant proportion of fatalities among fire victims is due to cyanide poisoning, as blood cyanide concentrations reach a level of 23-26 μM . Reaction can be carried out only in well-ventilated fume hood. Reaction mixture should not be acidified to prevent evolution of HCN.

General procedure for synthesis of N-substituted benzofuranoiminocoumarin.

Solution of respective **benzofuranoiminocoumarin** (0.5 mmol) in mixture of dry **dichloromethane** (90 ml) and dry **triethylamine** (10 ml) was stirred under **argon** atmosphere. Appropriate **acid chloride** or **anhydride** (0.7 mmol) was added by dropwise manner.

The progress of the reaction was monitored by TLC and after full conversion reaction was quenched with **300 ml 0.1M** solution of **NaHCO₃**. Resulting two-phase mixture was separated and water phase was extracted 3 times with dichloromethane (**3 x 50 ml**). Organic extracts were combined and washed with **water** and **brine** (**2 x 100 ml**). Next dried with anhydrous **Na₂SO₄** and evaporated with small amount of **silica gel** (TLC 60). Resulting solid was purified by **DCVC** (**Dry Column Vacuum Chromatography**). Fractions that contained respective amide were evaporated *in vacuo*. Solids were recrystallized from **DCM** and **EtOH** to gave pure amide.

X-Ray data

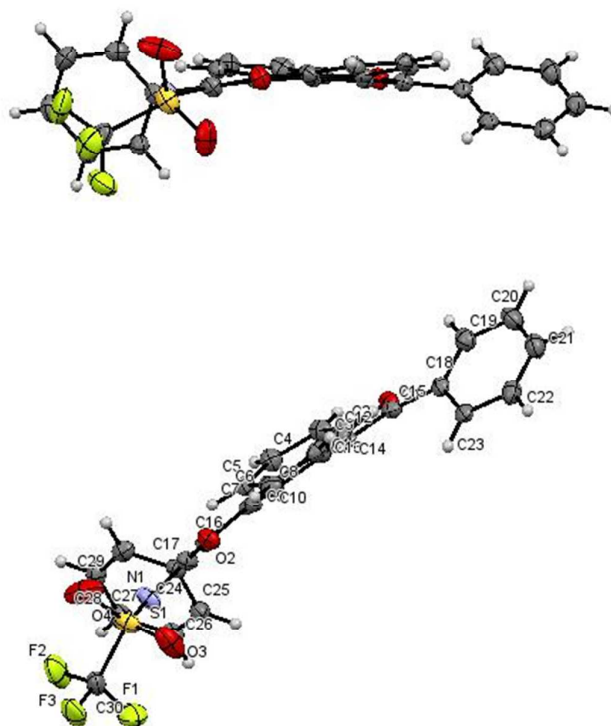


Fig.S3. X-Ray structure of compound **10**.

Crystal data for compound **10**: C₃₀H₁₆NO₄F₃S ; Mr = 4772.61, triclinic, a = 16.057(4), b = 18.336(5), c = 18.879(5) Å, α = 79.909(13), β = 74.398(12), γ = 79.264(13), V = 5214.0 (2) Å³, T = 152 K, space group P -1 (no. 2), Z = 1, μ = 2.826 mm⁻¹, d = 1.520 g cm⁻³, F(000) = 2434, 17476 reflections collected, 12827 unique, The final R₁ and wR₂ (F₂) were 0.0675 and 0.2609, 2θ range 2.89 – 66.00 °, GOF = 1.112,

Detailed data (NMR, HRMS, Mp, Yield, DFT MO's)

(6) 1,6-diphenyl-furo[4',3':2':4,5]naphtho[1,2,3-de]chromen-7-imine

Yellow solid (659 mg, 32%); mp (dec.) 240-241°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ 6.20 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.94 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 7.8, 1H), 7.29 (t, J = 7.3, 1H), 7.30 (d, J = 7.4, 1H), 7.33 - 7.37 (m, 2H), 7.49 - 7.58 (m, 4H), 7.58 - 7.64 (m, 2H), 7.76 (dd, J = 7.9; 1.2, 1H), 7.83 - 7.88 (m, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ 111.39, 111.46, 115.43, 117.62, 118.11, 123.02, 124.73, 125.56, 127.28, 128.79, 128.84, 129.03, 129.29, 129.39, 129.97, 130.08, 130.58, 130.98, 133.00, 136.89, 152.20, 152.41, 153.50.

HRMS (ESI): m/z calculated for C₂₉H₁₇NO₂ [M+H⁺]=412.1338 found 412.1340.

R_f (Al₂O₃; DCM/AcOEt, 19:1): 0.56

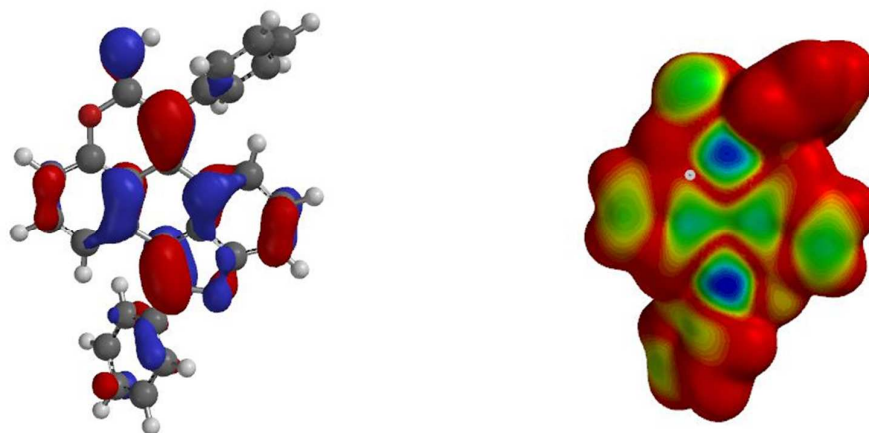


Fig. S 2a. Representation of **HOMO** orbital (*left*) and **HOMO density map** (*right*) for compound **(6)**.

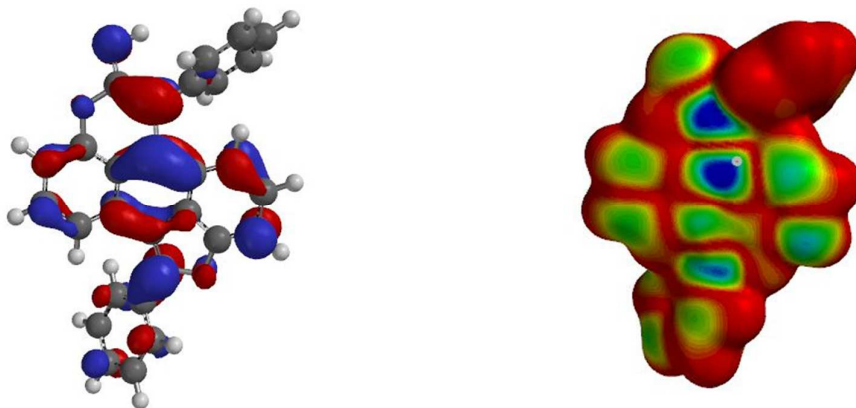


Fig. S 2b. Representation of **LUMO** orbital (*left*) and **LUMO density map** (*right*) for compound **(6)**.

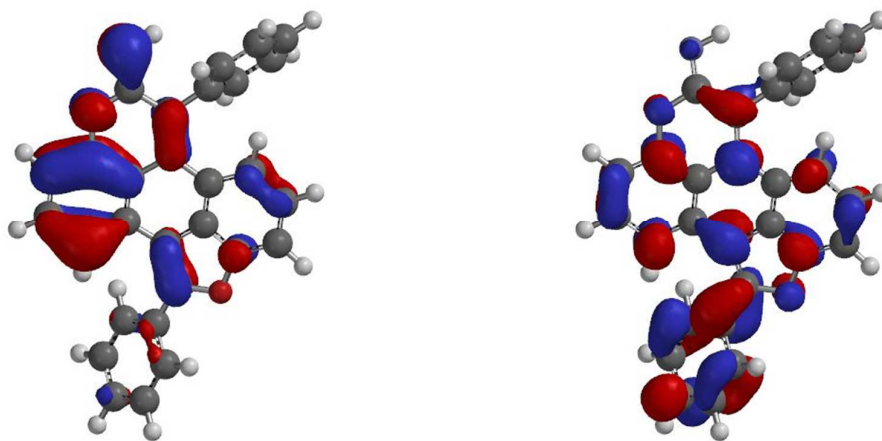


Fig. S 2c. Representation of **HOMO(-1)** orbital (*left*) and **LUMO(+1)** orbital (*right*) for compound **(6)**.

(7) 1,6-Di-*p*-tolyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-imine

Yellow solid (568 mg, 26%); mp (dec.) 256–258 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ 2.48 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 6.32 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.97 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.23 – 7.26 (m, 2H), 7.28 – 7.34 (m, 2H), 7.37 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.41 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.75 (m, 3H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ 21.50, 21.58, 111.19, 111.28, 115.32, 117.73, 118.11, 123.02, 124.85, 125.43, 127.47, 128.16, 128.55, 128.75, 129.23, 129.45, 129.58, 129.77, 130.01, 130.49, 131.33, 133.00, 133.83, 138.91, 140.28, 152.41, 152.56, 153.54.

HRMS (ESI): m/z calculated for C₃₁H₂₂NO₂ [M+H⁺] = 440.1653; found: 440.1651.

R_f (Al₂O₃; DCM/AcOEt, 19:1): 0.67.

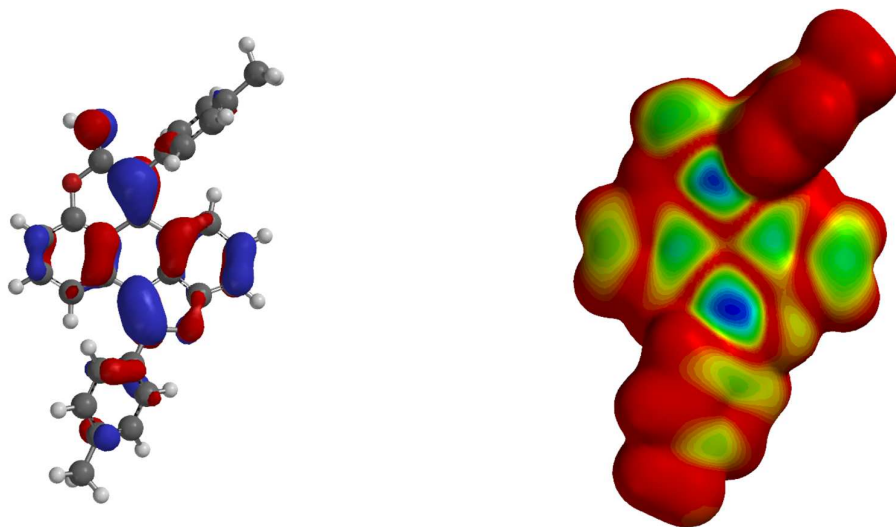


Fig. S 3a. Representation of **HOMO** orbital (*left*) and **HOMO density map** (*right*) for compound **(7)**.

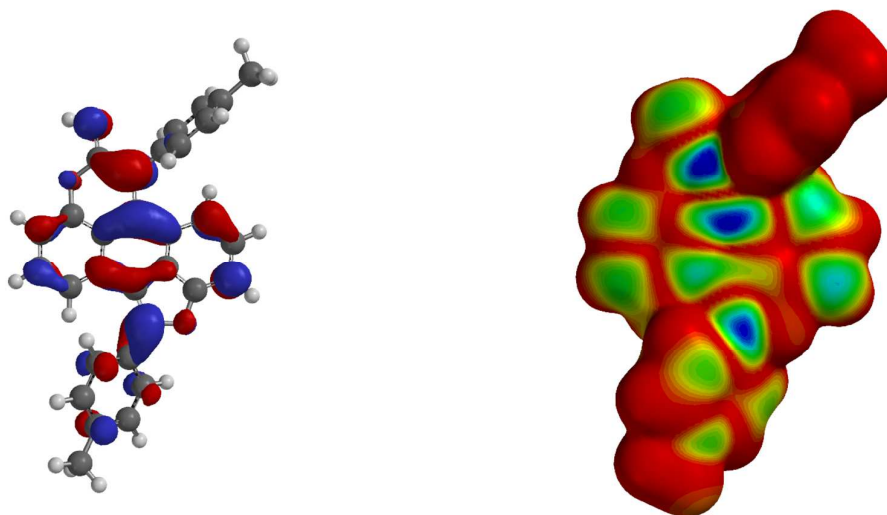


Fig. S 3b. Representation of **LUMO** orbital (*left*) and **LUMO density map** (*right*) for compound **(7)**.

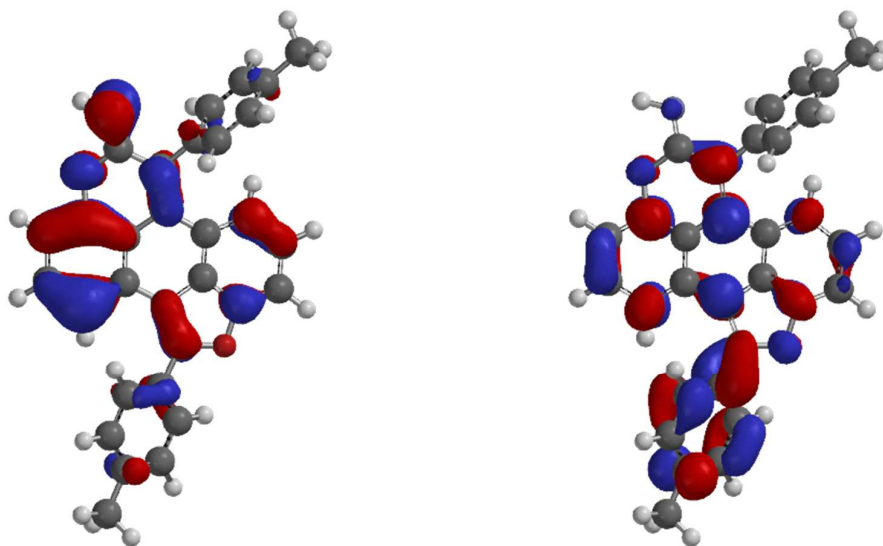


Fig. S 3c. Representation of **HOMO(-1)** orbital (*left*) and **LUMO(+1)** orbital (*right*) for compound **(7)**.

(8) 1,6-Bis(4-methoxyphenyl)-7H-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-de]chromen-7-imine

Yellow solid (493 mg, 21%); mp (dec.) 229-231°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ 3.92 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 6.34 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.99 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.03 - 7.11 (m, 3H), 7.27 (d, J = 11.0 Hz, 2H), 7.25 - 7.29 (m, 2H), 7.76 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 8.4 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ 55.40, 55.45, 110.77, 111.22, 114.37, 115.21, 116.09, 117.74, 117.94, 122.97, 123.32, 124.79, 125.36, 127.57, 128.88, 129.55, 130.02, 130.36, 130.72, 133.34, 152.34, 152.51, 153.55, 160.11, 160.96.

HRMS (ESI): m/z calculated for C₃₁H₂₂NO₄ [M+H⁺] = 472.1545; found: 472.1549.

R_f (Al₂O₃; DCM/AcOEt, 19:1): 0.46.

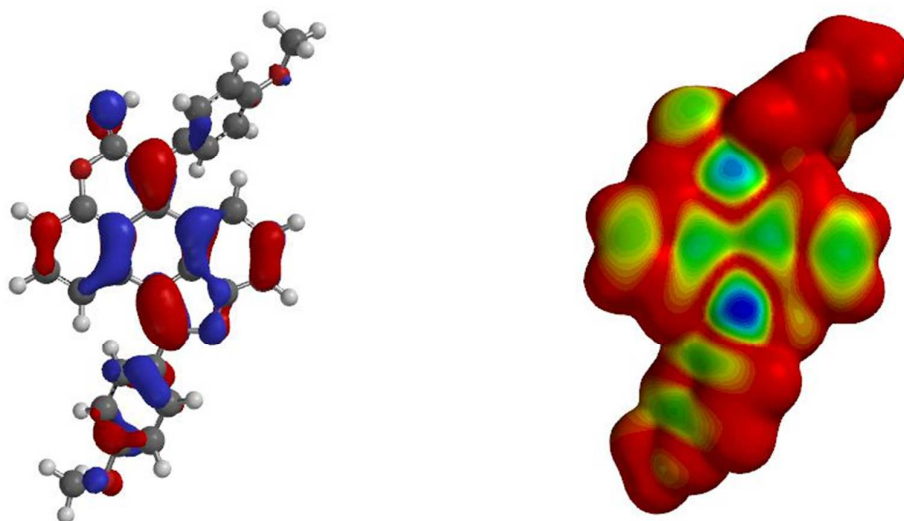


Fig. S 4a. Representation of **HOMO** orbital (*left*) and **HOMO density map** (*right*) for compound **(8)**.

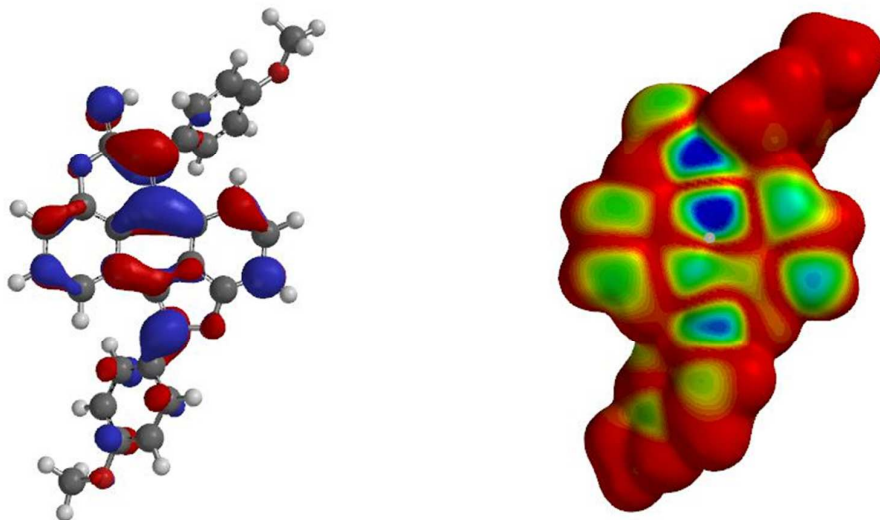


Fig. S 4b. Representation of **LUMO** orbital (*left*) and **LUMO density map** (*right*) for compound **(8)**.

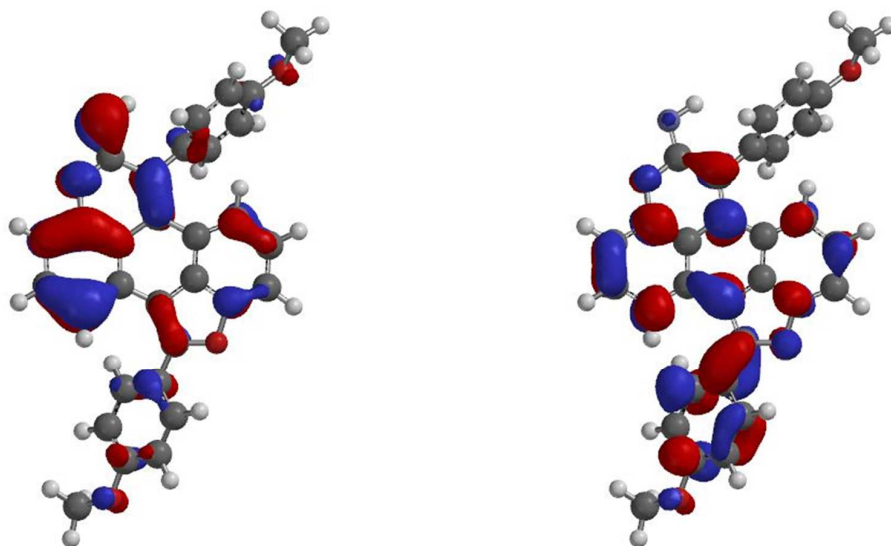


Fig. S 4c. Representation of **HOMO(-1)** orbital (*left*) and **LUMO(+1)** orbital (*right*) for compound **(8)**.

(9) 1,6-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-7H-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-de]chromen-7-imine

Orange crystals (411 mg, 15%); mp (dec.) 128–130 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ 3.86 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 4.01 (s, 3H), 6.38 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.85 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.93 (dd, J = 8.3 Hz; 1.9 Hz, 1H), 7.01 (t, J = 8.3 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.34 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 7.50 (dd, J = 8.3 Hz; 1.9 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 7.8, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ 56.05, 56.07, 56.11, 56.16, 110.90, 111.32, 111.37, 111.73, 112.04, 113.12, 115.34, 117.78, 118.14, 121.74, 122.07, 123.14, 123.47, 124.71, 125.60, 127.62, 129.04, 129.06, 129.56, 130.06, 133.31, 149.25, 149.62, 150.67, 150.98, 152.35, 152.55, 153.63.

HRMS (ESI): m/z calculated for C₃₃H₂₆NO₆ [M+H⁺] = 536.1762; found: 536.1760.

R_f (Al₂O₃; DCM/AcOEt, 19:1): 0.51.

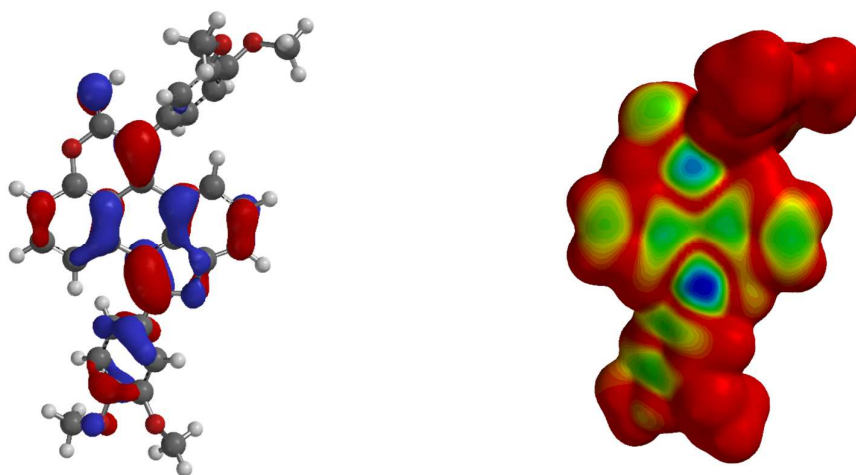


Fig. S 5a. Representation of HOMO orbital (*left*) and HOMO density map (*right*) for compound (9).

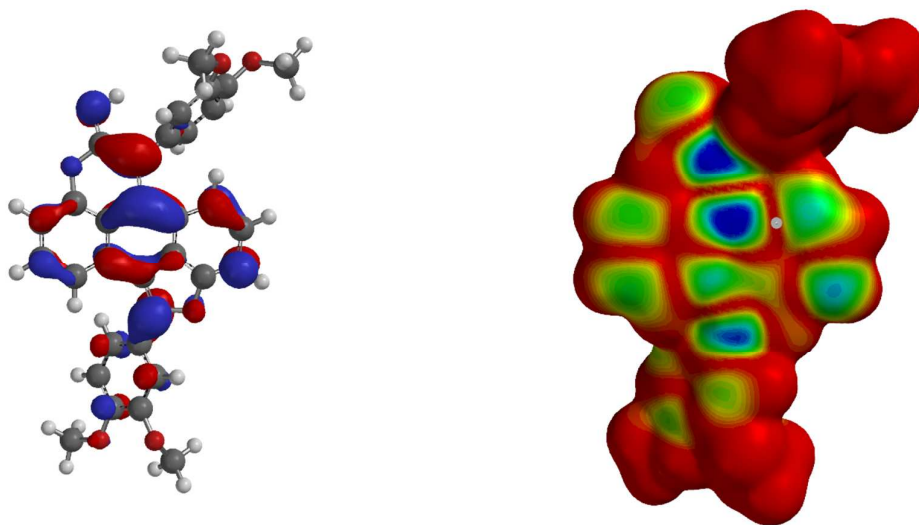


Fig. S 5b. Representation of **LUMO** orbital (*left*) and **LUMO density map** (*right*) for compound **(9)**.

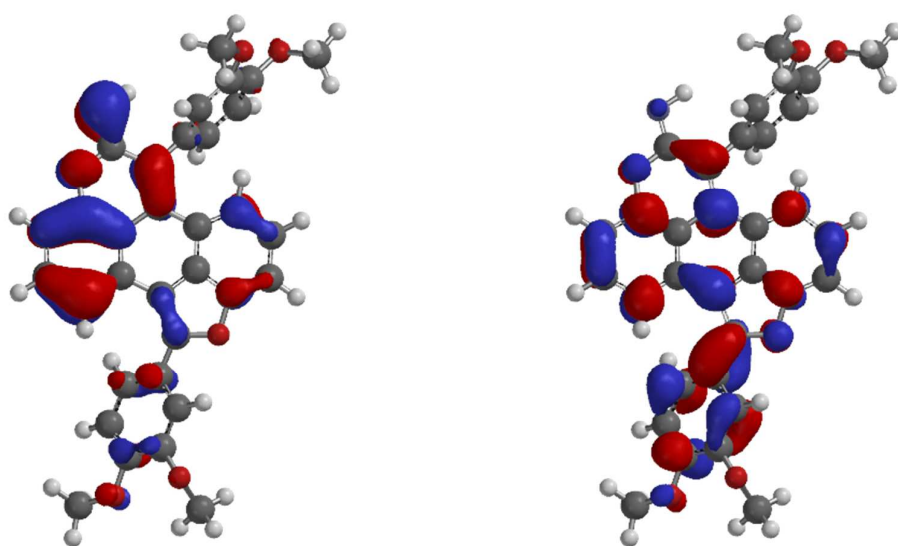


Fig. S 5c. Representation of **HOMO(-1)** orbital (*left*) and **LUMO(+1)** orbital (*right*) for compound **(9)**.

(10) *N*-(1,6-diphenyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

Orange-red solid (201 mg, 71%); mp (dec.) 245-246°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ 6.52 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.06 (t, J = 8 Hz, 1H), 7.31 – 7.35 (m, 2H), 7.48 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.51 – 7.65 (m, 7H), 7.90 – 7.94 (m, 2H), 8.09 (d, J = 7.8 Hz, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ 111.22, 113.92, 116.25, 117.67, 118.27, 120.21, 120.29, 122.87, 123.42, 125.50, 126.17, 128.45, 128.73, 129.11, 129.19, 129.38, 129.88, 129.93, 130.30, 130.89, 131.83, 134.80, 143.25, 152.51, 152.98, 155.01, 162.29.

HRMS (ESI): m/z calculated for C₃₀H₁₆NO₄F₃NaS [M+Na⁺] = 566.0643; found: 566.0650.

R_f (SiO₂; DCM/Hexane, 7:3): 0.41.

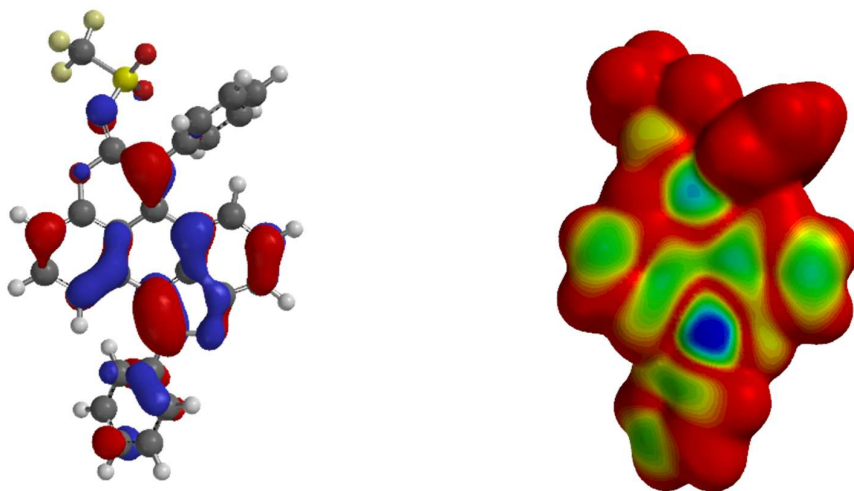


Fig. S 6a. Representation of **HOMO** orbital (*left*) and **HOMO density map** (*right*) for compound **(10)**.

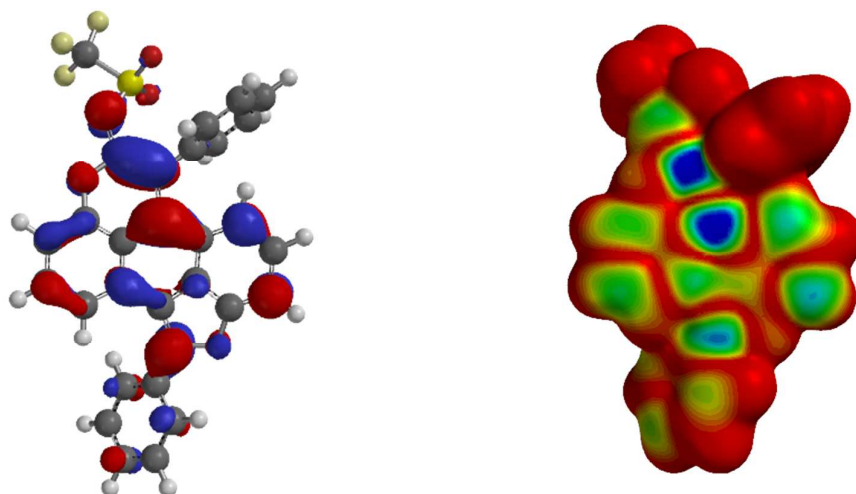


Fig. S 6b. Representation of **LUMO** orbital (*left*) and **LUMO density map** (*right*) for compound **(10)**.

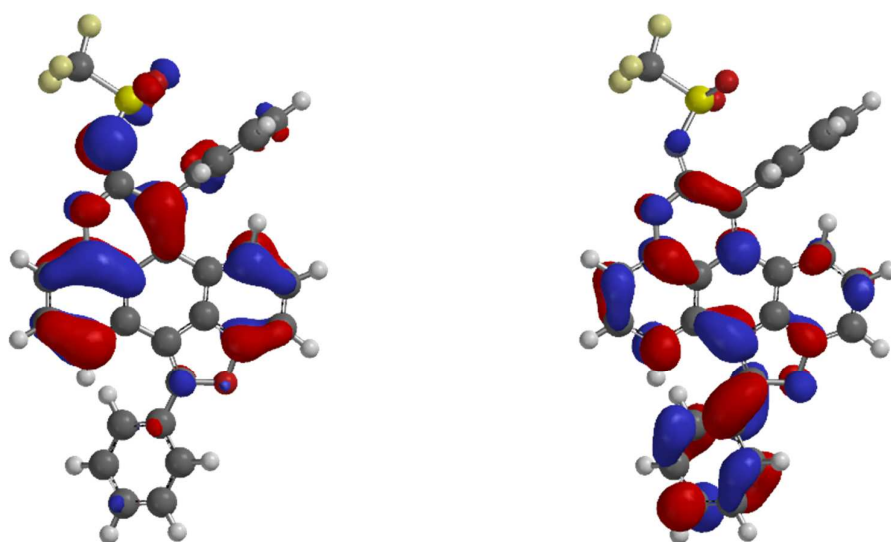


Fig. S 6c. Representation of **HOMO(-1)** orbital (*left*) and **LUMO(+1)** orbital (*right*) for compound **(10)**.

(11) *N*-(1,6-di-*p*-tolyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

Orange-red crystals (208 mg, 73%); mp (dec.) 278-280°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ 2.50 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 6.58 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.06 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 7.20 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.49 – 7.57 (m, 2H), 7.80 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 7.9 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ 21.54, 21.67, 110.87, 113.70, 116.01, 117.72, 118.33, 120.17, 120.26, 122.79, 123.45, 125.45, 125.95, 127.40, 128.56, 128.61, 129.22, 129.87, 130.05, 130.54, 131.66, 131.71, 138.95, 141.39, 143.35, 152.41, 152.92, 155.34, 162.48.

HRMS (EI): m/z calculated for C₃₂H₂₀NO₄F₃S [M⁺] = 571.1063; found: 571.1063.

R_f SiO₂; (DCM/Hexane, 7:3): 0.44.

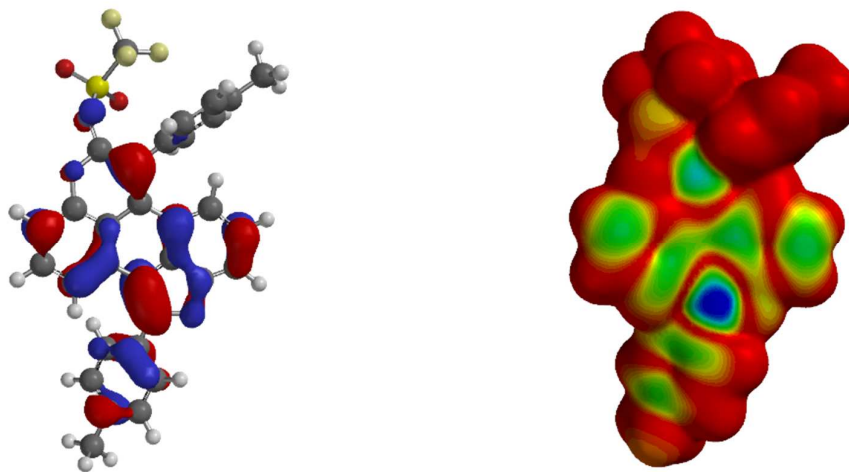


Fig. S 7a. Representation of **HOMO** orbital (*left*) and **HOMO density map** (*right*) for compound **(11)**.

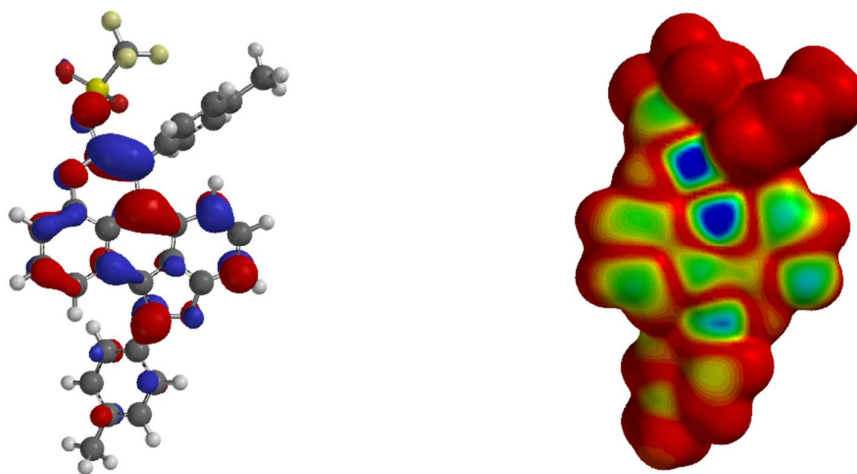


Fig. S 7b. Representation of **LUMO** orbital (*left*) and **LUMO density map** (*right*) for compound **(11)**.

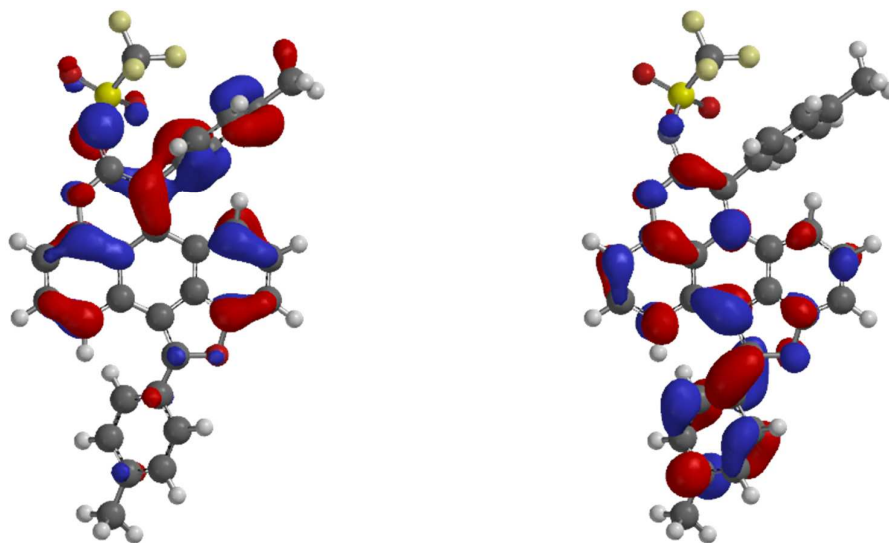


Fig. S 7c. Representation of **HOMO(-1)** orbital (*left*) and **LUMO(+1)** orbital (*right*) for compound **(11)**.

(12) *N*-(1,6-bis(4-methoxyphenyl)-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

Vermilion crystals (229mg, 76%); mp (dec.) 263-264°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ 3.93 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 6.62 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.05 – 7.10 (m, 3H), 7.12 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.51 (m, 1H), 7.54 (t, J = 8 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 7.7 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ 55.37, 55.55, 110.43, 113.60, 114.67, 115.27, 115.86, 117.74, 118.38, 119.94, 120.28, 122.24, 122.46, 123.38, 125.32, 125.86, 126.85, 128.67, 130.20, 130.31, 130.81, 131.65, 143.56, 152.36, 152.93, , 155.37, 160.17, 161.66, 162.63.

HRMS (EI): m/z calculated for C₃₂H₂₀O₆NF₃S [M⁺] = 603.0981; found: 603.0963.

R_f (SiO₂; DCM/Hexane, 4:1): 0.53.

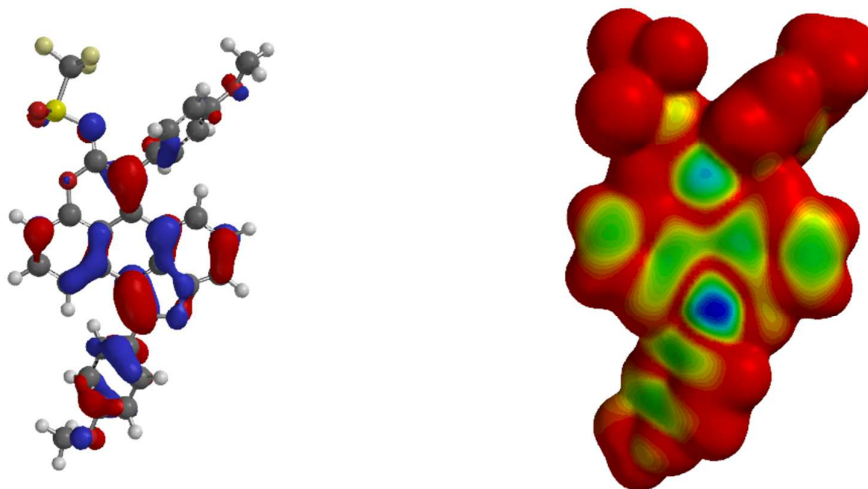


Fig. S 8a. Representation of **HOMO** orbital (*left*) and **HOMO density map** (*right*) for compound **(12)**.

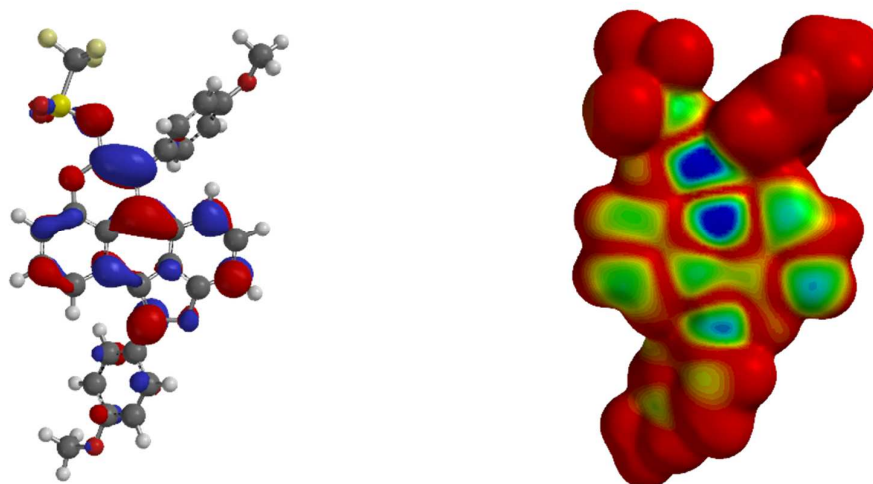


Fig. S 8b. Representation of **LUMO** orbital (*left*) and **LUMO density map** (*right*) for compound **(12)**.

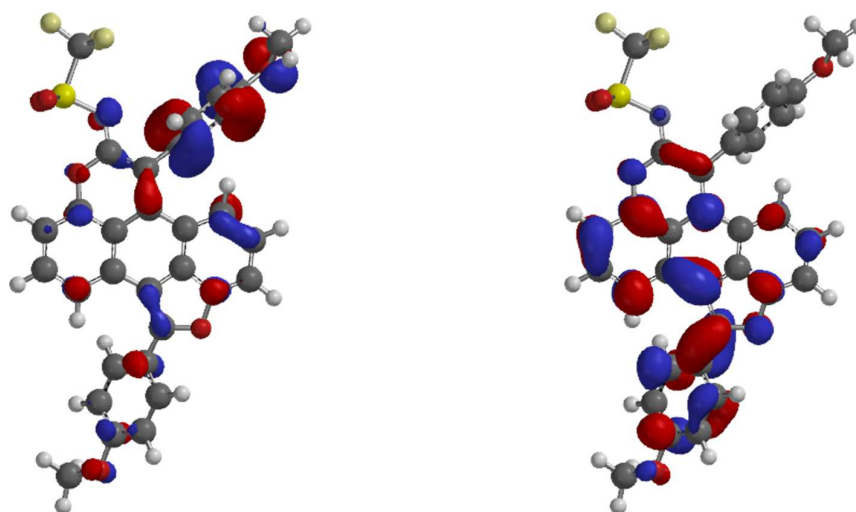


Fig. S 8c. Representation of **HOMO(-1)** orbital (*left*) and **LUMO(+1)** orbital (*right*) for compound **(12)**.

(13) *N*-(1,6-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

Red solid (206 mg, 62%); mp (dec.) 245-247°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ 3.85 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 6.67 (d, J = 8 Hz, 1H), 6.85 – 6.90 (m, 2H), 7.00 – 7.03 (m, 1H), 7.06 – 7.12 (m, 2H), 7.40 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.50 – 7.61 (m, 3H), 8.17 (d, J = 8 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ 55.94, 56.01, 56.13, 56.19, 110.55, 111.42, 111.46, 112.30, 112.57, 113.67, 115.94, 117.72, 118.41, 120.09, 121.93, 122.08, 122.19, 122.58, 123.31, 125.45, 126.00, 126.99, 128.71, 130.19, 131.63, 143.57, 149.47, 149.72, 150.24, 151.38, 152.33, 152.95, 155.36, 162.48.

HRMS (ESI): m/z calculated for C₃₄H₂₄NO₈F₃NaS [M+Na⁺] = 686.1072; found: 686.1047.

R_f (SiO₂; DCM/Hexane, 9:1): 0.42.

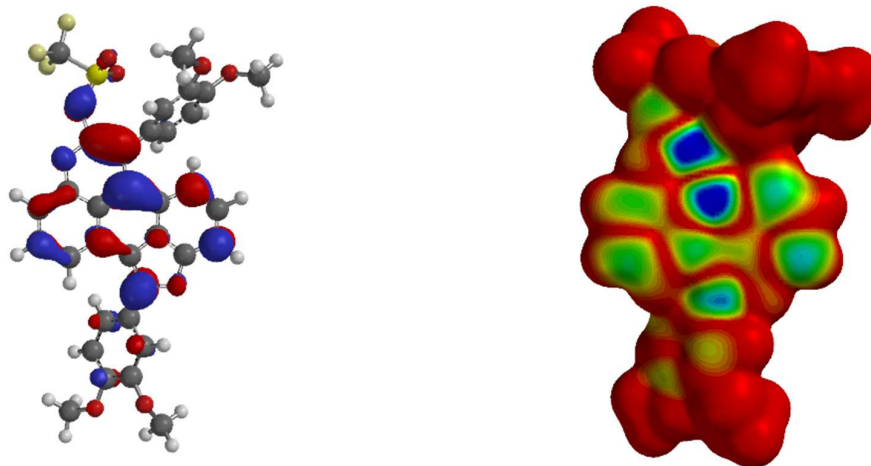


Fig. S 9a. Representation of HOMO orbital (*left*) and HOMO density map (*right*) for compound (13).

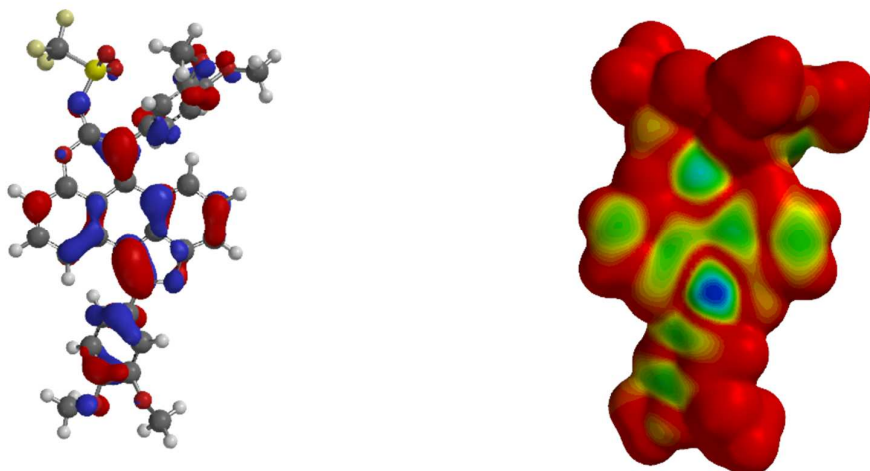


Fig. S 9b. Representation of **LUMO** orbital (*left*) and **LUMO density map** (*right*) for compound **(13)**.

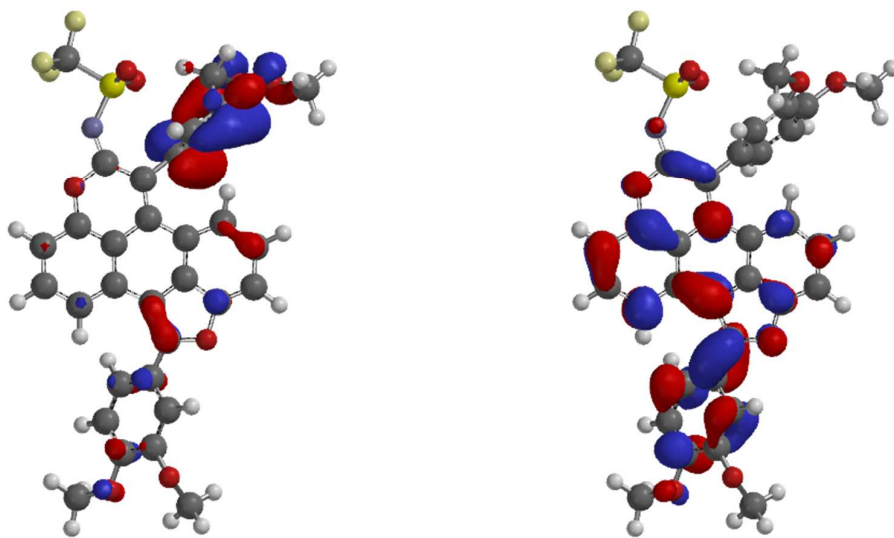


Fig. S 9c. Representation of **HOMO(-1)** orbital (*left*) and **LUMO(+1)** orbital (*right*) for compound **(13)**.

(14) *N*-(1,6-diphenyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-4-methylbenzamide

Yellow crystals (206 mg, 78%); mp (dec.) 185-187°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ 2.38 (s, 3H), 6.35 (d, J = 8.0 Hz), 7.00 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.29 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.50 – 7.62 (m, 6H), 7.81 – 7.90 (m, 5H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ 21.63, 111.46, 111.93, 115.58, 117.80, 118.84, 123.89, 124.60, 125.35, 125.75, 127.62, 128.62, 128.83, 128.95, 128.98, 129.35, 129.45, 129.51, 129.93, 130.18, 130.92, 131.84, 136.70, 137.00, 143.19, 151.91, 152.51, 152.76, 153.29, 177.94.

HRMS (ESI): m/z calculated for C₃₇H₂₄NO₃[M+H⁺] = 530.1756; found: 530.1750.

R_f(SiO₂; DCM): 0.47.

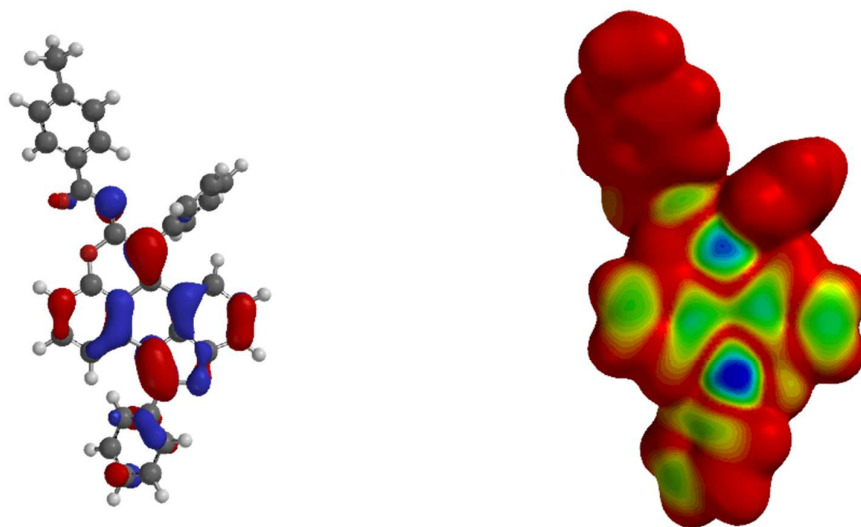


Fig. S 10a. Representation of **HOMO** orbital (*left*) and **HOMO density map** (*right*) for compound **(14)**.

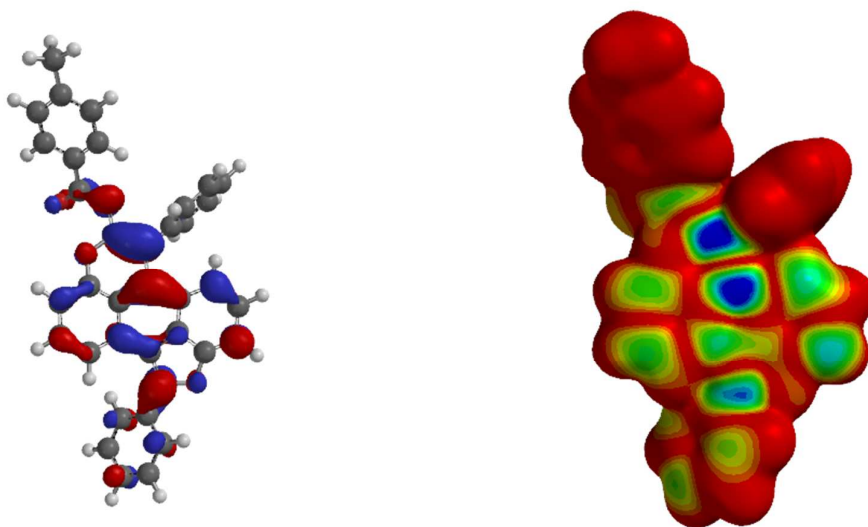


Fig. S 10b. Representation of **LUMO** orbital (*left*) and **LUMO density map** (*right*) for compound **(14)**.

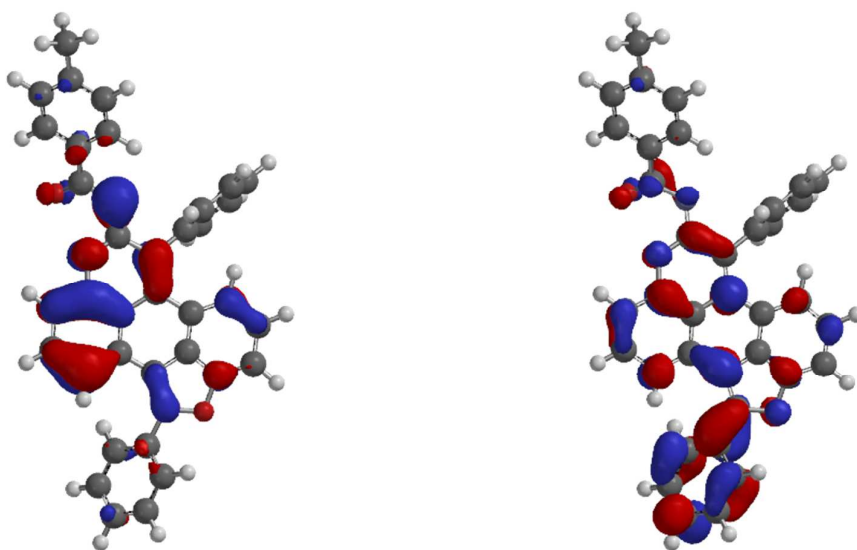


Fig. S 10c. Representation of **HOMO(-1)** orbital (*left*) and **LUMO(+1)** orbital (*right*) for compound **(14)**.

(15) *N*-(1,6-diphenyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-4-methylbenzenesulfonamide

Amber crystals (220 mg, 83%); mp (dec.) 270-271°C

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 303 K) δ 2.37 (s, 3H), 6.38 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.00 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.31 – 7.34 (m, 2H), 7.40 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.47 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.50 – 7.61 (m, 6H), 7.78 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.86 – 7.90 (m, 2H), 7.98 (d, J = 7.8 Hz, 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 303 K) δ 21.48, 99.99, 111.29, 112.99, 115.94, 118.00, 119.72, 123.95, 124.49, 124.84, 125.96, 126.85, 128.07, 128.73, 128.77, 129.01, 129.10, 129.57, 129.66, 129.86, 130.58, 130.60, 131.05, 135.86, 140.04, 140.36, 142.42, 152.50, 153.11, 153.92, 159.22.

HRMS (ESI): m/z calculated for C₃₇H₂₄NO₃[M+H⁺] = 530.1750; found: 530.1756.

R_f (SiO₂; DCM/AcOEt, 99:1): 0.44.

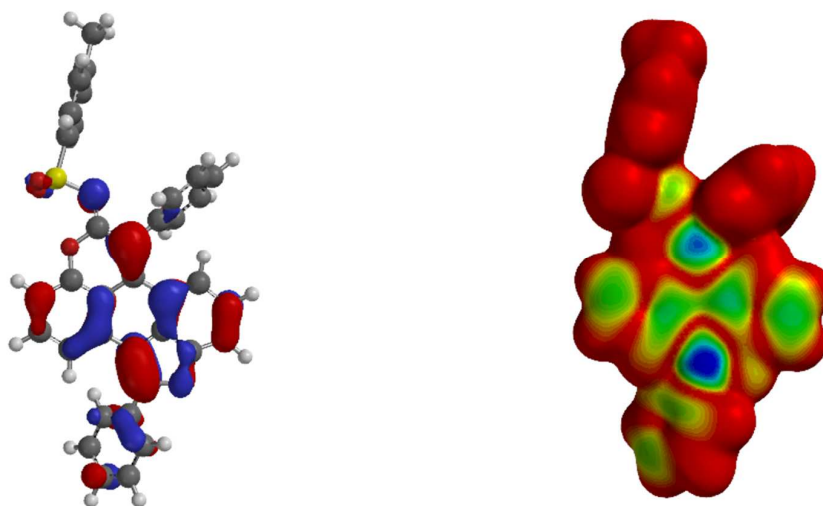


Fig. S 11a. Representation of **HOMO** orbital (*left*) and **HOMO density map** (*right*) for compound **(15)**.

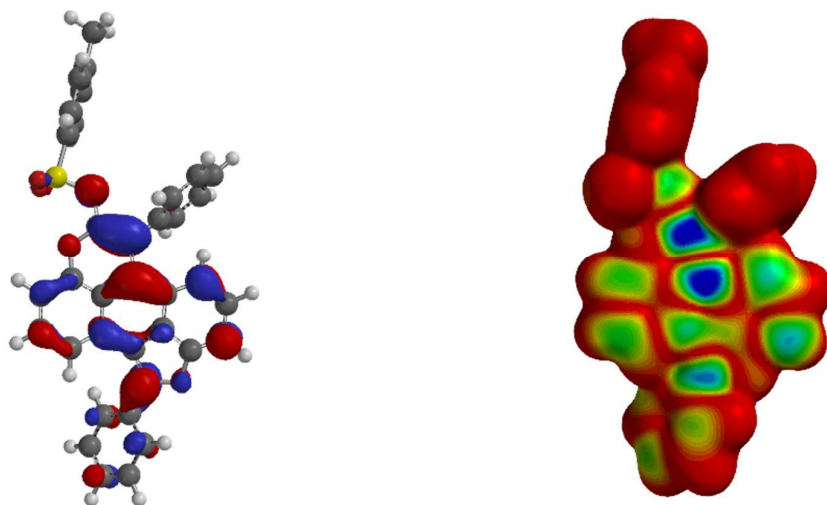


Fig. S 11b. Representation of **LUMO** orbital (*left*) and **LUMO density map** (*right*) for compound **(15)**.

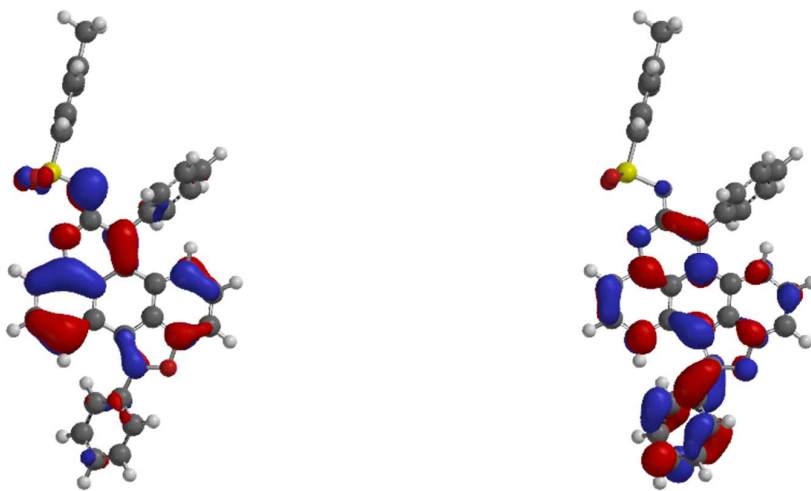
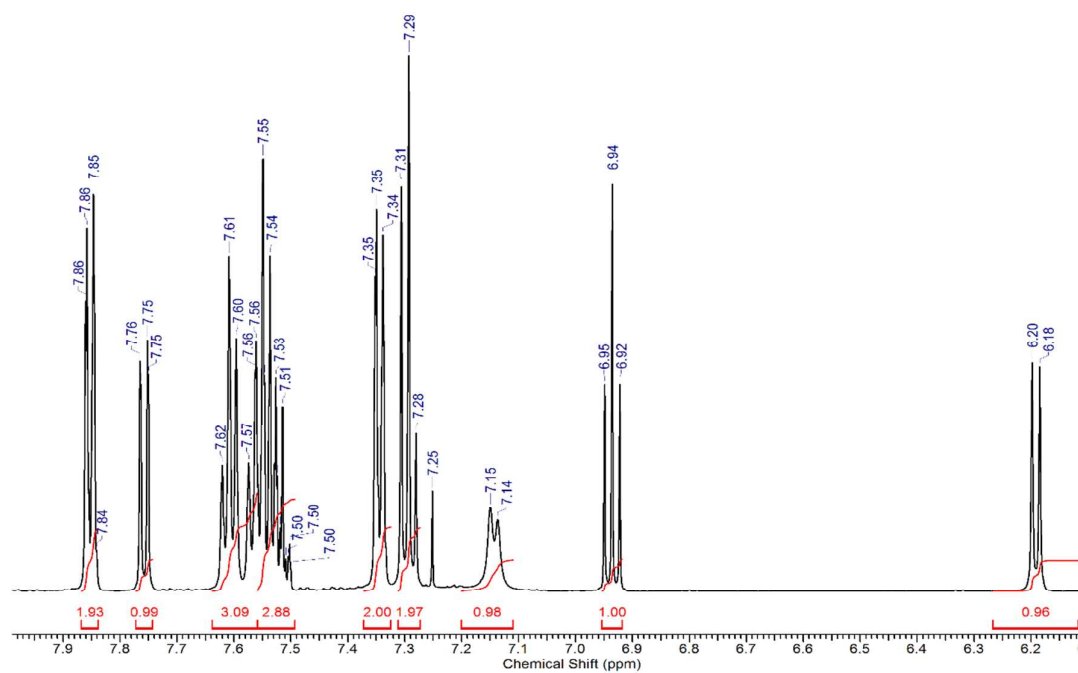
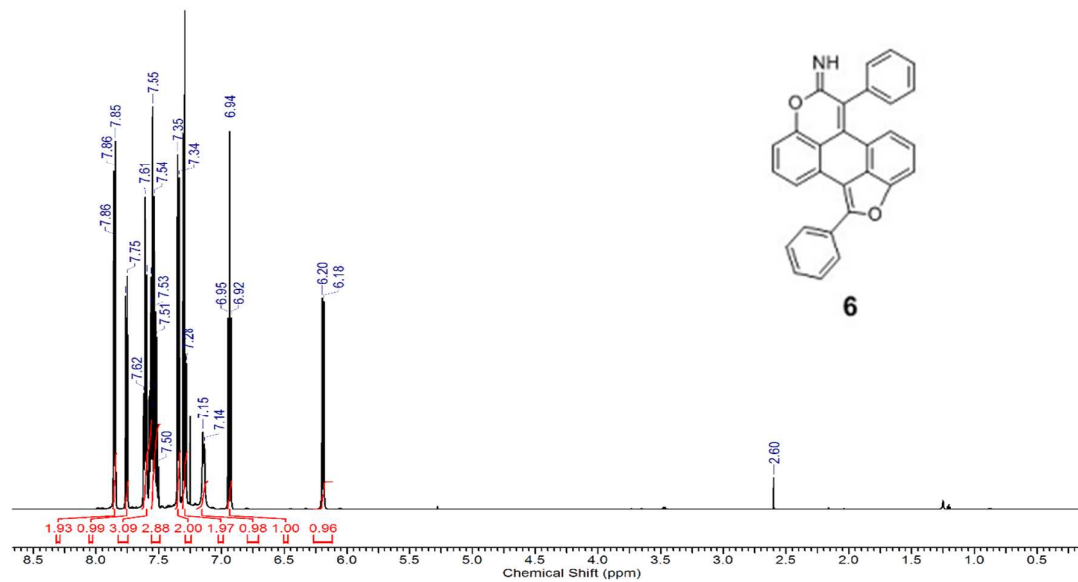


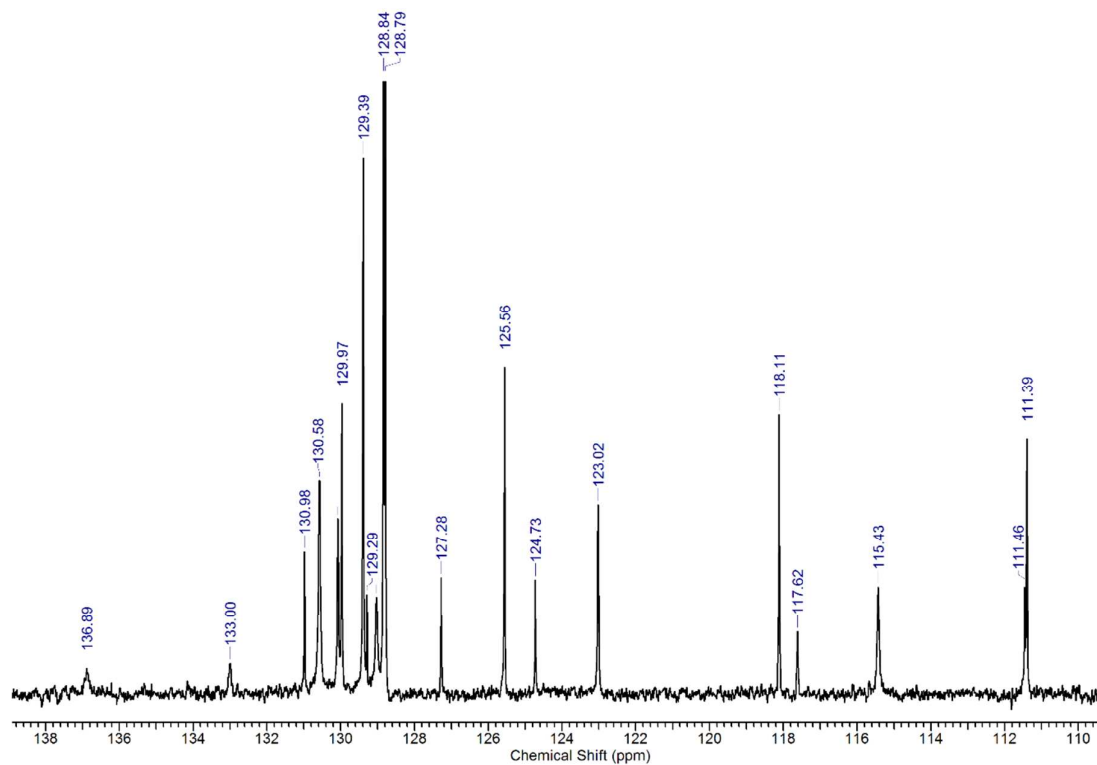
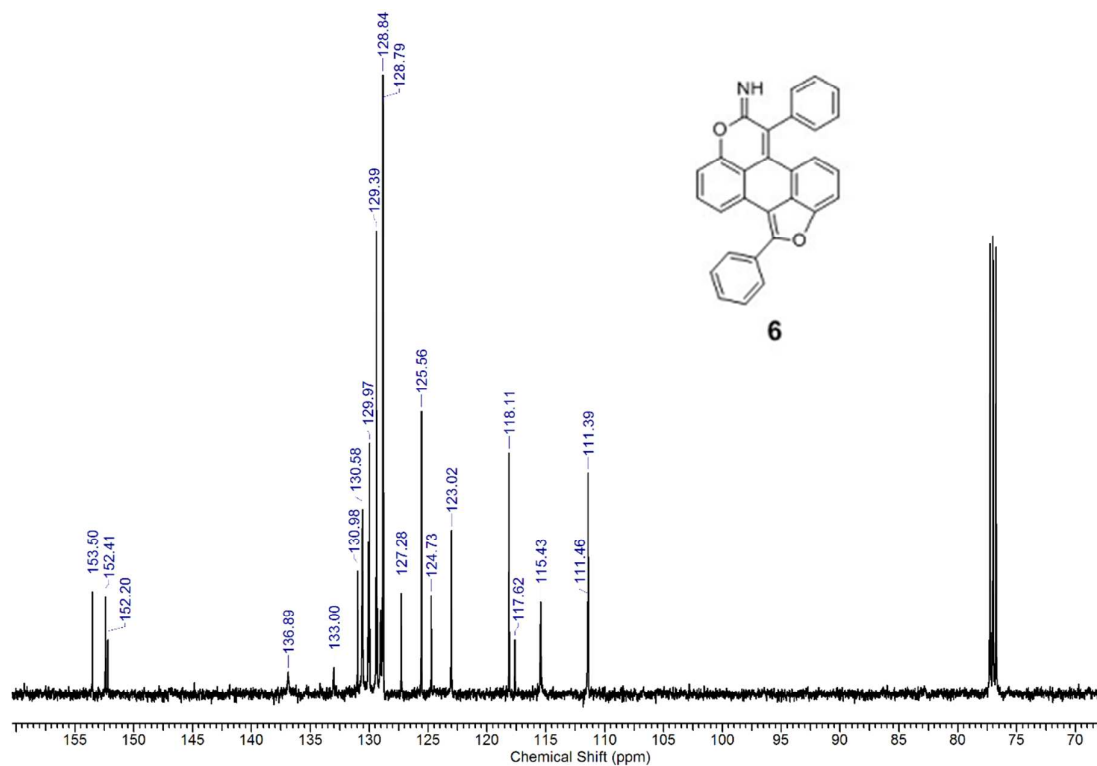
Fig. S 11c. Representation of **HOMO(-1)** orbital (*left*) and **LUMO(+1)** orbital (*right*) for compound **(15)**.

NMR Spectra

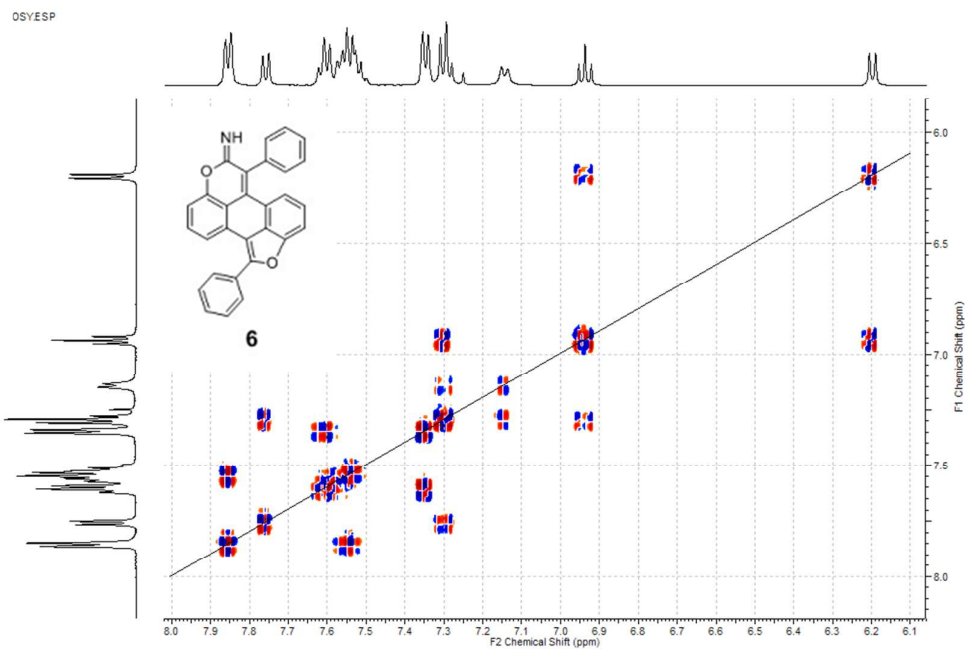
(6) 1,6-Diphenyl-7H-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-de]chromen-7-imine



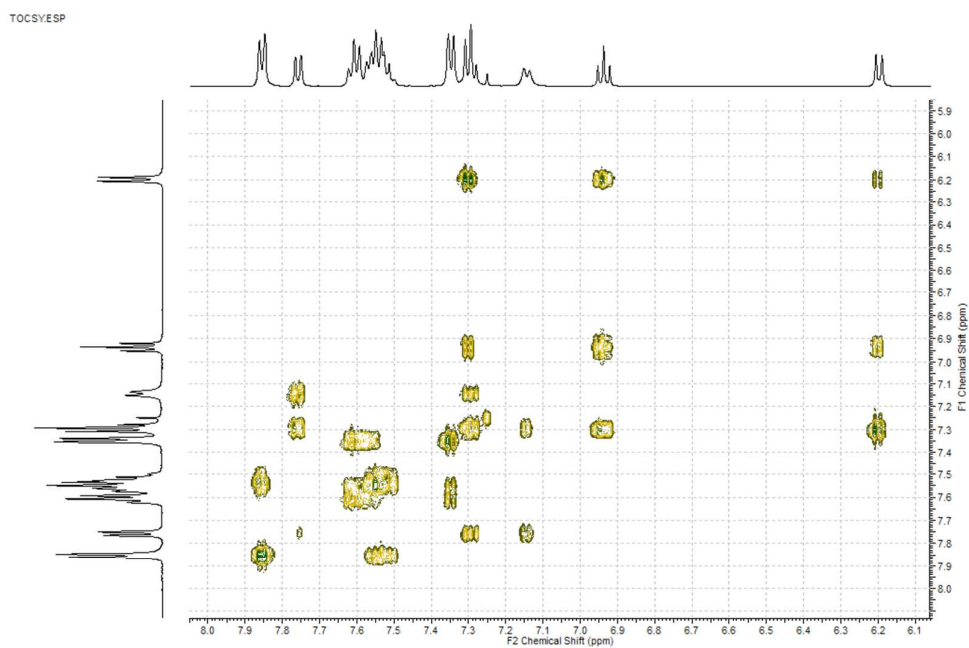
¹H NMR (600 MHz) spectrum of compound (**6**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.



¹³C NMR (125 MHz) spectrum of compound (**6**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

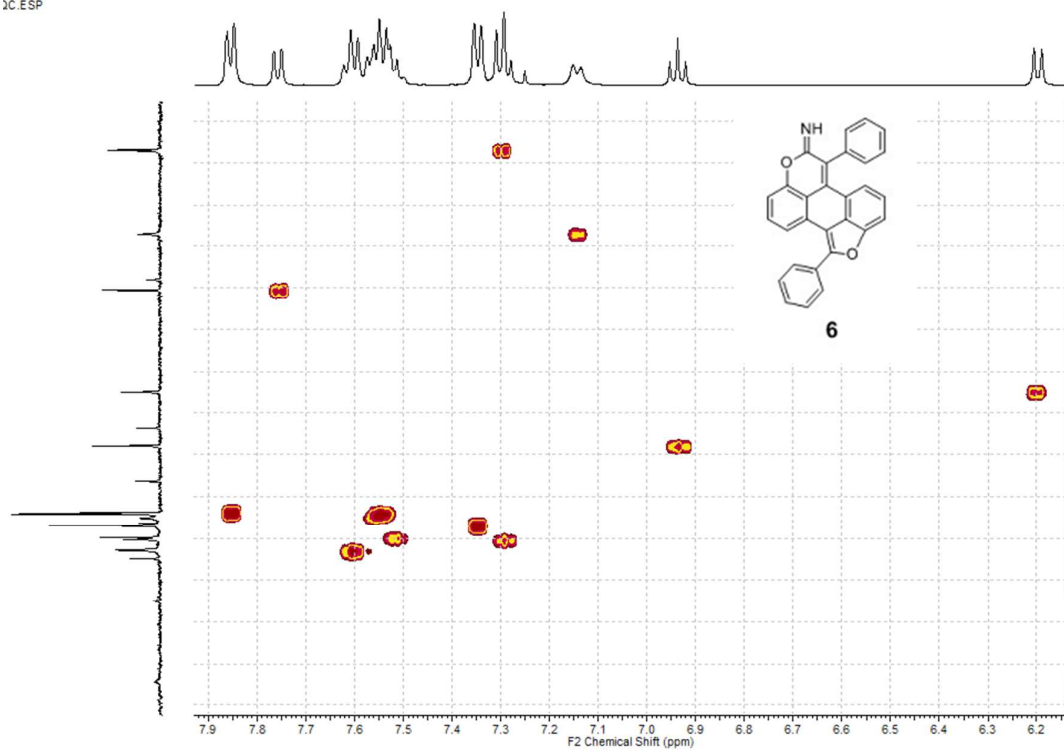


^1H - ^1H DQF-COSY NMR (500 MHz) spectrum of compound (6).



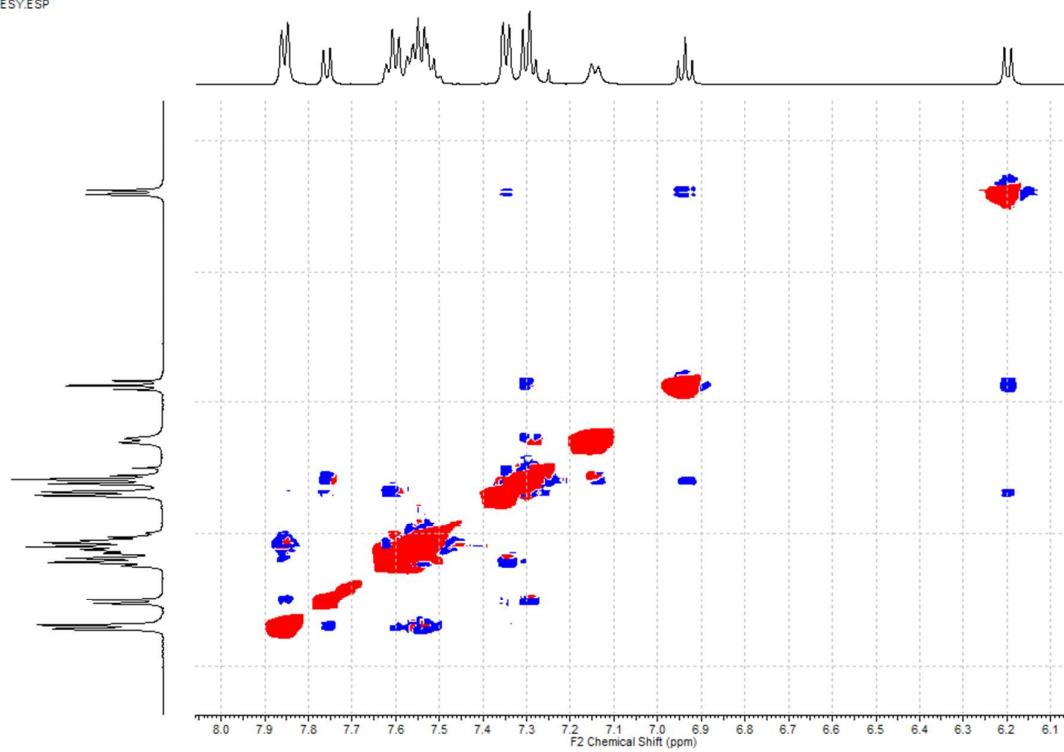
^1H - ^1H 2D TOCSY NMR (500 MHz) spectrum of compound (6).

13C.ESP



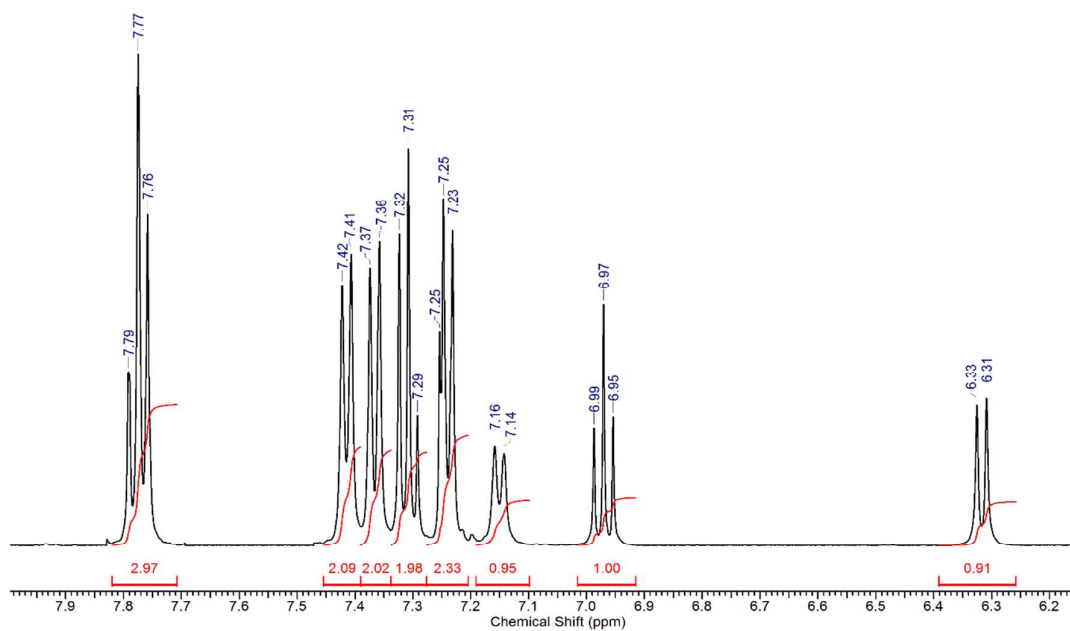
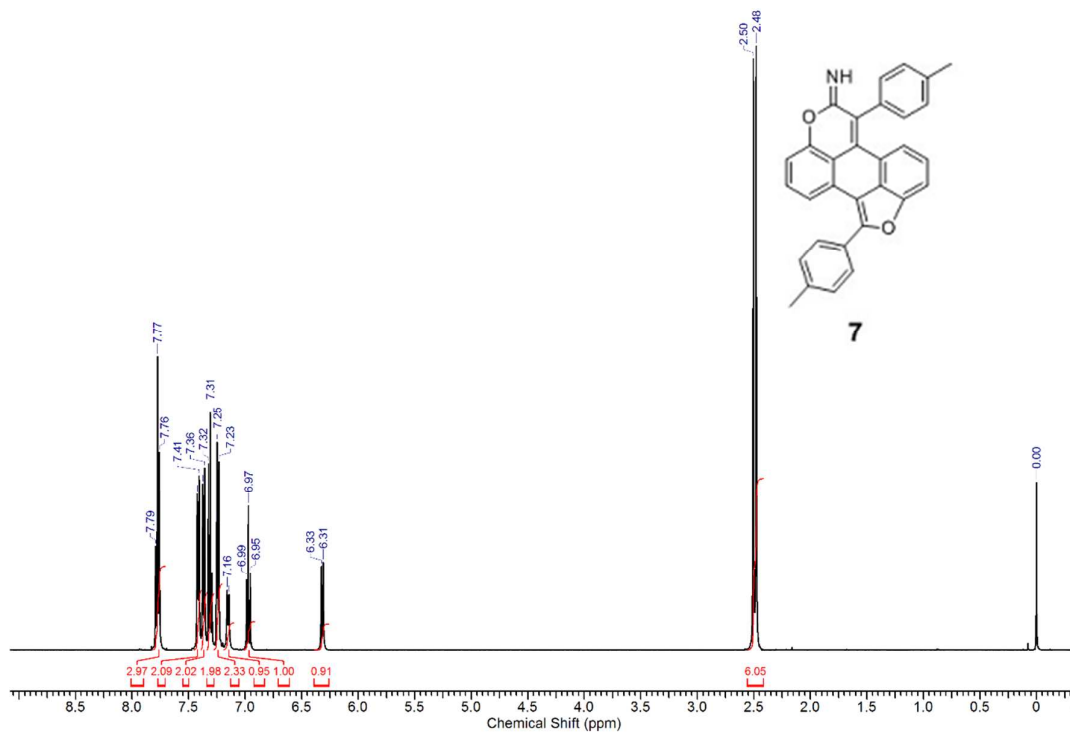
^1H - ^{13}C 2D HSQC NMR (500 MHz) spectrum of compound (6).

NOESY.ESP

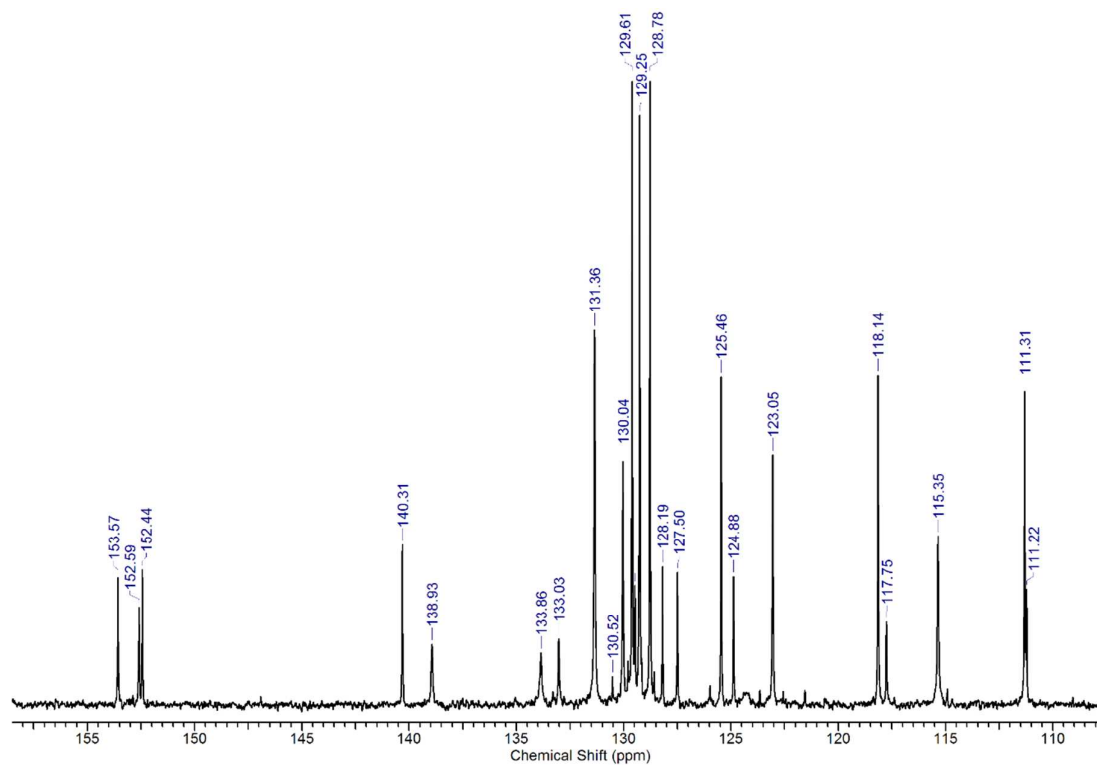
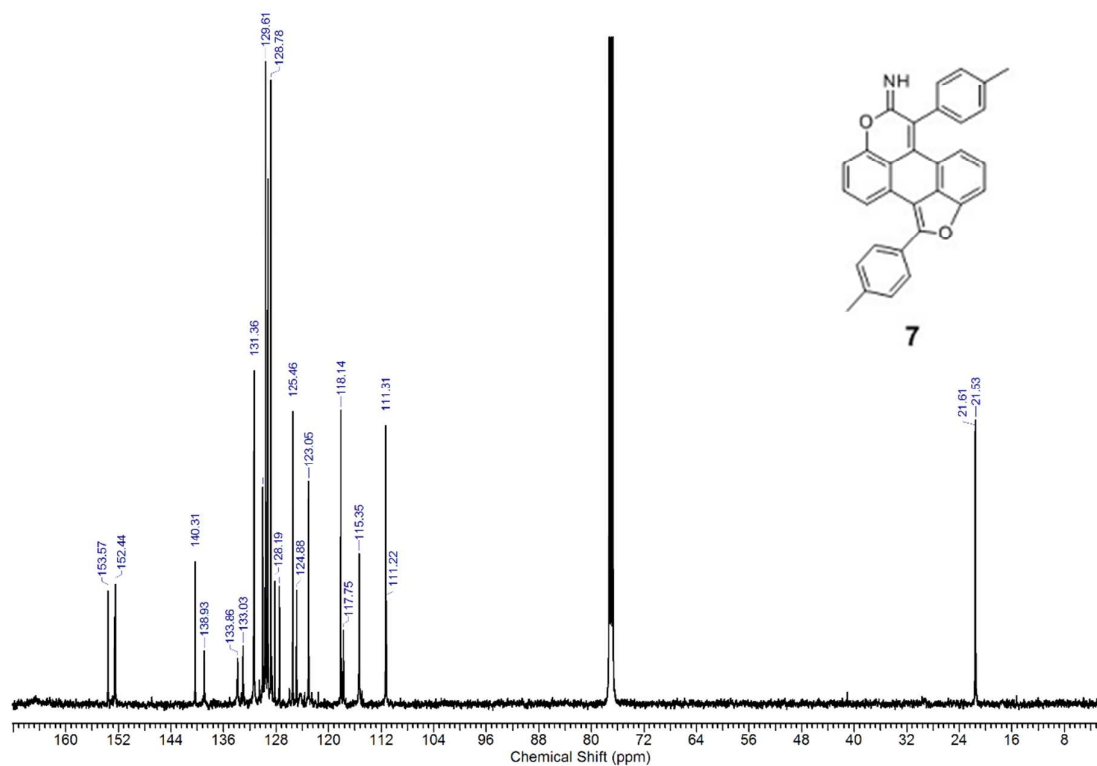


^1H - ^1H 2D NOESY (500 MHz) spectrum of compound (6).

(7) 1,6-Di-p-tolyl-7H-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-de]chromen-7-imine

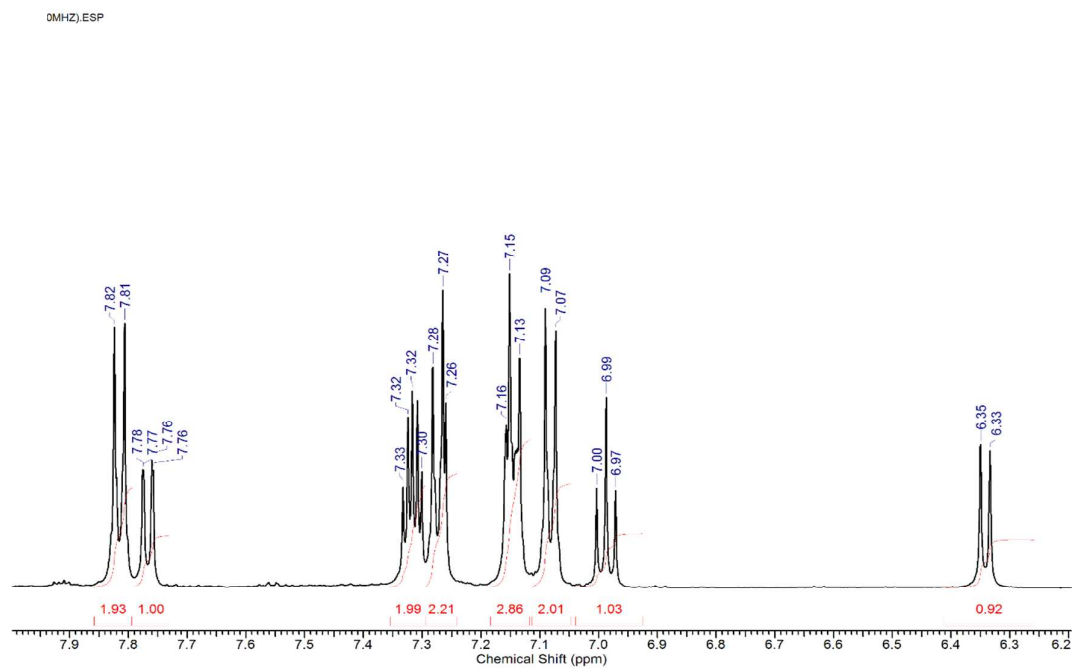
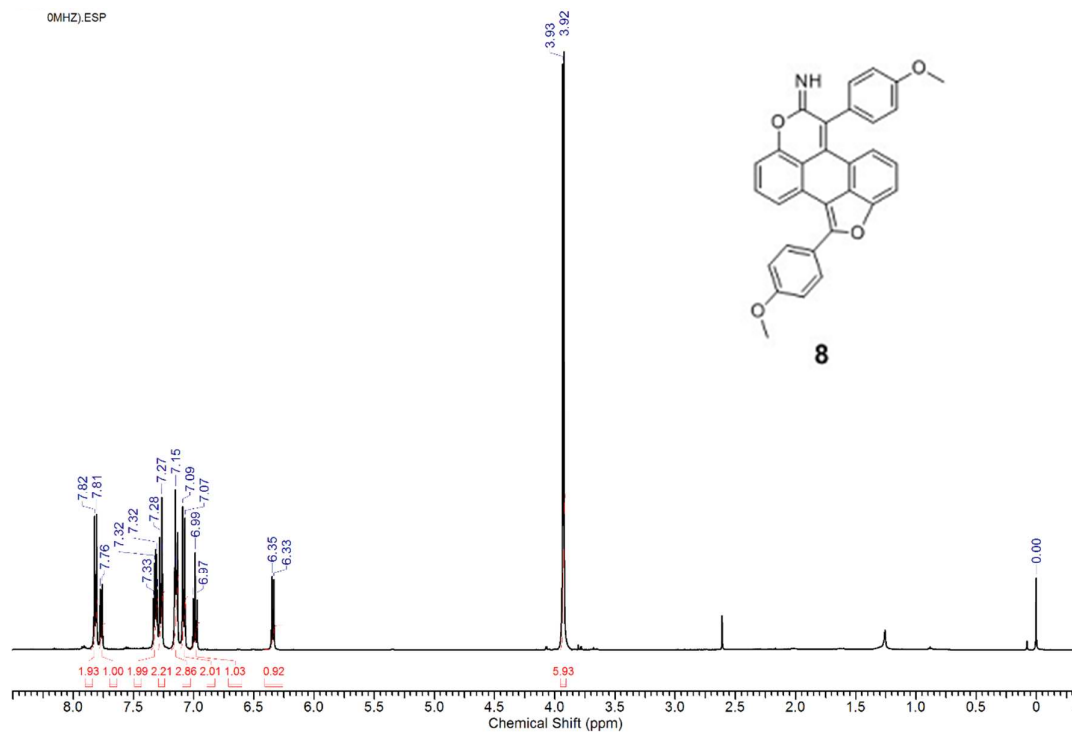


¹H NMR (500 MHz) spectrum of compound (**7**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

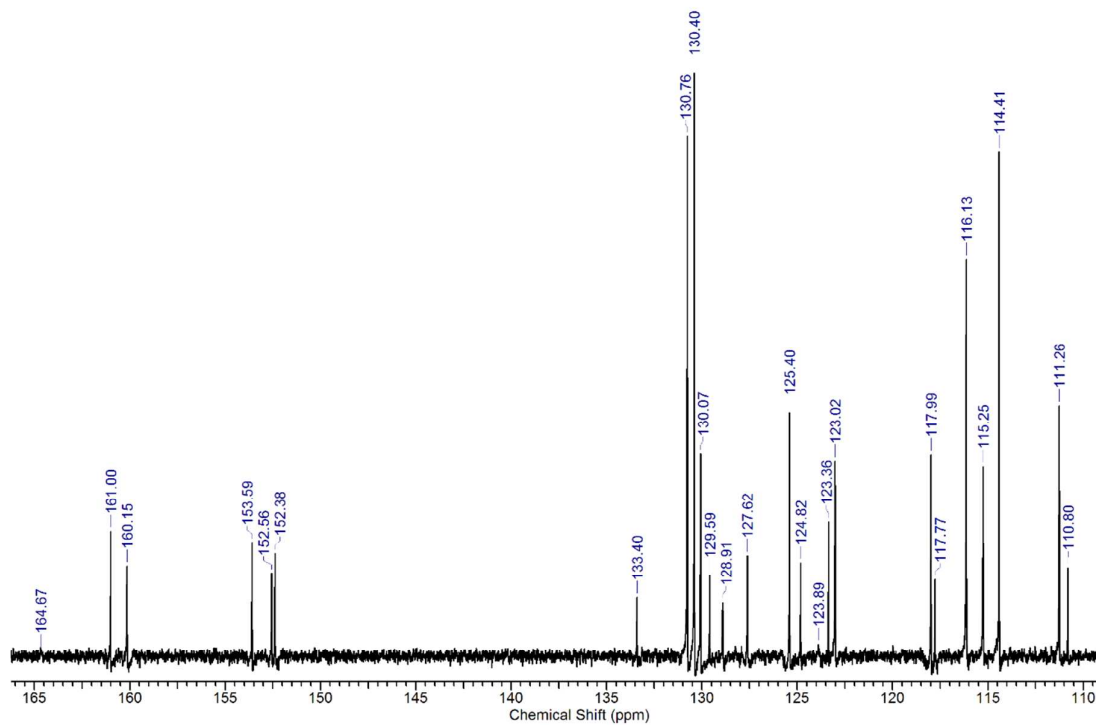
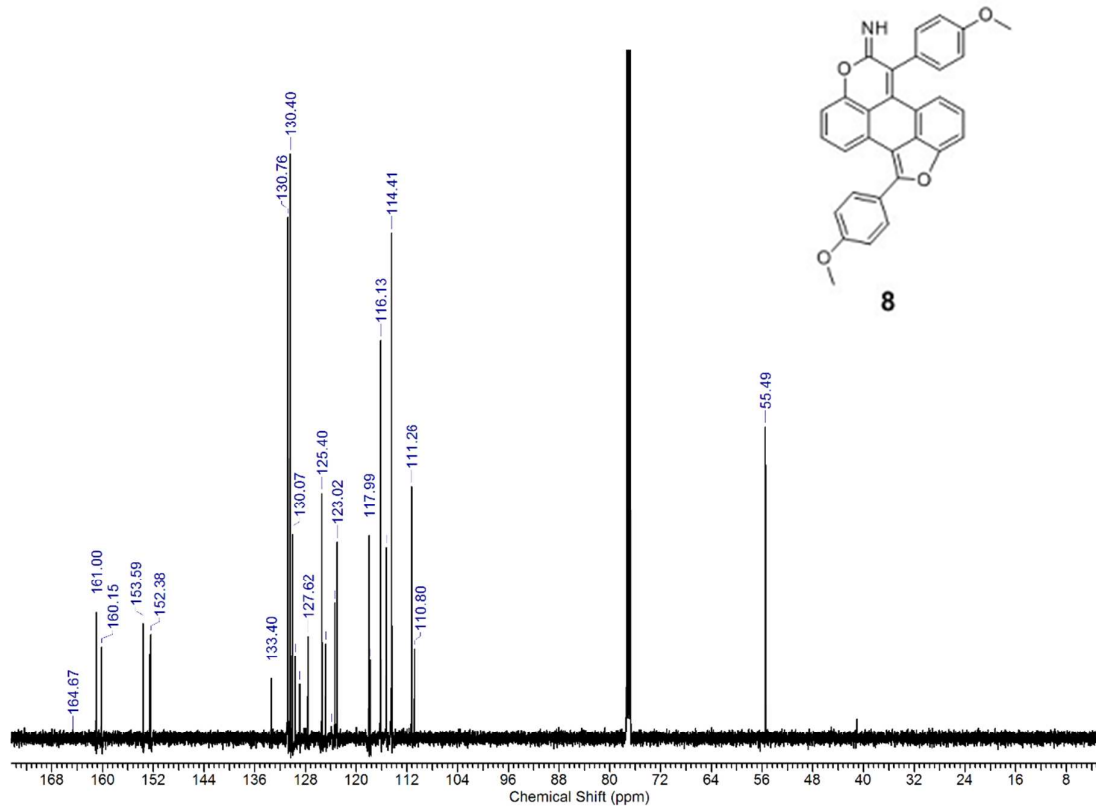


^{13}C NMR (125 MHz) spectrum of compound (**7**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

(8) 1,6-Bis(4-methoxyphenyl)-7H-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-de]chromen-7-imine

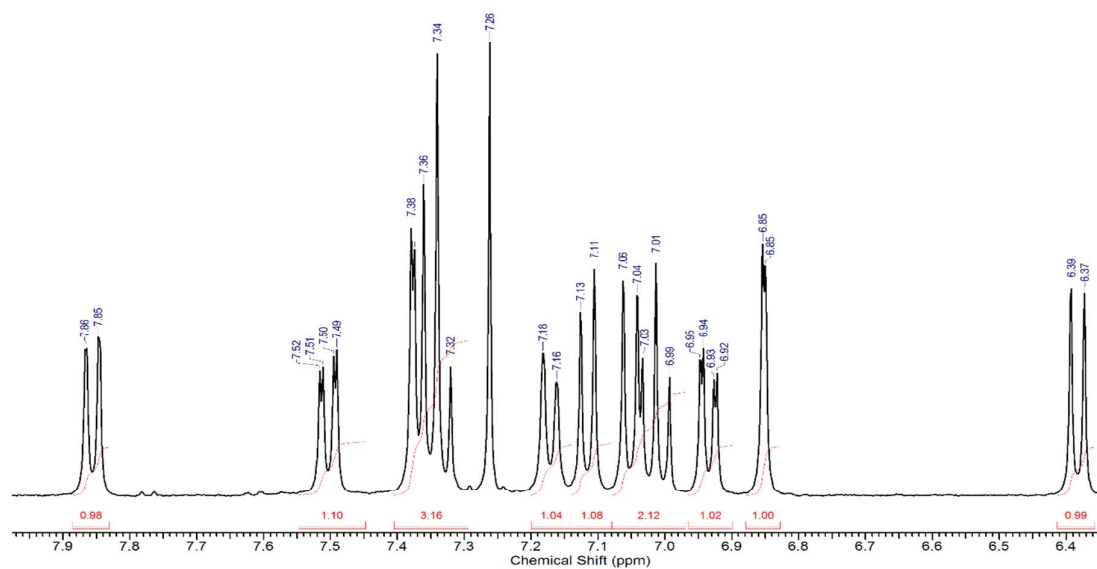
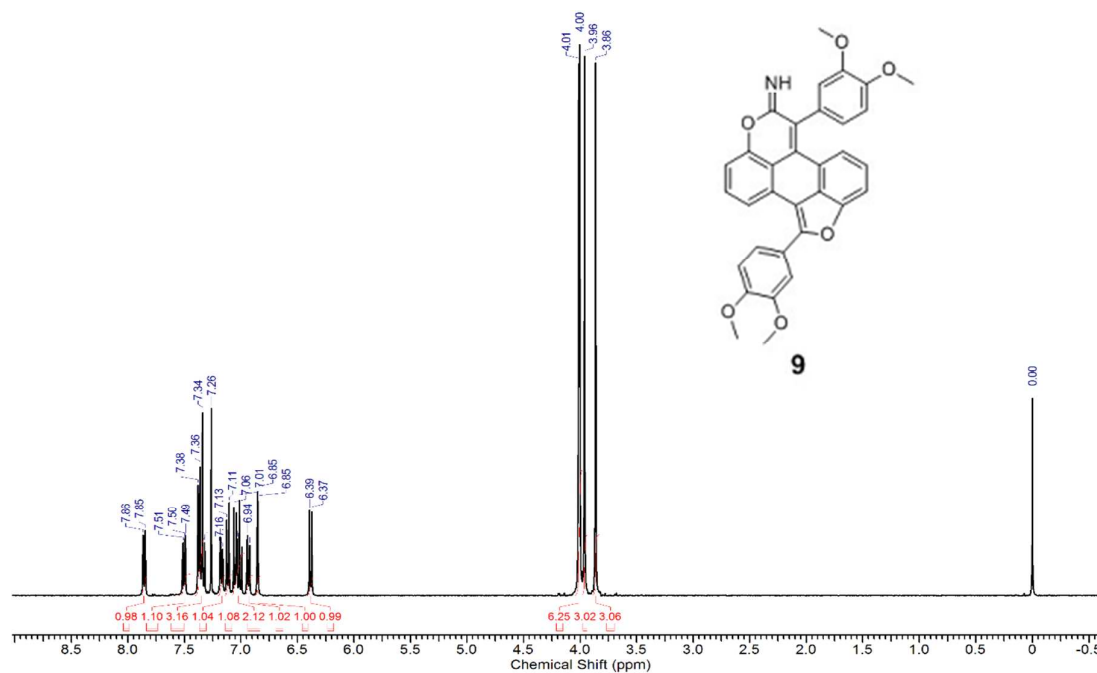


¹H NMR (500 MHz) spectrum of compound (**8**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

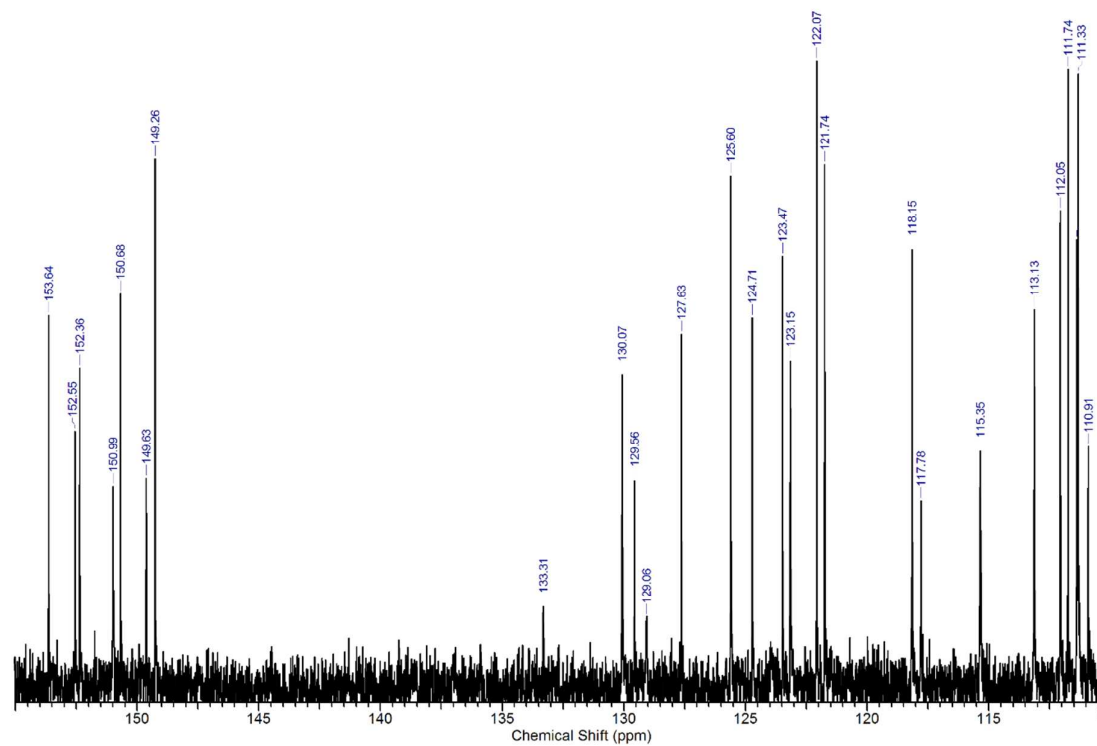
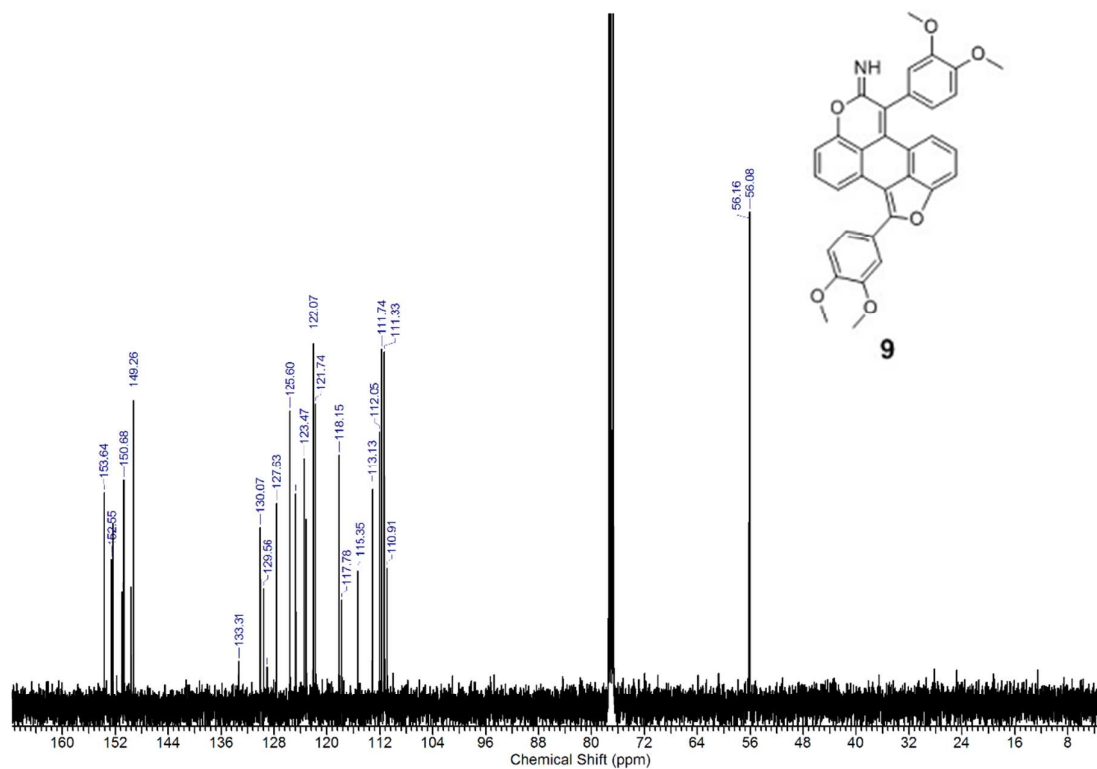


¹³C NMR (125 MHz) spectrum of compound **8**. Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

(9) 1,6-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-7H-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-de]chromen-7-imine

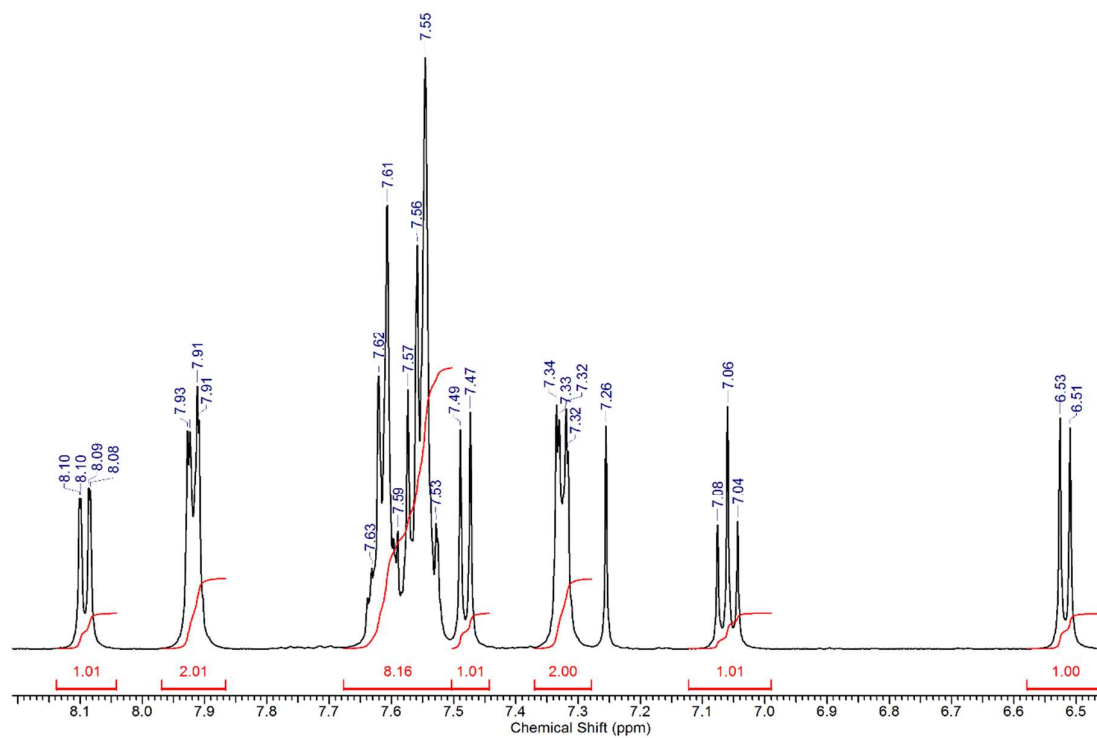
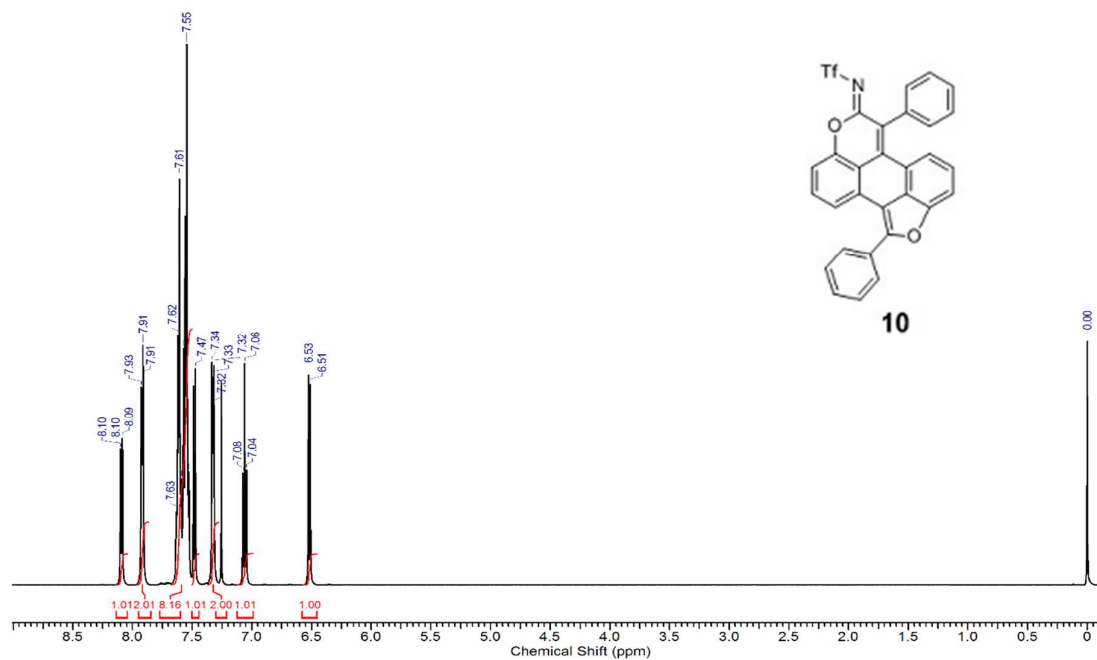


¹H NMR (500 MHz) spectrum of compound **(9)**. Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

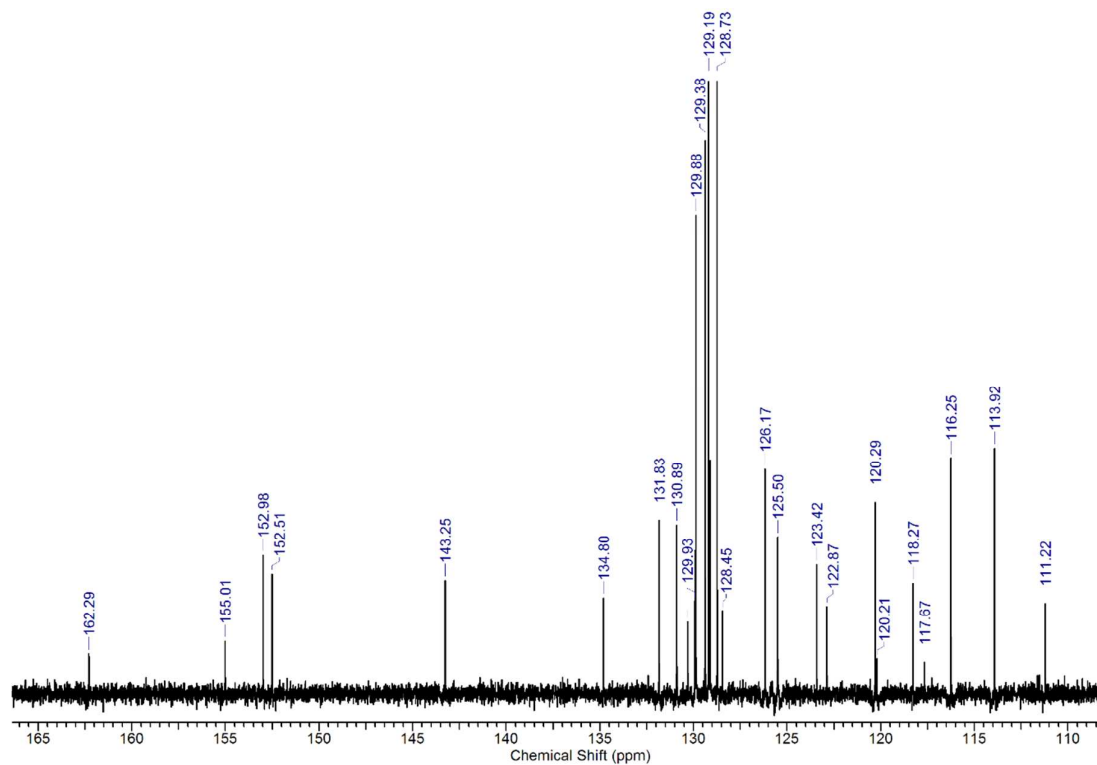
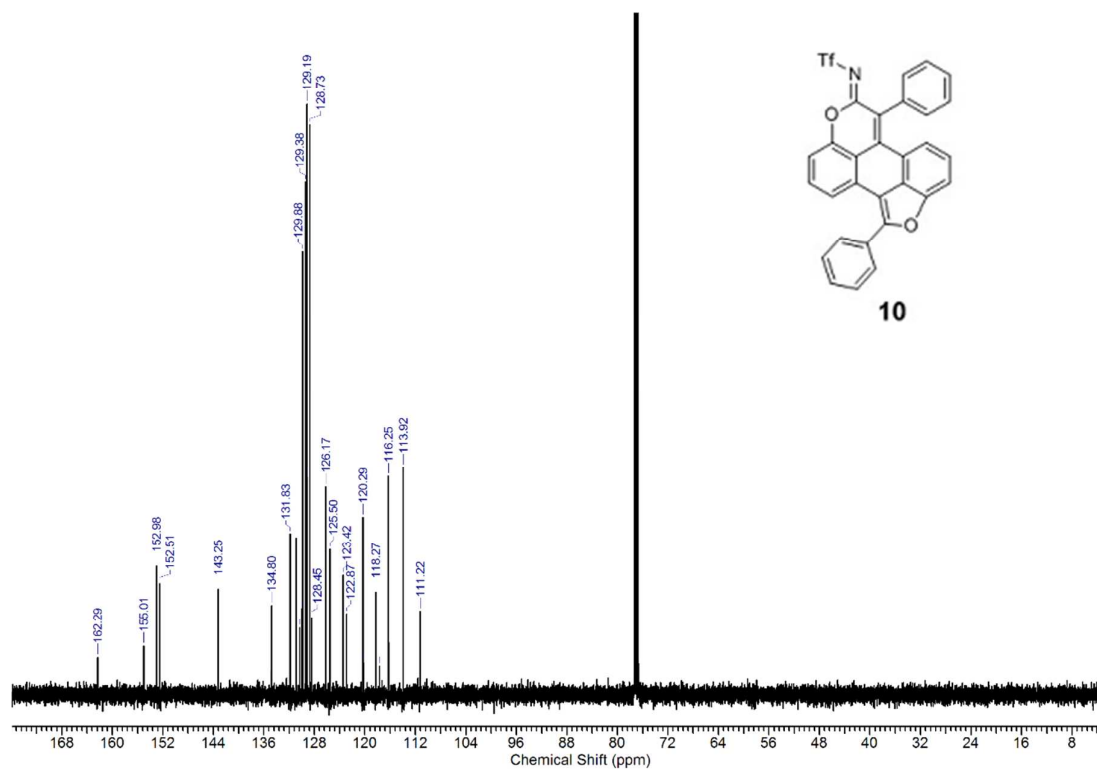


^{13}C NMR (125 MHz) spectrum of compound (**9**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

(10) *N*-(1,6-diphenyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

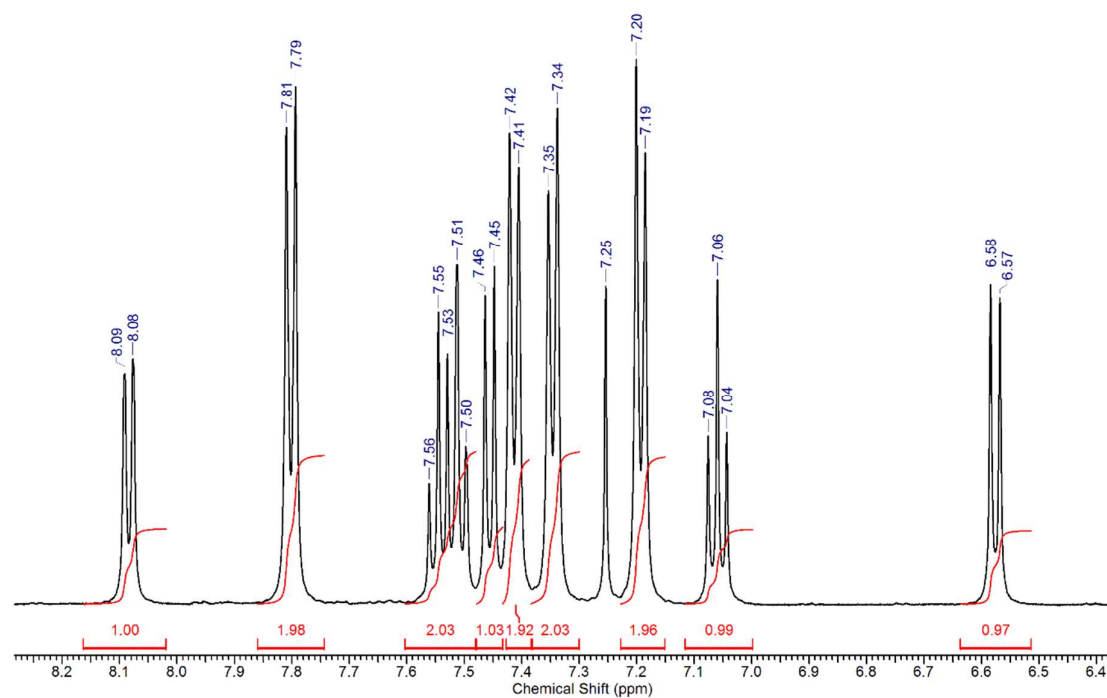
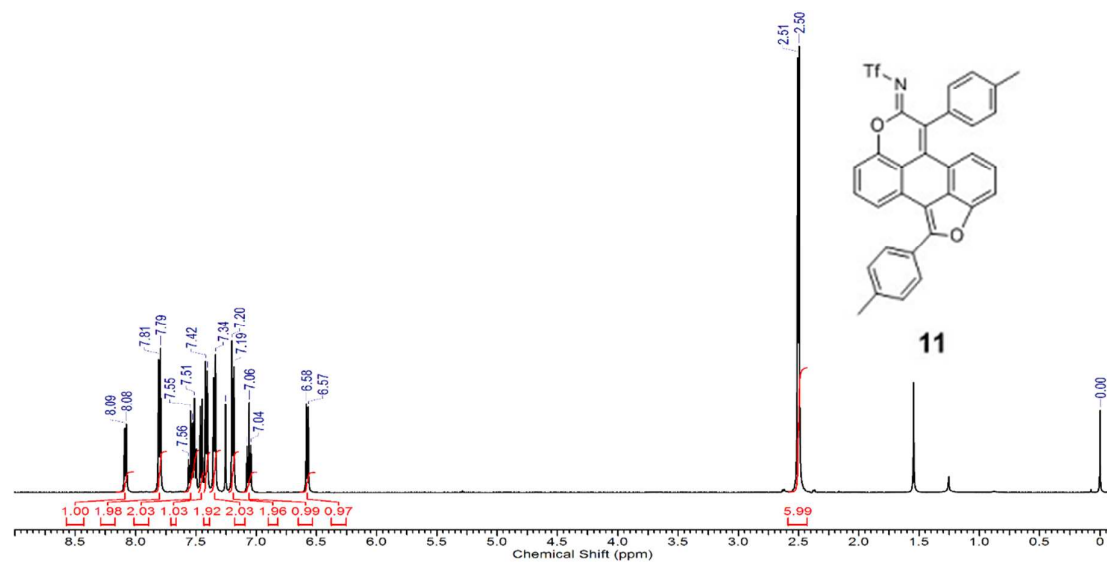


¹H NMR (500 MHz) spectrum of compound (**10**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

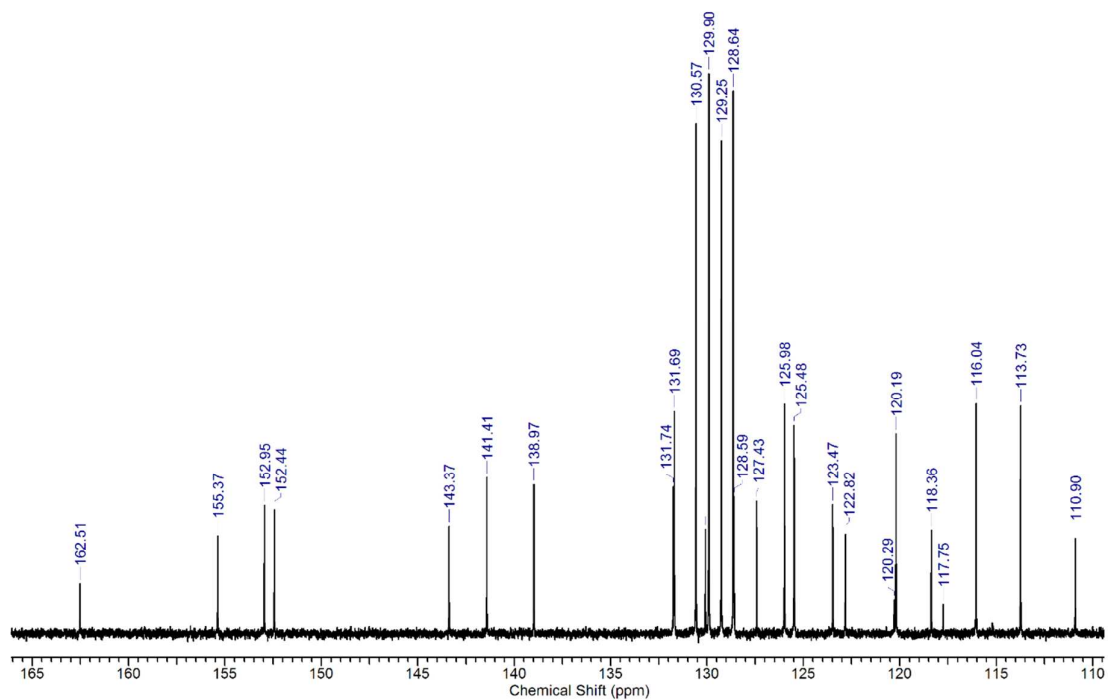
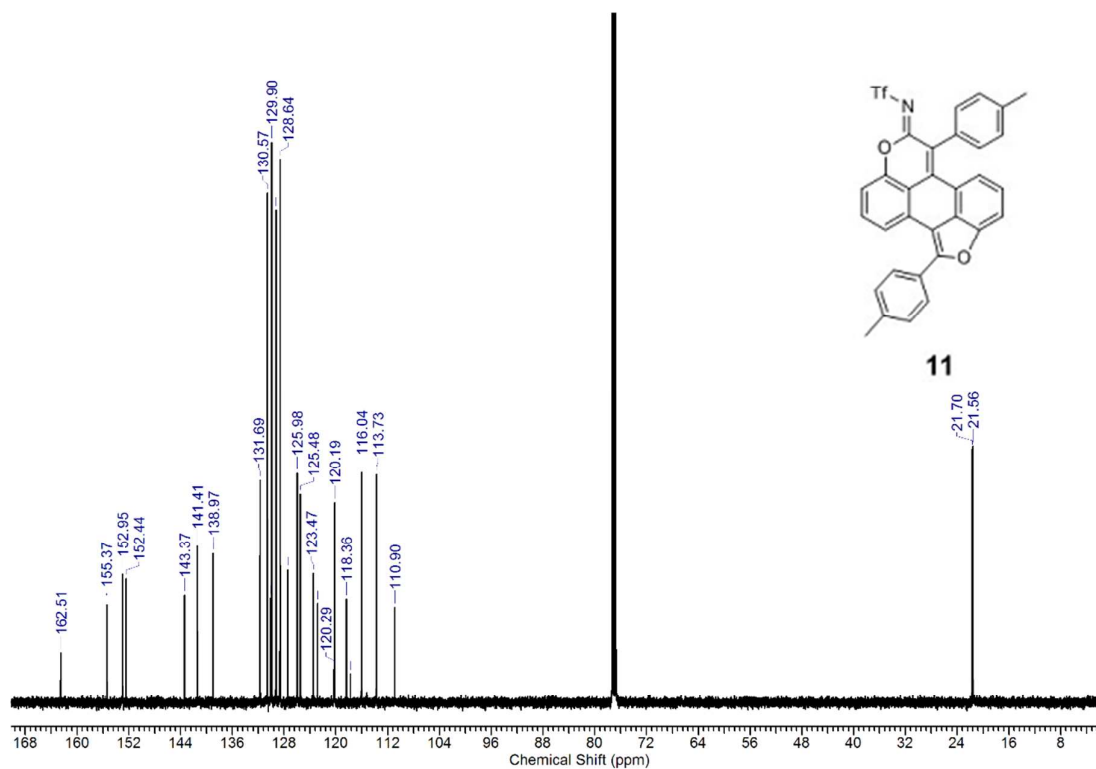


¹³C NMR (125 MHz) spectrum of compound (10). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

(11) *N*-(1,6-di-*p*-tolyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

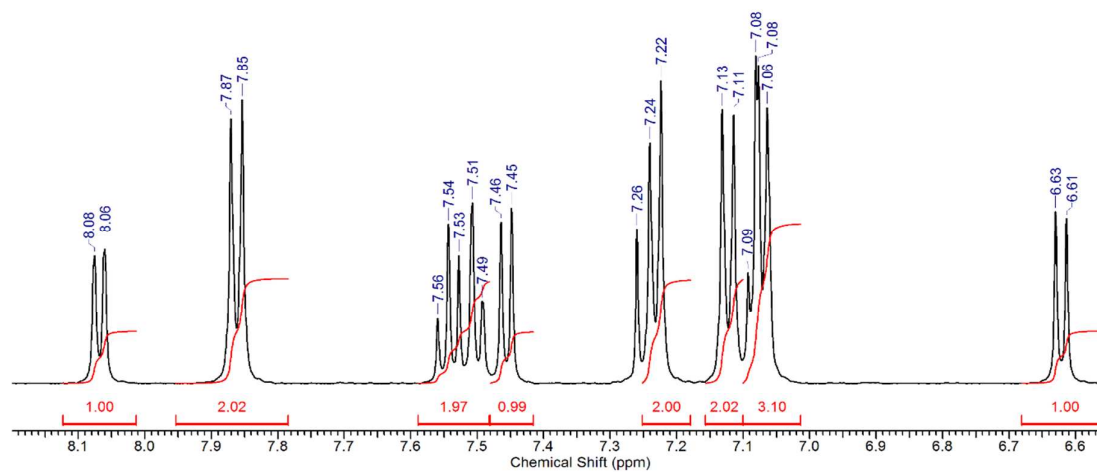
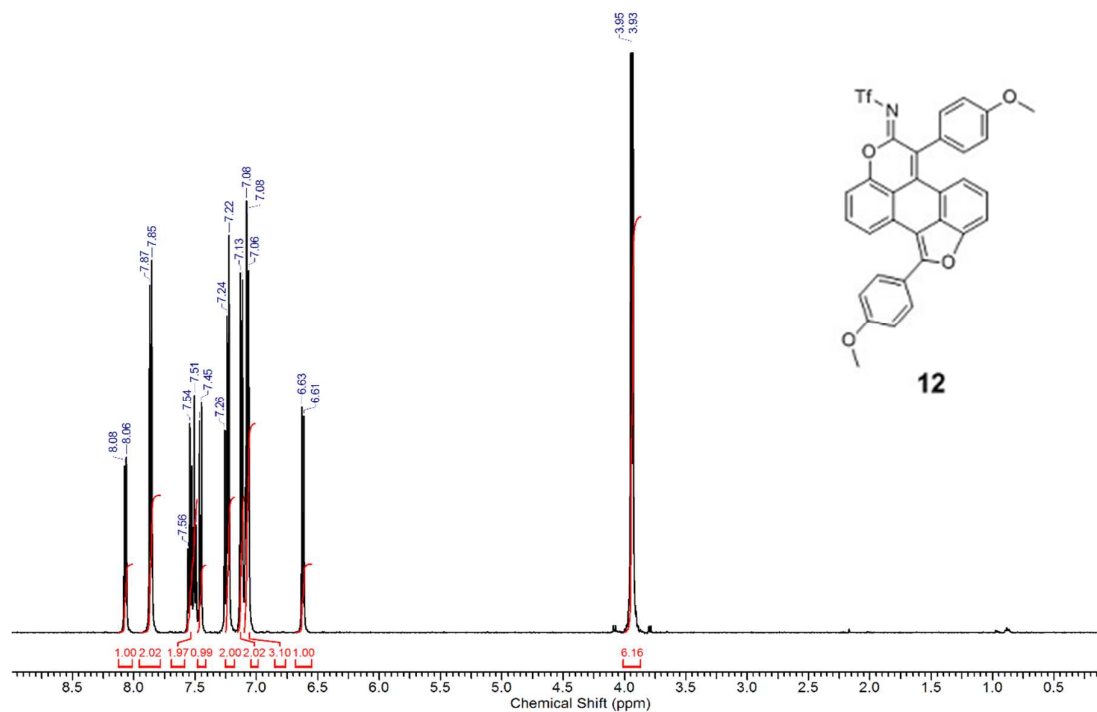


¹H NMR (500 MHz) spectrum of compound **(11)**. Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

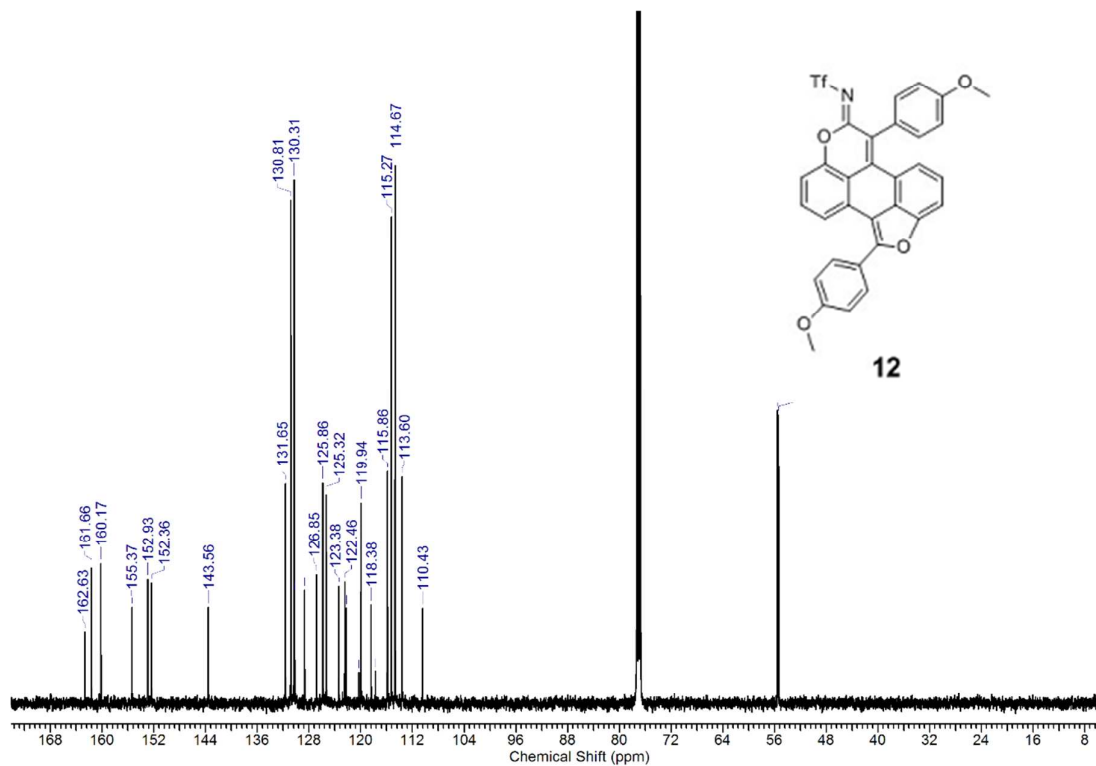


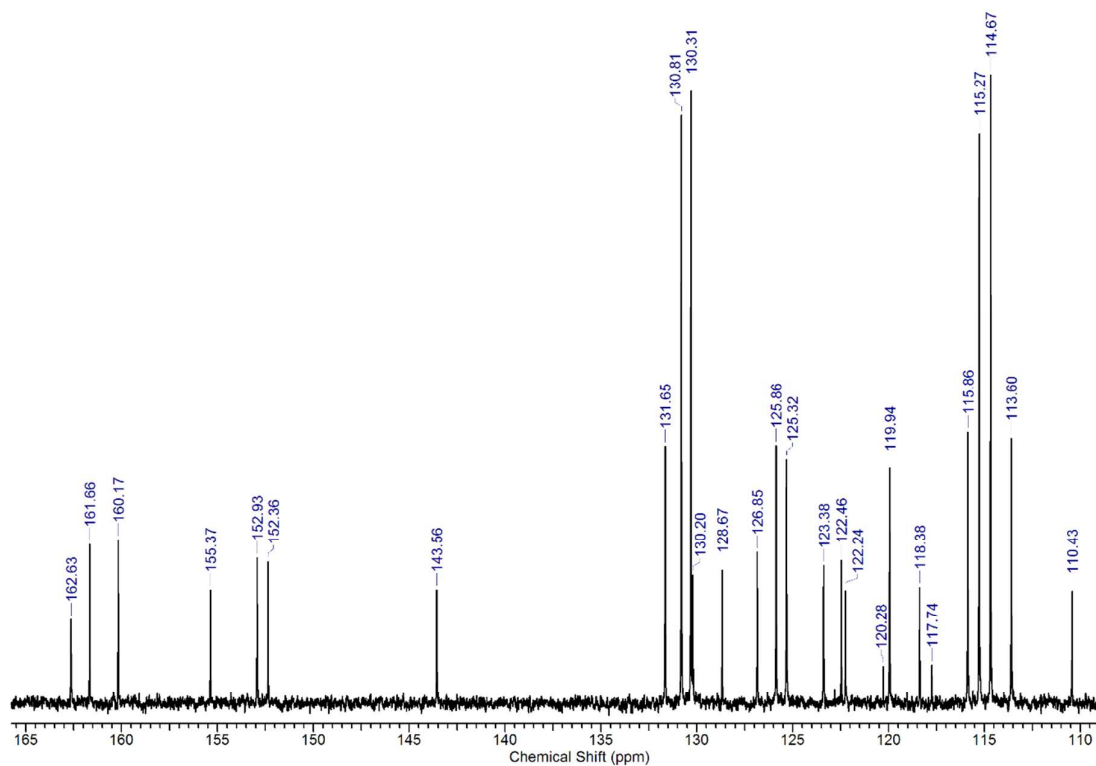
¹³C NMR (125 MHz) spectrum of compound (11). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

(12) *N*-(1,6-bis(4-methoxyphenyl)-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide



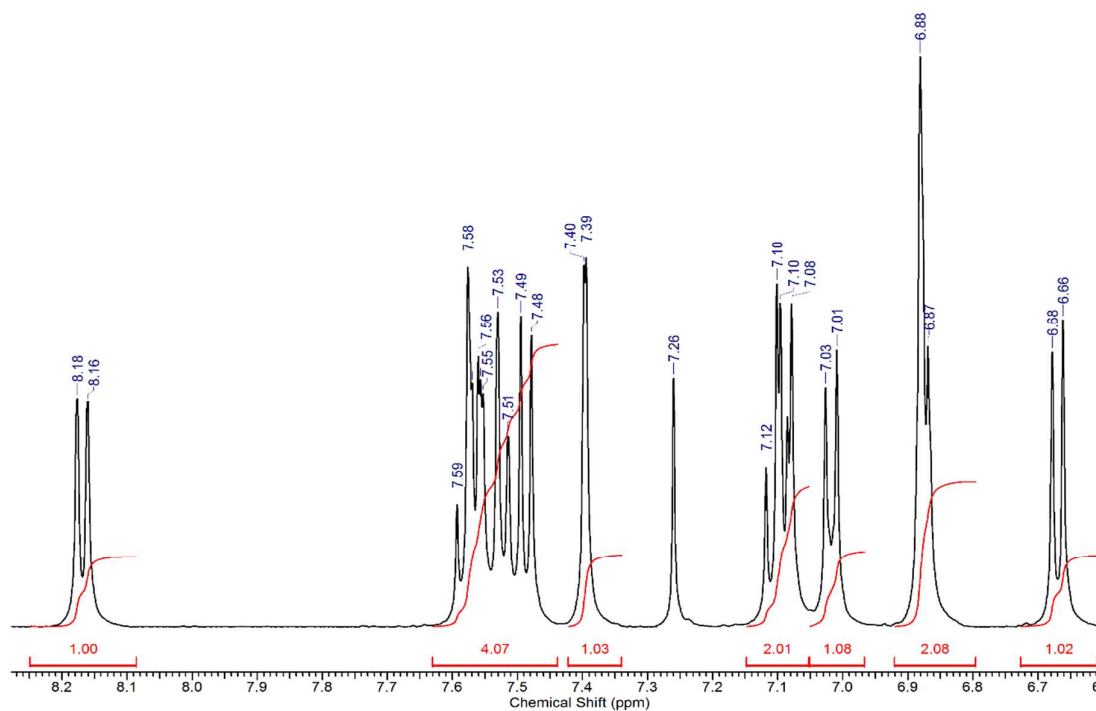
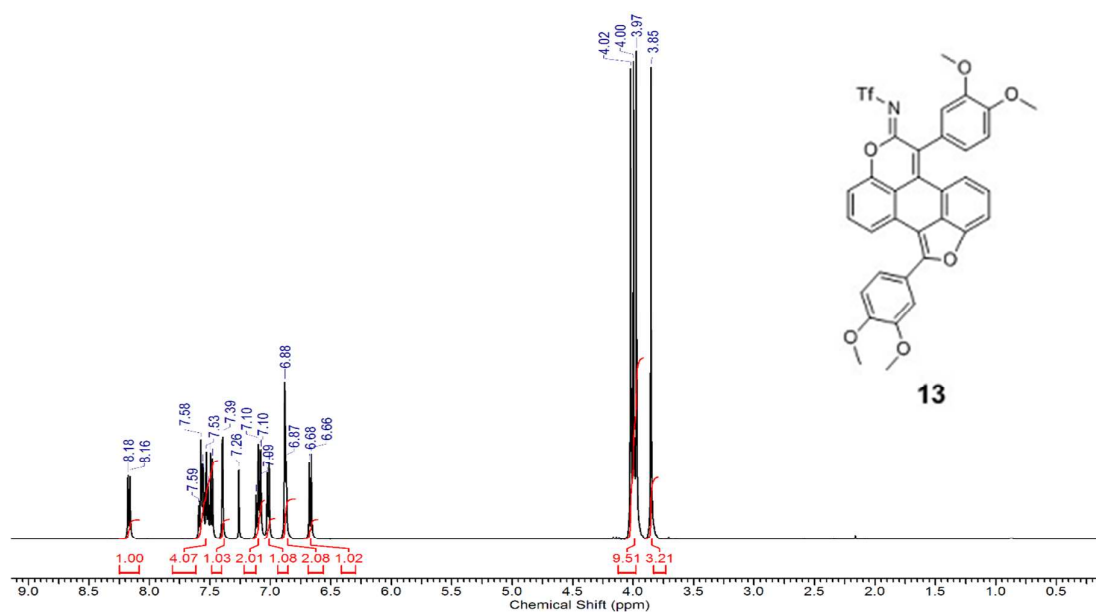
¹H NMR (500 MHz) spectrum of compound (**12**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.



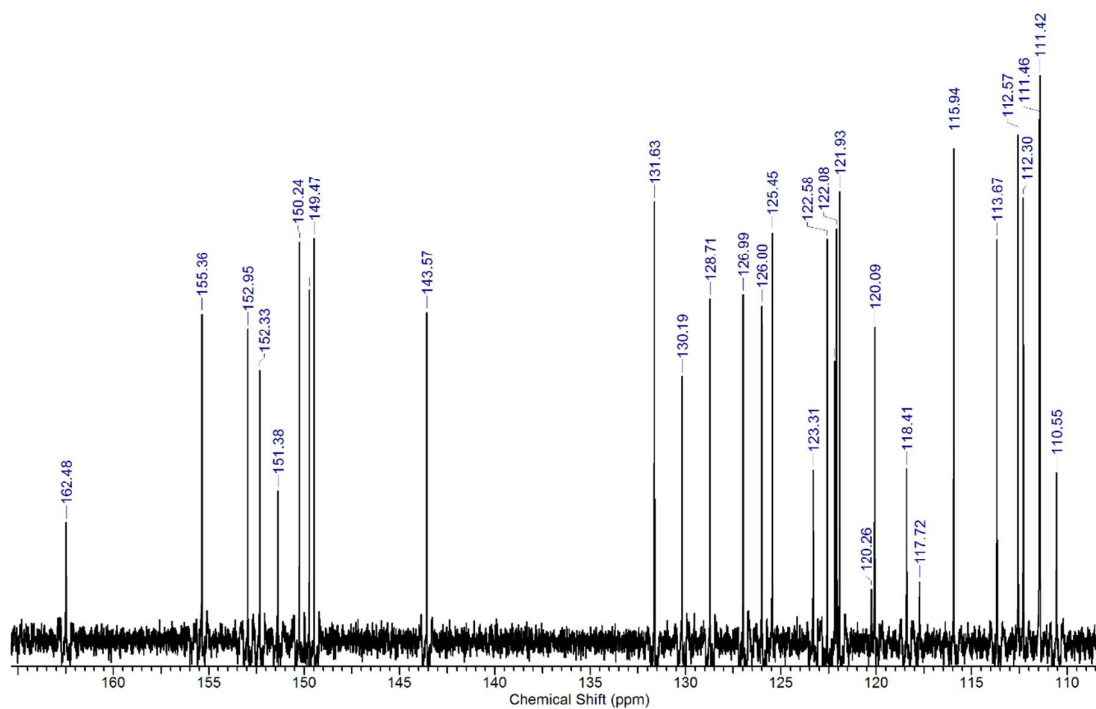
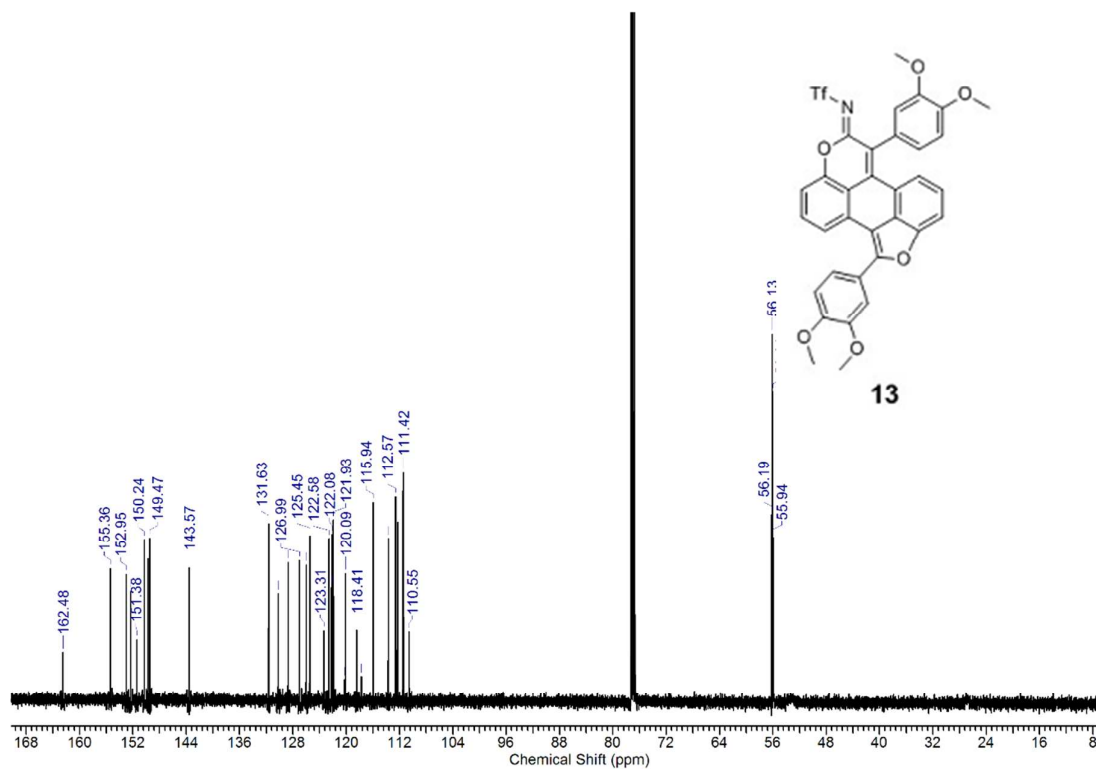


¹³C NMR (125 MHz) spectrum of compound **(12)**. Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

(13) *N*-(1,6-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

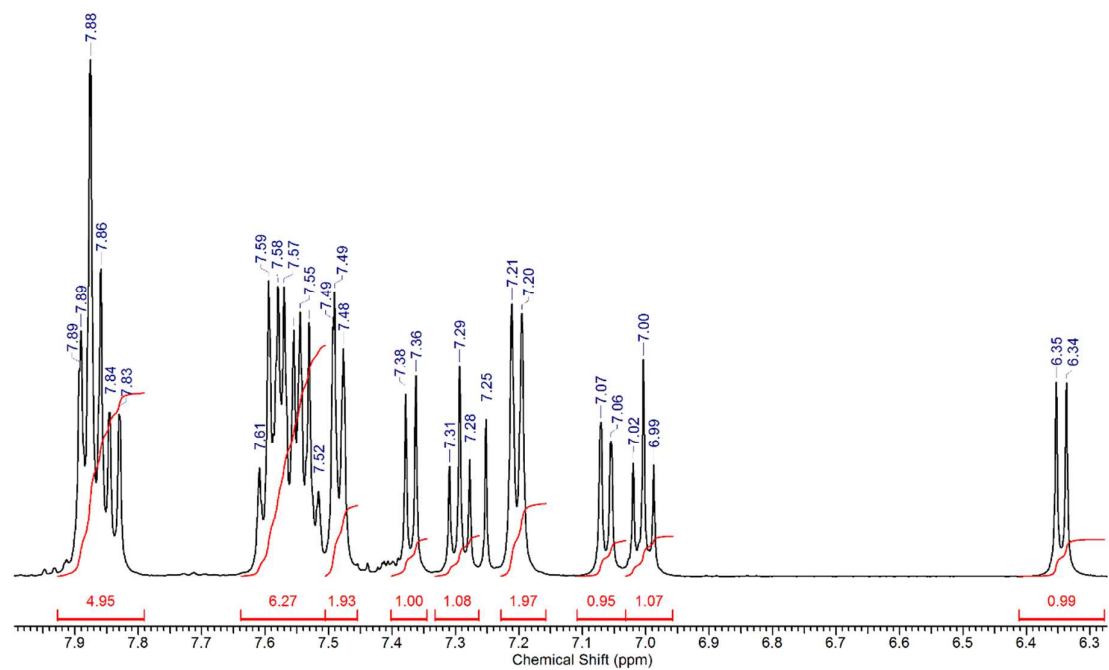
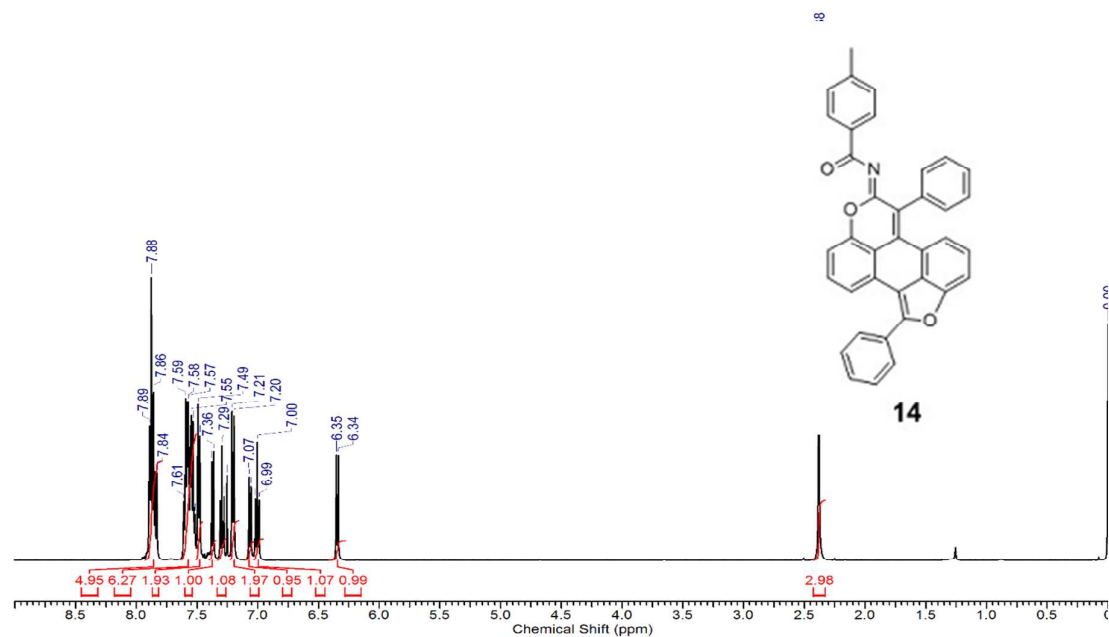


¹H NMR (500 MHz) spectrum of compound (**13**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

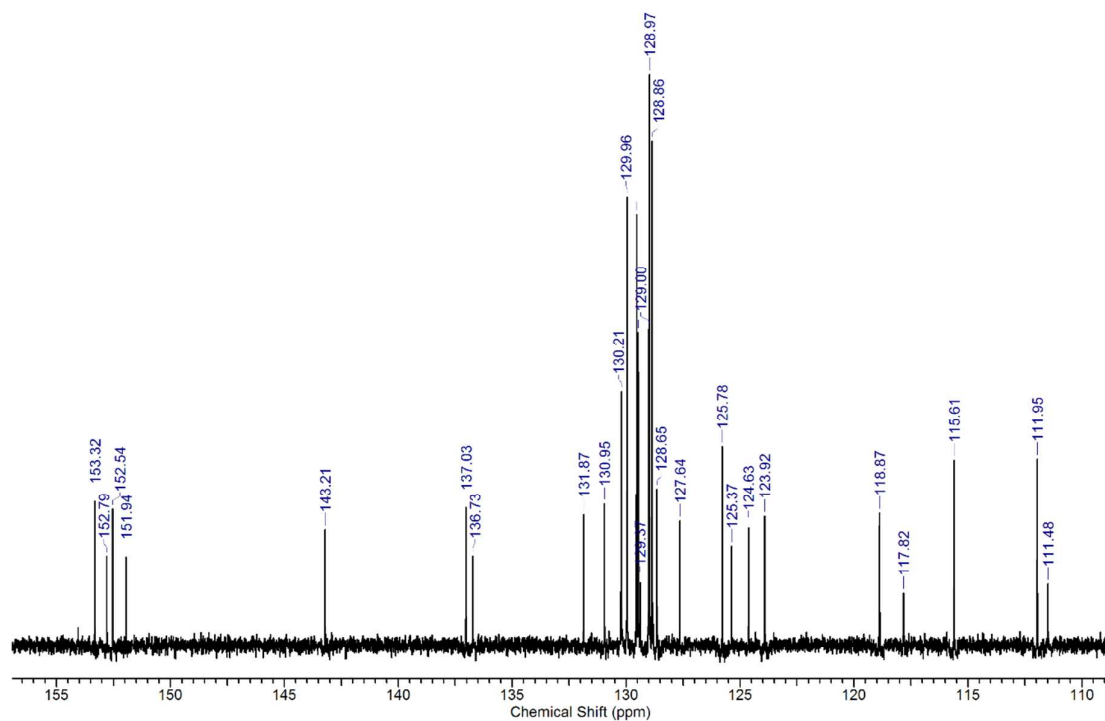
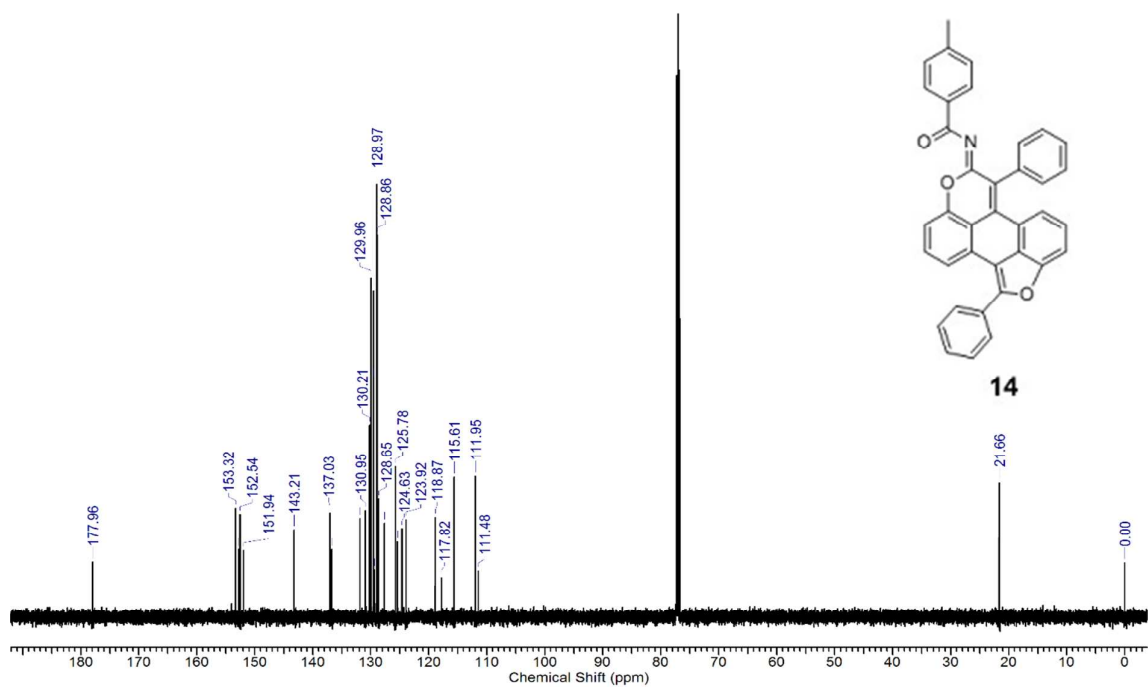


^{13}C NMR (125 MHz) spectrum of compound (**13**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

(14) *N*-(1,6-diphenyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-4-methylbenzamide

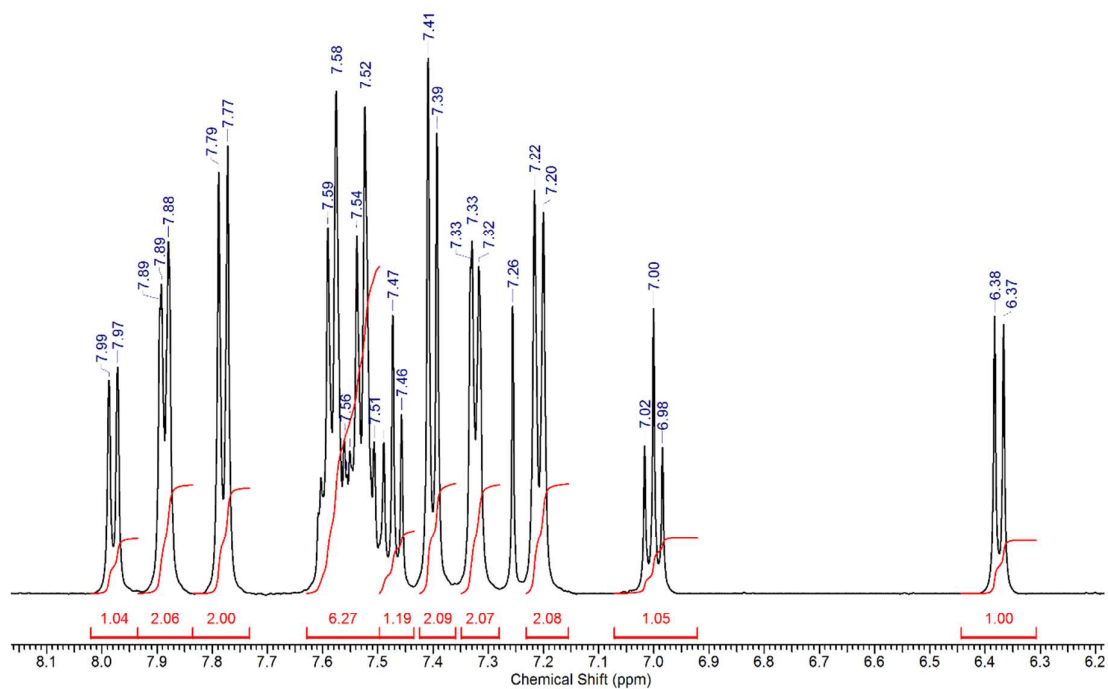
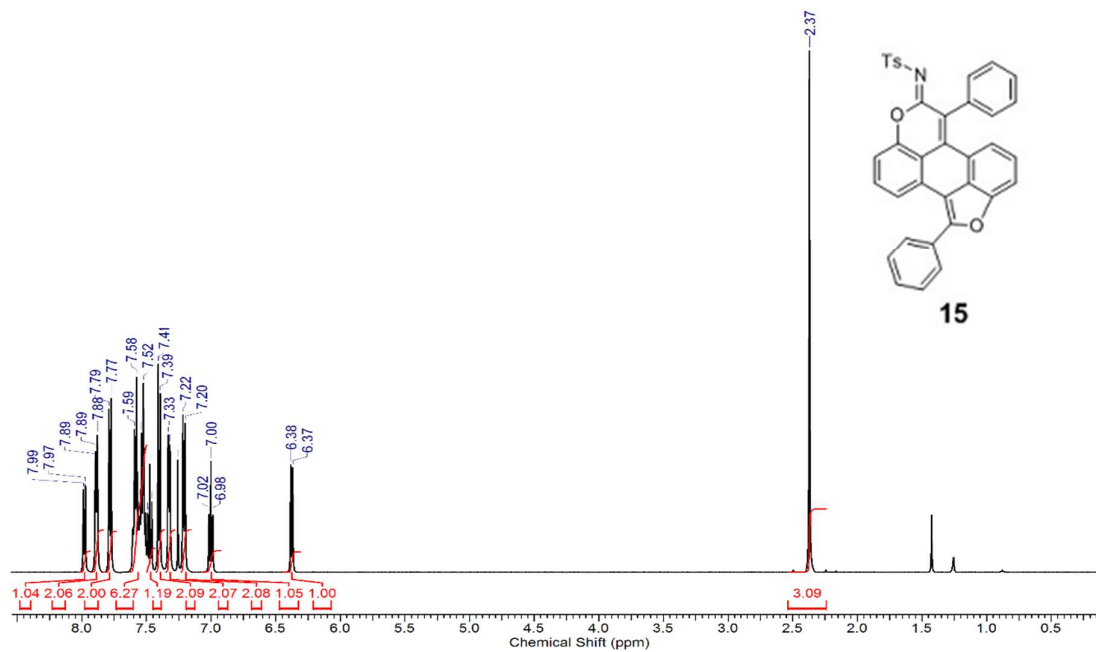


^1H NMR (500 MHz) spectrum of compound (**14**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

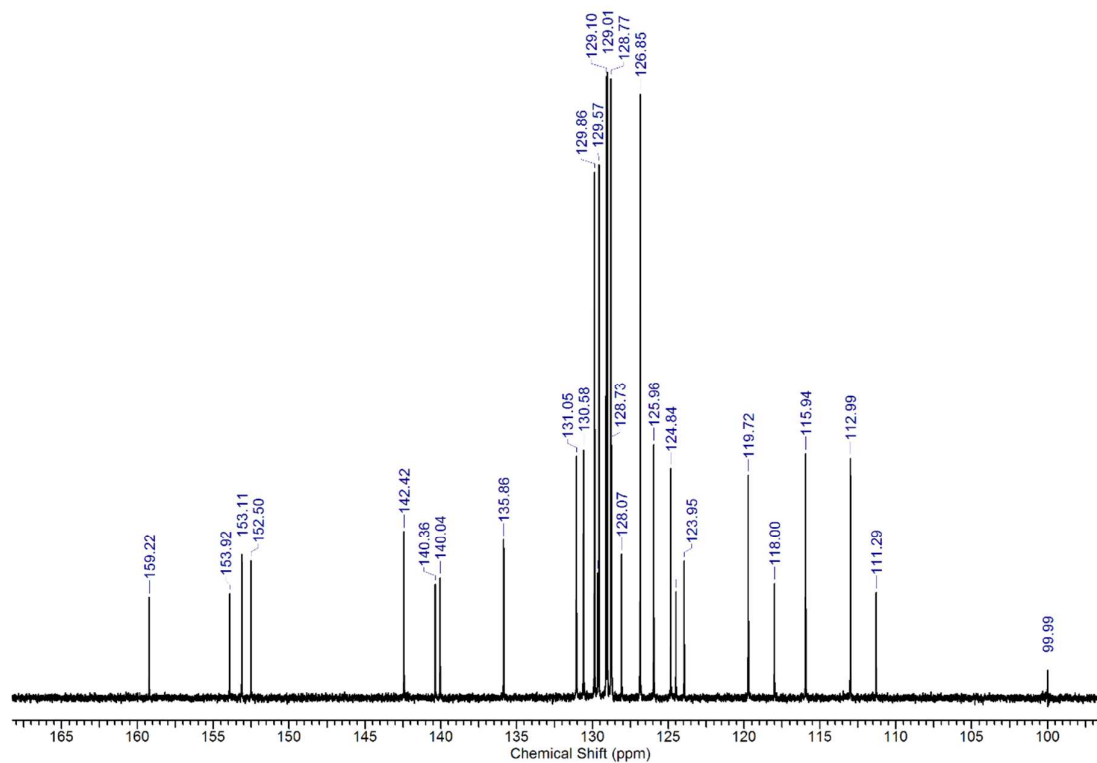
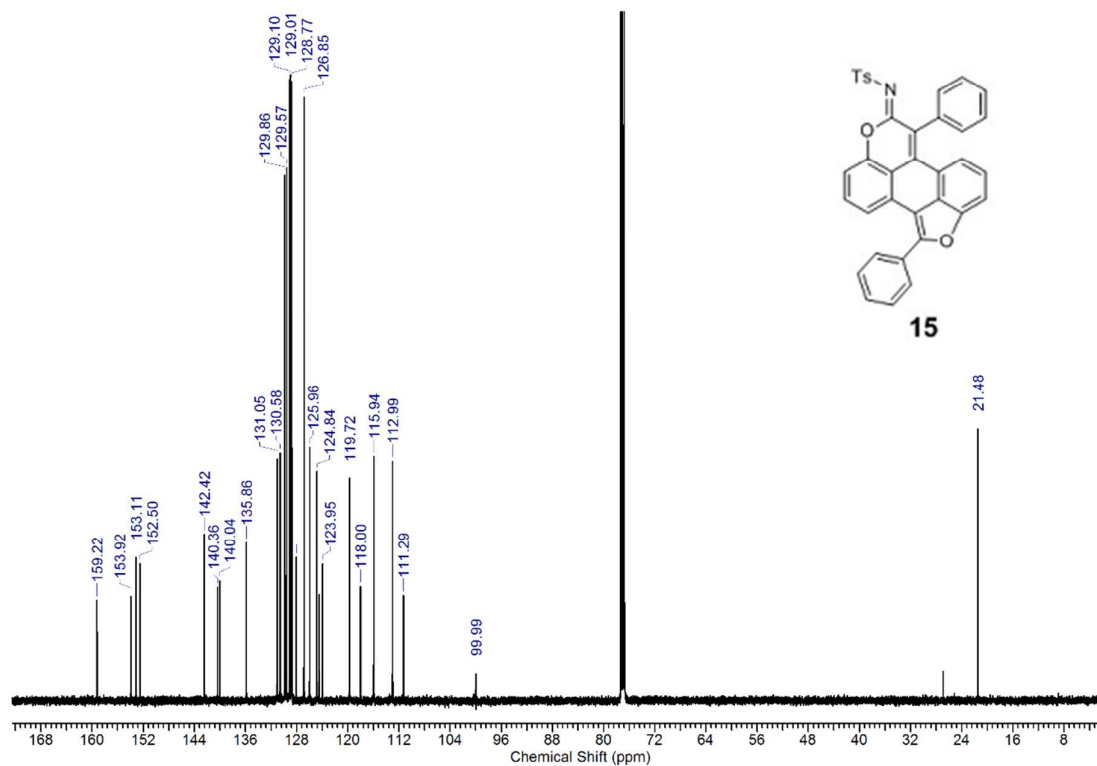


¹³C NMR (125 MHz) spectrum of compound (**14**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

(15) *N*-(1,6-diphenyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-4-methylbenzenesulfonamide



¹H NMR (500 MHz) spectrum of compound **(15)**. Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.



¹³C NMR (125 MHz) spectrum of compound (**15**). Whole spectrum at the top of the page, zoomed one at the bottom.

Cartesian coordinates for optimized geometries of compounds 6-15.

(6) 1,6-Diphenyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-imine

Element	x	y	z
C	6.812957	-0.005357	0.544425
C	5.834157	0.682056	1.262003
C	6.441409	-1.003287	-0.356154
C	4.488798	0.381146	1.072733
C	5.097419	-1.306433	-0.549733
C	4.109251	-0.604353	0.152933
C	0.490169	-1.173170	-0.230786
C	-0.888036	-0.968437	-0.308638
C	1.086596	-2.423554	-0.317332
C	-1.647246	-2.123776	-0.550368
C	0.345717	-3.575182	-0.526991
C	-1.032713	-3.382656	-0.653192
C	1.148457	1.198584	-0.172066
C	-0.248901	1.470876	-0.201319
C	1.533496	-0.207996	-0.093198
C	-1.317439	0.443934	-0.165881
C	2.066943	2.244581	-0.282985
C	1.633935	3.563558	-0.379251
C	-0.637013	2.814147	-0.264879
C	0.277869	3.858454	-0.355653
C	-2.609952	0.852515	-0.012500
O	-1.949047	3.182058	-0.258835
C	-2.960734	2.279277	-0.035357
C	2.696102	-0.934995	-0.043376
O	2.436336	-2.281876	-0.190828
N	-4.153831	2.693005	0.100789
C	-3.748810	-0.073682	0.221994
C	-4.762561	-0.228344	-0.726904
C	-3.803573	-0.808382	1.409180
C	-5.792449	-1.139985	-0.510034
C	-4.838689	-1.712924	1.631501
C	-5.830084	-1.888285	0.666843
H	7.862694	0.228966	0.694784
H	6.119645	1.444834	1.980622
H	7.201495	-1.546536	-0.909773
H	3.725517	0.893146	1.653017
H	4.801847	-2.084011	-1.247906
H	-2.721818	-2.074880	-0.668386
H	0.801633	-4.556247	-0.603079
H	-1.664802	-4.245728	-0.838686
H	-4.737246	0.366288	-1.635565
H	-3.019258	-0.679630	2.150924
H	-6.569836	-1.263272	-1.258502
H	-4.868828	-2.283147	2.555494
H	-6.634145	-2.599040	0.834846
H	-4.180734	3.712620	0.033392
H	2.359939	4.365622	-0.470898
H	-0.095822	4.875284	-0.413005
H	3.127778	2.023246	-0.315573

(7) 1,6-Di-p-tolyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-imine

Element	x	y	z
C	-0.456400	-3.933303	0.328379
C	-1.796201	-3.568005	0.349981
C	-2.157203	-2.226705	0.278189
C	-1.186704	-1.220803	0.198394
C	0.201197	-1.569801	0.220992
C	0.514299	-2.937901	0.260584
C	-1.500506	0.201197	0.149702
C	-0.406707	1.105798	0.293507
C	0.961893	0.824299	0.358105
C	1.322995	-0.602999	0.209096
C	-0.931009	2.390397	0.396714
C	-0.128410	3.497897	0.604120
C	1.243390	3.232398	0.707618
C	1.784492	1.943299	0.589911
C	2.603496	-1.083297	0.066193
C	2.869898	-2.521896	0.056985
O	1.804099	-3.378499	0.249581
C	-2.633407	0.991196	0.115307
O	-2.291109	2.328195	0.280715
C	3.812695	-0.233194	-0.131803
N	4.038399	-3.012794	-0.088118
C	-4.063207	0.760895	-0.074794
C	-4.536506	-0.181701	-0.998799
C	-5.903706	-0.369302	-1.186899
C	-6.845907	0.375993	-0.470195
C	-6.368308	1.330089	0.439811
C	-5.006808	1.525790	0.634111
C	4.019893	0.421313	-1.349099
C	5.152192	1.209216	-1.551895
C	6.113693	1.366412	-0.548695
C	5.904894	0.699905	0.666502
C	4.780795	-0.094598	0.869698
C	7.352791	2.199315	-0.771990
C	-8.327407	0.171392	-0.668095
H	4.004600	-4.033394	-0.049724
H	6.639994	0.797501	1.464402
H	4.650796	-0.615004	1.815495
H	3.285293	0.317517	-2.144899
H	5.289891	1.707822	-2.510092
H	8.238492	1.564317	-0.913394
H	7.559591	2.853010	0.084813
H	7.256590	2.831420	-1.661987
H	-0.139899	-4.971803	0.366873
H	-2.565200	-4.333906	0.418477
H	-3.205903	-1.953506	0.303591
H	2.855392	1.833200	0.688010
H	1.924289	4.061498	0.884722
H	-0.530512	4.503296	0.690826
H	-4.662009	2.272686	1.343915
H	-7.077708	1.930885	1.007314
H	-6.243105	-1.101498	-1.917603
H	-3.830106	-0.751096	-1.597002
H	-8.530006	-0.561104	-1.456899

H	-8.806906	-0.188514	0.252203
H	-8.827608	1.108893	-0.944390

(8) 1,6-Bis(4-methoxyphenyl)-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-imine

Element	x	y	z
C	0.122510	-1.634099	-0.277450
C	-1.233234	-1.201943	-0.306483
C	0.359945	-3.013050	-0.330423
C	-2.259871	-2.134450	-0.458537
C	-0.667959	-3.942535	-0.463810
C	-1.976064	-3.493898	-0.542043
C	1.047301	0.711781	-0.357318
C	-0.299289	1.075300	-0.332656
C	1.300797	-0.741258	-0.207513
C	-1.453221	0.239814	-0.240374
C	1.946076	1.772117	-0.550719
C	1.488948	3.092873	-0.665104
C	-0.740145	2.387499	-0.432711
C	0.139065	3.443775	-0.598190
C	-2.521921	1.099627	-0.227169
O	-2.099432	2.406725	-0.357134
C	2.527620	-1.304100	-0.021154
O	1.608479	-3.537865	-0.269065
C	2.709896	-2.769616	0.001778
N	3.777007	-3.423221	0.208046
C	3.765439	-0.517528	0.212033
C	4.782285	-0.465773	-0.739640
C	3.935018	0.190479	1.410145
C	5.931057	0.297932	-0.532543
C	5.069690	0.948967	1.632405
C	6.073782	1.013575	0.657448
C	-3.965412	0.944058	-0.071784
C	-4.848819	1.797511	-0.752490
C	-4.494652	-0.012036	0.796340
C	-6.214705	1.669325	-0.592761
C	-5.869327	-0.152993	0.962887
C	-6.735880	0.687880	0.261169
O	7.142924	1.789864	0.962969
O	-8.087025	0.637821	0.343559
C	-8.657027	-0.329097	1.199162
C	8.187461	1.865239	0.017466
H	-3.284665	-1.790397	-0.535225
H	-0.408304	-4.993983	-0.507738
H	-2.784429	-4.207530	-0.665343
H	3.011027	1.599392	-0.624957
H	2.224320	3.877512	-0.809843
H	-0.196622	4.471031	-0.680149
H	4.543517	-2.777707	0.394839
H	4.670772	-1.018869	-1.668655
H	3.151788	0.152734	2.161906
H	6.696322	0.324596	-1.299318
H	5.210251	1.504249	2.553646
H	-4.447217	2.559590	-1.412572
H	-3.821106	-0.645790	1.366285
H	-6.910032	2.314574	-1.118879

H	-6.247191	-0.901937	1.648396
H	-8.378142	-1.344178	0.893124
H	-8.353625	-0.167784	2.240124
H	-9.736257	-0.208083	1.113741
H	8.629259	0.879034	-0.166992
H	7.836090	2.287442	-0.931450
H	8.939434	2.524044	0.450321

(9) 1,6-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-imine

Element	x	y	z
C	6.775182	-0.073989	0.268425
C	5.883764	0.760258	0.949917
C	6.262253	-1.143586	-0.504873
C	4.507172	0.557778	0.850827
C	4.891330	-1.331396	-0.598215
C	3.986425	-0.475052	0.059847
C	0.316515	-0.851051	-0.073928
C	-1.057416	-0.580660	-0.072872
C	0.842097	-2.139768	-0.120035
C	-1.885237	-1.717242	-0.167732
C	0.035378	-3.263339	-0.196952
C	-1.342555	-3.010279	-0.228140
C	1.081644	1.481444	-0.178229
C	-0.308618	1.822124	-0.131485
C	1.410266	0.065808	-0.058004
C	-1.419182	0.852989	0.003350
C	2.036134	2.484674	-0.390492
C	1.656183	3.817842	-0.524226
C	-0.640921	3.184720	-0.238310
C	0.317917	4.178586	-0.435892
C	-2.693317	1.341759	0.176836
O	-1.924492	3.626148	-0.169042
C	-2.974936	2.787068	0.140523
C	2.550275	-0.717729	-0.036783
O	2.208116	-2.066860	-0.090322
N	-4.084360	3.388409	0.326951
C	-3.892505	0.493612	0.449249
C	-4.854428	0.285944	-0.556463
C	-4.099476	-0.063641	1.713763
C	-5.992007	-0.488303	-0.315058
C	-5.228452	-0.848919	1.955000
C	-6.172930	-1.077976	0.958701
O	8.130023	0.059174	0.283452
H	6.253891	1.568809	1.568590
O	7.090258	-1.959434	-1.233996
H	3.837113	1.197315	1.414156
H	4.530397	-2.152025	-1.207203
H	-2.959493	-1.617777	-0.203719
H	0.439307	-4.268517	-0.238354
H	-2.025471	-3.851273	-0.299933
H	3.081103	2.215070	-0.470870
H	2.410609	4.579959	-0.694153
H	-0.013127	5.207564	-0.517926
H	-4.699071	0.739921	-1.527646
H	-3.372500	0.102152	2.501839

O	-6.977716	-0.718464	-1.230038
H	-5.405034	-1.293324	2.929187
O	-7.295571	-1.801707	1.269996
C	7.926680	-2.840682	-0.477804
C	8.693454	1.137217	1.018809
C	-6.872374	-0.096063	-2.503682
C	-7.465962	-3.039874	0.573979
H	-8.365024	-3.497805	0.990679
H	-6.610026	-3.705153	0.746746
H	-7.597769	-2.883888	-0.499885
H	-7.769067	-0.386277	-3.052419
H	-5.985909	-0.440614	-3.050707
H	-6.839002	0.996416	-2.415010
H	8.471326	-3.440442	-1.209357
H	7.323541	-3.503627	0.155429
H	8.637215	-2.287325	0.142700
H	9.771833	1.067366	0.871982
H	8.467802	1.058117	2.089503
H	8.338992	2.105744	0.645697
H	-4.810166	2.706244	0.541293

(10) *N*-(1,6-diphenyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

Element	x	y	z
C	8.111205	1.689878	0.642896
C	6.927906	2.214682	1.166195
C	8.085303	0.475377	-0.046502
C	5.723105	1.537283	0.993797
C	6.884602	-0.206221	-0.223100
C	5.683602	0.324782	0.282499
C	2.391299	-1.314713	-0.073997
C	1.012199	-1.541711	-0.202297
C	3.326397	-2.337914	0.060704
C	0.642096	-2.904310	-0.224294
C	2.967895	-3.674614	0.053907
C	1.598094	-3.923712	-0.100992
C	2.329804	1.116987	-0.364002
C	0.905203	0.952189	-0.429901
C	3.102701	-0.079614	-0.074000
C	0.178801	-0.320409	-0.292699
C	2.894706	2.367585	-0.635104
C	2.096608	3.469386	-0.941306
C	0.148205	2.103190	-0.702203
C	0.714607	3.349589	-0.966206
C	-1.212999	-0.299707	-0.265099
O	-1.210095	2.070893	-0.717503
C	-1.929597	0.958295	-0.384101
C	4.433701	-0.413416	0.113301
O	4.575799	-1.791116	0.180503
N	-3.185597	1.265697	-0.282601
C	-2.036702	-1.542705	-0.165796
C	-2.519003	-2.151306	-1.333395
C	-2.303602	-2.135002	1.075605
C	-3.236905	-3.343505	-1.262292
C	-3.024205	-3.326301	1.144908
C	-3.486006	-3.935202	-0.022791

H	9.049206	2.219377	0.779195
H	6.944308	3.146383	1.723494
H	9.003402	0.058475	-0.449201
H	4.813506	1.930786	1.434496
H	6.864200	-1.150022	-0.756899
H	-0.386304	-3.200208	-0.346393
H	3.693894	-4.473415	0.153608
H	1.253493	-4.952511	-0.124990
H	3.971506	2.476084	-0.625405
H	2.559609	4.427785	-1.153808
H	0.059509	4.186790	-1.176707
H	-2.325702	-1.689909	-2.297096
H	-1.952801	-1.656801	1.983504
H	-3.608106	-3.804306	-2.172492
H	-3.231505	-3.773099	2.112309
H	-4.049808	-4.861601	0.033611
S	-4.473098	0.458900	0.320701
O	-4.284598	0.079503	1.724702
O	-5.082400	-0.468900	-0.633297
C	-5.615995	1.932903	0.360398
F	-5.140593	2.884303	1.166596
F	-6.798296	1.517406	0.829299
F	-5.787495	2.436101	-0.863703

(11) *N*-(1,6-di-*p*-tolyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

Element	x	y	z
C	8.168108	0.598102	0.535498
C	7.077408	1.315702	1.041798
C	7.906608	-0.604397	-0.140203
C	5.771708	0.861303	0.874198
C	6.609008	-1.067597	-0.314203
C	5.514408	-0.331697	0.179097
C	1.985507	-1.369495	-0.151404
C	0.586507	-1.350595	-0.265805
C	2.730407	-2.542296	-0.053205
C	-0.013393	-2.627995	-0.332606
C	2.145806	-3.795596	-0.096806
C	0.752906	-3.799695	-0.251606
C	2.345208	1.034005	-0.433703
C	0.911608	1.119705	-0.472303
C	2.900708	-0.277596	-0.146904
C	-0.021392	-0.001094	-0.305304
C	3.111709	2.163305	-0.736902
C	2.510009	3.380505	-1.058902
C	0.359809	2.379506	-0.758303
C	1.128509	3.502506	-1.064502
C	-1.389292	0.269806	-0.213204
O	-0.981291	2.583106	-0.733903
C	-1.874292	1.628106	-0.334604
C	4.156807	-0.840696	0.015896
O	4.057107	-2.222896	0.060396
N	-3.064492	2.149507	-0.240204

C	-2.403893	-0.821394	-0.095905
C	-3.055493	-1.286393	-1.246006
C	-2.651294	-1.465794	1.123595
C	-3.909793	-2.386793	-1.181606
C	-3.506594	-2.561894	1.180494
C	-4.147094	-3.045393	0.030793
C	9.583108	1.090502	0.711499
H	7.252408	2.237602	1.589599
H	8.735608	-1.184898	-0.536903
H	4.949508	1.418503	1.310298
H	6.429607	-2.000297	-0.837704
H	-1.077094	-2.738294	-0.460106
H	2.723006	-4.710596	-0.028706
H	0.236806	-4.752595	-0.309007
H	4.191309	2.085204	-0.743102
H	3.128710	4.239905	-1.297401
H	0.624509	4.436706	-1.282601
H	-2.875893	-0.798292	-2.199405
H	-2.169994	-1.104995	2.025095
H	-4.398893	-2.736592	-2.087007
H	-3.684794	-3.048195	2.135993
C	-5.100894	-4.213093	0.108592
S	-4.238992	1.926307	0.864896
O	-4.863592	3.223207	1.107997
O	-3.824593	1.097206	2.002996
C	-5.572893	0.960508	-0.075505
F	-6.744292	1.577808	0.077495
F	-5.674393	-0.277793	0.412994
F	-5.286692	0.895308	-1.382205
H	-5.169194	-4.741092	-0.847108
H	-6.111094	-3.873193	0.367492
H	-4.794695	-4.931394	0.875092
H	9.616309	2.018101	1.288499
H	10.059409	1.281102	-0.257101
H	10.199908	0.348601	1.230899

(12) *N*-(1,6-bis(4-methoxyphenyl)-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

Element	x	y	z
C	-8.039005	0.532508	-0.257702
C	-6.979804	1.087109	-0.985600
C	-7.790907	-0.539896	0.613094
C	-5.692304	0.577506	-0.828900
C	-6.509208	-1.039998	0.758194
C	-5.426707	-0.480497	0.049497
C	-1.938808	-1.653802	0.300797
C	-0.540508	-1.693504	0.336498
C	-2.737810	-2.789502	0.386692
C	0.012790	-2.978906	0.508994
C	-2.203512	-4.054503	0.542088
C	-0.803712	-4.113005	0.608790

C	-2.171105	0.786198	0.286005
C	-0.736105	0.804796	0.283606
C	-2.800407	-0.522701	0.212799
C	0.130494	-0.384305	0.228703
C	-2.873104	1.989499	0.408108
C	-2.208102	3.209798	0.499713
C	-0.120303	2.063995	0.347411
C	-0.821902	3.259096	0.456614
C	1.497694	-0.204406	0.092405
O	1.239197	2.188394	0.317613
C	2.054896	1.128793	0.136410
C	-4.086407	-1.035199	0.192096
O	-4.051209	-2.416400	0.313492
N	3.332596	1.334992	0.028312
C	2.483193	-1.297507	-0.143998
C	3.398392	-1.682211	0.836502
C	2.540594	-1.937403	-1.391300
C	4.330991	-2.694512	0.604600
C	3.466293	-2.939703	-1.640402
C	4.368891	-3.329108	-0.641202
O	-9.327505	0.950910	-0.330202
H	-7.145102	1.899511	-1.685097
H	-8.624109	-0.963996	1.167192
H	-4.887203	0.994007	-1.428398
H	-6.331510	-1.872000	1.433991
H	1.082890	-3.116307	0.574995
H	-2.821813	-4.944503	0.616485
H	-0.326913	-5.080906	0.741187
H	-3.956204	1.969700	0.451507
H	-2.778001	4.129998	0.601515
H	-0.268001	4.191595	0.509018
H	3.391891	-1.184714	1.803404
H	1.849195	-1.643099	-2.178000
H	5.024489	-2.964615	1.393900
H	3.514893	-3.430400	-2.609004
O	5.238490	-4.320308	-0.978505
S	3.975498	2.836191	0.103418
O	3.929798	3.392786	1.438620
O	3.641201	3.649895	-1.045580
C	5.750498	2.306589	-0.157182
F	6.512500	3.405288	-0.128878
F	5.908199	1.704093	-1.336884
F	6.154996	1.479285	0.810216
C	6.205289	-4.728812	-0.022805
C	-9.648702	2.030513	-1.196799
H	-10.722702	2.191614	-1.084200
H	-9.424601	1.781116	-2.242400
H	-9.110301	2.943711	-0.910296
H	6.793688	-5.509612	-0.509807
H	6.864490	-3.896514	0.257998
H	5.728187	-5.140315	0.877193

(13) *N*-(1,6-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-1,1,1-trifluoromethanesulfonamide

Element	x	y	z
C	7.878900	0.734598	0.338603
C	6.823600	1.407699	0.962904
C	7.605299	-0.444801	-0.397897
C	5.515300	0.941100	0.840803
C	6.299599	-0.897200	-0.512298
C	5.227999	-0.204100	0.085702
C	1.699998	-1.274597	-0.113999
C	0.298298	-1.270996	-0.161599
C	2.461397	-2.440698	-0.091000
C	-0.292803	-2.552395	-0.228200
C	1.888496	-3.698797	-0.142500
C	0.488496	-3.716096	-0.221401
C	2.017400	1.145603	-0.312198
C	0.582200	1.209804	-0.324198
C	2.601099	-0.170598	-0.114298
C	-0.329901	0.068105	-0.170999
C	2.760701	2.308903	-0.540097
C	2.134802	3.537503	-0.747696
C	0.005801	2.476705	-0.505597
C	0.750802	3.635504	-0.719396
C	-1.699601	0.303106	-0.051299
O	-1.341899	2.648106	-0.496397
C	-2.226000	1.646206	-0.208198
C	3.870099	-0.722699	-0.030998
O	3.788797	-2.107499	-0.032099
N	-3.425200	2.140907	-0.155398
C	-2.657602	-0.785994	0.297701
C	-3.504402	-1.339193	-0.674000
C	-2.685303	-1.288995	1.601800
C	-4.378903	-2.381092	-0.352201
C	-3.527804	-2.351994	1.916900
C	-4.365904	-2.915693	0.957099
O	9.179500	1.127997	0.376304
H	7.013701	2.295398	1.553804
O	8.593699	-1.112502	-1.072798
H	4.718700	1.459800	1.362203
H	6.121398	-1.795600	-1.091599
H	-1.362803	-2.666495	-0.296900
H	2.478095	-4.608398	-0.131901
H	-0.018905	-4.673896	-0.276101
H	3.840701	2.249002	-0.572197
H	2.734703	4.423903	-0.928396
H	0.228303	4.574505	-0.859796
H	-3.498802	-0.929892	-1.675600
H	-2.044402	-0.858095	2.363501
O	-5.269204	-2.929791	-1.224601
H	-3.566504	-2.759795	2.921499

O	-5.215905	-3.914993	1.351598
S	-4.910500	1.536208	0.120501
O	-5.077801	0.903408	1.429201
O	-5.483501	0.924009	-1.085699
C	-5.764599	3.188509	0.263102
F	-5.267499	3.890608	1.284103
F	-7.063399	2.958110	0.485902
F	-5.636698	3.894210	-0.861997
C	9.572898	-1.776203	-0.265598
C	9.506201	2.322897	1.075705
C	-5.485503	-2.266390	-2.469701
C	-5.102006	-5.168692	0.674298
H	-5.788206	-5.847492	1.184497
H	-4.080606	-5.564193	0.755098
H	-5.379505	-5.086792	-0.379202
H	-6.326103	-2.782589	-2.935502
H	-4.608903	-2.349690	-3.125401
H	-5.732402	-1.212290	-2.313500
H	10.237698	-2.289603	-0.962398
H	9.099097	-2.515103	0.392702
H	10.148699	-1.065704	0.333603
H	10.581501	2.454796	0.953505
H	9.269401	2.242796	2.143705
H	8.984102	3.189397	0.652505

(14) *N*-(1,6-diphenyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-4-methylbenzamide

Element	x	y	z
C	-8.188304	2.310882	-0.018110
C	-7.078304	2.594283	-0.816109
C	-8.153703	1.219482	0.852891
C	-5.936703	1.799585	-0.738908
C	-7.015301	0.422784	0.935893
C	-5.884001	0.712086	0.150893
C	-2.772097	-1.278008	0.213597
C	-1.426496	-1.662705	0.145098
C	-3.817896	-2.182010	0.379397
C	-1.199094	-3.047005	0.284900
C	-3.603593	-3.544509	0.509798
C	-2.262392	-3.946007	0.462900
C	-2.400502	1.147593	0.105396
C	-1.010701	0.813796	-0.009903
C	-3.335800	0.030891	0.145296
C	-0.461698	-0.558004	-0.049502
C	-2.784405	2.489192	0.218094
C	-1.841406	3.514494	0.179394
C	-0.104303	1.886397	-0.071903
C	-0.494106	3.221297	0.018995
C	0.894102	-0.715401	-0.257001
O	1.235298	1.686100	-0.223702
C	1.772900	0.440201	-0.384701

C	-4.704999	-0.150012	0.225995
O	-5.003197	-1.498412	0.387996
N	3.036301	0.316903	-0.580100
C	1.591105	-2.029500	-0.404199
C	2.267906	-2.607598	0.678802
C	1.601607	-2.687101	-1.640799
C	2.922808	-3.830297	0.532603
C	2.259910	-3.908300	-1.787697
C	2.918410	-4.485198	-0.700996
H	-9.077406	2.930880	-0.080711
H	-7.105805	3.427083	-1.512410
H	-9.016203	0.989081	1.471091
H	-5.091703	2.001387	-1.388107
H	-6.989300	-0.425815	1.610693
H	-0.198193	-3.448303	0.262901
H	-4.414592	-4.251511	0.641998
H	-2.029590	-5.001206	0.565601
H	-3.830505	2.732390	0.351193
H	-2.162909	4.547394	0.268893
H	0.268393	3.989398	-0.038205
H	2.272704	-2.098297	1.638002
H	1.090707	-2.238402	-2.487299
H	3.438408	-4.270395	1.381304
H	2.259812	-4.407101	-2.752497
H	3.430312	-5.436197	-0.814995
C	3.877899	1.384904	-0.908700
C	5.225999	1.329008	-0.262199
O	3.587998	2.256503	-1.719701
C	6.120097	2.386209	-0.487499
C	7.376797	2.383312	0.104302
C	7.782798	1.325514	0.934503
C	5.621800	0.269609	0.562602
C	6.885800	0.272612	1.151303
C	9.155598	1.327017	1.563304
H	5.802596	3.198908	-1.132200
H	8.058795	3.211013	-0.076798
H	4.937802	-0.555892	0.726002
H	7.183201	-0.557787	1.787004
H	9.941298	1.262218	0.801205
H	9.334195	2.248918	2.128203
H	9.284699	0.483417	2.246705

(15) *N*-(1,6-diphenyl-7*H*-furo[4',3',2':4,5]naphtho[1,2,3-*de*]chromen-7-ylidene)-4-methylbenzenesulfonamide

Element	x	y	z
C	-8.607603	1.885207	-0.528396
C	-7.445003	2.255807	-1.206795
C	-8.592104	0.771807	0.314904
C	-6.270503	1.526006	-1.037195
C	-7.421304	0.039506	0.489704
C	-6.239204	0.417106	-0.173395

C	-3.033504	-1.387695	0.160905
C	-1.667304	-1.690595	0.229705
C	-4.033004	-2.355895	0.203504
C	-1.370104	-3.059896	0.385305
C	-3.749505	-3.704795	0.340904
C	-2.388605	-4.023995	0.438204
C	-2.802503	1.056505	0.156005
C	-1.390303	0.806305	0.188606
C	-3.666304	-0.112995	0.062205
C	-0.757504	-0.527395	0.157306
C	-3.274203	2.370005	0.263906
C	-2.395703	3.447405	0.365306
C	-0.552103	1.930405	0.264006
C	-1.023303	3.237505	0.352606
C	0.620496	-0.603096	0.076106
O	0.807997	1.804404	0.265206
C	1.428297	0.604904	0.123306
C	-5.023204	-0.376794	-0.001695
O	-5.252704	-1.743894	0.100804
N	2.720897	0.552904	0.054006
C	1.396496	-1.867796	-0.097794
C	2.106196	-2.432597	0.970606
C	1.443596	-2.491996	-1.351495
C	2.824996	-3.614297	0.794306
C	2.168996	-3.669996	-1.528795
C	2.856396	-4.237397	-0.454995
H	-9.522203	2.454807	-0.662696
H	-7.455203	3.106207	-1.881795
H	-9.494904	0.474007	0.839704
H	-5.380503	1.795306	-1.595695
H	-7.409304	-0.825794	1.143304
H	-0.349404	-3.397296	0.475705
H	-4.524605	-4.461695	0.378404
H	-2.104005	-5.064396	0.558904
H	-4.341103	2.549806	0.283805
H	-2.786703	4.456305	0.450906
H	-0.305102	4.046805	0.413607
H	2.091396	-1.943397	1.939506
H	0.906697	-2.051795	-2.186495
H	3.366195	-4.044797	1.631806
H	2.197496	-4.142796	-2.506195
H	3.419796	-5.155797	-0.591795
S	3.618497	1.983304	0.130807
O	3.495597	2.588103	1.465707
O	3.377998	2.794804	-1.071993
C	5.267297	1.290903	-0.001093
C	5.975297	0.981803	1.158907
C	5.831998	1.095403	-1.260993
C	7.261497	0.457002	1.049007
C	7.852197	0.242503	-0.203793
C	7.118298	0.569003	-1.352993
C	9.258897	-0.295298	-0.313692
H	9.390597	-0.888698	-1.223293
H	9.515597	-0.924298	0.543608

H	9.990698	0.521302	-0.349492
H	7.562198	0.412903	-2.332793
H	7.817497	0.213602	1.950708
H	5.522597	1.161703	2.127707
H	5.270498	1.362104	-2.149393

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 20780

Biscoumarin-containing acenes as stable organic semiconductors for photocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide†

Marek K. Węćławski,^a Marie Jakešová,^{b,c} Martyna Charyton,^a Nicola Demitri,^d Beata Koszarna,^a Kerstin Oppelt,^e Serdar Sariciftci,^b Daniel T. Gryko^{*a} and Eric Daniel Głowacki^{*c}

Conversion of solar energy into chemical energy in the form of hydrogen peroxide and other reactive oxygen species has been predicted to be an efficient strategy, yet few organic materials systems support these types of photochemical conversion reactions. Herein we report a simple synthetic route to yield biscoumarin-containing acenes, semiconducting small molecules with exceptional stability and tunable electrochemical and electrical properties. We find that these semiconductors are photo(electro)catalysts capable of reducing oxygen to hydrogen peroxide. Visible light irradiation of thin films on insulating substrates in pure water results in H₂O₂ photogeneration with water as the sacrificial electron donor. Thin films on conducting substrates are robust catalytic photocathodes for producing H₂O₂. These semiconductor photoelectrodes retain their catalytic properties in a pH range from 2–13. Photocatalytic or photoelectrocatalytic deployment of biscoumarin-containing acenes does not lead to measurable degradation. This work demonstrates a strategy to synthesize stable organic semiconductors not only suitable for thin-film electronic devices but also next-generation photocatalytic concepts.

Received 6th July 2017
Accepted 5th September 2017

DOI: 10.1039/c7ta05882a

rsc.li/materials-a

1. Introduction

Demand for robust small molecule semiconductors with improved and novel functionality has encouraged materials chemists to search for solutions in many branches of organic chemistry. One of the most fruitful approaches is to tap into the extensive literature on dyes and pigments, which has led to a present renaissance of many old and forgotten molecular structures.^{1–3} Many classical chromophores such as indigos,² quinacridones,⁴ diketopyrrolopyrroles,^{5–8} epindolindiones,^{9,10} bay-annulated indigos,¹¹ and indanthrones¹² have been repurposed as functional chromophores due to their exceptional photophysical properties and potential applications in organic

electronics. As organic light-emitting diode technology has achieved large-scale commercial success and organic photovoltaic technologies edge closer to technological maturity, finding next generation applications for organic semiconductors becomes pertinent. Two such emerging fields for organic semiconductors are bioelectronics^{13,14} and (photo)catalysis.^{15–17} For both of these application directions, stability in oxygenated and aqueous environments is critical. Many of the well-known organic semiconductors are unfortunately unstable under these conditions.

In our work, we have focused on catalytic oxygen reduction to H₂O₂. Photochemical generation of H₂O₂, a high energy-density compound, has been suggested as an alternative solar-to-fuel concept to compete with better-known hydrogen evolution or CO₂ reduction concepts.^{18–21} A number of semiconductor photocatalysts, most notably ZnO, are known to photochemically reduce O₂ to H₂O₂ while oxidizing a range of sacrificial electron donors, such as phenol, alcohols, *etc.*^{22–24} On the other hand it was recently reported that an archetypical carbonyl pigment, perylenetetracarboxylic diimide, can achieve the oxygen evolution reaction in the presence of some sacrificial electron acceptors.²⁵ A structurally-related naphthalene diimide polymer was also shown to function as a photoanode for water oxidation.²⁶ Several works, on the other hand have focused on researching sustainable photocatalytic systems for H₂O₂ production *via* oxygen reduction.^{27,28} H₂O₂ can be photochemically generated to some extent by TiO₂ *via* water oxidation.^{29,30}

^aInstitute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, Warsaw, Poland. E-mail: dtgryko@icho.edu.pl

^bLinz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), Physical Chemistry, Johannes Kepler University, Altenbergerstrasse 69, A-4040 Linz, Austria

^cLaboratory of Organic Electronics, ITN Campus Norrköping, Linköpings Universitet, Bredgatan 33, S-602 21 Norrköping, Sweden. E-mail: eric.glowacki@liu.se

^dElettra – Sincrotrone Trieste, SS14, Km 163.5, 34149 Basovizza, TS, Italy

^eInstitute of Inorganic Chemistry, Johannes Kepler University, Altenbergerstrasse 69, A-4040 Linz, Austria

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1531580, 1531582, 1531581, 1531579, 1531584 and 1531583 contain the supplementary crystallographic data for compounds 8, 9 and 10 at 100 K and 298 K. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7ta05882a



Open Access Article. Published on 25 September 2017. Downloaded on 10/10/2017 15:01:18.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



Open Access Article. Published on 25 September 2017. Downloaded on 10/10/2017 15:01:18.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



Open Access Article. Published on 25 September 2017. Downloaded on 10/10/2017 15:01:18.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



Open Access Article. Published on 25 September 2017. Downloaded on 10/10/2017 15:01:18.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



F
U
8
V
s
t
a
P
P
C
a
a
2
A
I
h
t
s
a
v
C

Open Access Article. Published on 25 September 2017. Downloaded on 10/10/2017 15:01:18.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



concerning organic catalysts for H₂O₂ production: it appears

Open Access Article. Published on 25 September 2017. Downloaded on 10/10/2017 15:01:18.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



Open Access Article. Published on 25 September 2017. Downloaded on 10/10/2017 15:01:18.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



Open Access Article. Published on 25 September 2017. Downloaded on 10/10/2017 15:01:18.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



Supporting Information

Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide

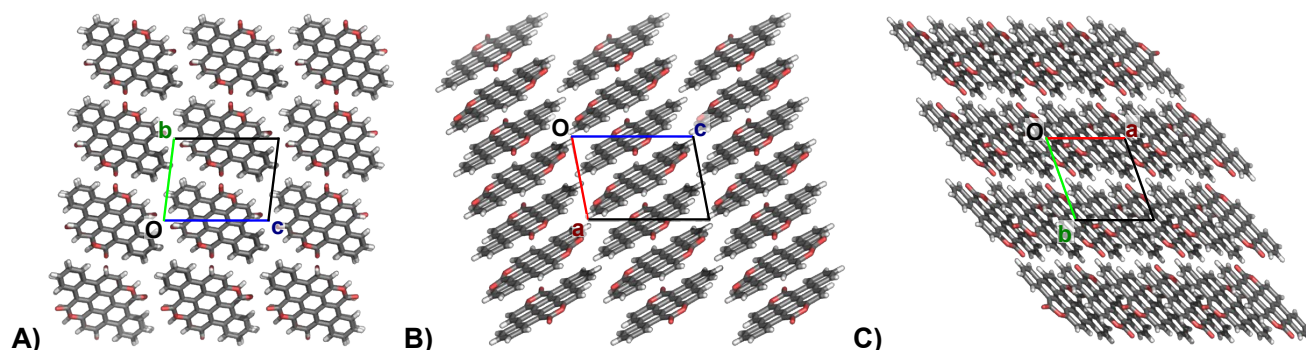
Marek K. Węclawski, Marie Jakešová, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko, * and Eric Daniel Glowacki*

*E-mail: dtgryko@icho.edu.pl, eric.glowacki@liu.se

X-ray diffraction

Data collections were performed at the X-ray diffraction beamline (XRD1) of the Elettra Synchrotron, Trieste (Italy)^[1S]. Complete datasets were collected at 100 K (nitrogen stream supplied through an Oxford Cryostream 700) with a monochromatic wavelength of 0.700 Å through the rotating crystal method. Images were acquired using a Pilatus 2M image plate detector. The crystals of compounds **8**, **9** and **10** were dipped in N-paratone and mounted on the goniometer head with a nylon loop. The diffraction data were indexed, integrated and scaled using XDS.^[2S] **8** and **10** crystallize with triclinic $P\bar{1}$ unit cells. Complete dataset was obtained by merging two data collections obtained from two different orientations of two different crystals. **9** crystallizes with a monoclinic $P2_1/c$ unit cell. The unit cell and space group have also been determined at room temperature and no phase change has been detected for the three compounds. The structures were solved by direct methods using SIR2014,^[3S] Fourier analyzed and refined by the full-matrix least-squares based on F^2 implemented in SHELXL-2014.^[4S] The Coot program was used for modeling.^[5S] Anisotropic thermal motion modeling was then applied to atoms with full occupancy. Hydrogen atoms were included at calculated positions with isotropic $U_{\text{factors}} = 1.2 U_{\text{eq}}$.

All the molecules show an inversion center that matches crystallographic inversion centers. The asymmetric units contain two crystallographically half independent moieties for **8** and **9** and one plus half molecules for **10**. No disorder and no solvent molecules are present in these crystals forms. Essential crystal and refinement data (Table S1) are reported below.



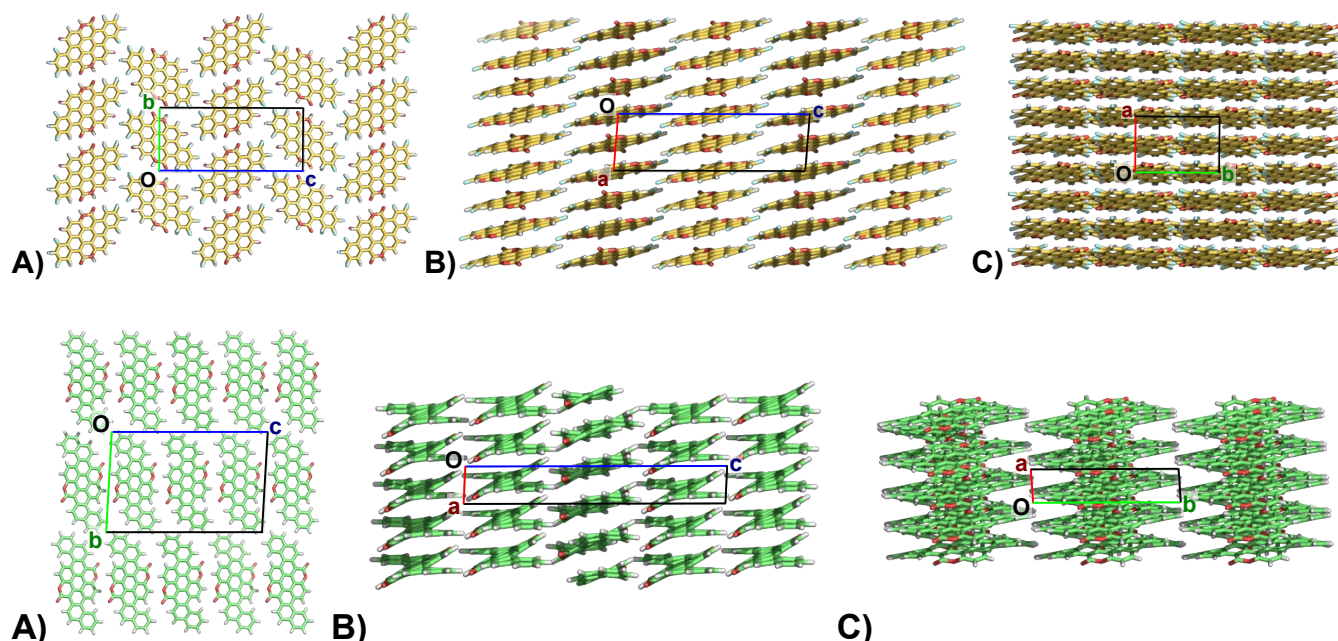


Fig. S1. Crystal packing of **8**, **9**, and **10** (from top to bottom)

Table S1. Crystallographic data and refinement details for compounds **8-10**.

	8 at 100K	8 at 298K	9 at 100K	9 at 298K	10 at 100K	10 at 298K
CCDC Number	1531580	1531579	1531582	1531584	1531581	1531583
Moiety Formula	C ₃₀ H ₁₂ O ₄	C ₃₀ H ₁₂ O ₄	C ₃₀ H ₈ F ₄ O ₄	C ₃₀ H ₈ F ₄ O ₄	C ₃₈ H ₁₆ O ₄	C ₃₈ H ₁₆ O ₄
Empirical Formula	C ₃₀ H ₁₂ O ₄	C ₃₀ H ₁₂ O ₄	C ₃₀ H ₈ F ₄ O ₄	C ₃₀ H ₈ F ₄ O ₄	C ₃₈ H ₁₆ O ₄	C ₃₈ H ₁₆ O ₄
Formula weight (Da)	436.40	436.40	508.36	508.36	536.51	536.51
Temperature (K)	100(2)	298(2)	100(2)	298(2)	100(2)	298(2)
Wavelength (Å)	0.700	0.700	0.700	0.700	0.700	0.700
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space Group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.910(2)	9.009(2)	7.239(1)	7.334(2)	3.798(1)	3.839(1)
<i>b</i> (Å)	9.404(2)	9.437(2)	10.792(2)	10.849(2)	16.829(3)	16.867(3)
<i>c</i> (Å)	11.968(2)	12.056(2)	24.598(5)	24.774(5)	26.367(5)	26.618(5)
α (°)	77.86(3)	77.63(3)	90	90	92.78(3)	92.87(3)
β (°)	74.36(3)	74.11(3)	94.27(3)	92.14(3)	92.17(3)	91.46(3)
γ (°)	67.64(3)	68.35(3)	90	90	93.76(3)	93.89(3)
<i>V</i> (Å ³)	886.5(4)	908.9(4)	1916.3(7)	1969.8(7)	1678.3(6)	1716.7(6)
<i>Z</i>	2	2	4	4	3	3
ρ (g·cm ⁻³)	1.635	1.595	1.762	1.714	1.593	1.557
<i>F</i> (000)	448	448	1024	1024	828	828
μ (mm ⁻¹)	0.104	0.101	0.136	0.133	0.099	0.099
θ min,max (°)	2.3, 27.4	1.7, 24.0	1.6, 26.7	1.6, 27.4	0.8, 28.2	0.8, 29.1
Resolution (Å)	0.76	0.86	0.78	0.76	0.74	0.72
Total refl. collectd	33081	12898	21123	29801	39146	49313
Independent refl.	4174	2881	4172	4597	8429	9424
	[<i>R</i> (int) = 0.0736]	[<i>R</i> (int) = 0.1392]	[<i>R</i> (int) = 0.0483]	[<i>R</i> (int) = 0.0641]	[<i>R</i> (int) = 0.0696]	[<i>R</i> (int) = 0.0312]
Obs. Refl. [<i>F</i> _o >4 σ (<i>F</i> _o)]	2880	1792	2544	2435	7734	7656
<i>I</i> / σ (<i>I</i>) (all data)	10.42	4.14	10.35	7.25	13.25	19.6

I/ σ (I) (max resltn)	6.13	2.29	4.11	2.45	11.27	10.6
Completeness (all data)	0.99	0.97	0.99	0.97	0.98	0.98
Completeness (max resltn)	0.99	0.95	0.95	0.95	0.98	0.95
Rmerge (all data)	0.107	0.083	0.066	0.100	0.046	0.089
Rmerge (max resltn)	0.233	0.248	0.323	0.368	0.053	0.042
Multiplicity (all data)	7.9	4.3	5.1	6.2	4.6	5.1
Multiplicity (max resltn)	6.7	3.9	4.5	6.0	4.2	4.8
Data/restraint/parameters	4174/0/308	2881/0/308	4172/0/344	4597/0/344	8429/0/569	9424/0/569
Goof	1.016	1.016	1.017	1.006	1.050	1.036
R ₁ ^a [I>2.0 σ (I)], wR ₂ ^a [I>2.0 σ (I)]	0.0662, 0.1734	0.0596, 0.1479	0.0537, 0.1373	0.0599, 0.1481	0.0662, 0.1780	0.0583, 0.1618
R ₁ ^a (all data), wR ₂ ^a (all data)	0.0937, 0.2007	0.0957, 0.1778	0.0949, 0.1637	0.1081, 0.1835	0.0693, 0.1811	0.0683, 0.1708

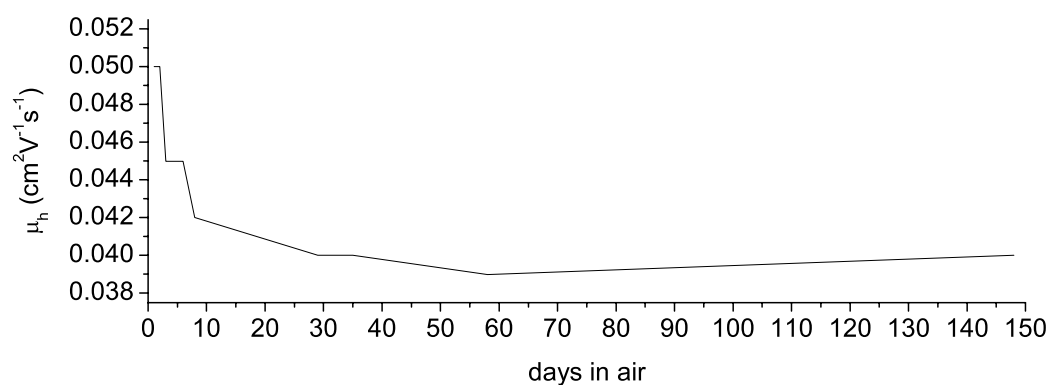


Fig. S2. Hole mobility of **10** in thin film transistor geometry over 150 days of measurement.

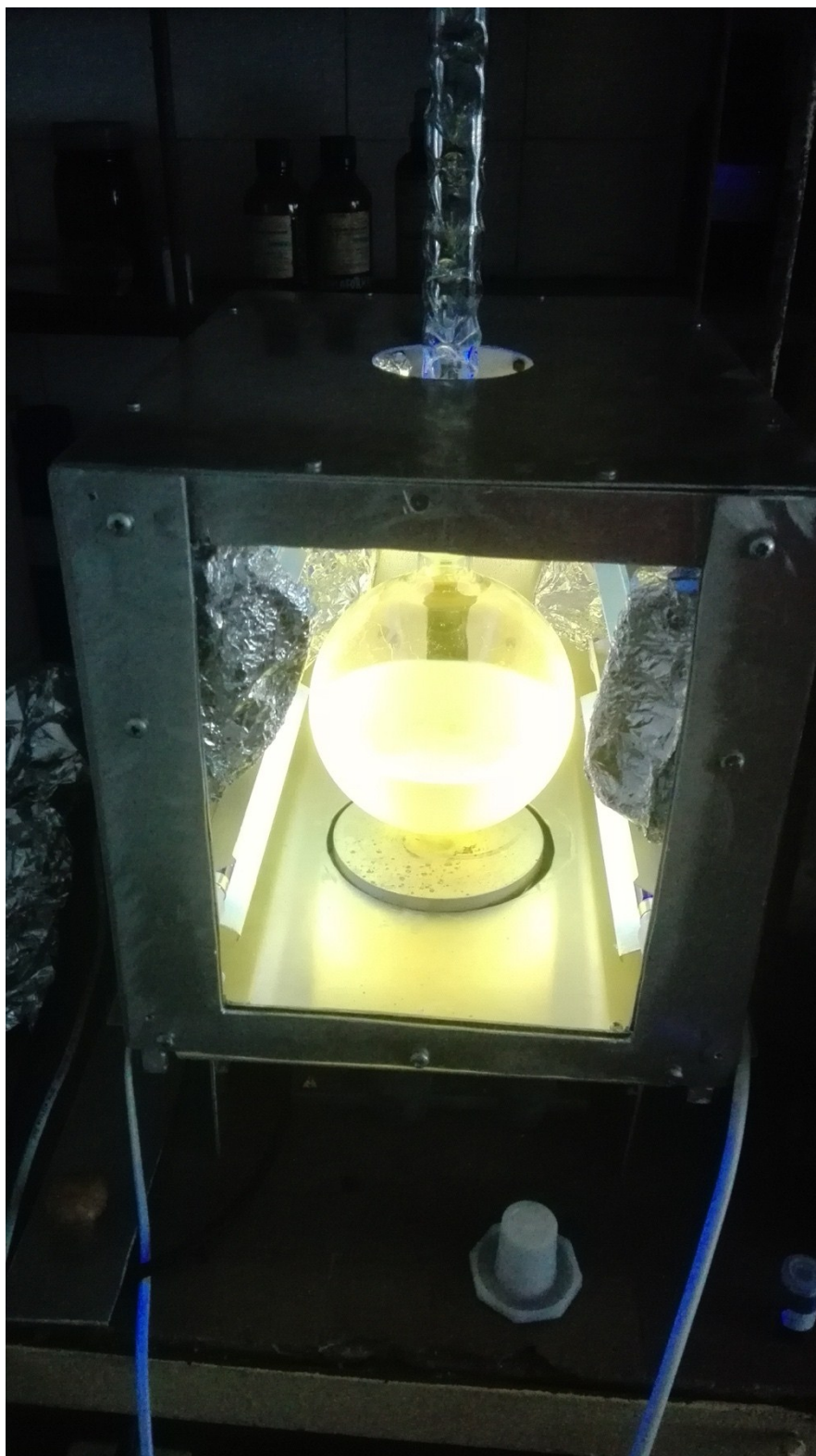


Fig. S3. Photo of the photoreactor (365 nm) used in this project.

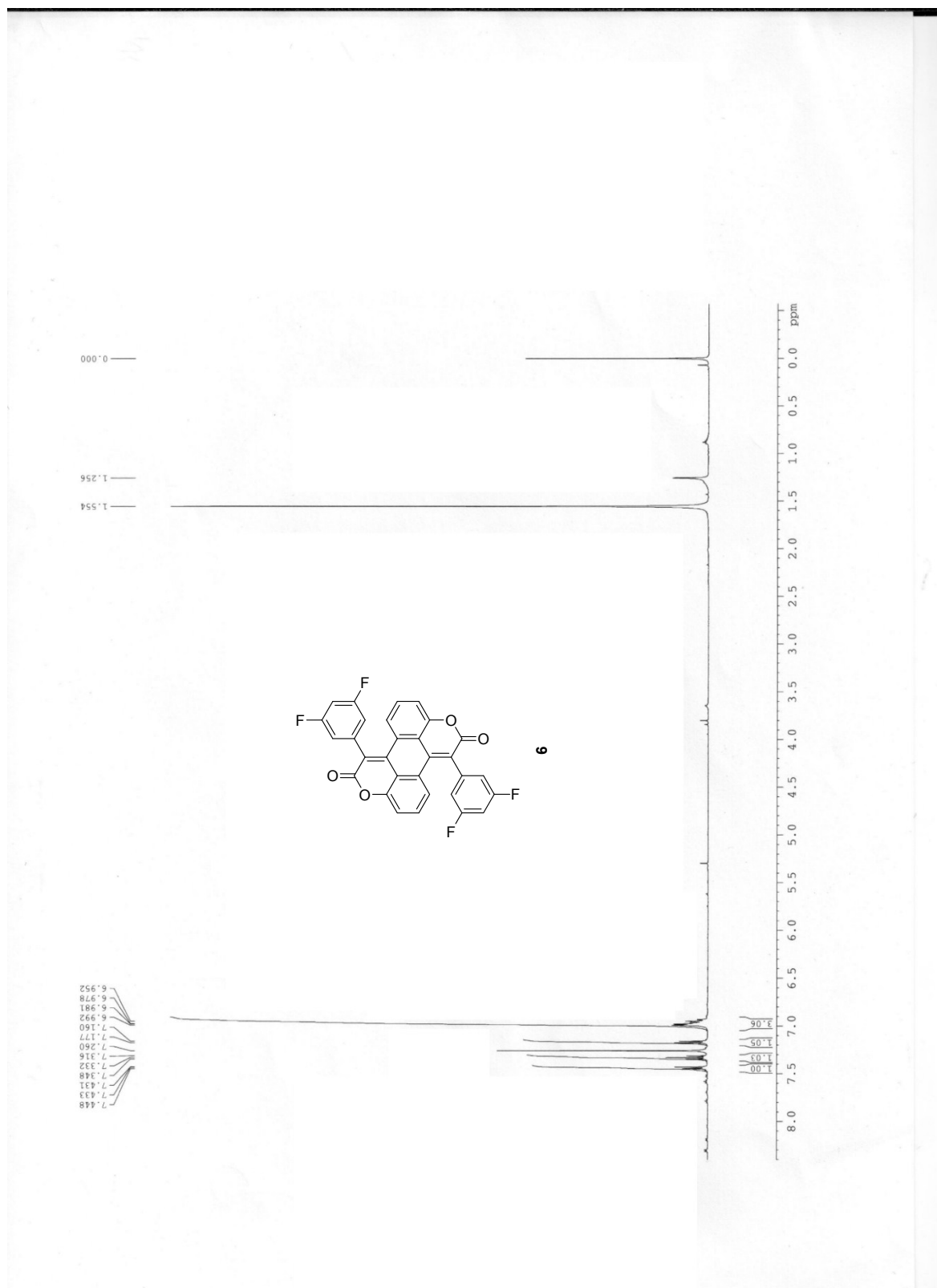


Fig. S4. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz) spectrum of compound **6**.

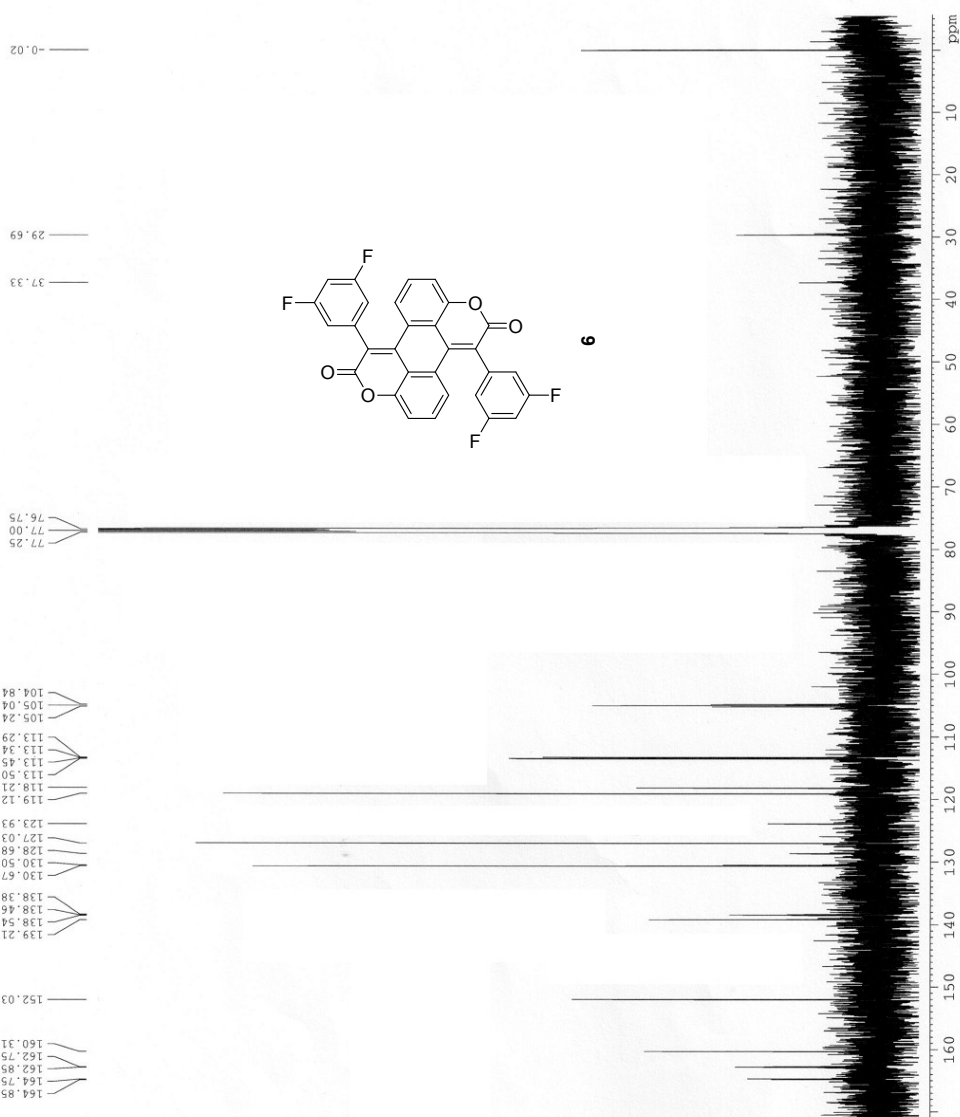


Fig. S5. ^{13}C NMR (151 MHz) spectrum of compound **6**.

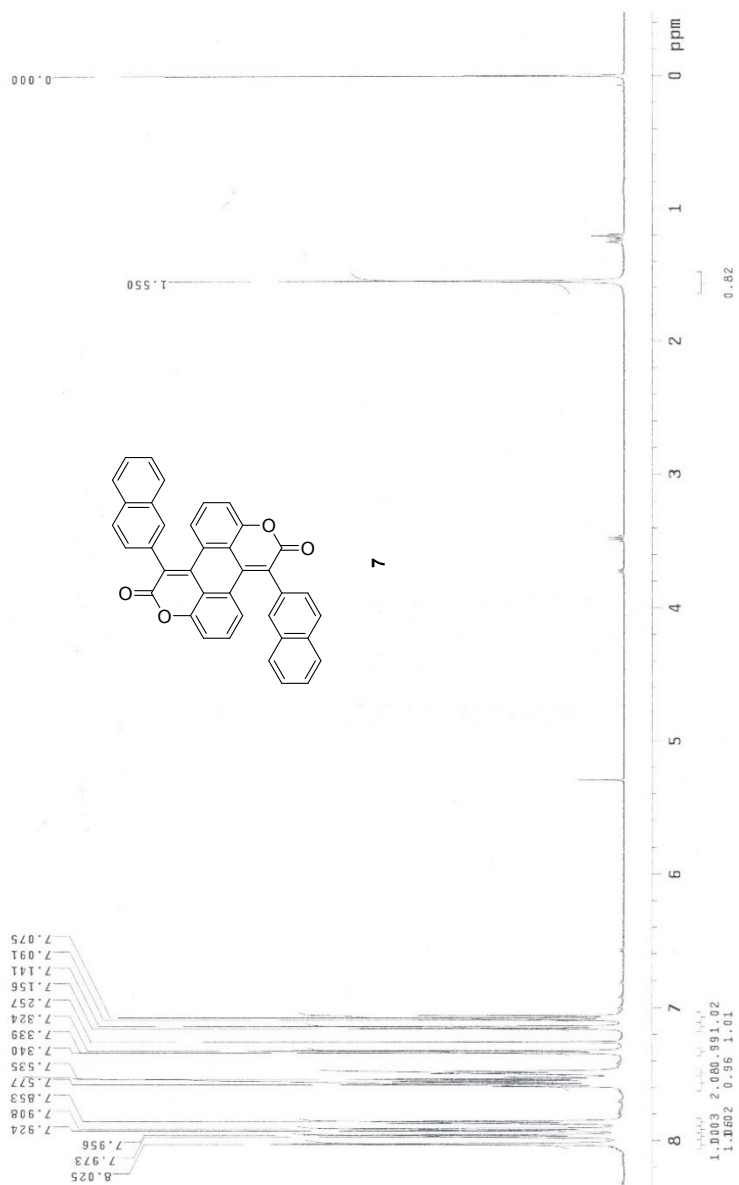


Fig. S6. ^1H NMR (500 MHz) spectrum of compound 7.

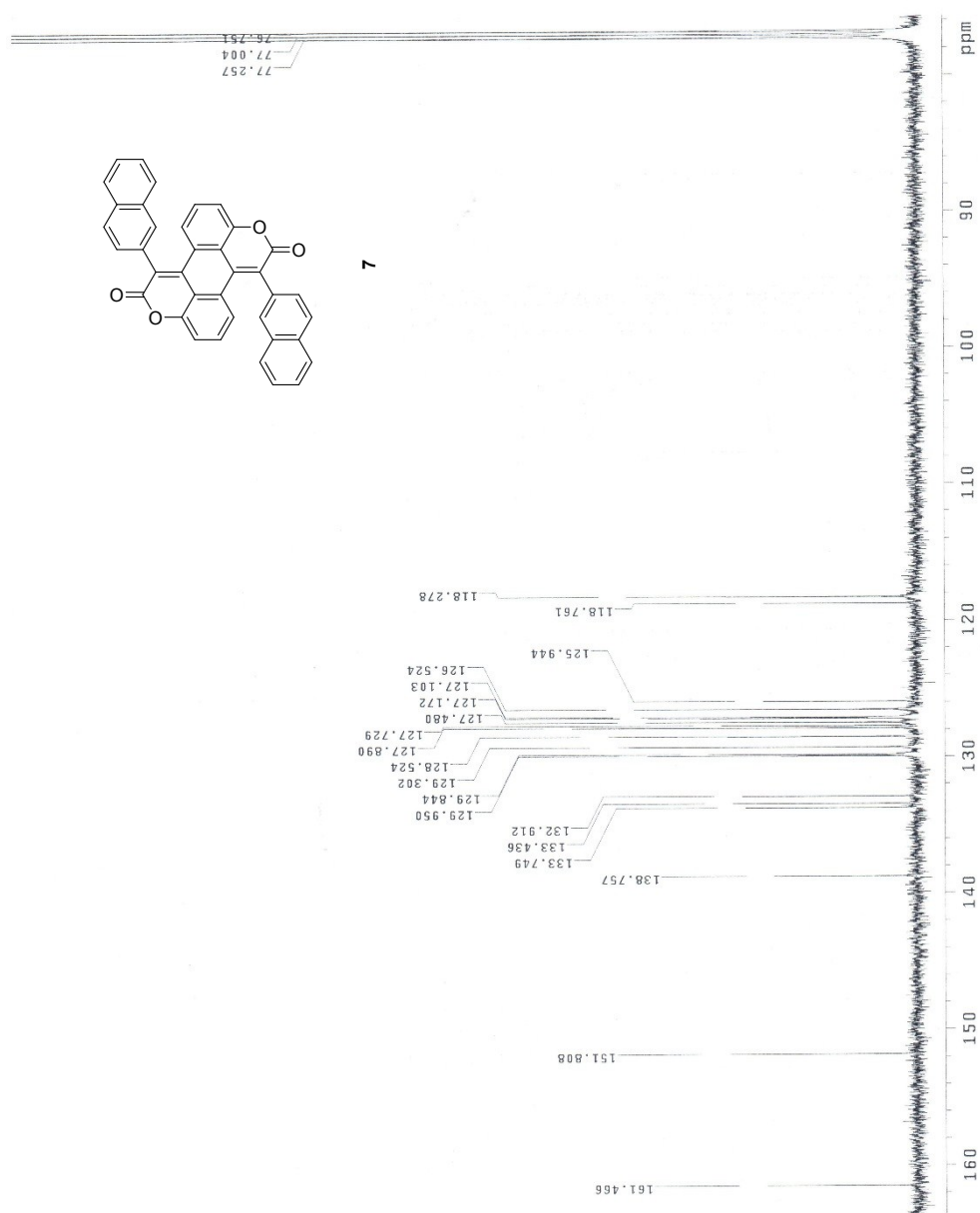


Fig. S7. ¹³C NMR (151 MHz) spectrum of compound 7.

References

- [1S] A. Lausi, M. Polentarutti, S. Onesti, J. R. Plaisier, E. Busetto, G. Bais, L. Barba, A. Cassetta, G. Campi, D. Lamba, A. Pifferi, S. C. Mande, D. D. Sarma, S. M. Sharma, G. Paolucci, *European Physical Journal Plus* 2015, **130**, 1-8.
- [2S] W. Kabsch, *Acta Cryst. D* 2010, **66**, 125–132.
- [3S] Burla, M. C.; Caliandro, R.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Mallamo, M.; Mazzone, A.; Polidori, G. *J. Appl. Cryst.* 2015, **48**, 306–309.
- [4S] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* 2008, **64**, 112-122.
- [5S] P. Emsley, K. Cowtan, *Acta Cryst. D* 2004, **60**, 2126–2132.

CHEMISTRY

AN ASIAN JOURNAL

www.chemasianj.org

Accepted Article

Title: Building Molecular Complexity from Quinizarin; Conjoined Coumarins and Coronene Analogs

Authors: Daniel T Gryko, Marek Węclawski, David Young, Irena Deperasińska, Marzena Banasiewicz, and Arkadiusz Leniak

This manuscript has been accepted after peer review and appears as an Accepted Article online prior to editing, proofing, and formal publication of the final Version of Record (VoR). This work is currently citable by using the Digital Object Identifier (DOI) given below. The VoR will be published online in Early View as soon as possible and may be different to this Accepted Article as a result of editing. Readers should obtain the VoR from the journal website shown below when it is published to ensure accuracy of information. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

To be cited as: *Chem. Asian J.* 10.1002/asia.201800757

Link to VoR: <http://dx.doi.org/10.1002/asia.201800757>

A Journal of



A sister journal of *Angewandte Chemie*
and *Chemistry – A European Journal*

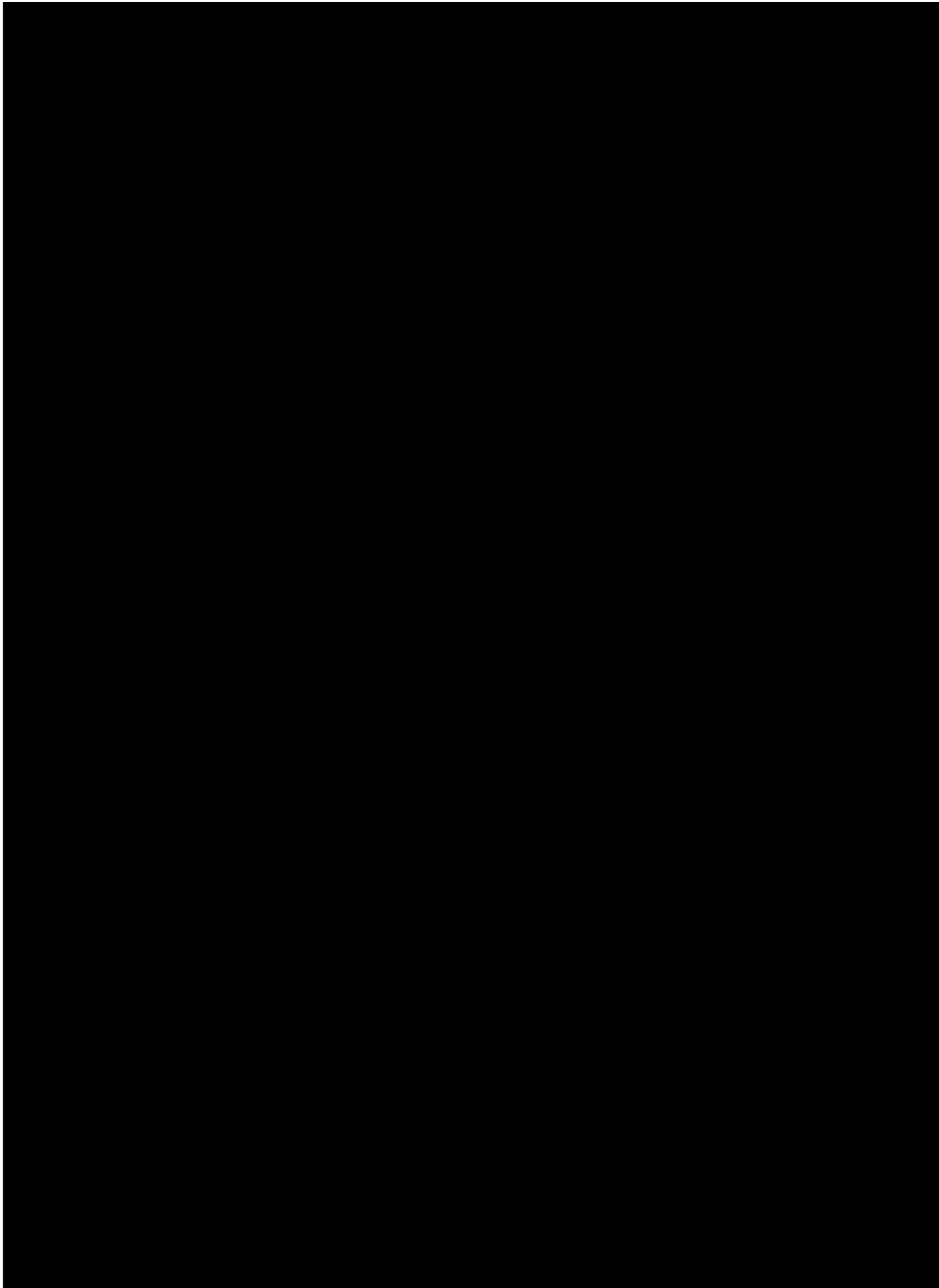
WILEY-VCH

Building Molecular Complexity from Quinizarin; Conjoined Coumarins and Coronene Analogs

Marek K. Węclawski,^[a] Irena Deperasińska,^[b] Marzena Banasiewicz,^[b] David C. Young,^[a]
Arkadiusz Leniak,^[a] Daniel T. Gryko*^[a]

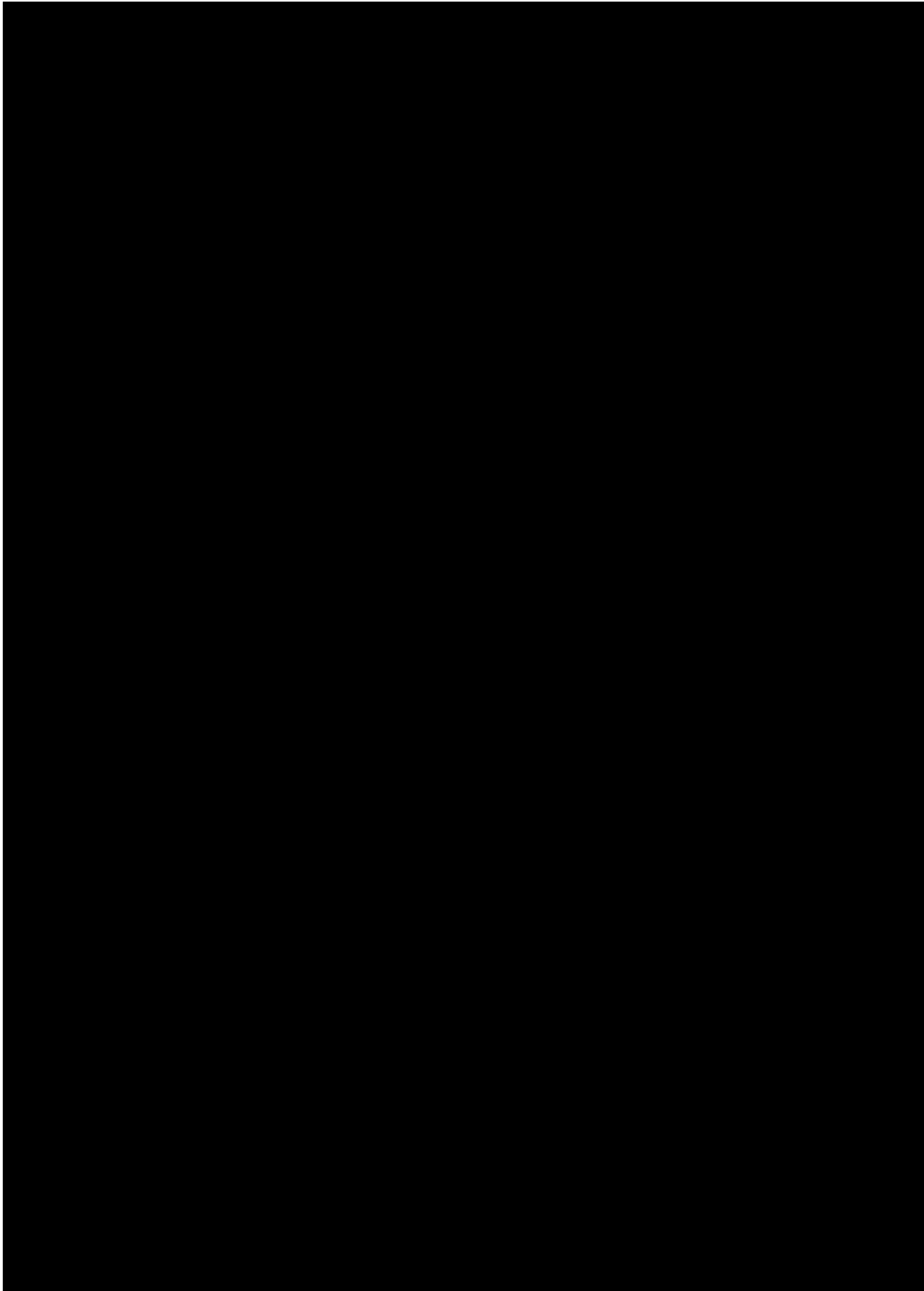
Dedication ((optional))

Accepted Manuscript



Accepted Manuscript

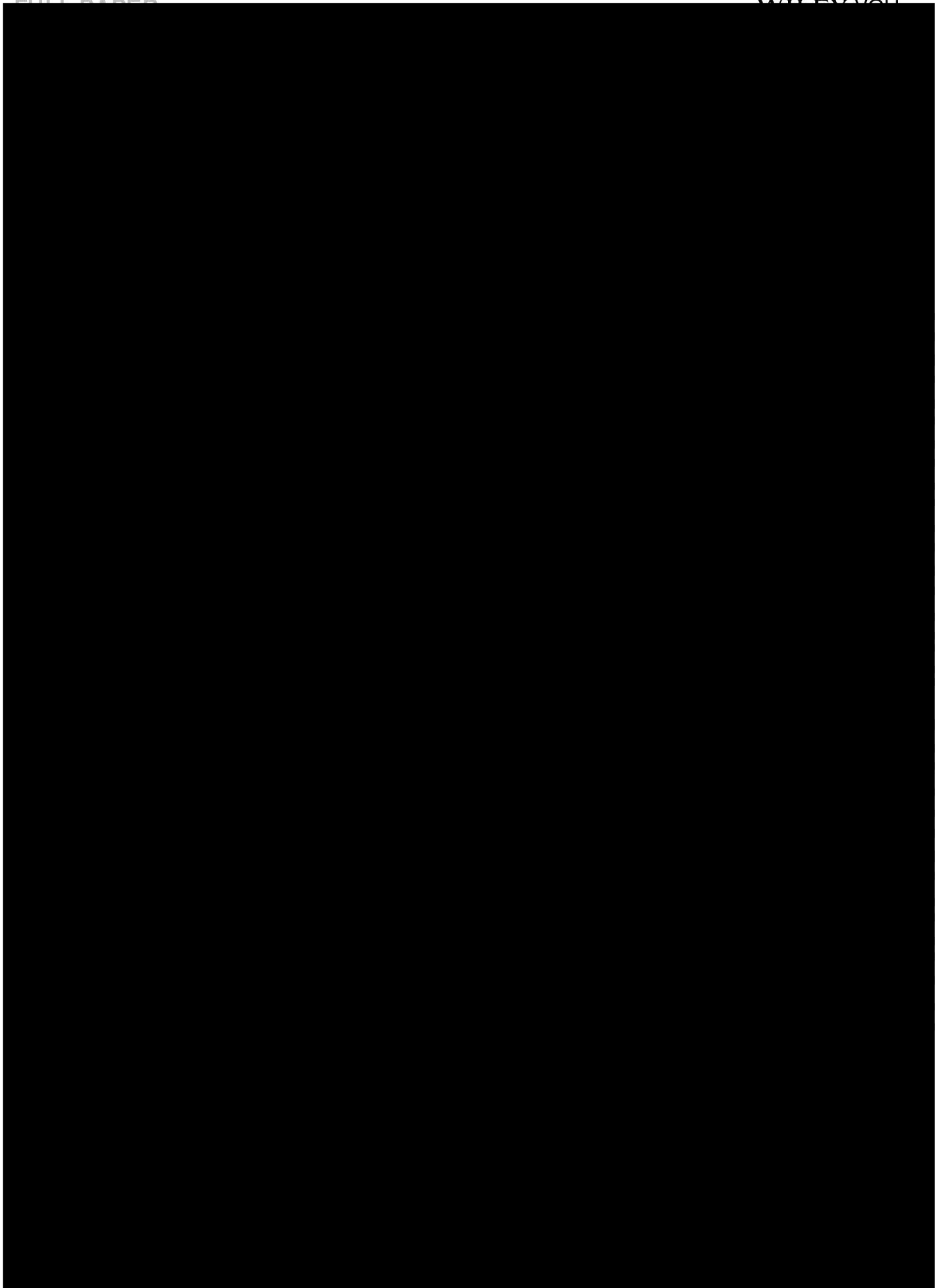
molecules. We found that this method shows broad substrate



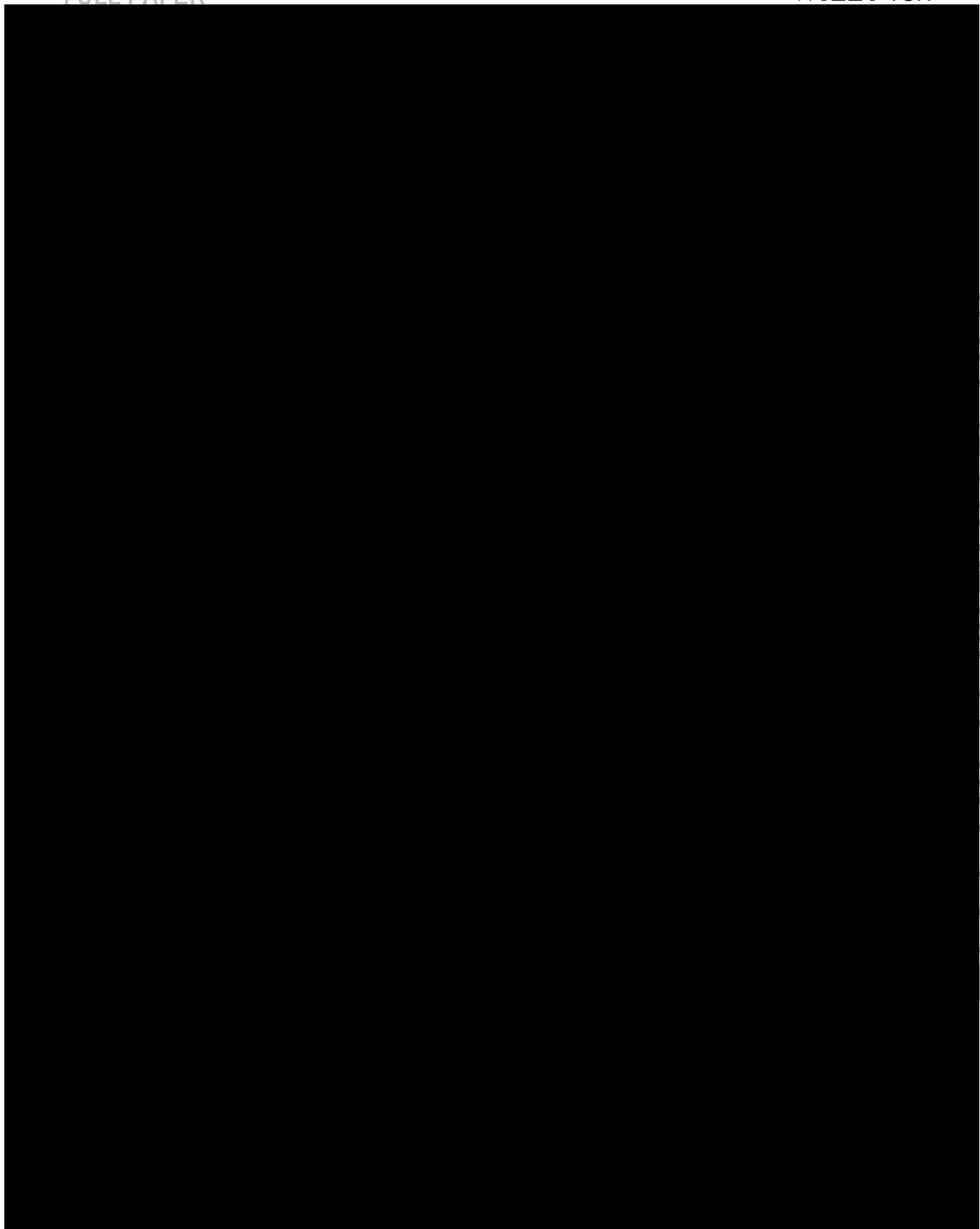
ACCEPTED MANUSCRIPT

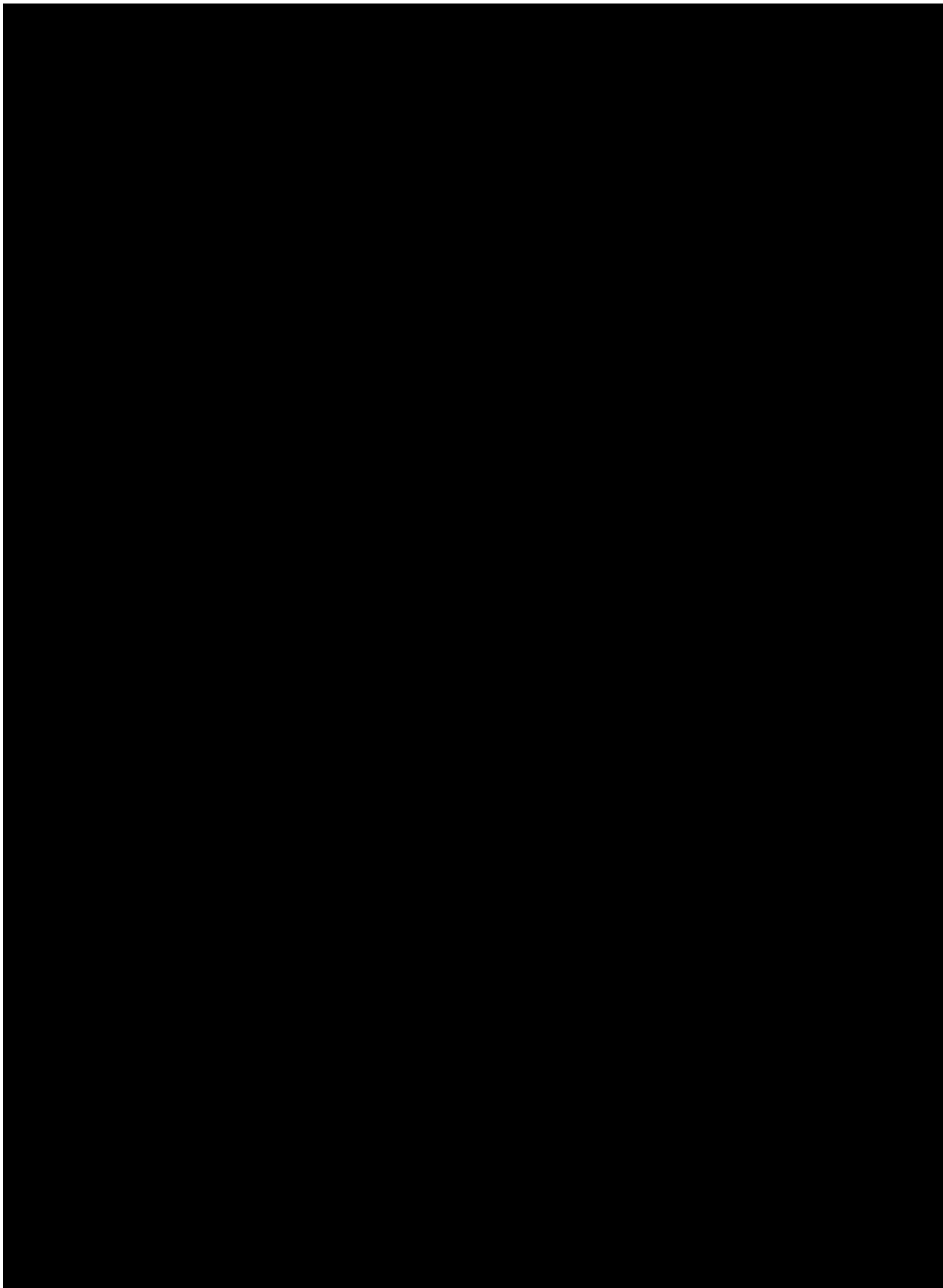
FULL PAPER

WILEY-VCH

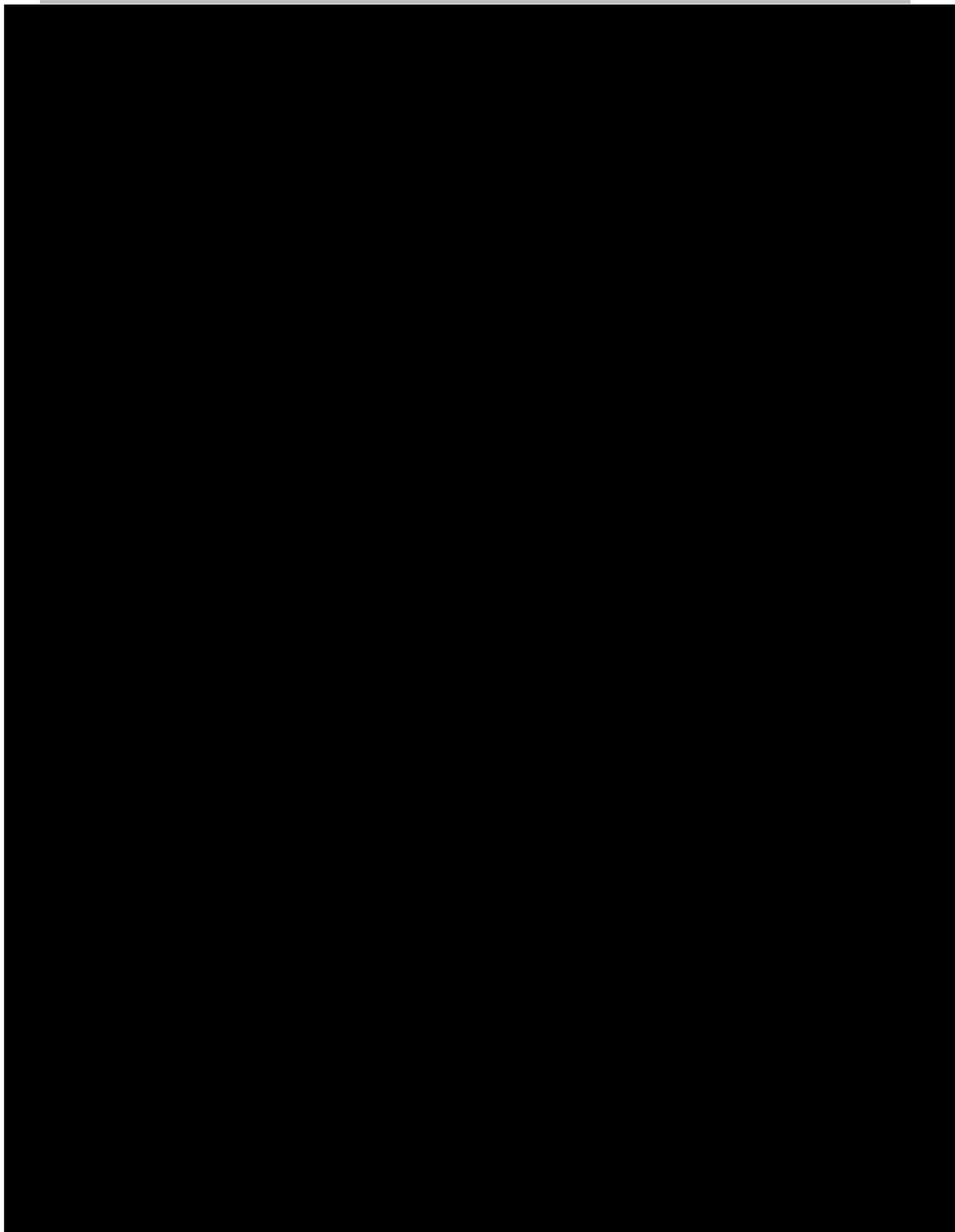


Accepted Manuscript

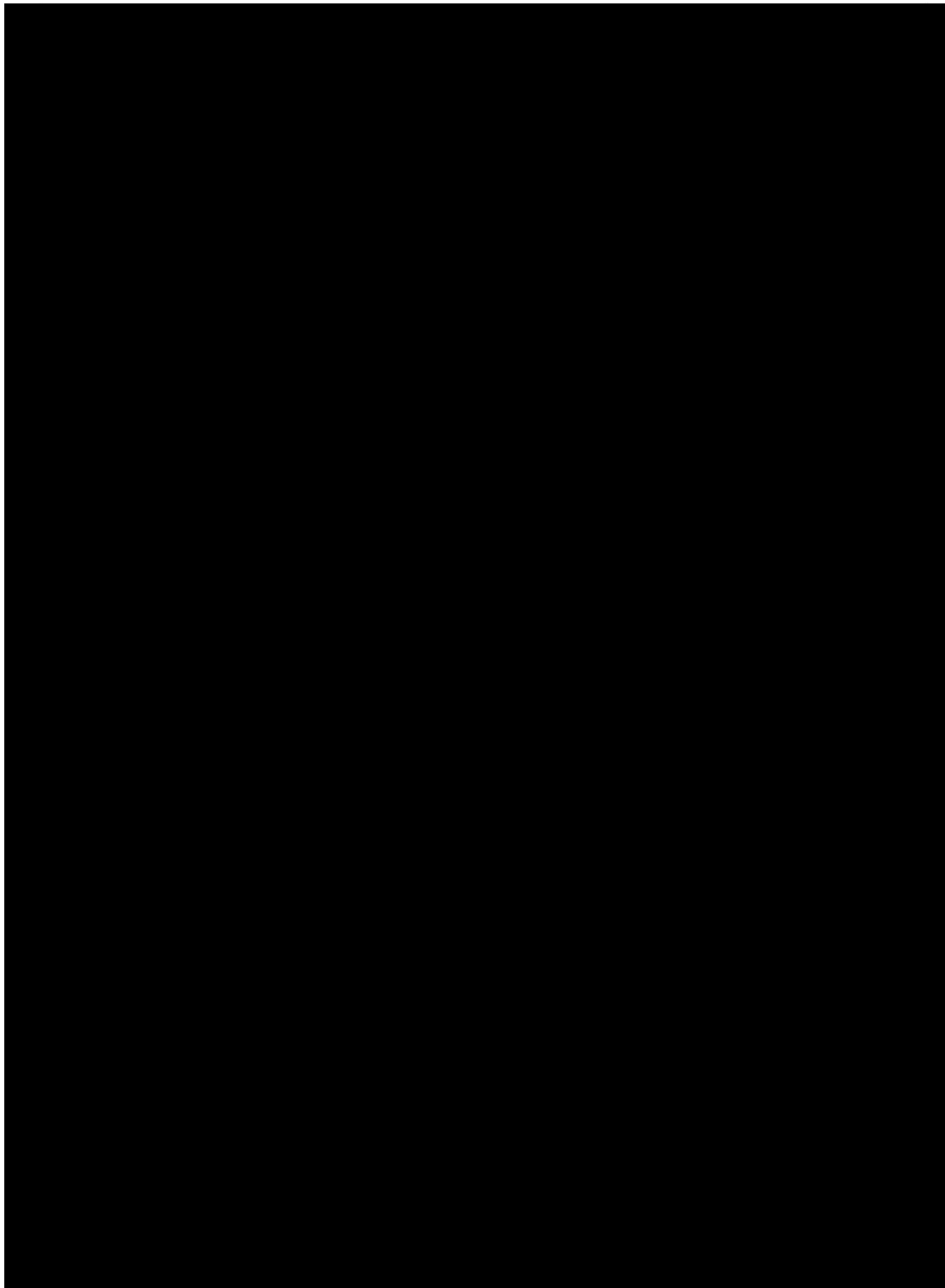




Submitted Manuscript

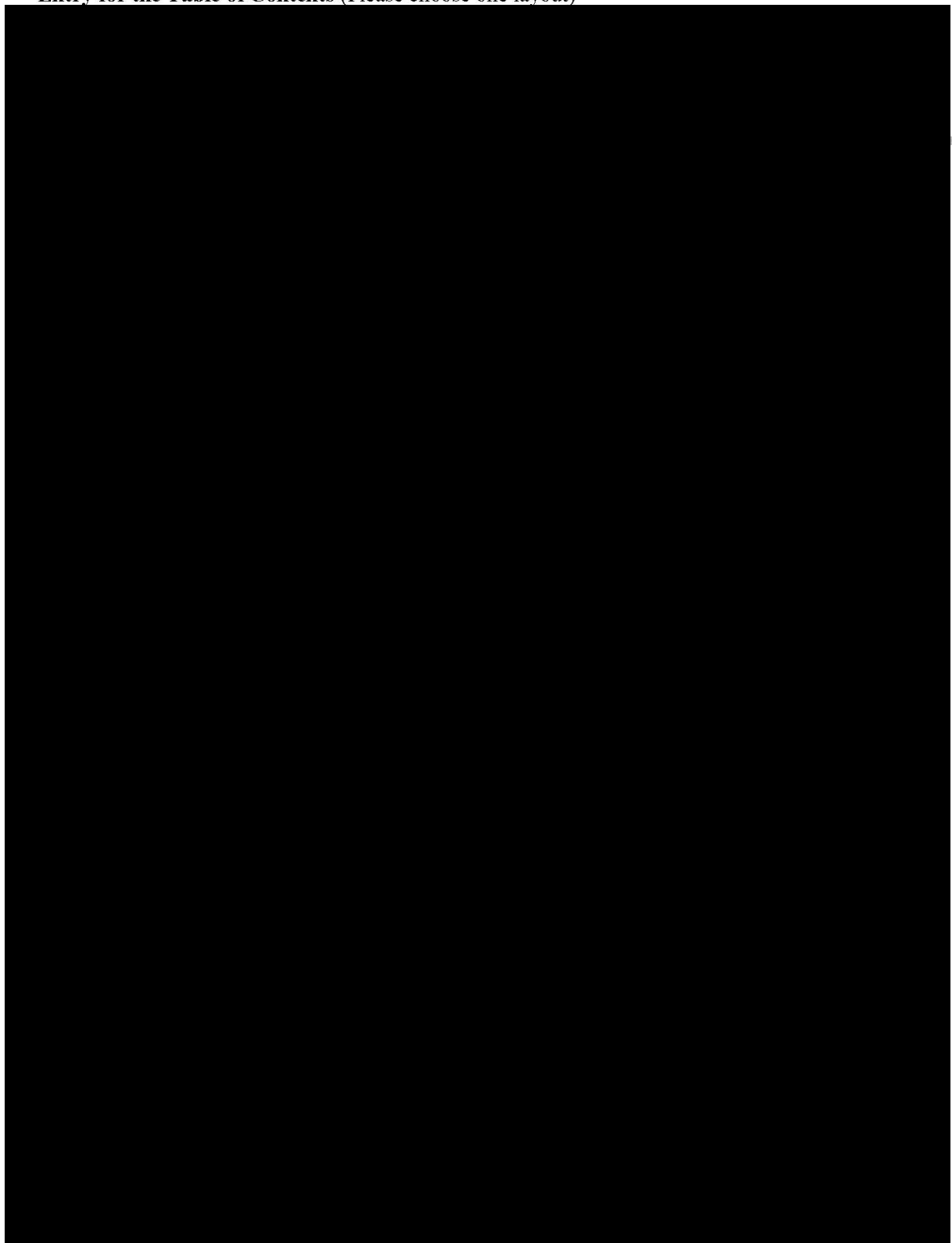


ACCEPTED MANUSCRIPT



Accepted Manuscript

Entry for the Table of Contents (Please choose one layout)



Accepted Manuscript

CHEMISTRY

AN **ASIAN** JOURNAL

Supporting Information

Building Molecular Complexity from Quinizarin: Conjoined Coumarins and Coronene Analogs

Marek K. Węclawski,^[a] Irena Deperasińska,^[b] Marzena Banasiewicz,^[b] David C. Young,^[a] Arkadiusz Leniak,^[a] and Daniel T. Gryko^{*[a]}

asia_201800757_sm_miscellaneous_information.pdf

Author Contributions

M.W. Conceptualization: Equal; Investigation: Lead; Writing – original draft: Supporting

D.Y. Investigation: Supporting; Writing – original draft: Equal; Writing – review & editing: Lead

I.D. Investigation: Equal; Validation: Equal; Writing – original draft: Equal

M.B. Investigation: Equal; Writing – review & editing: Supporting

A.L. Investigation: Supporting.

Supporting Information

Table of Contents

	page
Photophysical and Computation Data	2-7
XYZ coordinates of S ₀ Optimized Structures	8-20
Copies of NMR spectra for 3a-3g and 4	21-36

Photophysical and Computational Data

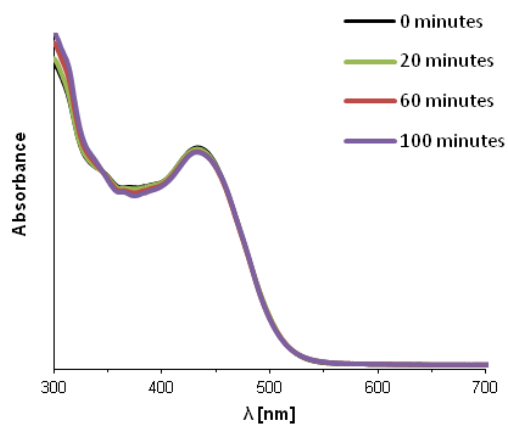
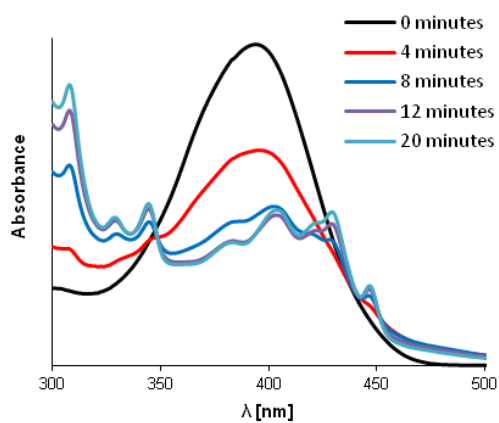
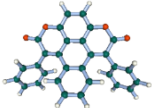
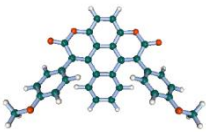
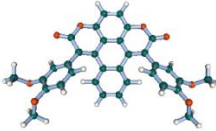
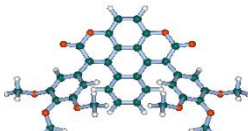
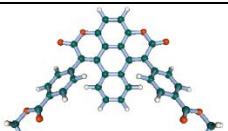
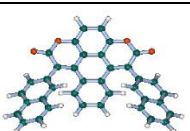
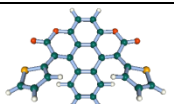
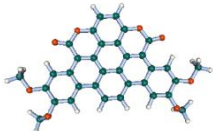
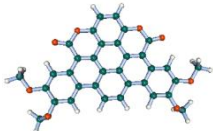
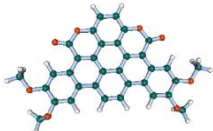
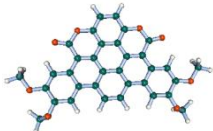
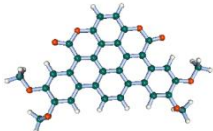
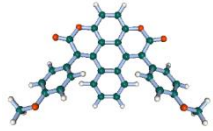
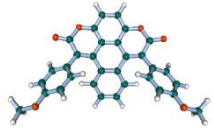
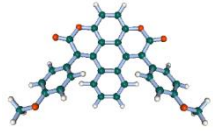
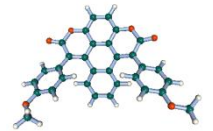
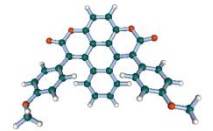
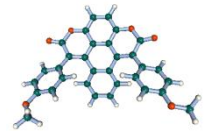
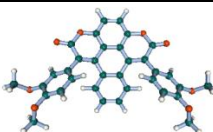
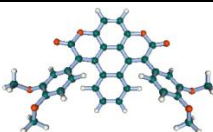
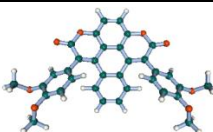
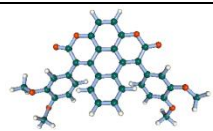
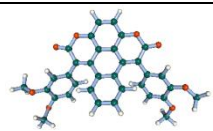
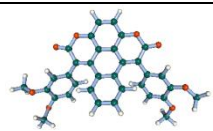
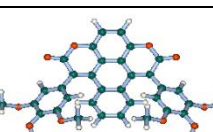
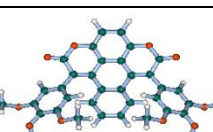
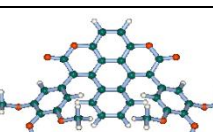
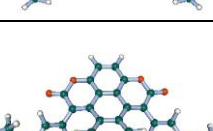
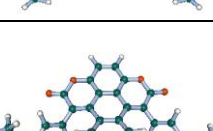
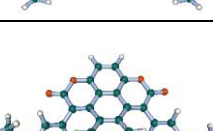
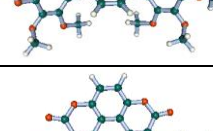
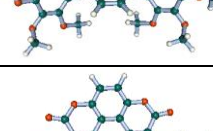
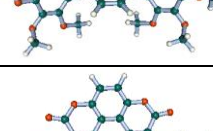
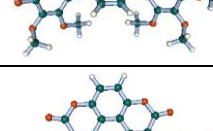
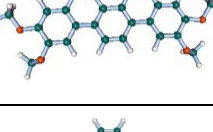
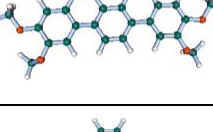
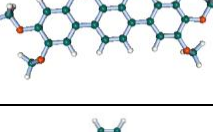


Figure S1. Uv-vis absorption spectra of **3a** (left) and **3c** (right) in DCM under exposure to ambient lab conditions. The appearance of vibrational fine structure after 12 minutes in **3a** suggests a spontaneous oxidative photocyclization reaction. **3c** displays higher photostability, even after 100 minutes.

Table S1. Results of DFT and TDDFT/B3LYP/cc-pVDZ calculations for isolated molecules of conjoined coumarins: $\beta(S_i)$ - rotation angle of the side ring around the bond to the central part of the molecule in S_0 and S_1 electronic states (see Figure 4), transition energies (as λ in [nm]), oscillator strengths (f) and dipole moments (μ in [D]). For S_0 optimized structure the wavelengths of transitions to the first two excited states S_1 and S_2 (absorption) are given, and to the triplet T_3 (the triplet least distant from S_1 state). For S_1 optimized structure the wavelengths of the transitions to the S_0 state (fluorescence). All these states are $\pi\pi^*$ type. Singlet state of A' symmetry is described by HOMO-1 \rightarrow LUMO electronic configuration (see Tab.S3), while A'' symmetry by HOMO \rightarrow LUMO configuration.

	β angles	Structure	Geometry optimized in S_0 state				Geometry optimized in S_1 state			
			S_1 S_2 T_3	λ_{abs} [nm]	f	$\mu(S_0)$ [D]	λ_{flu} [nm]	f	$\mu(S_1)$ [D]	
3a	52 43		A' A'' T_3	432 428 432	0.051 0.531	4.57	A'	529	0.057	1.94
3b	48 36		A'' A' T_3	485 456 458	0.534 0.079	5.72	A''	564	0.643	8.74
3c	52 39		A'' A' T_3	459 449 453	0.511 0.067	4.85	A''	573	0.541	11.98
3d	53		A'' A' T_3	481 462 473	0.322 0.049	5.19	[a]			
3e	51 40		A' A'' T_3	439 433 439	0.066 0.651	4.26	A'	540	0.073	3.10
3f	54 29		A'' A' T_3	483 474 486	0.246 0.055	4.84	A''	612	0.217	12.27
3g	36 20		A'' A'	503 474	0.562 0.058	4.55	A''	600	0.597	5.70

			T3	473						
4			A'	470	0.099	3.32	A''	528	0.473	6.89
			A''	451	0.370					
			T3	509						
			T4	435						
Comparison of calculation results for symmetrical and nonsymmetrical structures of the molecules										
3b	48 36		A''	485	0.534	5.72	A''	564	0.643	8.74
			A'	456	0.079					
			T3	458						
3b nsym	48; 49 35; 37		A	484	0.504	6.35	A	568	0.593	9.12
			A	456	0.085					
			T3	459						
3c	52 39		A''	459	0.511	4.85	A''	573	0.541	11.98
			A'	449	0.067					
			T3	453						
3c nsym	53; 51 47; 41		A	485	0.356	5.66	A	672	0.121	14.97
			A	446	0.185					
			T3	471						
3d	53		A''	481	0.322	5.19	[a]			
			A'	462	0.049					
			T3	473						
3d nsym	53; 55		A	503	0.425	8.49	[a]			
			A	450	0.216					
			T3	491						
4			A'	470	0.099	3.32	A''	528	0.473	6.89
			A''	451	0.370					
			T3	509						
			T4	435						
4 nsym			A	470	0.100	2.68	A	526	0.474	6.77
			A	451	0.371					
			T3	509						

^[a]The molecule was not optimized in the excited state as it is a very time-consuming calculation.

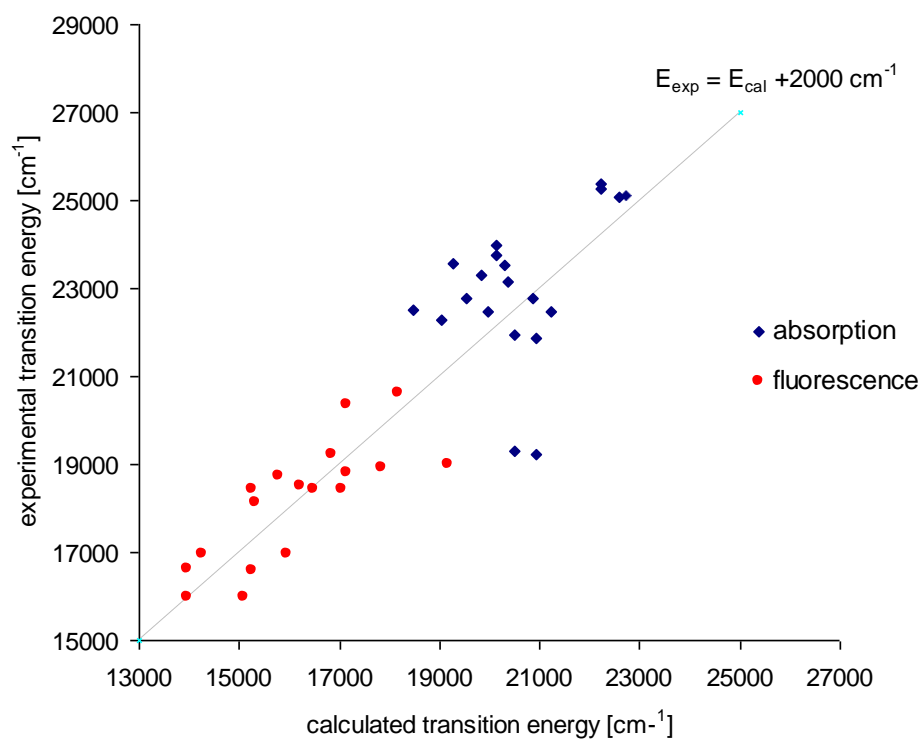
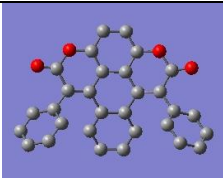
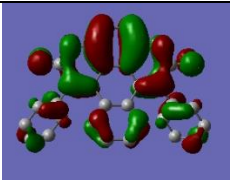
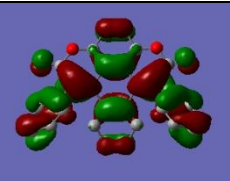
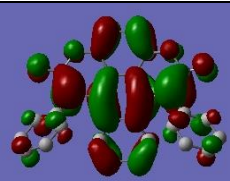
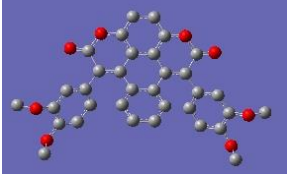
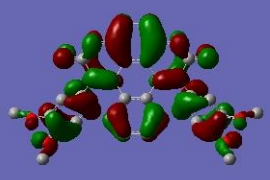
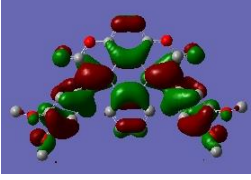
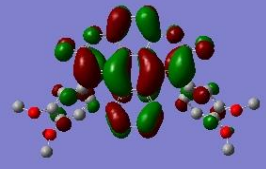
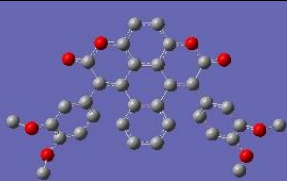
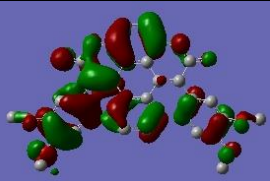
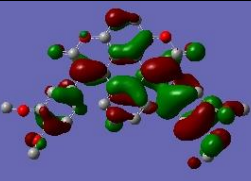
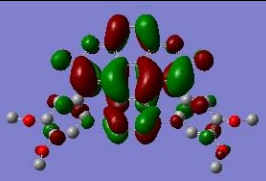
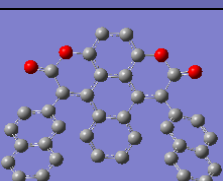
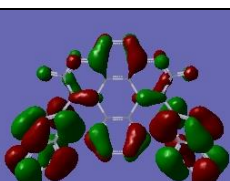
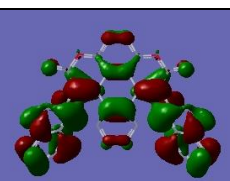
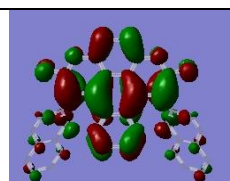
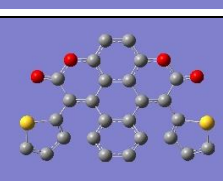
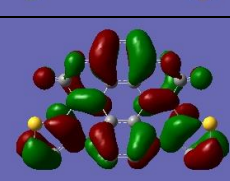
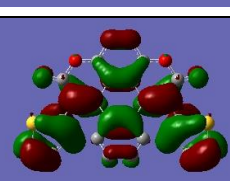
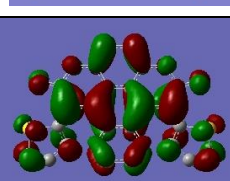
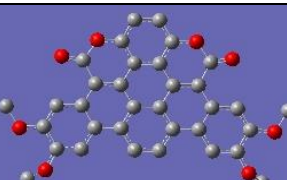
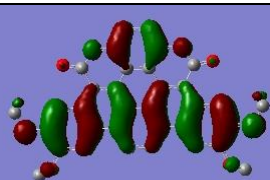
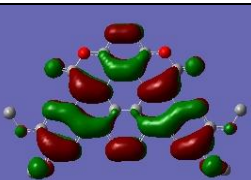
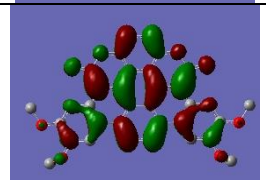


Figure S2. Correlation between the calculated and observed energies of the absorption $S_0 \rightarrow S_1$ and fluorescence $S_1 \rightarrow S_0$ molecules solvated in toluene and DCM.

Table S2. Results of DFT and TDDFT/B3LYP/cc-pVDZ calculations with use of PCM model for solvated molecules of conjoined coumarins (T – toluene, D – DCM).

	experimental								Calculations]							
		λ_{abs} [nm]	λ_{flu} [nm]	Φ %	τ [ns]	Δ_{Stokes} [cm ⁻¹]	k_r [s ⁻¹]	k_{nr} [s ⁻¹]	λ_{abs} [nm]	f	λ_{flu} [nm]	f	$\mu(S_0)$ [D]	$\mu(S_1)$ [D]	Δ_{Stokes} [cm ⁻¹]	k_r [s ⁻¹]
3a	toluene	398	528	12.2	3.79	6186	3.22E+07	2.32E+08	440	0.693	560	0.754	5.2	7.8	4870	2.13E+08
	DCM	396	520	11.9	2.77	6022	4.30E+07	3.18E+08	450	0.849	594	0.916	5.7	8.1	5387	1.89E+08
3b	toluene	429	543	32.2	3.18	4894	1.01E+08	2.13E+08	504	0.553	607	0.807	6.6	10.6	3367	1.81E+08
	DCM	424	552	31.2	3.15	5469	9.90E+07	2.18E+08	519	0.777	653	0.957	7.2	12.0	3954	1.56E+08
3c	toluene	445	589	26	4.27	5494	6.09E+07	1.73E+08	471	0.642	627	0.707	5.4	14.1	5282	1.70E+08
	DCM	439	625	8.04	2.07	6779	3.88E+07	4.44E+08	479	0.767	662	0.841	6.3	16.0	5771	1.52E+08
3c_{nsym}	toluene								501	0.464	702	0.247	6.3	18.1	5715	3.20E+07
	DCM								512	0.569	717	0.192	7.1	24.4	5584	2.60E+07
3d	toluene	432	606	15.3	3.17	6646	4.82E+07	2.67E+08	491	0.450			5.7			
	DCM	421	642	0.748	0.46	8177	1.63E+07	2.16E+09	497	0.587			6.2			
3e	toluene	399	543	9.05	3.07	6646	2.95E+07	2.96E+08	443	0.820	587	0.771	4.9	5.5	5538	1.93E+08
	DCM	394	540	10.1	2.74	6862	3.68E+07	3.28E+08	450	0.977	617	0.955	5.6	6.3	6015	1.75E+08
3f	toluene	425	534			4803			493	0.336	634	0.389	5.5	12.6	4511	1.66E+08
	DCM	417	542	2.05	1.28	5531	1.60E+07	7.65E+08	497	0.432	655	0.340	6.0	13.1	4854	1.55E+08
3g	toluene	449	603	7.45	3.02	5688	2.47E+07	3.06E+08	525	0.722	656	0.776	5.2	6.9	3804	1.55E+08
	DCM	444	601	6.54	2.38	5884	2.75E+07	3.93E+08	541	0.862	716	0.935	5.8	8.1	4518	1.30E+08
4	toluene	520	526	92.5	4.27	219	2.17E+08	1.72E+07	478	0.161	560	0.702	3.7	8.7	3063	2.13E+08
	DCM	518	532	86.2	4.84	508	1.78E+08	2.86E+07	488	0.239	583	0.911	4.3	10.2	3339	1.96E+08

Table S3. Frontier orbitals of conjoined coumarins.

		HOMO-1	HOMO	LUMO
3a				
3c				
3c _{asym}				
3f				
3g				
4				

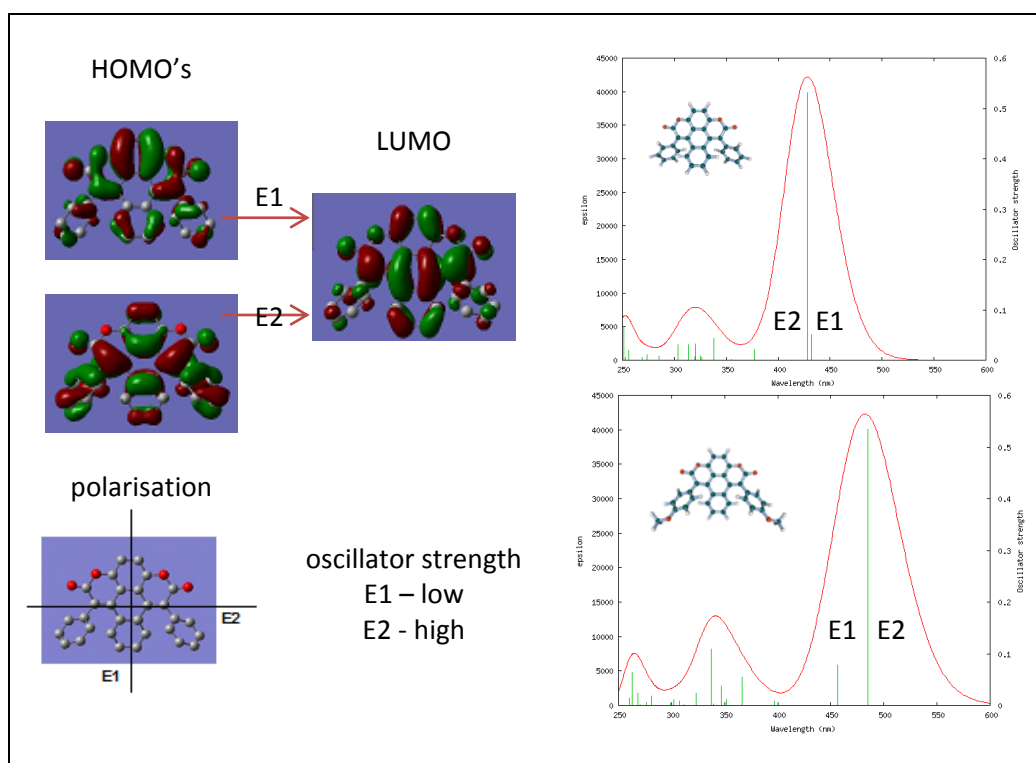
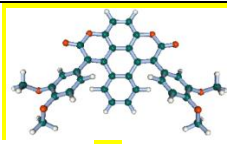
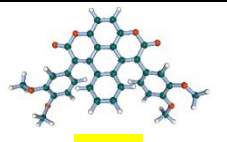


Figure S3. Two electronic configurations E1 and E2, contribute to the two lowest lying excited states of π -expanded coumarins and properties of electronic transitions describing by these configurations (left, top). E2 transitions result in an increase in the dipole moment which is polarised to the axis of the molecule (left, bottom). The lowest energy absorption bands of representative examples **3a** and **3b** are composed of two overlapping transitions to S_1 and S_2 (right). Absorption spectra of **3a** and **3b** are shown along with the simulated intensity of the transitions.

Tab.S4. Electronic configurations of major contribution to the description of S_1 state for **3c** and **3c_{nsym}**. It is seen that the states of **3c_{nsym}** are described by two configurations while **3c** by single configuration

	Ground state optimization			Excited state optimisation				
		λ [nm]	f	Electronic configuration		λ [nm]	f	Electronic configuration
 3c	A''	459	0.511	HOMO ->LUMO 0.6924	A''	573	0.541	HOMO ->LUMO 0.6993
 3c_{nsym}	A	485	0.356	1HOMO -> LUMO 0.6834 HOMO-1 ->LUMO 0.1305	A	672	0.121	HOMO ->LUMO 0.6932 HOMO-1 ->LUMO 0.1146

XYZ coordinates of isolated conjoined coumarins optimized in S_0 state

3a

E(RB3LYP) = -1453.85171227 A.U.

H	-2.1554190000	0.4805640000	6.6353470000
H	-3.7967520000	-1.2228910000	5.8421560000
C	-2.0061950000	-0.0184140000	5.6751560000
C	-2.9261340000	-0.9733000000	5.2314400000
H	-0.1636470000	1.0266910000	5.2660310000
C	-0.8855600000	0.2957610000	4.9036240000
O	1.9569810000	-0.2694970000	4.6999930000
C	-2.7181640000	-1.6158890000	4.0069640000
H	-3.4215390000	-2.3757000000	3.6588340000
C	-0.6804610000	-0.3249070000	3.6577050000
C	-1.6066230000	-1.2938530000	3.2276850000
C	1.8075400000	-0.1386630000	3.5084570000
C	0.5071440000	-0.0259570000	2.8118040000
O	2.9618820000	-0.0519390000	2.7401620000
H	-1.4452900000	-1.8029060000	2.2752760000
H	-1.7899310000	1.4283580000	2.4733670000
C	0.4671560000	0.2951040000	1.4655670000
C	-1.7973240000	1.3821650000	1.3876250000
C	2.9169390000	0.0296570000	1.3830220000
H	5.0506090000	-0.2120050000	1.2666930000
H	-3.6709660000	2.4281830000	1.2551160000
C	-0.7167550000	0.7742410000	0.7131770000
C	1.7049650000	0.2168820000	0.7091010000
C	-2.8570000000	1.9582370000	0.6994590000
C	4.1308120000	-0.0908660000	0.6940650000
C	4.1308120000	-0.0908660000	-0.6940650000
C	-2.8570000000	1.9582370000	-0.6994590000
C	1.7049650000	0.2168820000	-0.7091010000
C	-0.7167550000	0.7742410000	-0.7131770000
H	-3.6709660000	2.4281830000	-1.2551160000
H	5.0506090000	-0.2120050000	-1.2666930000
C	2.9169390000	0.0296570000	-1.3830220000
C	-1.7973240000	1.3821650000	-1.3876250000
C	0.4671560000	0.2951040000	-1.4655670000
H	-1.7899310000	1.4283580000	-2.4733670000
H	-1.4452900000	-1.8029060000	-2.2752760000
O	2.9618820000	-0.0519390000	-2.7401620000
C	0.5071440000	-0.0259570000	-2.8118040000
C	1.8075400000	-0.1386630000	-3.5084570000
C	-1.6066230000	-1.2938530000	-3.2276850000
C	-0.6804610000	-0.3249070000	-3.6577050000
H	-3.4215390000	-2.3757000000	-3.6588340000

C	-2.7181640000	-1.6158890000	-4.0069640000
O	1.9569810000	-0.2694970000	-4.6999930000
C	-0.8855600000	0.2957610000	-4.9036240000
H	-0.1636470000	1.0266910000	-5.2660310000
C	-2.9261340000	-0.9733000000	-5.2314400000
C	-2.0061950000	-0.0184140000	-5.6751560000
H	-3.7967520000	-1.2228910000	-5.8421560000
H	-2.1554190000	0.4805640000	-6.6353470000

3b

E(RB3LYP) = -1682.91032754 A.U.

H	4.8180250000	-0.7661640000	7.4953220000
H	3.0594450000	-0.7475710000	7.8565760000
C	3.8396230000	-0.4029210000	7.1551370000
H	3.8479260000	0.7014970000	7.1389780000
H	1.5435890000	0.6196750000	6.6740730000
O	3.6525870000	-0.9450580000	5.8558550000
C	1.4702580000	0.1574040000	5.6901880000
C	2.4985830000	-0.6574460000	5.1947850000
H	-0.4746770000	0.9944120000	5.3324070000
C	0.3220710000	0.3750240000	4.9237220000
O	-2.4631120000	-0.3298630000	4.7030830000
C	2.3582490000	-1.2463600000	3.9252820000
H	3.1570110000	-1.8950450000	3.5618880000
C	0.1781190000	-0.1840400000	3.6434560000
C	1.2198760000	-1.0106400000	3.1685030000
C	-2.3215560000	-0.2018010000	3.5094670000
C	-1.0344190000	0.0185930000	2.8123350000
O	-3.4781360000	-0.2309110000	2.7410010000
H	1.1242630000	-1.4839710000	2.1893740000
H	1.0944720000	1.7088230000	2.4738860000
C	-1.0299620000	0.3477900000	1.4654000000
C	-3.4423000000	-0.1522290000	1.3828020000
C	1.1075110000	1.6669670000	1.3878050000
H	-5.5414860000	-0.6034750000	1.2669770000
H	2.8572730000	2.9088040000	1.2551750000
C	-4.6377930000	-0.3932800000	0.6944500000
C	-2.2536400000	0.1507520000	0.7091890000
C	0.0978360000	0.9462520000	0.7131230000
C	2.0981190000	2.3542130000	0.6998500000
H	4.8180250000	-0.7661640000	-7.4953220000
H	3.0594450000	-0.7475710000	-7.8565760000
C	3.8396230000	-0.4029210000	-7.1551370000
H	3.8479260000	0.7014970000	-7.1389780000
H	1.5435890000	0.6196750000	-6.6740730000
O	3.6525870000	-0.9450580000	-5.8558550000

C	1.4702580000	0.1574040000	-5.6901880000
C	2.4985830000	-0.6574460000	-5.1947850000
H	-0.4746770000	0.9944120000	-5.3324070000
C	0.3220710000	0.3750240000	-4.9237220000
O	-2.4631120000	-0.3298630000	-4.7030830000
C	2.3582490000	-1.2463600000	-3.9252820000
H	3.1570110000	-1.8950450000	-3.5618880000
C	0.1781190000	-0.1840400000	-3.6434560000
C	1.2198760000	-1.0106400000	-3.1685030000
C	-2.3215560000	-0.2018010000	-3.5094670000
C	-1.0344190000	0.0185930000	-2.8123350000
O	-3.4781360000	-0.2309110000	-2.7410010000
H	1.1242630000	-1.4839710000	-2.1893740000
H	1.0944720000	1.7088230000	-2.4738860000
C	-1.0299620000	0.3477900000	-1.4654000000
C	-3.4423000000	-0.1522290000	-1.3828020000
C	1.1075110000	1.6669670000	-1.3878050000
H	-5.5414860000	-0.6034750000	-1.2669770000
H	2.8572730000	2.9088040000	-1.2551750000
C	-4.6377930000	-0.3932800000	-0.6944500000
C	-2.2536400000	0.1507520000	-0.7091890000
C	0.0978360000	0.9462520000	-0.7131230000
C	2.0981190000	2.3542130000	-0.6998500000

3c

E(RB3LYP) = -1911.94690041 A.U.

H	-1.2741730000	0.5530060000	-8.9267880000
H	-1.8571200000	-0.9303800000	-8.0899110000
C	-1.1452860000	-0.0897130000	-8.0449190000
H	-0.1134910000	-0.4813600000	-8.0246910000
H	-5.0852210000	-0.4688050000	-6.8278790000
H	-3.8086600000	0.7971030000	-6.7239940000
O	-1.3930680000	0.7415260000	-6.9024010000
C	-4.2798230000	-0.0531480000	-6.2068530000
O	-3.3482820000	-1.1222970000	-5.9960300000
H	-4.7024830000	0.2883540000	-5.2450440000
C	-1.2602590000	0.0925850000	-5.6941590000
C	-2.2481820000	-0.8043680000	-5.2373450000
H	0.6095530000	1.0411440000	-5.2999750000
O	2.6677940000	-0.3301490000	-4.7000310000
C	-0.1374580000	0.3524020000	-4.9084570000
C	-2.0708070000	-1.4408670000	-4.0047770000
H	-2.8314000000	-2.1529840000	-3.6795160000
C	0.0293780000	-0.2608920000	-3.6539580000
C	2.5238510000	-0.1909960000	-3.5083920000
C	-0.9464210000	-1.1783640000	-3.2238090000

O	3.6809900000	-0.1589080000	-2.7404020000
C	1.2300970000	-0.0163500000	-2.8117960000
H	-0.8224730000	-1.6902600000	-2.2679980000
H	-0.9900200000	1.5506440000	-2.4736930000
C	3.6404530000	-0.0764670000	-1.3829850000
H	5.7599050000	-0.4211570000	-1.2667330000
C	1.2065790000	0.3071400000	-1.4654290000
C	-1.0007810000	1.5055060000	-1.3878400000
H	-2.8178090000	2.6468750000	-1.2550060000
C	4.8469400000	-0.2559640000	-0.6941690000
C	2.4387680000	0.1684150000	-0.7090930000
C	0.0478370000	0.8437450000	-0.7131230000
C	-2.0292300000	2.1350790000	-0.6996210000
H	-1.2741730000	0.5530060000	8.9267880000
H	-1.8571200000	-0.9303800000	8.0899110000
C	-1.1452860000	-0.0897130000	8.0449190000
H	-0.1134910000	-0.4813600000	8.0246910000
H	-5.0852210000	-0.4688050000	6.8278790000
H	-3.8086600000	0.7971030000	6.7239940000
O	-1.3930680000	0.7415260000	6.9024010000
C	-4.2798230000	-0.0531480000	6.2068530000
O	-3.3482820000	-1.1222970000	5.9960300000
H	-4.7024830000	0.2883540000	5.2450440000
C	-1.2602590000	0.0925850000	5.6941590000
C	-2.2481820000	-0.8043680000	5.2373450000
H	0.6095530000	1.0411440000	5.2999750000
O	2.6677940000	-0.3301490000	4.7000310000
C	-0.1374580000	0.3524020000	4.9084570000
C	-2.0708070000	-1.4408670000	4.0047770000
H	-2.8314000000	-2.1529840000	3.6795160000
C	0.0293780000	-0.2608920000	3.6539580000
C	2.5238510000	-0.1909960000	3.5083920000
C	-0.9464210000	-1.1783640000	3.2238090000
O	3.6809900000	-0.1589080000	2.7404020000
C	1.2300970000	-0.0163500000	2.8117960000
H	-0.8224730000	-1.6902600000	2.2679980000
H	-0.9900200000	1.5506440000	2.4736930000
C	3.6404530000	-0.0764670000	1.3829850000
H	5.7599050000	-0.4211570000	1.2667330000
C	1.2065790000	0.3071400000	1.4654290000
C	-1.0007810000	1.5055060000	1.3878400000
H	-2.8178090000	2.6468750000	1.2550060000
C	4.8469400000	-0.2559640000	0.6941690000
C	2.4387680000	0.1684150000	0.7090930000
C	0.0478370000	0.8437450000	0.7131230000
C	-2.0292300000	2.1350790000	0.6996210000

3C_{nsym}

E(RB3LYP) = -1911.94888198 A.U.

H	-8.9162840000	-1.2302900000	0.5050640000
H	-8.0520150000	-1.8832060000	-0.9327770000
C	-8.0219890000	-1.1324810000	-0.1259010000
H	-7.9927190000	-0.1202960000	-0.5652940000
H	-6.8011050000	-5.0877520000	-0.2911620000
H	-6.7144510000	-3.7536160000	0.9152360000
O	-6.8961070000	-1.3416290000	0.7377900000
C	-6.1851140000	-4.2643810000	0.0958870000
O	-5.9565510000	-3.3837680000	-1.0119160000
H	-5.2293610000	-4.6715860000	0.4715970000
C	-5.6752470000	-1.2400280000	0.1068150000
C	-5.2022570000	-2.2699440000	-0.7324670000
H	-5.2975470000	0.6729700000	0.9722740000
O	-4.6688780000	2.6632410000	-0.4822520000
C	-4.8934150000	-0.1063210000	0.3280350000
C	-3.9570780000	-2.1237990000	-1.3519360000
H	-3.6187740000	-2.9178710000	-2.0201190000
C	-3.6268970000	0.0307750000	-0.2676330000
C	-3.4801240000	2.5257500000	-0.3133260000
C	-3.1801400000	-0.9882130000	-1.1284300000
O	-2.7121170000	3.6833920000	-0.3200400000
C	-2.7883020000	1.2419430000	-0.0649580000
H	-2.2140420000	-0.8892080000	-1.6262640000
H	-2.4808530000	-0.8974640000	1.6169770000
C	-1.3562400000	3.6468620000	-0.2116120000
H	-1.2312870000	5.7482700000	-0.6508520000
C	-1.4478950000	1.2334870000	0.2835210000
C	-1.3943700000	-0.9113920000	1.5913140000
H	-1.2837520000	-2.6672000000	2.8268910000
C	-0.6629890000	4.8434510000	-0.4341440000
C	-0.6879360000	2.4575270000	0.1003290000
C	-0.7065570000	0.1020170000	0.8888960000
C	-0.7186160000	-1.9062070000	2.2848590000
H	8.9045780000	-1.3615440000	0.9201820000
H	8.1419200000	-2.0822910000	-0.5377260000
C	8.0704060000	-1.2761620000	0.2099690000
H	8.1218780000	-0.2957410000	-0.2961630000
H	6.4310310000	-5.2125250000	-1.4379440000
H	4.6902200000	-4.8860630000	-1.1435710000
O	6.8741840000	-1.3860870000	0.9874250000
C	5.6399550000	-4.4546850000	-1.5059960000
O	6.0660410000	-3.3732060000	-0.6900470000
H	5.5190060000	-4.1489910000	-2.5604730000
C	5.7007920000	-1.2595480000	0.2865050000
C	5.2463250000	-2.2925810000	-0.5701470000

H	5.3170810000	0.6541610000	1.1290910000
O	4.7284500000	2.6584190000	-0.3201740000
C	4.9259690000	-0.1197920000	0.4707620000
C	4.0160790000	-2.1410390000	-1.2225680000
H	3.6515000000	-2.9117650000	-1.9008650000
C	3.6717690000	0.0259210000	-0.1553550000
C	3.5346010000	2.5220390000	-0.1934130000
C	3.2420800000	-0.9969990000	-1.0136360000
O	2.7684430000	3.6808520000	-0.2238180000
C	2.8330040000	1.2374700000	0.0258200000
H	2.2885200000	-0.9000450000	-1.5354370000
H	2.4663640000	-0.9007200000	1.7017920000
C	1.4095530000	3.6454550000	-0.1633720000
H	1.3018330000	5.7469010000	-0.6062790000
C	1.4819390000	1.2314770000	0.3318070000
C	1.3812720000	-0.9124710000	1.6395460000
H	1.2264090000	-2.6668310000	2.8718100000
C	0.7253720000	4.8425940000	-0.4098040000
C	0.7299680000	2.4565470000	0.1244360000
C	0.7193980000	0.1010680000	0.9128140000
C	0.6807050000	-1.9061720000	2.3097620000

3d

E(RB3LYP) = -2140.99251294 A.U.

H	-8.8430820000	-0.9822700000	1.3167370000
H	-8.1022830000	-1.7871150000	-0.1118640000
C	-8.0325260000	-0.9305740000	0.5765250000
H	-8.1179570000	0.0126060000	0.0085270000
H	-6.3930820000	-4.9822760000	0.3039690000
H	-5.7016410000	-3.9038410000	1.5648290000
O	-6.8101090000	-0.9626130000	1.3243160000
C	-5.6647460000	-4.1823990000	0.4974340000
O	-6.0489590000	-3.0803310000	-0.3303070000
H	-4.6540760000	-4.5391920000	0.2381070000
C	-5.6623430000	-0.8862280000	0.5751890000
C	-5.2494760000	-1.9711570000	-0.2124550000
H	-5.2514270000	1.1031390000	1.2536340000
O	-4.7009310000	2.9527050000	-0.4950590000
C	-4.8868660000	0.2763400000	0.6471200000
C	-4.0295870000	-1.8872750000	-0.9211090000
O	-3.7106110000	-2.9909890000	-1.6578190000
C	-3.6660790000	0.3530080000	-0.0340370000
C	-3.5104420000	2.8285690000	-0.3348030000
C	-3.2472690000	-0.7328880000	-0.8292010000
O	-2.7400600000	3.9780690000	-0.4663030000
C	-2.8144310000	1.5722190000	0.0221850000

H	-2.3076780000	-0.6577850000	-1.3737290000
H	-2.4738310000	-0.4127410000	1.8747800000
C	-1.3830600000	3.9484310000	-0.3783900000
H	-1.2668660000	6.0010250000	-1.0088070000
C	-1.4666890000	1.5912100000	0.3390610000
C	-1.3880750000	-0.4306250000	1.8292420000
H	-1.2551490000	-2.0694360000	3.2144550000
C	-0.6940730000	5.1190840000	-0.7211370000
C	-0.7090810000	2.7914500000	0.0285930000
C	-0.7133230000	0.5167850000	1.0289750000
C	-0.6995400000	-1.3611090000	2.5964630000
H	8.8430220000	-0.9825710000	1.3170140000
H	8.1022450000	-1.7874260000	-0.1115910000
C	8.0325400000	-0.9308230000	0.5767250000
H	8.1181500000	0.0123040000	0.0086650000
H	6.3926600000	-4.9824640000	0.3036360000
H	5.7012270000	-3.9041670000	1.5646150000
O	6.8100580000	-0.9626380000	1.3244140000
C	5.6644330000	-4.1825000000	0.4971540000
O	6.0489480000	-3.0803270000	-0.3303040000
H	4.6537430000	-4.5390810000	0.2376200000
C	5.6623430000	-0.8862300000	0.5752190000
C	5.2494820000	-1.9711280000	-0.2124650000
H	5.2514270000	1.1031290000	1.2536980000
O	4.7009430000	2.9527660000	-0.4950640000
C	4.8868770000	0.2763500000	0.6471510000
C	4.0296280000	-1.8872150000	-0.9211840000
O	3.7107010000	-2.9908550000	-1.6579390000
C	3.6661170000	0.3530470000	-0.0340480000
C	3.5104590000	2.8286150000	-0.3347880000
C	3.2473170000	-0.7328200000	-0.8292580000
O	2.7400680000	3.9781180000	-0.4662450000
C	2.8144620000	1.5722560000	0.0221930000
H	2.3077450000	-0.6576840000	-1.3738170000
H	2.4738790000	-0.4127710000	1.8747240000
C	1.3830670000	3.9484560000	-0.3783620000
H	1.2668450000	6.0010490000	-1.0087820000
C	1.4667210000	1.5912280000	0.3390700000
C	1.3881230000	-0.4306420000	1.8292110000
H	1.2552070000	-2.0694590000	3.2144180000
C	0.6940640000	5.1190970000	-0.7211240000
C	0.7090990000	2.7914620000	0.0286070000
C	0.7133630000	0.5167850000	1.0289680000
C	0.6995930000	-1.3611210000	2.5964430000
C	-2.5238330000	-2.9569120000	-2.4335860000
C	2.5238460000	-2.9568570000	-2.4335920000
H	-1.6246720000	-2.8389190000	-1.8017360000
H	-2.5490610000	-2.1432450000	-3.1800080000

H	-2.4760830000	-3.9226760000	-2.9534330000
H	2.5489680000	-2.1432070000	-3.1800350000
H	1.6247460000	-2.8388810000	-1.8016540000
H	2.4760860000	-3.9226350000	-2.9534130000

3e

E(RB3LYP) = -1909.63875792 A.U.

C	-8.0124170000	-4.4139650000	-0.1159100000
O	-7.1983200000	-3.2417770000	0.0425930000
H	-6.6520300000	-1.0295890000	0.8756770000
C	-6.0174010000	-3.2659960000	-0.6166730000
C	-5.6839690000	-0.9532740000	0.3810880000
C	-5.2282080000	-2.0159410000	-0.4133460000
H	-5.2828610000	1.0232150000	1.1334910000
C	-4.9105440000	0.1968710000	0.5298250000
O	-4.6986480000	2.9149380000	-0.4404470000
C	-3.9865740000	-1.9100790000	-1.0578540000
H	-3.6516900000	-2.7369630000	-1.6853810000
C	-3.6527530000	0.3010470000	-0.0933760000
C	-3.2100640000	-0.7671080000	-0.8990270000
C	-3.5077110000	2.7885740000	-0.2847020000
C	-2.8100280000	1.5212960000	0.0269700000
O	-2.7397400000	3.9427100000	-0.3735660000
H	-2.2492760000	-0.6901190000	-1.4113240000
H	-2.4733680000	-0.5190650000	1.8272240000
C	-1.4645290000	1.5321700000	0.3538440000
C	-1.3831070000	3.9121600000	-0.2833020000
C	-1.3877220000	-0.5356470000	1.7787730000
H	-1.2664240000	5.9840740000	-0.8483800000
H	-1.2548210000	-2.2269480000	3.0998680000
C	-0.6939610000	5.0936350000	-0.5875770000
C	-0.7090780000	2.7439700000	0.0890200000
C	-0.7132690000	0.4368390000	1.0103450000
C	-0.6994840000	-1.4949580000	2.5102270000
C	8.0123990000	-4.4140080000	-0.1159600000
O	7.1983070000	-3.2418200000	0.0425720000
H	6.6519990000	-1.0296700000	0.8757600000
C	6.0174270000	-3.2659780000	-0.6167640000
C	5.6839570000	-0.9533220000	0.3811380000
C	5.2282270000	-2.0159360000	-0.4133840000
H	5.2828240000	1.0231200000	1.1336530000
C	4.9105280000	0.1968140000	0.5299210000
O	4.6986860000	2.9149200000	-0.4402110000
C	3.9866200000	-1.9100270000	-1.0579380000
H	3.6517620000	-2.7368660000	-1.6855370000
C	3.6527580000	0.3010310000	-0.0933150000

C	3.2101050000	-0.7670660000	-0.8990640000
C	3.5077360000	2.7885540000	-0.2845660000
C	2.8100360000	1.5212770000	0.0270720000
O	2.7397790000	3.9426980000	-0.3734330000
H	2.2493400000	-0.6900390000	-1.4113990000
H	2.4732500000	-0.5190700000	1.8274190000
C	1.4645260000	1.5321590000	0.3539130000
C	1.3831430000	3.9121550000	-0.2832300000
C	1.3876090000	-0.5356470000	1.7788790000
H	1.2664980000	5.9840690000	-0.8483120000
H	1.2546030000	-2.2269430000	3.0999700000
C	0.6940180000	5.0936330000	-0.5875390000
C	0.7090930000	2.7439650000	0.0890550000
C	0.7132210000	0.4368330000	1.0103860000
C	0.6993120000	-1.4949540000	2.5102830000
H	8.9182040000	-4.2267590000	0.4731910000
H	8.2647010000	-4.5708590000	-1.1753780000
H	7.4858010000	-5.3060980000	0.2551100000
H	-8.9182480000	-4.2266710000	0.4731850000
H	-7.4858460000	-5.3060400000	0.2552370000
H	-8.2646700000	-4.5708750000	-1.1753310000
O	5.6527430000	-4.2055780000	-1.2933350000
O	-5.6526970000	-4.2056370000	-1.2931750000

3g

E(RB3LYP) = -2095.39452193 A.U.

H	-6.2984090000	-3.0181500000	0.9258810000
H	-3.9946050000	-3.7085200000	2.0390170000
C	-4.1569880000	-2.7990560000	1.4603480000
C	-5.3623820000	-2.4634590000	0.8886020000
H	3.9946400000	-3.7084910000	2.0390450000
H	2.1365830000	-1.8962990000	1.6002120000
C	4.1570090000	-2.7990370000	1.4603570000
C	5.3623960000	-2.4634380000	0.8885970000
S	5.3050370000	-0.9274340000	0.0955850000
O	4.7080730000	1.8626500000	0.1007360000
C	3.5976010000	-0.7376480000	0.4807620000
C	3.1574450000	-1.8198230000	1.2271110000
C	3.5070940000	1.7256060000	0.0763390000
C	2.8034190000	0.4236190000	0.0792840000
O	2.7440150000	2.8773410000	-0.0012900000
H	2.4769970000	-1.8380990000	-1.4627270000
C	1.4588420000	0.3800710000	-0.2740210000
C	1.3830980000	2.8349950000	-0.0529120000
C	1.3899740000	-1.8515400000	-1.4220620000
H	1.2665870000	4.9703110000	0.1704460000

H	1.2548010000	-3.6765190000	-2.5479690000
C	0.6951060000	4.0482500000	0.0621150000
C	0.7095830000	1.6194260000	-0.2213730000
C	0.7121280000	-0.7960920000	-0.7709900000
C	0.7012440000	-2.8832770000	-2.0414630000
O	-4.7080820000	1.8626310000	0.1006320000
C	-3.5976000000	-0.7376580000	0.4807610000
C	-3.5070980000	1.7255970000	0.0763190000
C	-2.8034220000	0.4236070000	0.0792730000
O	-2.7440280000	2.8773280000	-0.0013100000
H	-2.4769800000	-1.8381120000	-1.4627390000
C	-1.4588430000	0.3800640000	-0.2740280000
C	-1.3831090000	2.8349890000	-0.0529230000
C	-1.3899570000	-1.8515470000	-1.4220700000
H	-1.2666100000	4.9703050000	0.1704330000
H	-1.2547680000	-3.6765250000	-2.5479750000
C	-0.6951230000	4.0482470000	0.0621080000
C	-0.7095900000	1.6194230000	-0.2213770000
C	-0.7121200000	-0.7960950000	-0.7709930000
C	-0.7012180000	-2.8832800000	-2.0414670000
H	6.2984290000	-3.0181190000	0.9258760000
C	-3.1574320000	-1.8198370000	1.2270990000
S	-5.3050540000	-0.9274240000	0.0956520000
H	-2.1365620000	-1.8963160000	1.6001780000

3f

E(RB3LYP) = -1761.15774604 A.U.

H	6.2849870000	-5.3490580000	-0.7134390000
H	7.0201560000	-3.3627340000	0.5771950000
H	4.1408970000	-5.2947690000	-1.9949030000
H	2.7302310000	-3.2549870000	-1.9824050000
H	-2.7301860000	-3.2550300000	-1.9823250000
H	-4.1408460000	-5.2948170000	-1.9947900000
H	-6.2849560000	-5.3490770000	-0.7133600000
C	-4.4533910000	-4.4151000000	-1.4277820000
C	5.6709740000	-4.4457310000	-0.7001760000
C	4.4534300000	-4.4150670000	-1.4278650000
H	6.6279330000	-1.0068660000	1.3159800000
C	6.0808500000	-3.3419610000	0.0186310000
C	5.6846180000	-0.9931940000	0.7641010000
C	5.2942080000	-2.1577760000	0.0448580000
H	5.2354280000	1.0295190000	1.3026790000
C	4.9071140000	0.1422600000	0.7625750000
O	4.6965640000	2.7246660000	-0.5724350000
C	4.0617810000	-2.1270190000	-0.6877080000
C	3.6682990000	-3.2817290000	-1.4219740000

C	3.6641180000	0.1733210000	0.0603720000
C	3.2721840000	-0.9471600000	-0.6564110000
C	3.5062260000	2.6199800000	-0.3941640000
C	2.8105790000	1.3921190000	0.0466040000
O	2.7405320000	3.7631220000	-0.5871720000
H	2.3350540000	-0.9305250000	-1.2179900000
H	2.4733540000	-0.4692930000	2.0342520000
C	1.4650610000	1.4316440000	0.3687290000
C	1.3877050000	-0.4877090000	1.9897930000
C	1.3833000000	3.7401020000	-0.4951970000
H	1.2666300000	5.7489750000	-1.2535760000
H	1.2549950000	-2.0378200000	3.4732870000
C	0.7130450000	0.4050190000	1.1290700000
C	0.7090090000	2.6115070000	-0.0152690000
C	0.6995850000	-1.3681510000	2.8136280000
C	0.6941000000	4.8870870000	-0.9100710000
C	-0.6940690000	4.8870880000	-0.9100920000
C	-0.6997010000	-1.3681580000	2.8135900000
C	-0.7090050000	2.6115110000	-0.0152850000
C	-0.7130800000	0.4050200000	1.1290450000
H	-1.2551420000	-2.0378310000	3.4732190000
H	-1.2665890000	5.7489760000	-1.2536120000
C	-1.3832830000	3.7401050000	-0.4952340000
C	-1.3877820000	-0.4877160000	1.9897240000
C	-1.4650690000	1.4316500000	0.3686900000
H	-2.4734360000	-0.4693040000	2.0341230000
H	-2.3350280000	-0.9305460000	-1.2179660000
O	-2.7405130000	3.7631310000	-0.5872340000
C	-2.8105800000	1.3921310000	0.0465530000
C	-3.5062210000	2.6200010000	-0.3941990000
C	-3.2721680000	-0.9471680000	-0.6564030000
C	-3.6641210000	0.1733330000	0.0603370000
C	-3.6682630000	-3.2817590000	-1.4219090000
C	-4.0617610000	-2.1270310000	-0.6876810000
O	-4.6965430000	2.7246640000	-0.5725920000
C	-4.9071240000	0.1422850000	0.7625270000
H	-5.2354470000	1.0295570000	1.3026050000
C	-5.2942000000	-2.1577710000	0.0448650000
C	-5.6846240000	-0.9931710000	0.7640720000
C	-6.0808380000	-3.3419590000	0.0186580000
H	-6.6279460000	-1.0068320000	1.3159380000
H	-7.0201530000	-3.3627200000	0.5772080000
C	-5.6709460000	-4.4457470000	-0.7001120000

4

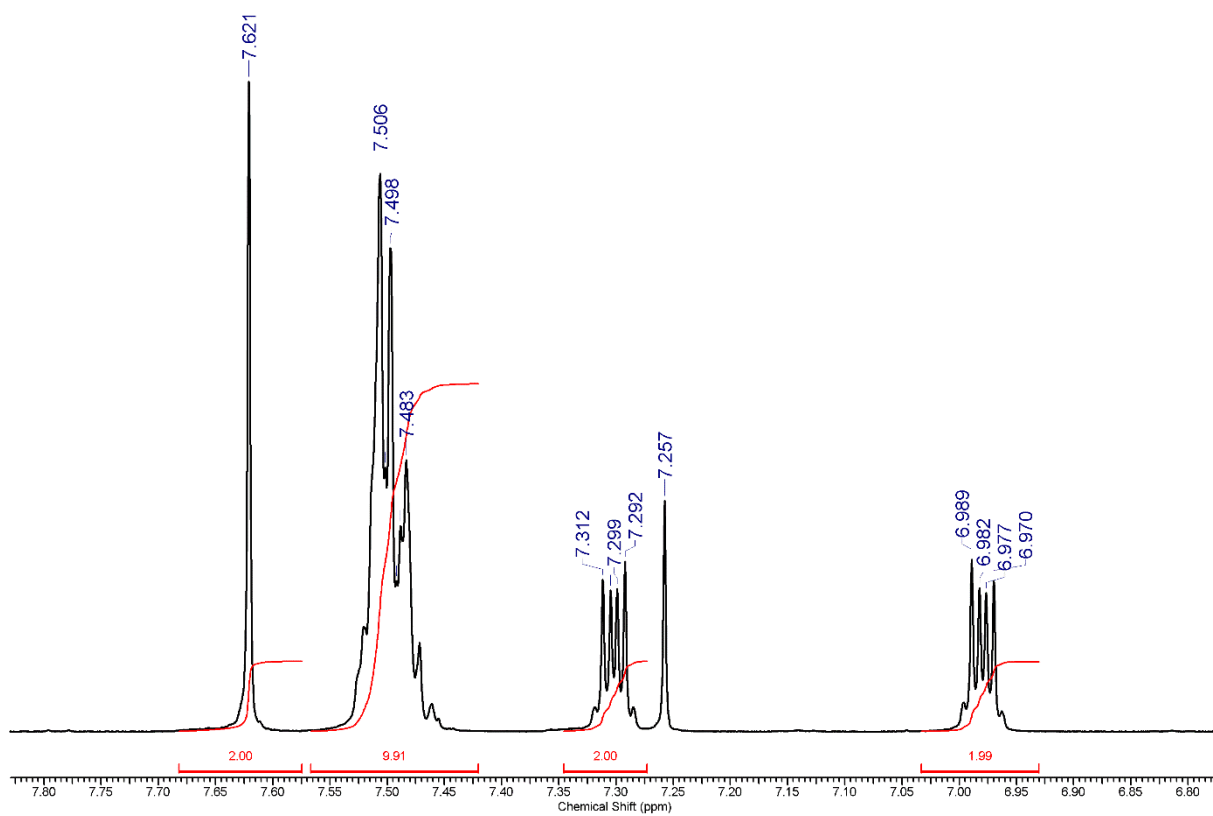
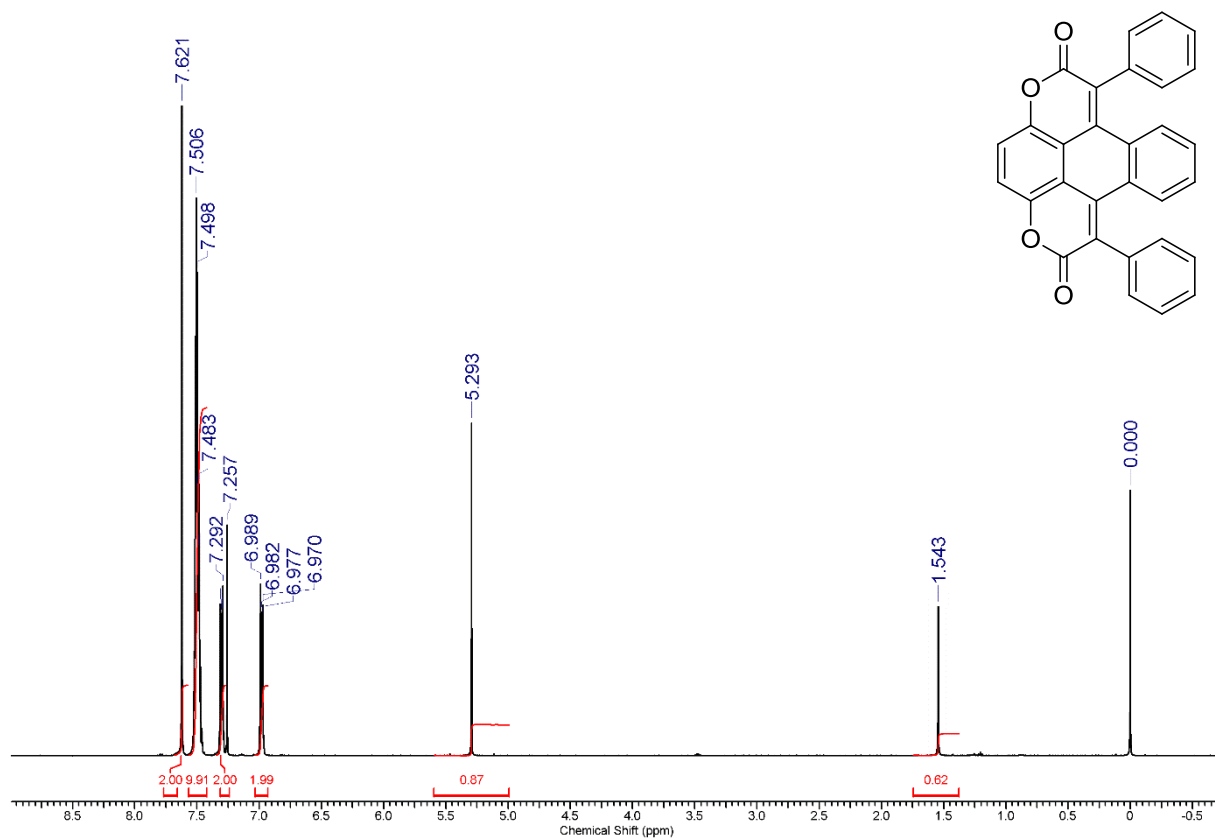
E(RB3LYP) = -1909.63982083 A.U.

H	0.4424560000	-0.2498400000	-8.8866920000
C	0.1359250000	-0.1913620000	-7.8346700000
H	-0.4577490000	0.7242550000	-7.6719470000
H	-0.4810930000	-1.0693230000	-7.5793290000
O	1.3444400000	-0.1709460000	-7.0802940000
H	3.3977360000	0.9179100000	-7.3595510000
H	5.0895680000	0.5687240000	-6.8625850000
C	4.0811210000	0.8161920000	-6.5039650000
C	1.2512960000	-0.1233370000	-5.7247790000
O	3.6964700000	-0.2632160000	-5.6445000000
H	-0.8874000000	-0.0442990000	-5.5517440000
H	4.1188420000	1.7673790000	-5.9432010000
C	2.4885750000	-0.1502490000	-5.0125820000
C	0.0587050000	-0.0683650000	-5.0243390000
O	-2.7297510000	0.0549640000	-4.7325230000
C	2.4657880000	-0.1414370000	-3.6342560000
C	0.0225170000	-0.0573750000	-3.6034520000
C	-2.5253840000	0.0480850000	-3.5380300000
H	3.4364340000	-0.1764710000	-3.1432110000
C	1.2613160000	-0.1065020000	-2.8869430000
C	-1.2143430000	-0.0059610000	-2.8517470000
O	-3.6682050000	0.0978840000	-2.7477410000
C	-1.1820970000	-0.0054980000	-1.4508470000
C	1.2731050000	-0.1091880000	-1.4398540000
C	-3.6329510000	0.0967350000	-1.3856070000
H	3.4390100000	-0.2126300000	-1.2003820000
H	-5.7790620000	0.1861080000	-1.2658240000
C	0.0548570000	-0.0570360000	-0.7205060000
C	-2.4130850000	0.0461850000	-0.7069080000
C	-4.8501360000	0.1474400000	-0.6964300000
C	2.4810630000	-0.1652110000	-0.6854980000
H	0.4424560000	-0.2498400000	8.8866920000
C	0.1359250000	-0.1913620000	7.8346700000
H	-0.4577490000	0.7242550000	7.6719470000
H	-0.4810930000	-1.0693230000	7.5793290000
O	1.3444400000	-0.1709460000	7.0802940000
H	3.3977360000	0.9179100000	7.3595510000
H	5.0895680000	0.5687240000	6.8625850000
C	4.0811210000	0.8161920000	6.5039650000
C	1.2512960000	-0.1233370000	5.7247790000
O	3.6964700000	-0.2632160000	5.6445000000
H	-0.8874000000	-0.0442990000	5.5517440000
H	4.1188420000	1.7673790000	5.9432010000
C	2.4885750000	-0.1502490000	5.0125820000
C	0.0587050000	-0.0683650000	5.0243390000
O	-2.7297510000	0.0549640000	4.7325230000
C	2.4657880000	-0.1414370000	3.6342560000
C	0.0225170000	-0.0573750000	3.6034520000

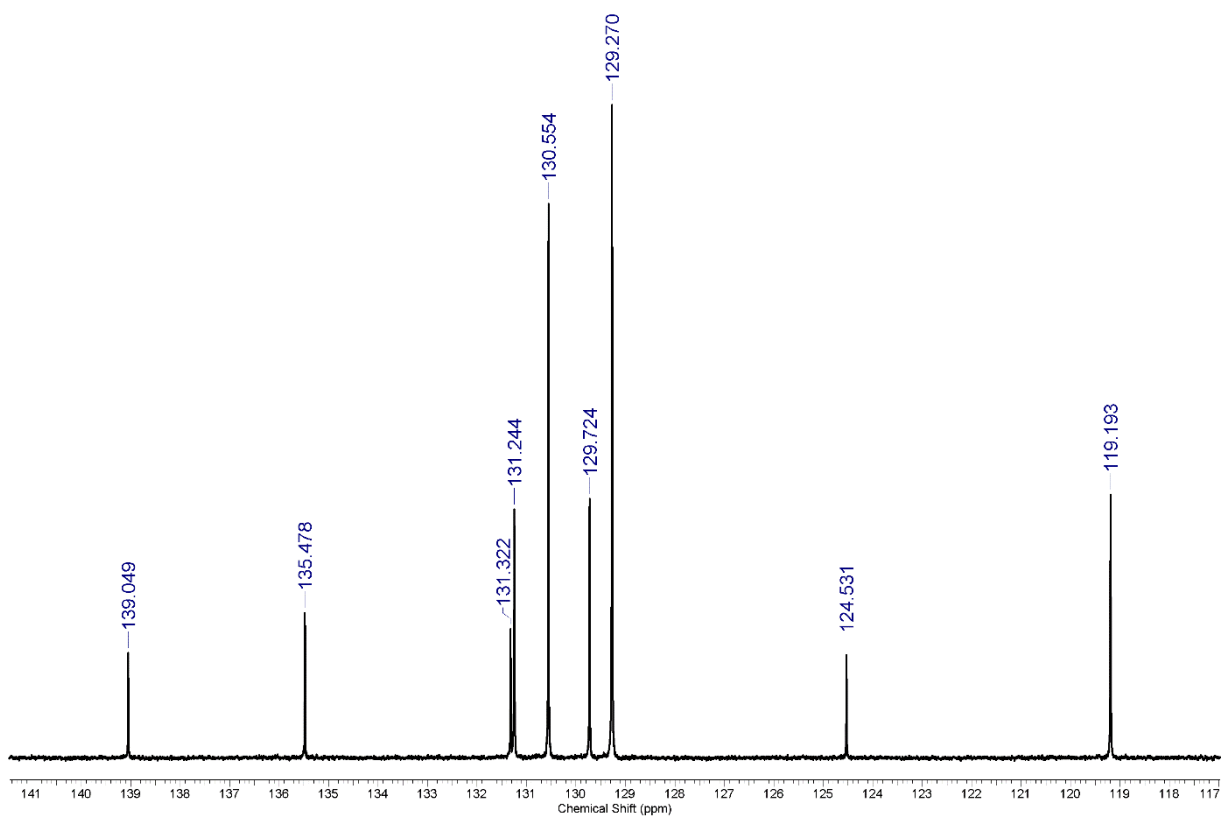
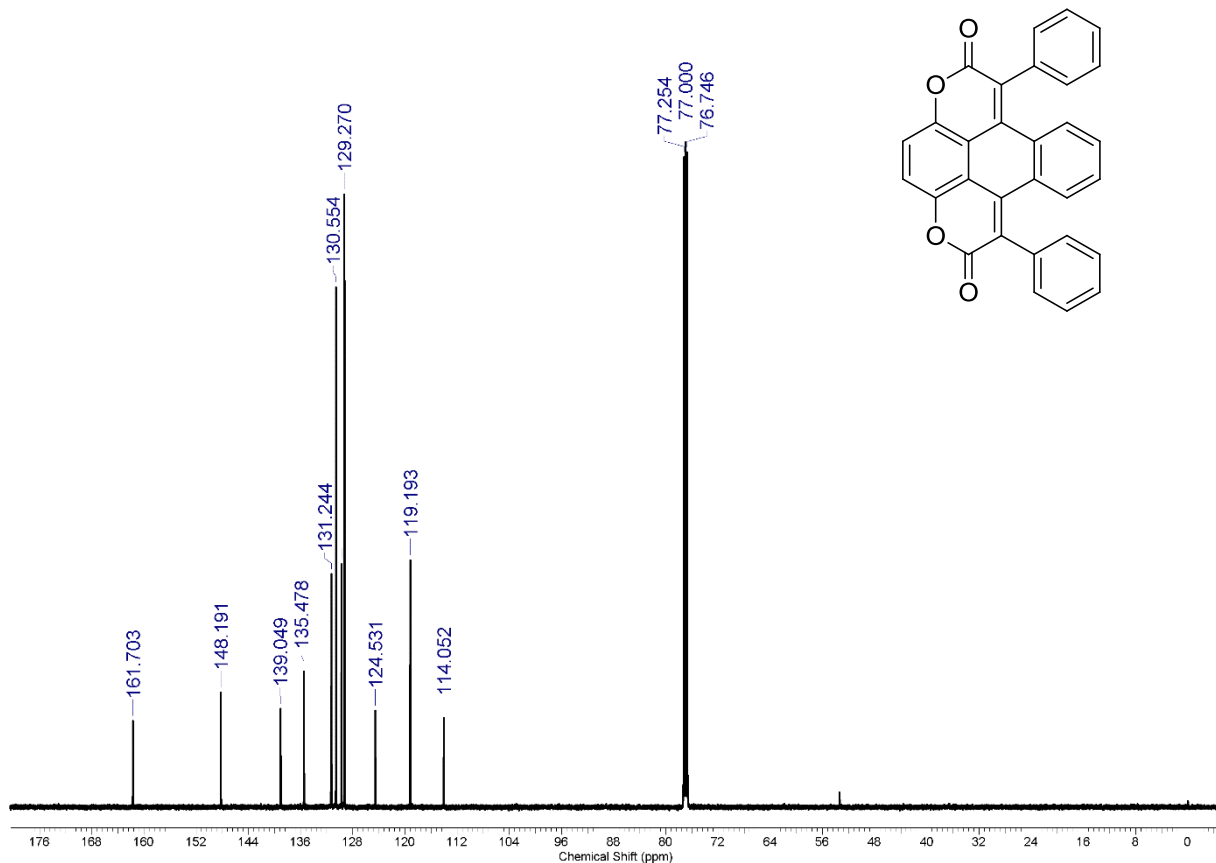
C	-2.5253840000	0.0480850000	3.5380300000
H	3.4364340000	-0.1764710000	3.1432110000
C	1.2613160000	-0.1065020000	2.8869430000
C	-1.2143430000	-0.0059610000	2.8517470000
O	-3.6682050000	0.0978840000	2.7477410000
C	-1.1820970000	-0.0054980000	1.4508470000
C	1.2731050000	-0.1091880000	1.4398540000
C	-3.6329510000	0.0967350000	1.3856070000
H	3.4390100000	-0.2126300000	1.2003820000
H	-5.7790620000	0.1861080000	1.2658240000
C	0.0548570000	-0.0570360000	0.7205060000
C	-2.4130850000	0.0461850000	0.7069080000
C	-4.8501360000	0.1474400000	0.6964300000
C	2.4810630000	-0.1652110000	0.6854980000

Copies of NMR spectra

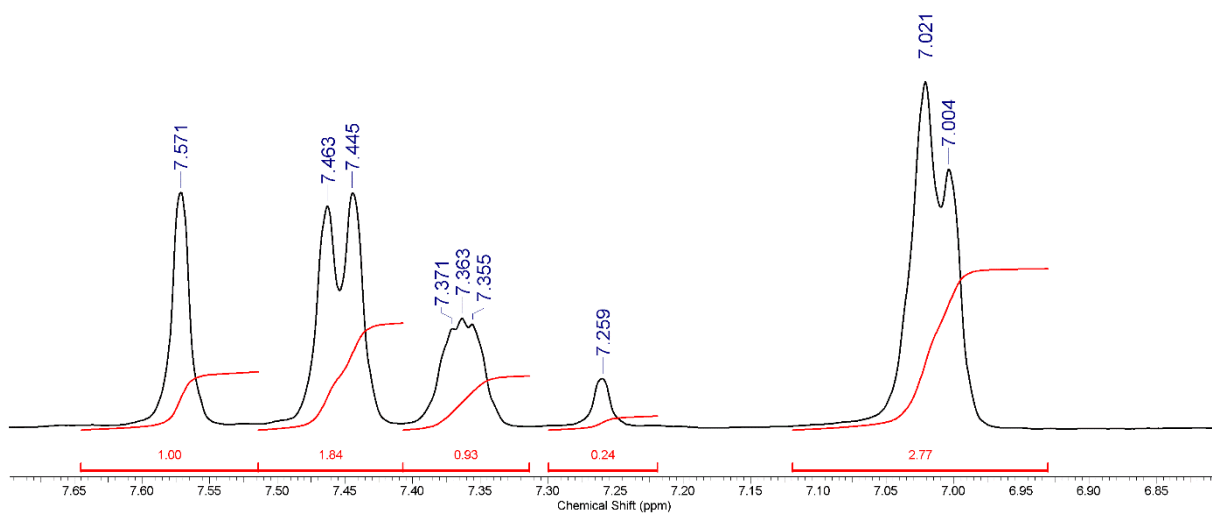
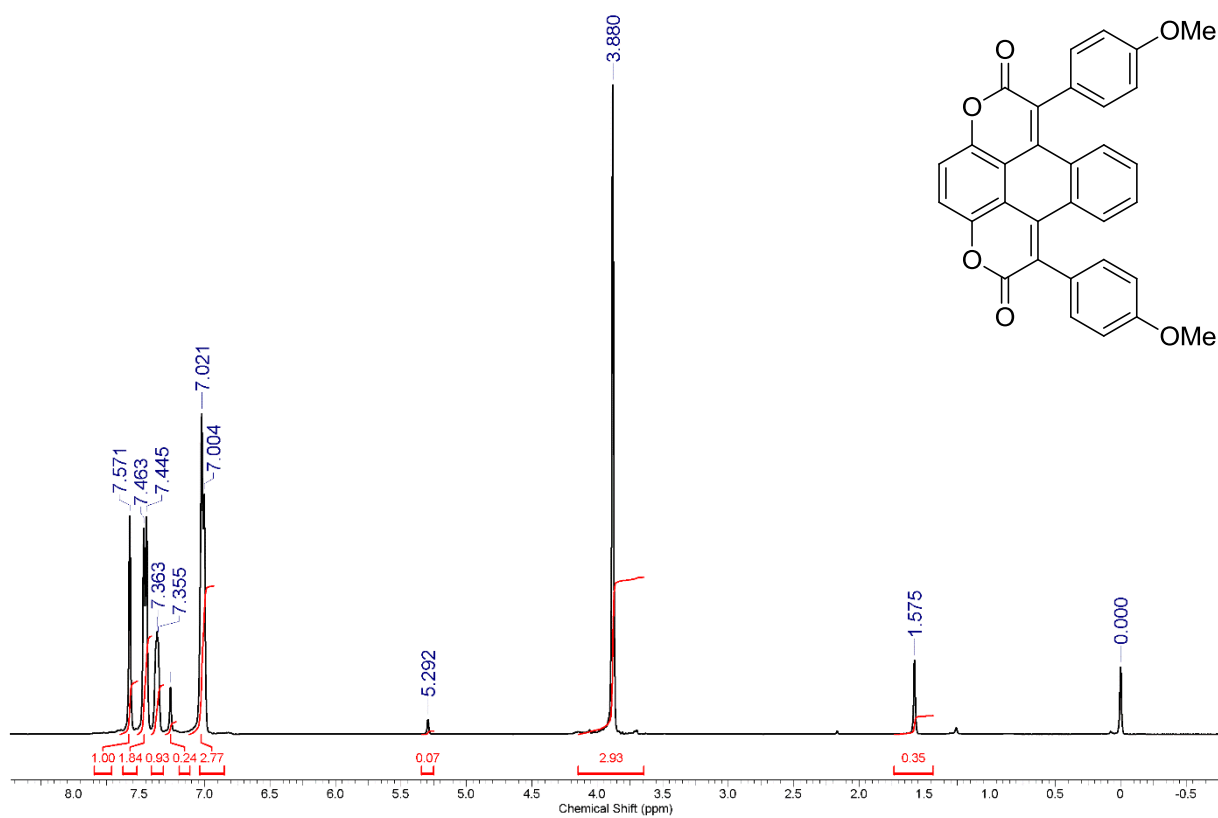
¹H-NMR of 3a



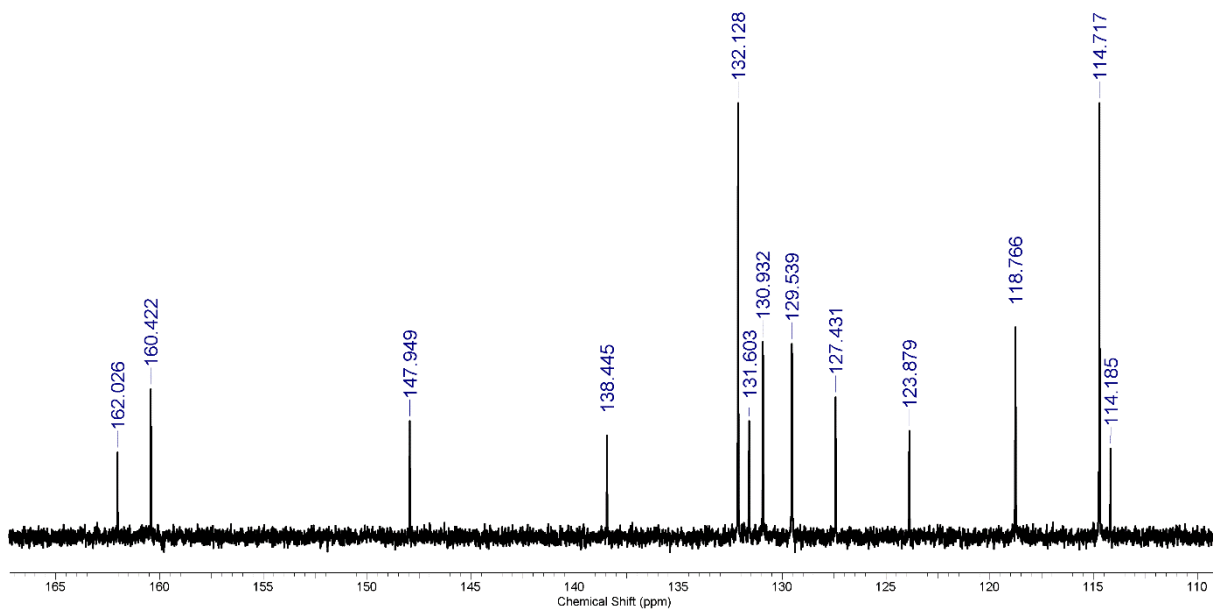
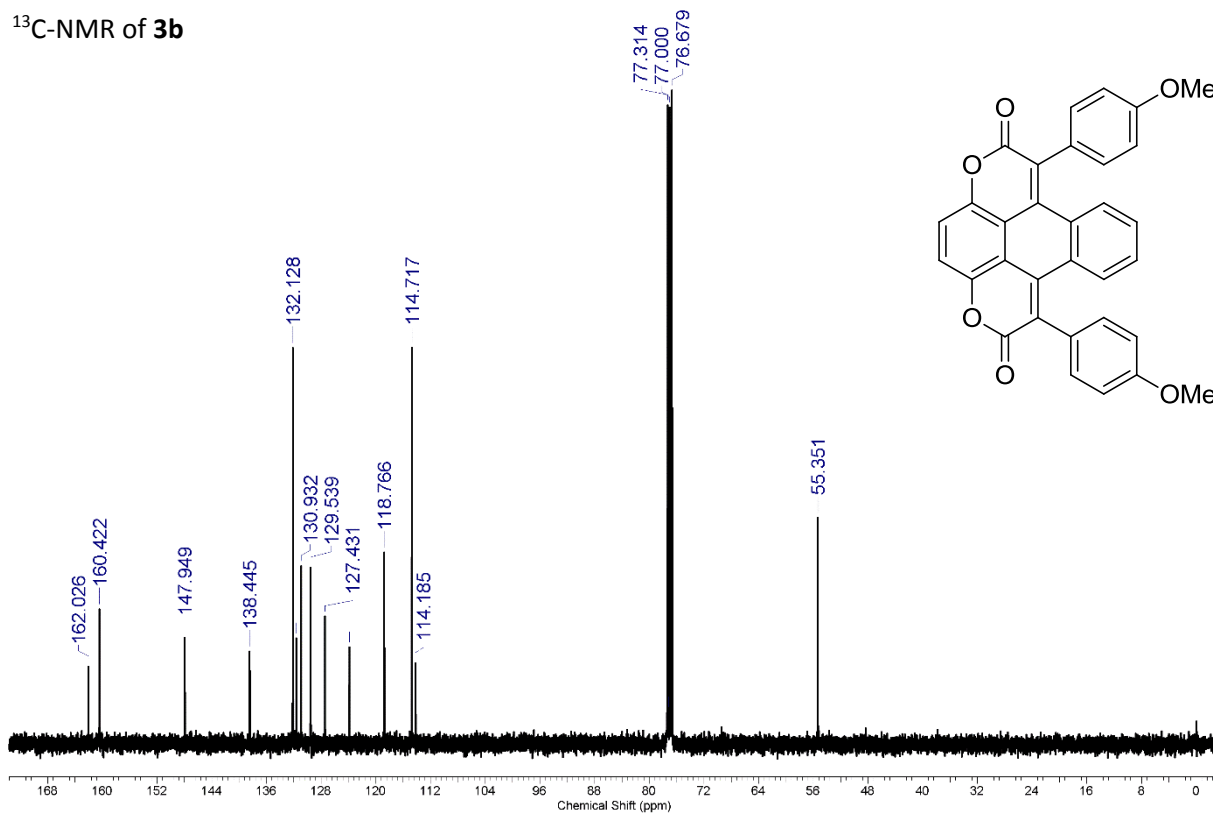
¹³C-NMR of 3a



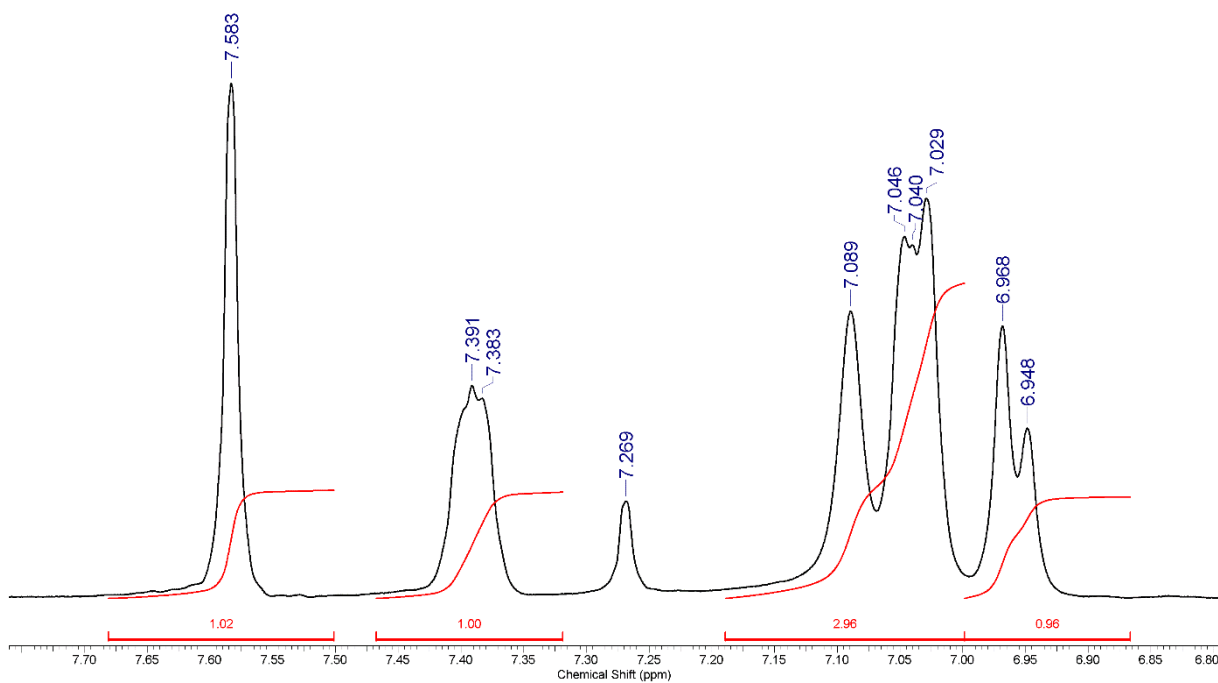
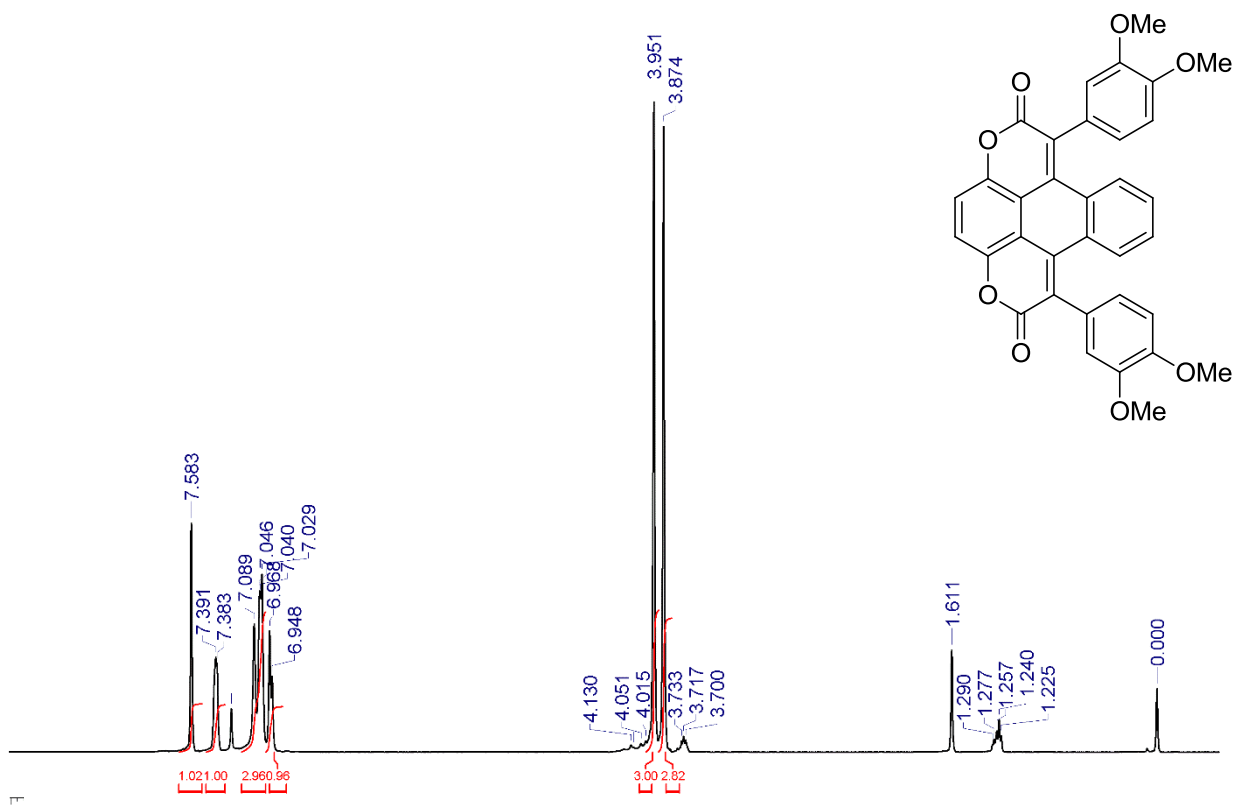
¹H-NMR of **3b**



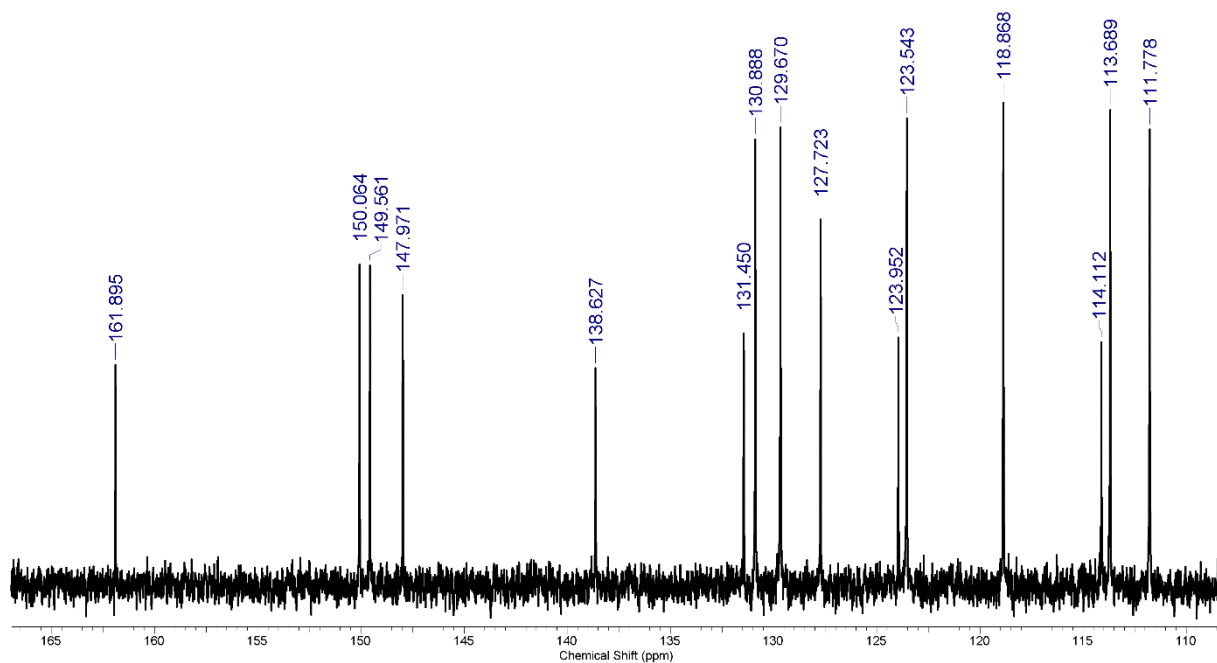
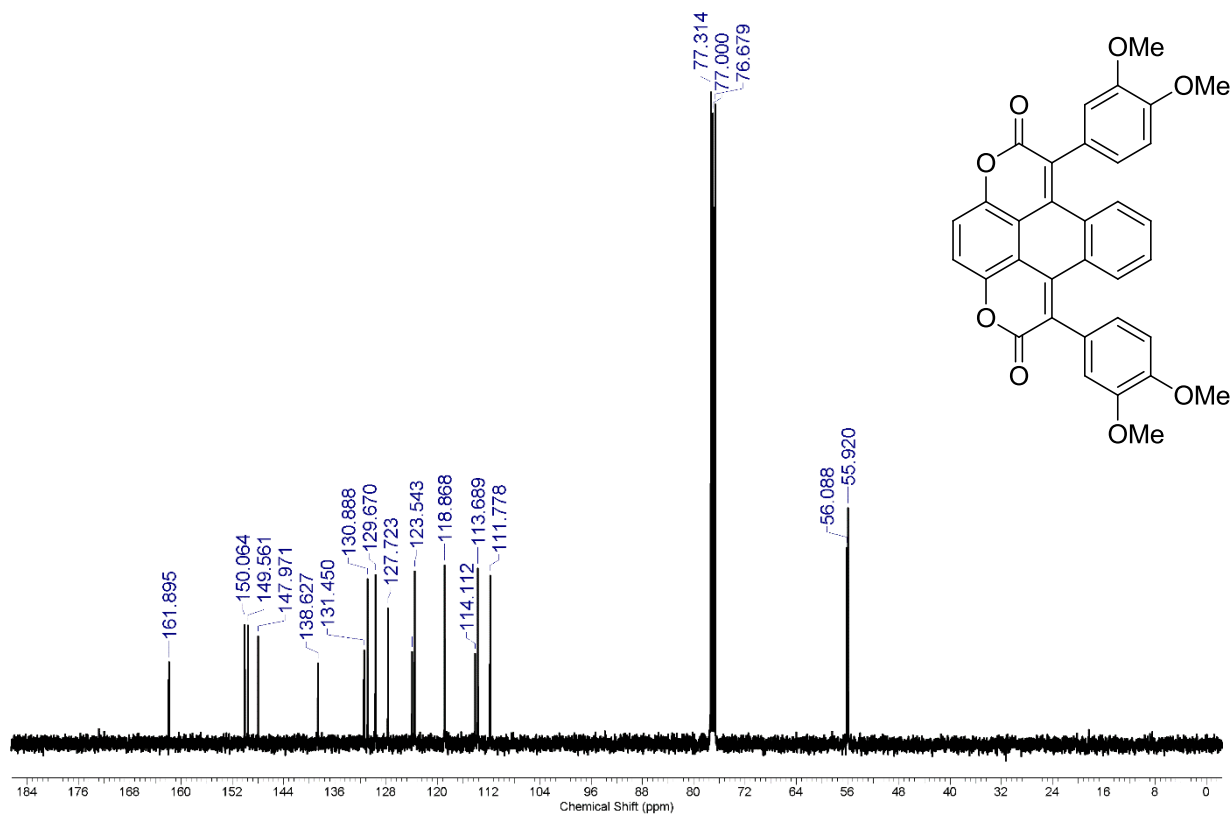
¹³C-NMR of **3b**



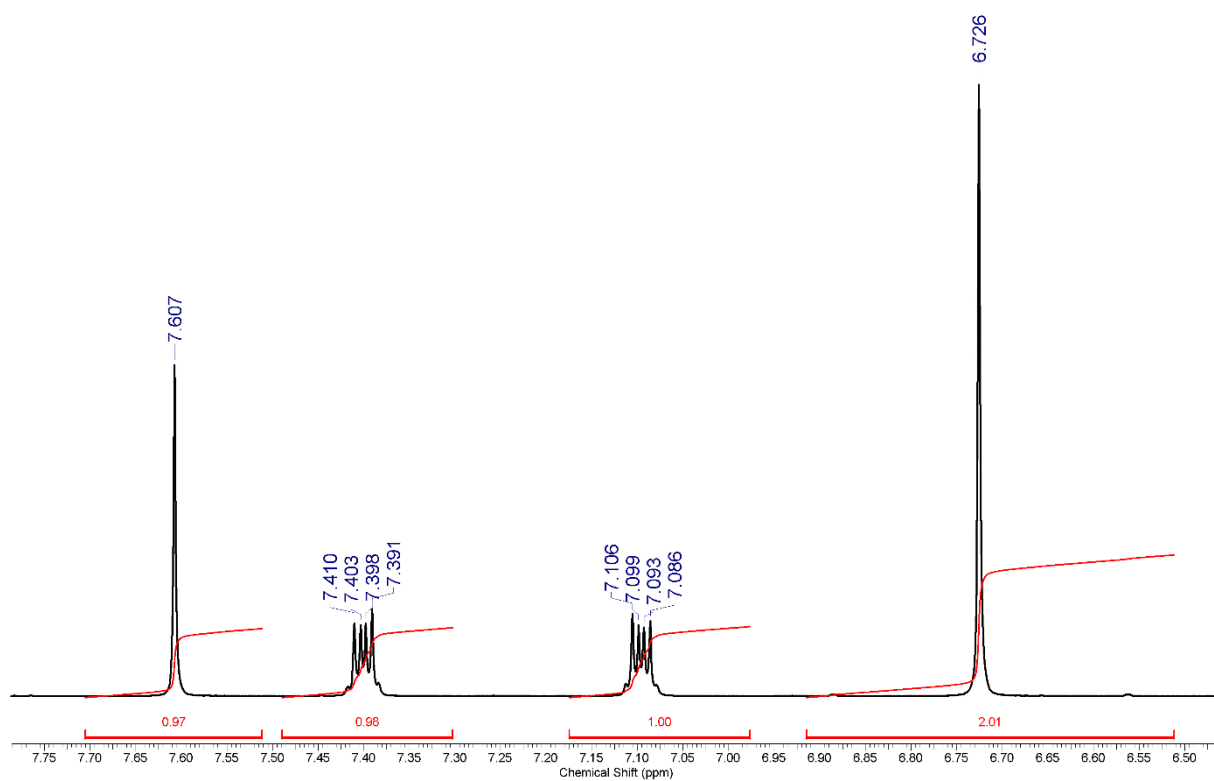
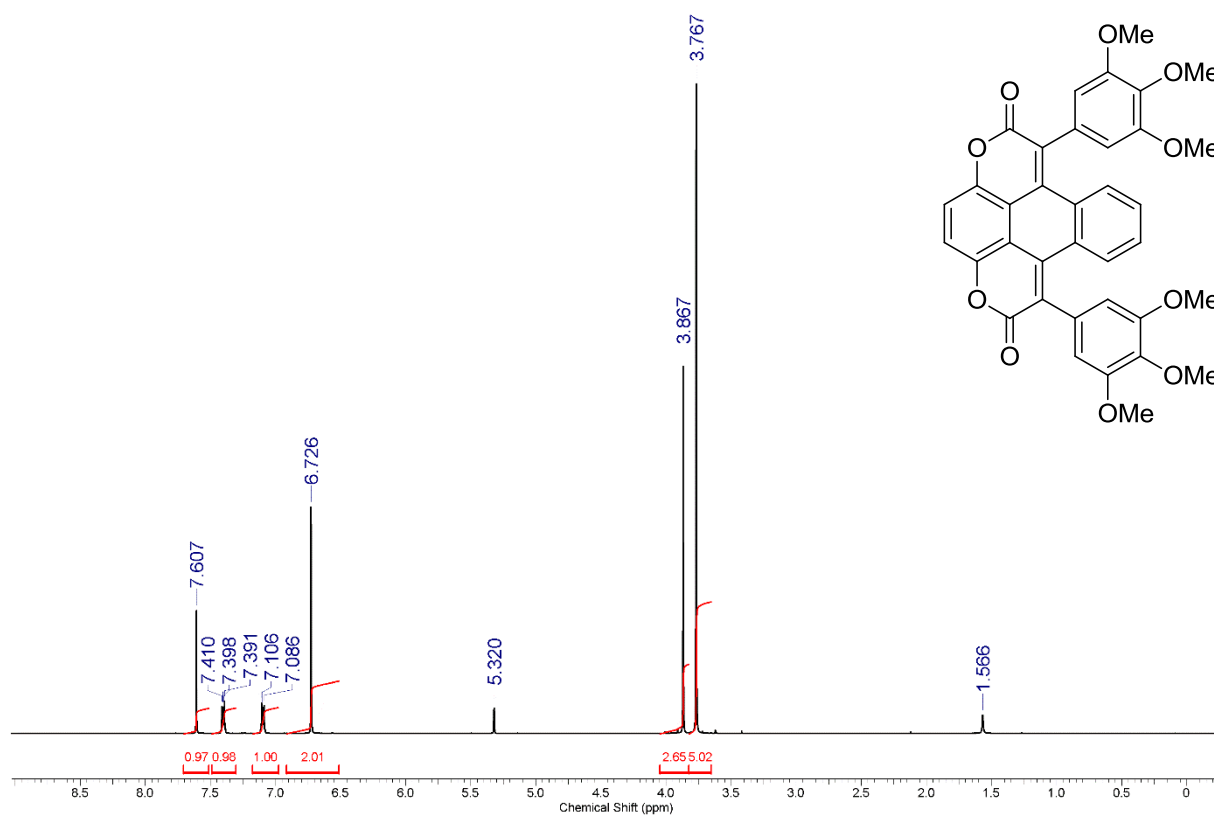
¹H-NMR of 3c



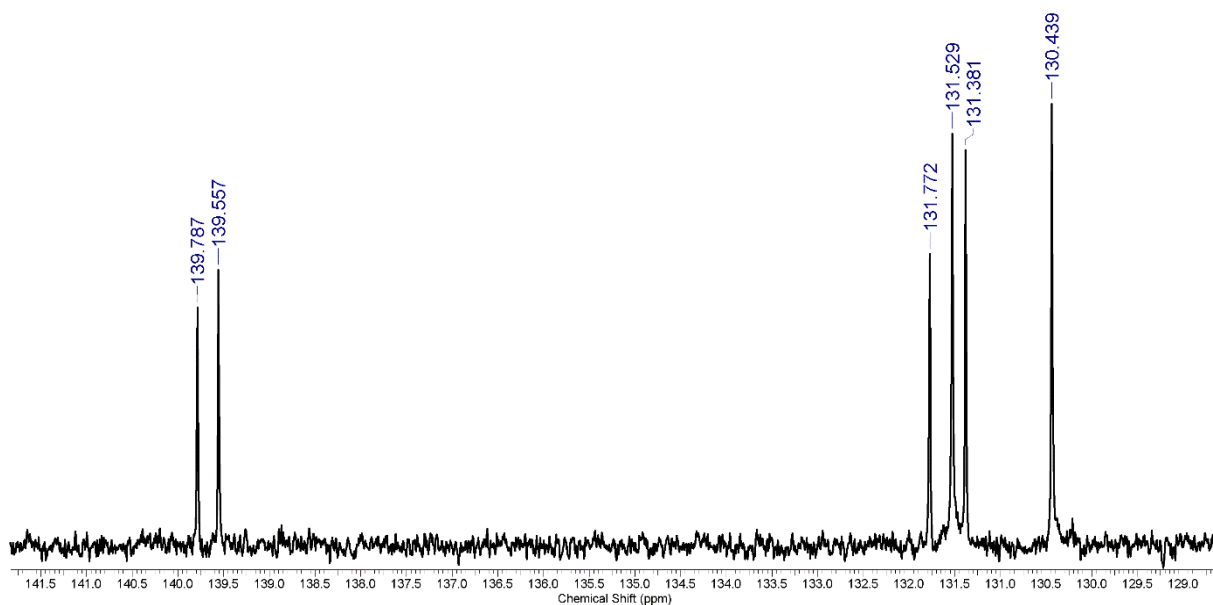
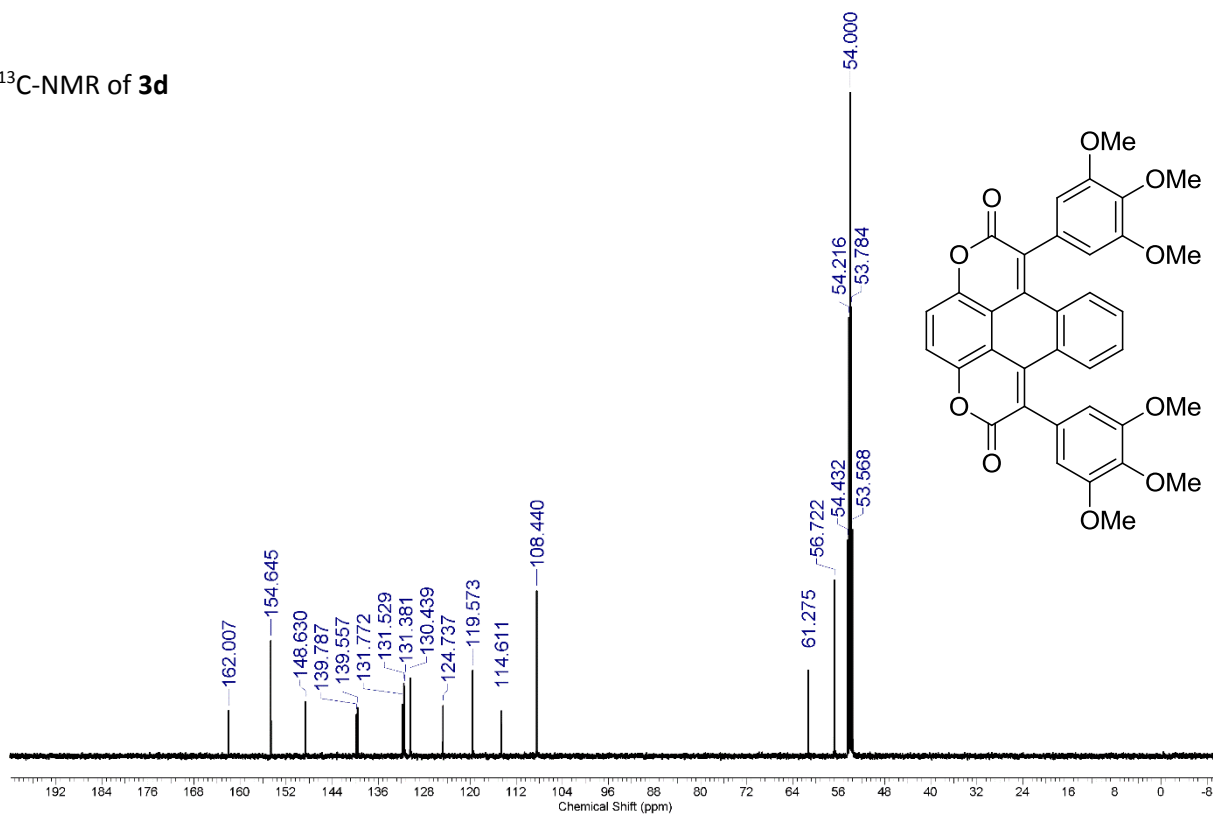
¹³C-NMR of 3c



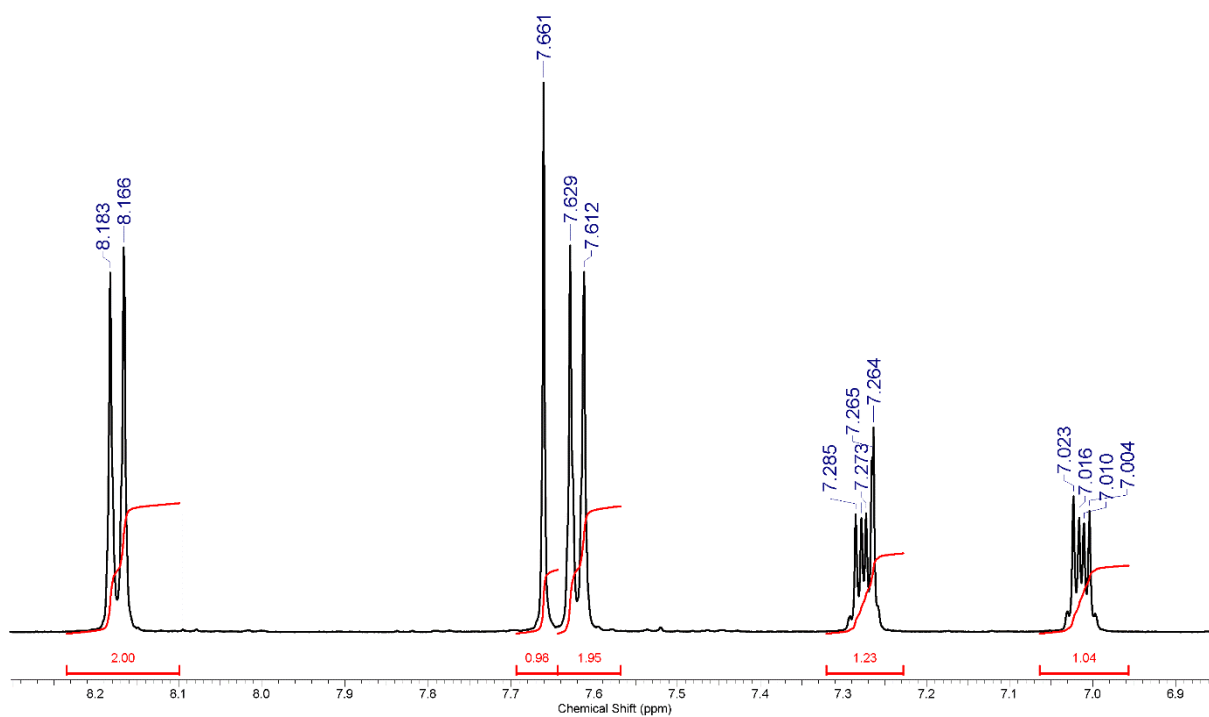
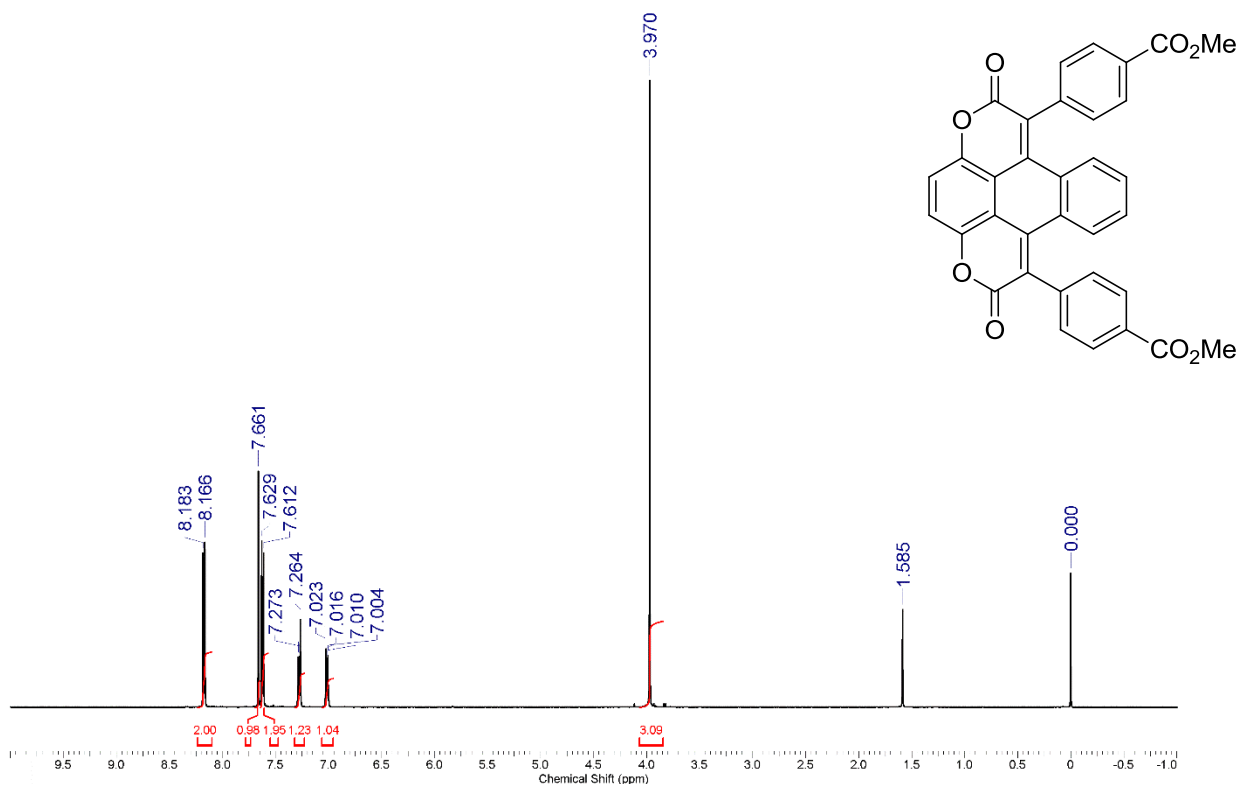
¹H-NMR of **3d**



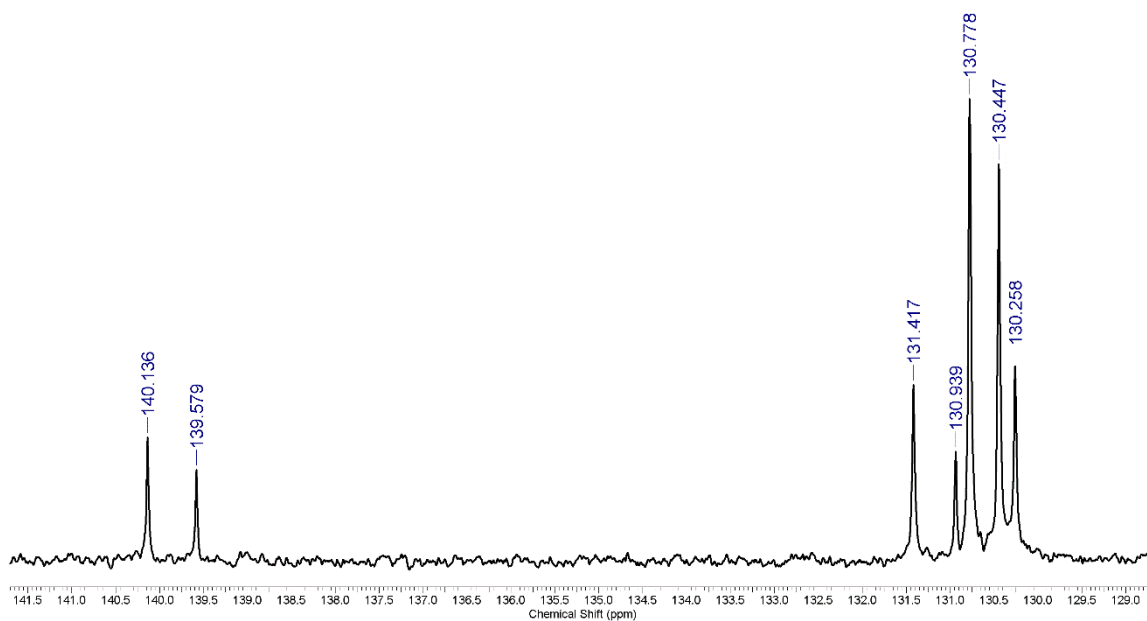
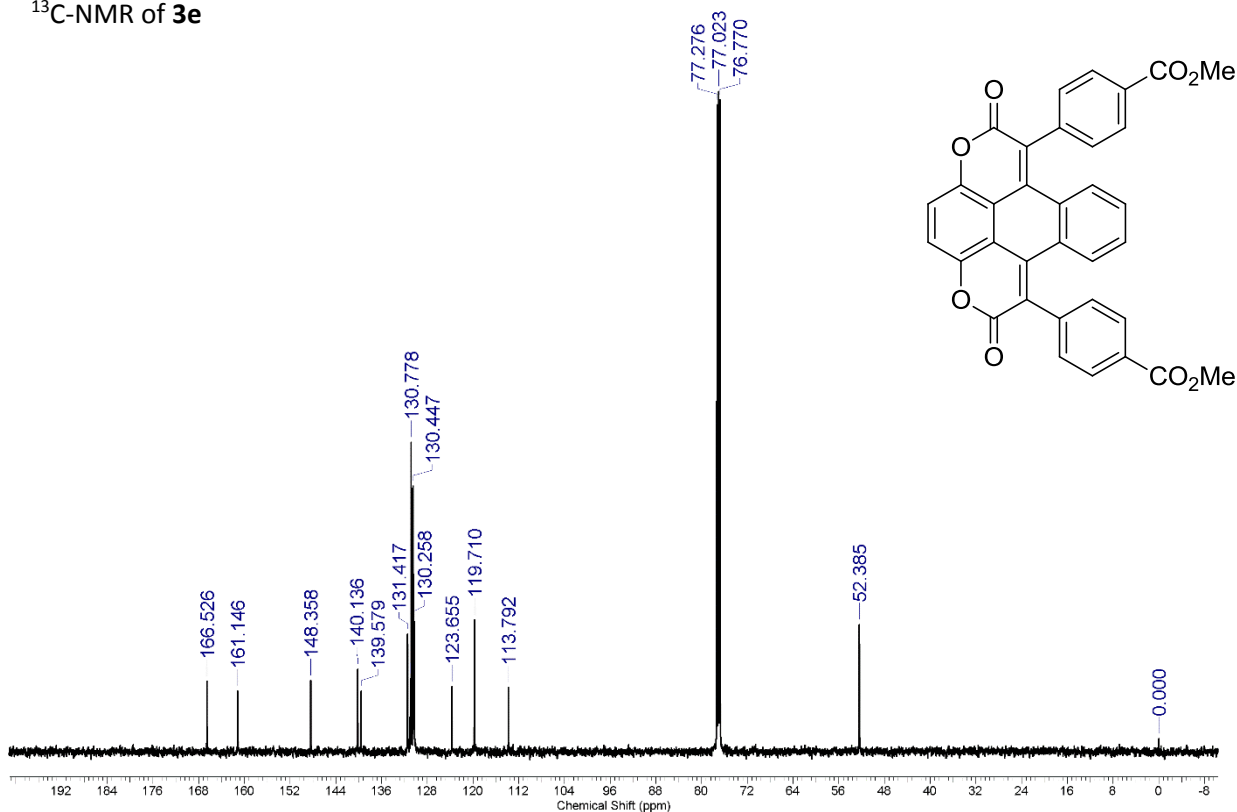
¹³C-NMR of **3d**



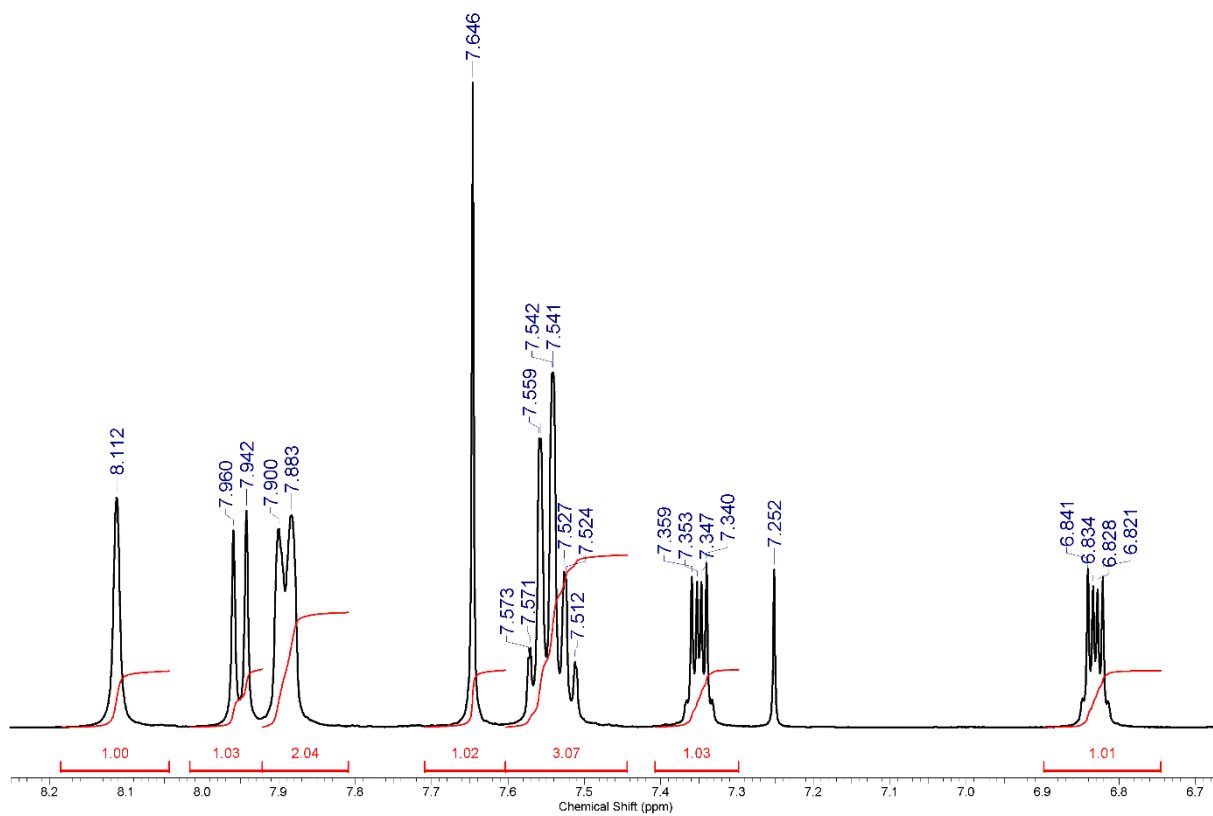
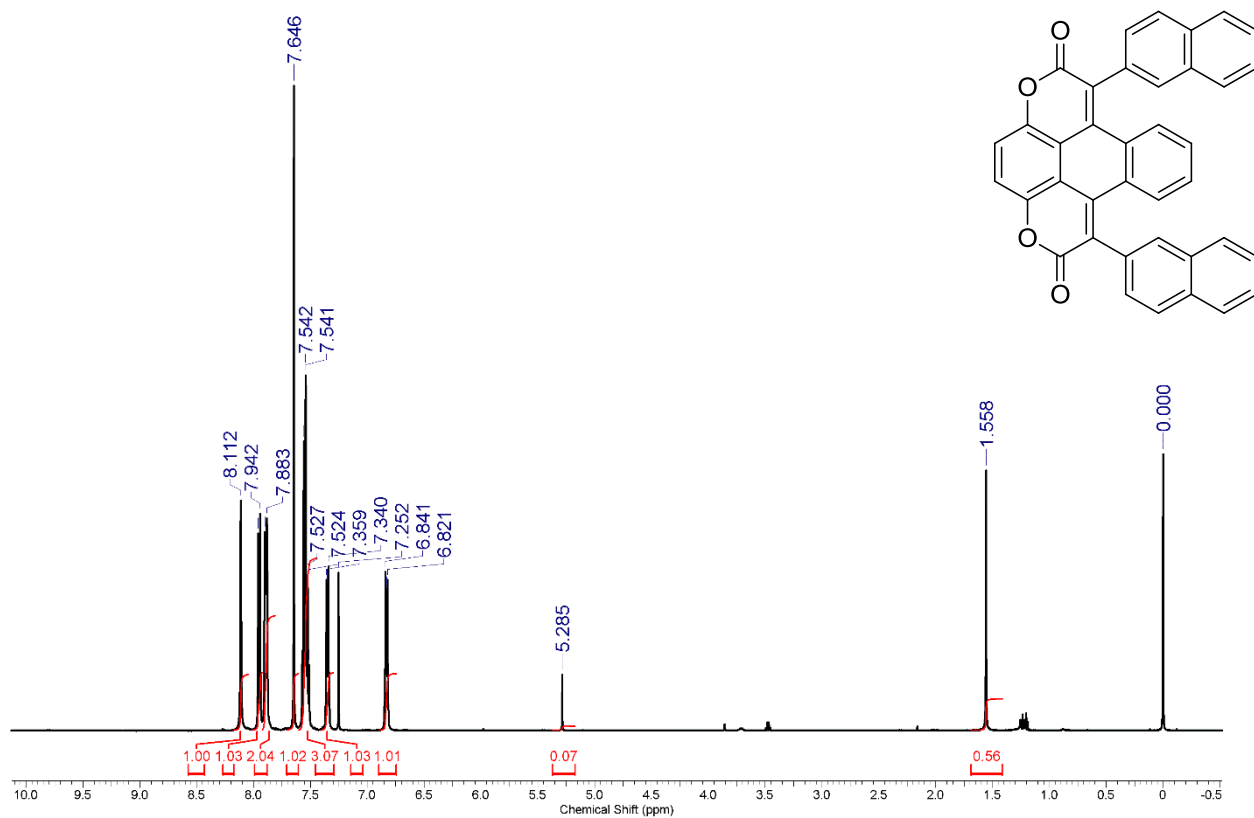
¹H-NMR of 3e



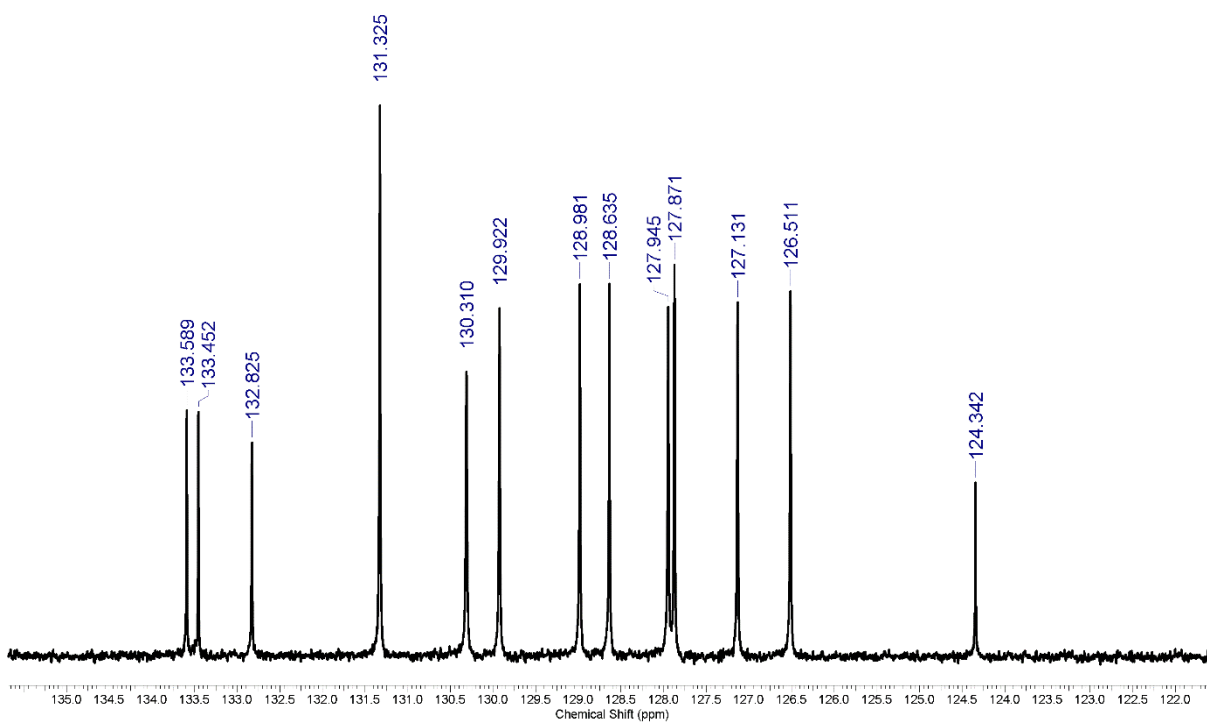
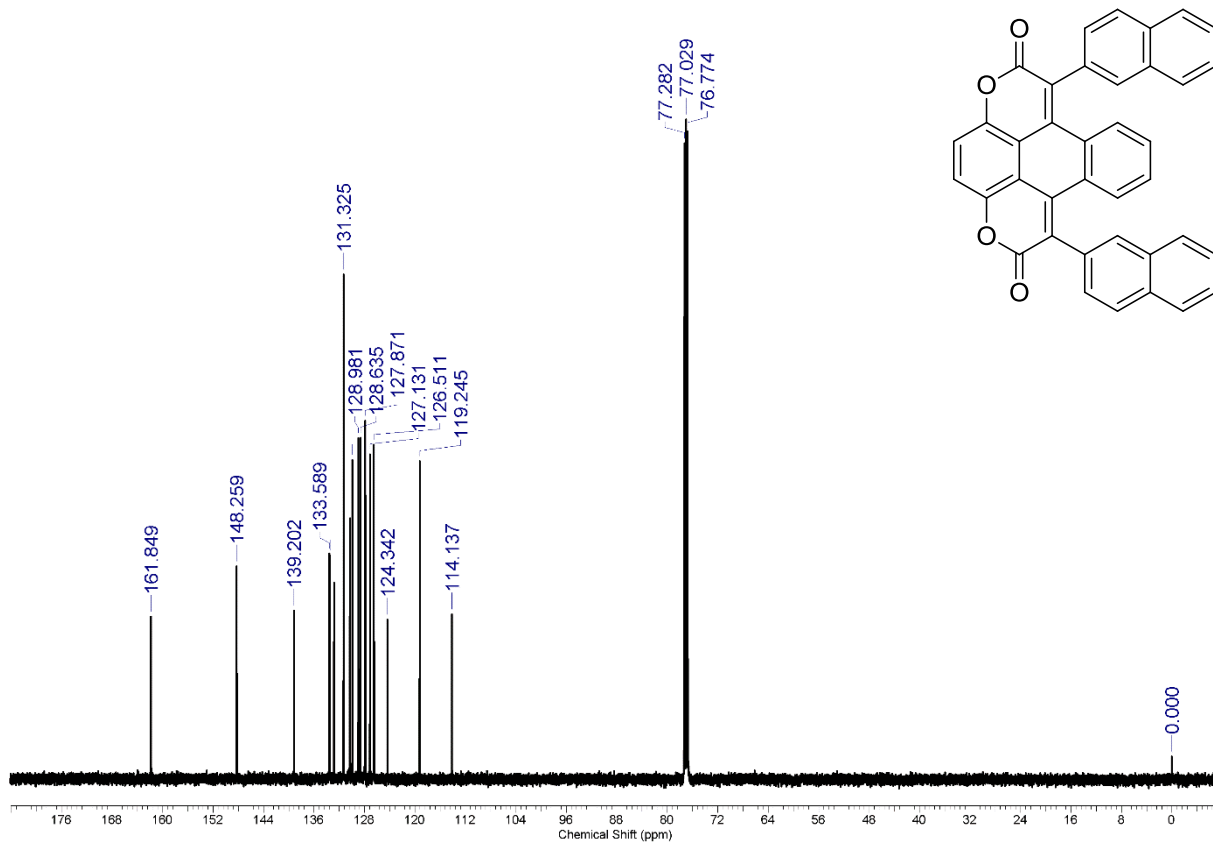
¹³C-NMR of 3e



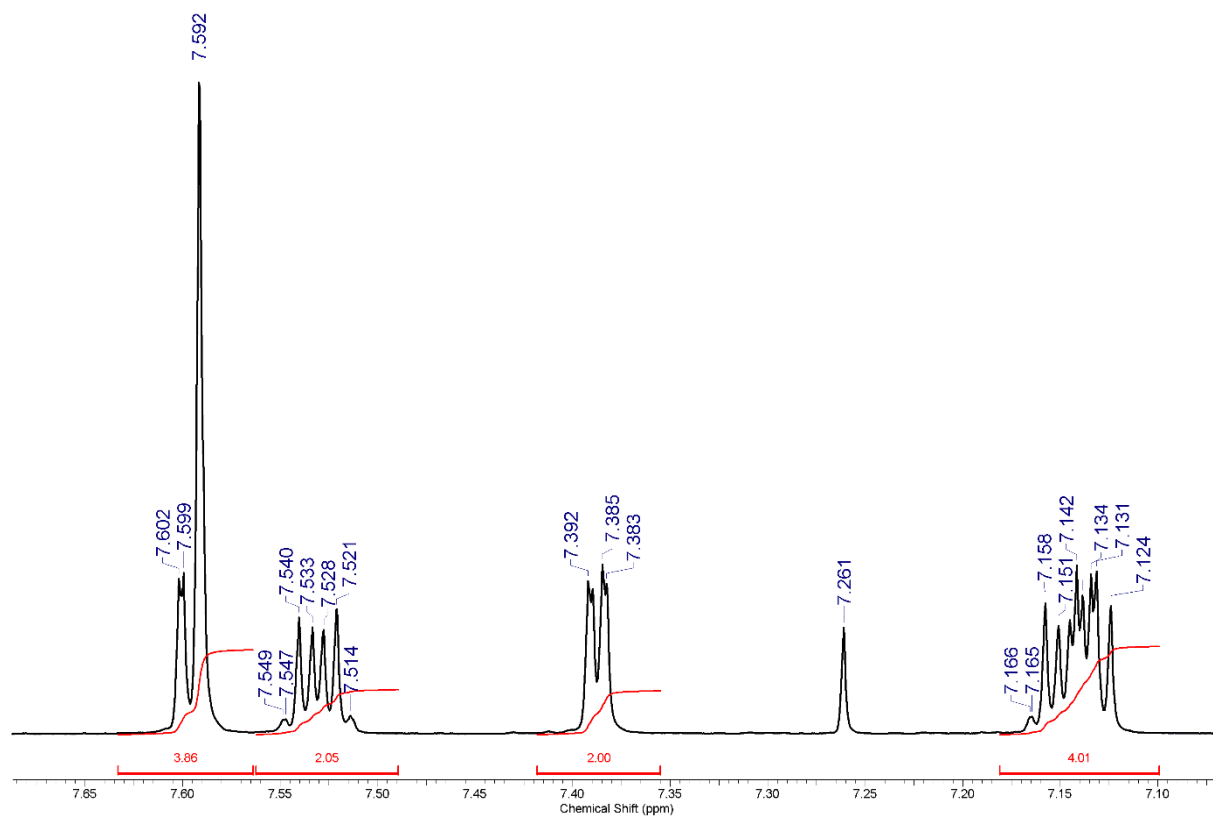
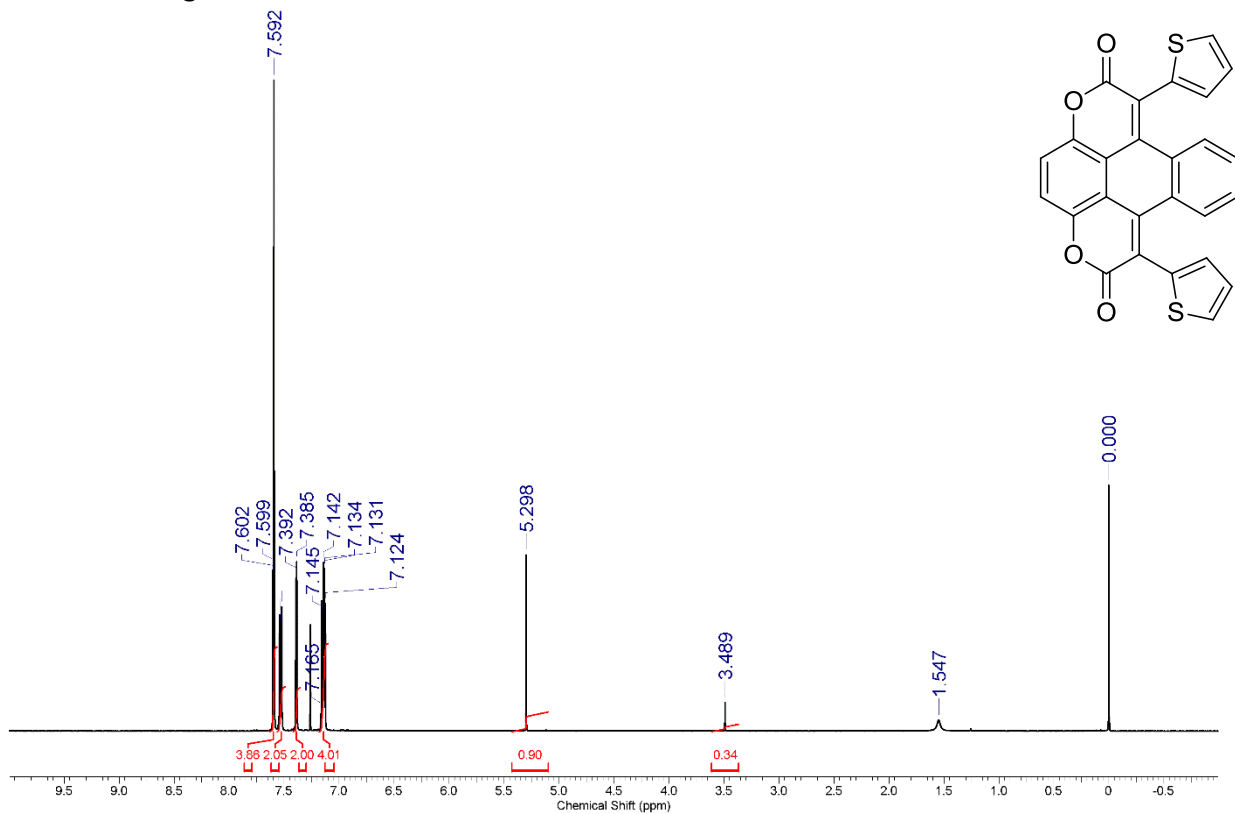
¹H-NMR of **3f**



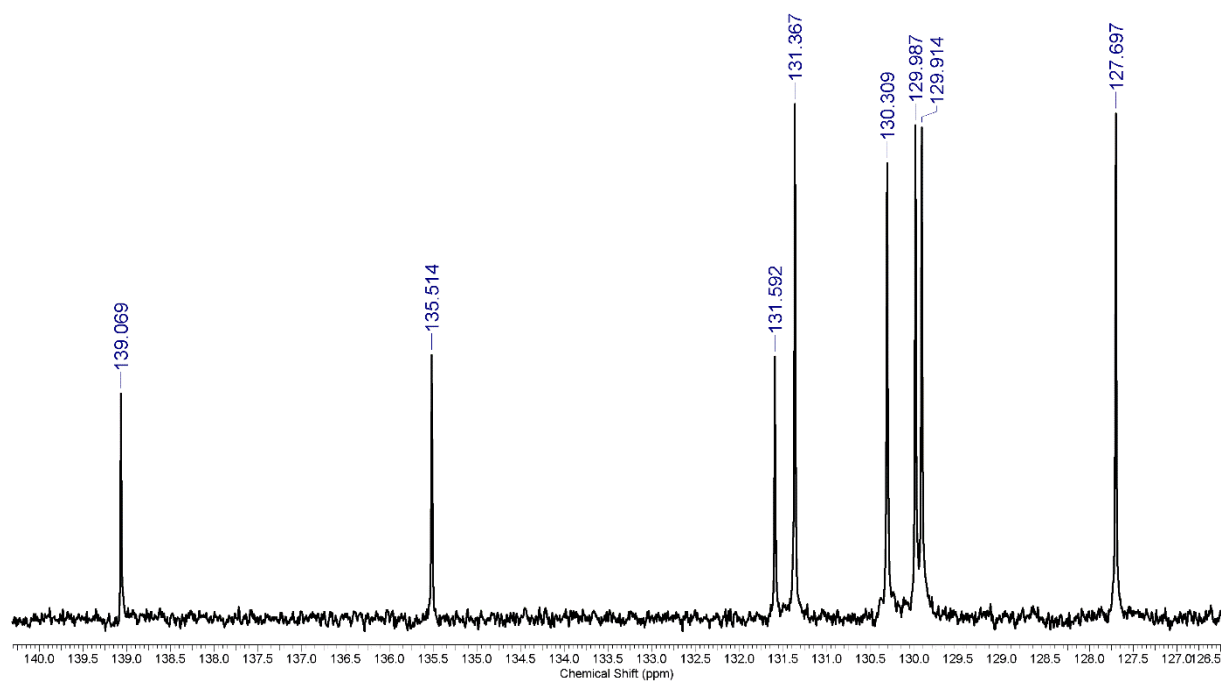
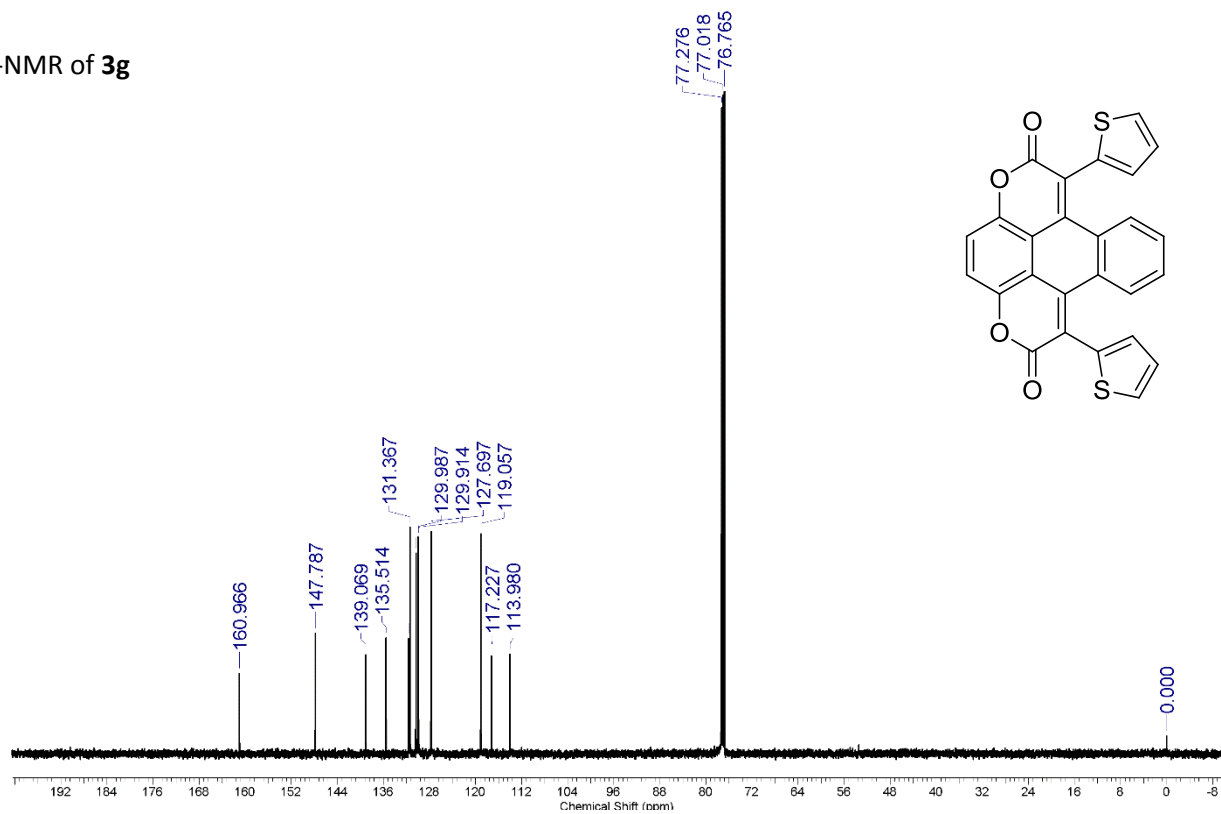
¹³C-NMR of **3f**



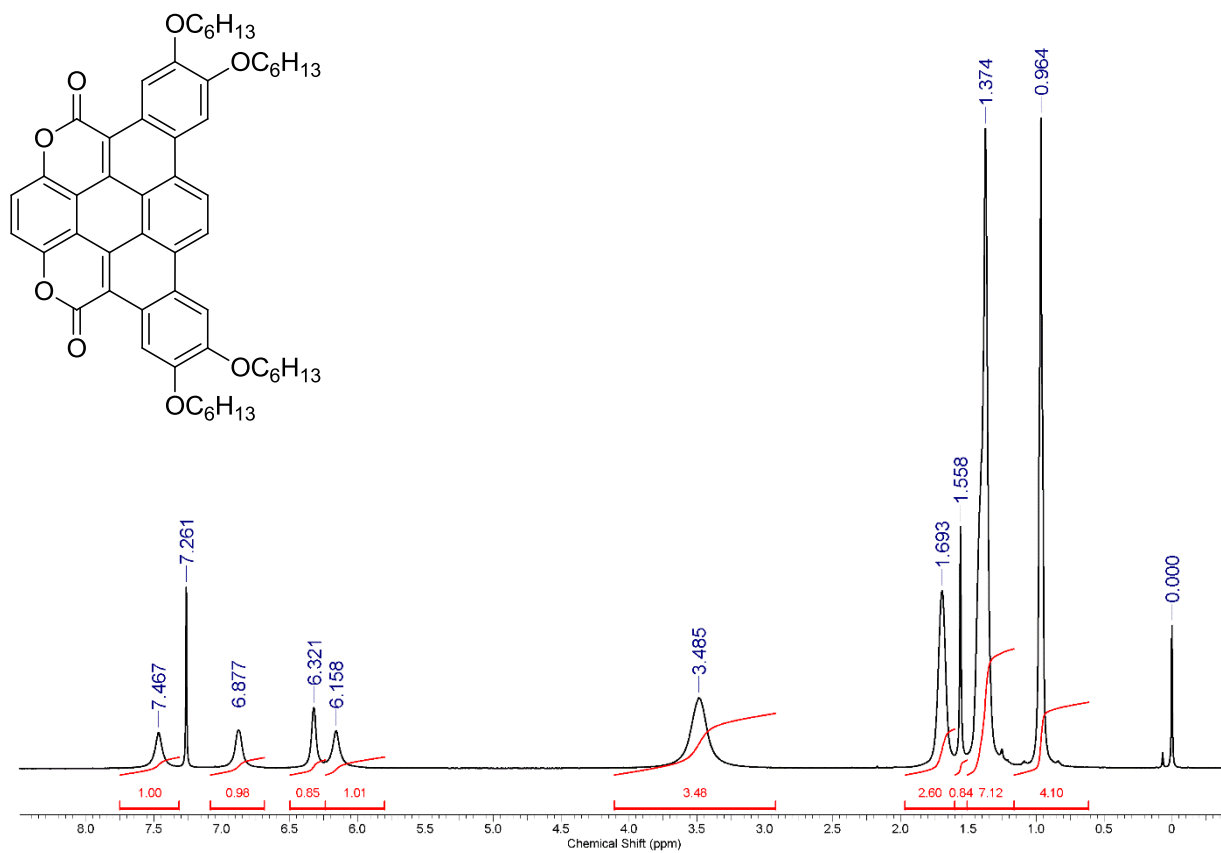
¹H-NMR of **3g**



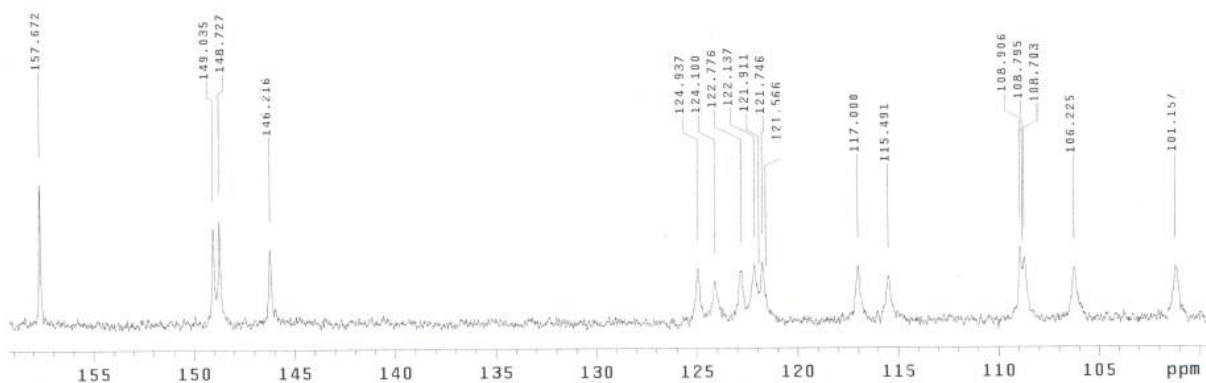
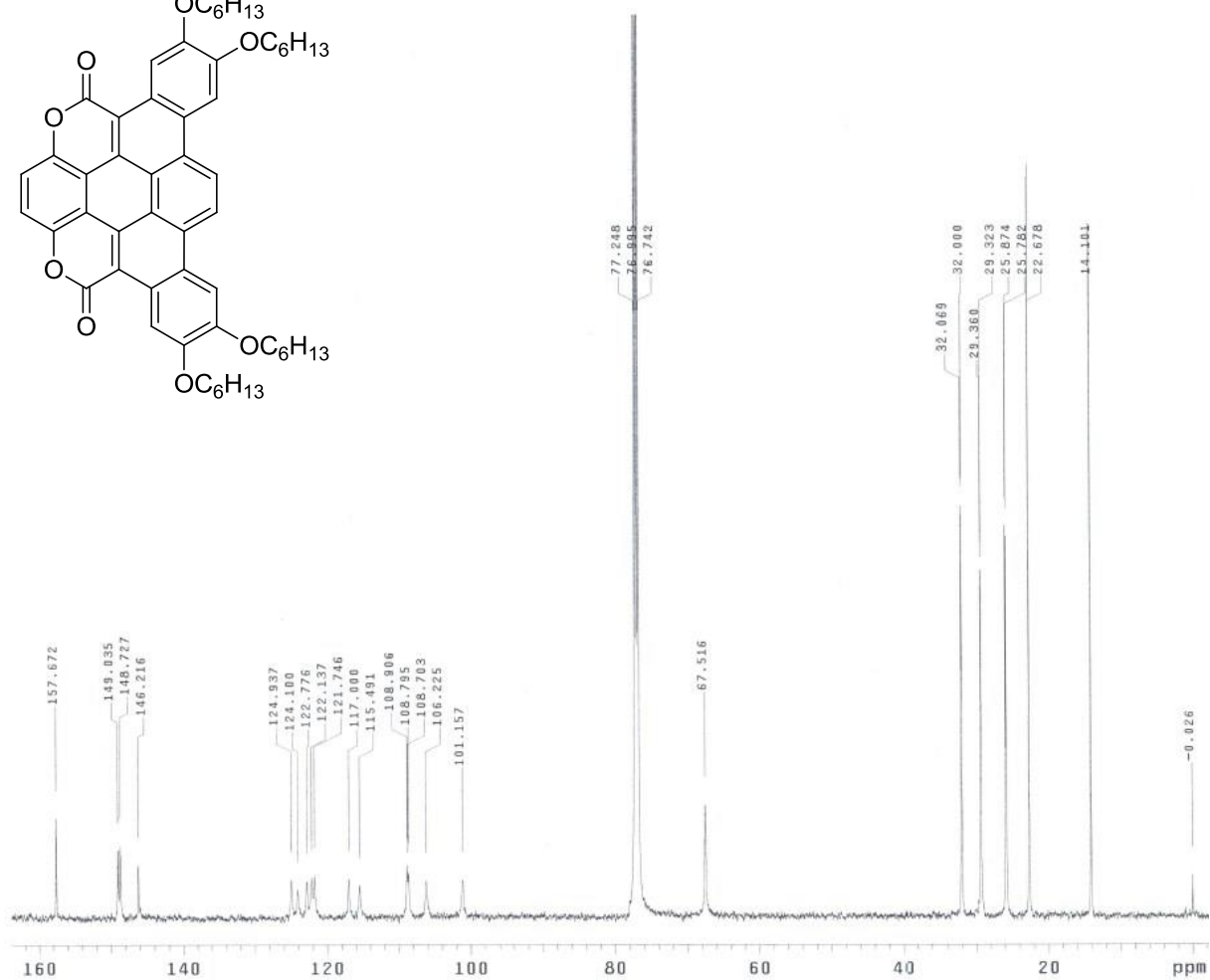
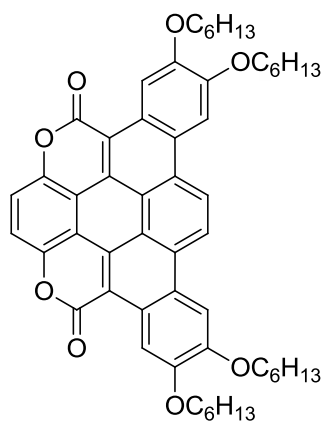
¹³C-NMR of 3g



¹H-NMR of 4



¹³C-NMR of **3g**




9. Przewodnik po rozprawie doktorskiej.

Inż. Marek K. Charyton

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

1. "From π -expanded coumarins to π -expanded pentacenes", Marek K. Węclawski, Mariusz Tasiar, Tommy Hammann, Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko, *Chemical Communications*, 2014, 50, 9105-9108
Syntezie i analizie związków podanych w publikacji. Przygotowałem szkic manuskryptu wraz z opisem części eksperymentalnej.
2. "Planar, Fluorescent Push–Pull System That Comprises Benzofuran and Iminocoumarin Moieties", Marek K. Węclawski, Till T. Meiling, Arkadiusz Leniak, Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko, *Organic Letters*, 2015, 17, 4252-4255
Syntezie i analizie związków podanych w publikacji. Wyhodowałem kryształ związku **205** nadający się do pomiarów rentgenografii strukturalnej. Przygotowałem szkic manuskryptu wraz z opisem części eksperymentalnej.
3. "Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide", Marek K. Węclawski, Marie Jakešová, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko, Eric Daniel Głowacki, *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5, 20780-20788
Syntezie i analizie związków podanych w publikacji. Brałem udział w otrzymaniu kryształów związków **174**, **181**, **182** nadających się do pomiarów rentgenografii strukturalnej. Przygotowaniu organicznych tranzystorów polowych zawierających jako półprzewodniki związki **174**, **181**, **182**. Uczestniczyłem w przygotowaniu manuskryptu wraz z opisem części eksperymentalnej.
4. "Building Molecular Complexity from Quinizarin; Conjoined Coumarins and Coronene Analogs", Marek K. Węclawski, Irena Deperasińska, Marzena Banasiewicz, David C. Young, Arkadiusz Leniak, Daniel T. Gryko, *Chemistry - An Asian Journal*, 2018, DOI: 10.1002/asia.201800757
Syntezie i analizie związków podanych w publikacji. Uczestniczyłem w przygotowaniu manuskryptu wraz z opisem części eksperymentalnej.


Marek K. Charyton (Węclawski)

Prof. dr hab. Daniel Gryko

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

1. Marek K. Węclawski, Mariusz Tasiór, Tommy Hammann, Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko, "From π -expanded coumarins to π -expanded pentacenes", *Chemical Communications*, **2014**, 50, 9105-9108.

Uczestniczyłem w analizie wyników syntetycznych i fotofizycznych oraz w pisaniu manuskryptu.

2. Marek K. Węclawski, Till T. Meiling, Arkadiusz Leniak, Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko, "Planar, Fluorescent Push–Pull System That Comprises Benzofuran and Iminocoumarin Moieties", *Organic Letters*, **2015**, 17, 4252-4255.

Uczestniczyłem w analizie wyników syntetycznych i fotofizycznych oraz w pisaniu manuskryptu.

3. Marek K. Węclawski, Marie Jakešová, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko, Eric Daniel Głowacki, "Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide", *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5, 20780-20788.

Uczestniczyłem w analizie wyników i w pisaniu manuskryptu.

4. Marek K. Węclawski, Irena Deperasińska, Marzena Banasiewicz, David C. Young, Arkadiusz Leniak, Daniel T. Gryko, "Building Molecular Complexity from Quinizarin; Conjoined Coumarins and Coronene Analogs", *Chemistry - An Asian Journal*, **2018**, DOI: 10.1002/asia.201800757,

Uczestniczyłem w analizie wyników syntetycznych i fotofizycznych oraz w pisaniu manuskryptu.





Carl Zeiss AG, 73447 Oberkochen

Carl Zeiss AG
Consumer Products
Innovation & IP

Dr.-Ing. Piotr J. Cywiński
Patentkoordinator

Phone: +49 (0) 7364/ 207078

E-mail: piotr.cywinski@zeiss.com
www.zeiss.com

Date: 12.09.2018

Do osób zainteresowanych

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

Tytuł: From π -expanded coumarins to π -expanded pentacenes

Autorzy: Marek K. Węclawski, Mariusz Tasiór, Tommy Hammann,
Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko,

Czasopismo: Chemical Communications 2014 (50) 9105-9108.

polegał na koordynacji i opracowywaniu wyników oraz przygotowywaniu części manuskryptu dotyczących pomiarów fotofizycznych związków 7-12, 14.

Z poważaniem,

Dr.-Ing. Piotr J. Cywiński

From:

Tommy Hammann

Eva-Laube-Weg 5

14473 Potsdam

Germany

To:

Whom it may concern

September 09, 2018

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

"From π -expanded coumarins to π -expanded pentacenes"

Marek K. Węclawski, Mariusz Tasiór, Tommy Hammann, Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko,
Chemical Communications, 50, 2014, 9105-9108.

I performed UV/VIS absorption spectra and steady-state fluorescence spectra.



Tommy Hammann

Warszawa, 07.11.2018

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

Marek K. Węclawski, Mariusz Tasiór, Tommy Hammann, Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko,
"From π -expanded coumarins to π -expanded pentacenes", Chemical Communications, 50,
2014, 9105-9108,

polegał na przeprowadzeniu syntezy estru benzoesowego dihydroksyantrachinonu, bloku
budulcowego użytego do syntezy związków 1-5.

Mariusz Tasiór



Carl Zeiss AG, 73447 Oberkochen

Do osób zainteresowanych

Carl Zeiss AG
Consumer Products
Innovation & IP

Dr.-Ing. Piotr J. Cywiński
Patentkoordinator

Phone: +49 (0) 7364/ 207078

E-mail: piotr.cywinski@zeiss.com

www.zeiss.com

Date: 12.09.2018

Oświadczenie

Niniejszym oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

Tytuł: Planar, Fluorescent Push–Pull System That Comprises Benzofuran and Iminocoumarin Moieties

Autorzy: Marek K. Węclawski, Till T. Meiling, Arkadiusz Leniak,
Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko,

Czasopismo: Organic Letters, 17, 2015, 4252-4255.

polegał na koordynacji i opracowywaniu wyników oraz przygotowywaniu części manuskryptu dotyczących pomiarów fotofizycznych nowych związków.

Z poważaniem,

Dr.-Ing. Piotr J. Cywiński

Warszawa, 8.11.2018 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

Planar, Fluorescent Push–Pull System That Comprises Benzofuran and Iminocoumarin Moieties", Marek K. Węclawski, Till T. Meiling, Arkadiusz Leniak, Piotr J. Cywiński, Daniel T. Gryko, *Organic Letters*, 2015, 17, 4252-4255

polegał na rejestracji widm NMR opisanych w pracy związków z następczą analizą otrzymanych danych spektroskopowych. W ramach wykonanych prac został przeze mnie wykonany rozdział w Supplementary Information dotyczący analiz NMR.

Arkadiusz Leniak



Till Thomas Meiling
Schopenhauer Straße 18
D-14467 Potsdam
☎ +49 162 2406422
✉ meilingtill@googlemail.com

Till T. Meiling, Schopenhauer Straße 18, D-14467 Potsdam

To: Whom it concerns

Potsdam, November 27, 2018

Contribution to *Organic Letters* publication, entitled "Planar, Fluorescent Push–Pull System That Comprises Benzofuran and Iminocoumarin Moieties"

With this letter I declare my contribution to the following publication as follows:

M. K. WECLAWSKI, T. T. MEILING, A. LENIAK, P. J. CYWIŃSKI, AND D. T. GRYKO,
Planar, Fluorescent Push-Pull System That Comprises Benzofuran and Iminocoumarin Moieties,
Organic Letters, 17 (17), pp. 4252-4255, 2015.

I performed some of the absolute quantum yield measurements; and I ran some of the UV-VIS absorption- and steady-state fluorescence emission experiments.

Yours sincerely,



Dr. Till T. Meiling

LABORATORY OF ORGANIC ELECTRONICS

To Whom It May Concern:

This letter serves as a confirmation of my authorship contributions to the article:

Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide”, Marek K. Węclawski, Marie Jakešová, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko, Eric Daniel Glowacki; *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5, 20780-20788.

I performed electrochemical characterization and also optical absorption and luminescence measurements on the three biscoumarin materials reported in the paper. I also contributed to fabrication and testing of field-effect transistor devices as well as the photocatalysis experiments with hydrogen peroxide evolution. I took the lead in writing the manuscript, with contributions from all coauthors, and together with Prof. Gryko supervised the whole research project.



Dr. Eric Daniel Glowacki
Senior Lecturer
Laboratory of Organic Electronics,
Linköping University,
Norrköping Sweden



**LINZER INSTITUT FÜR
ORGANISCHE SOLARZELLEN (LIOS)**
Institut für Physikalische Chemie
Altenbergerstraße 69, A-4040 Linz, Österreich
<http://www.lios.at>



To Marek Weclawski

VORSTAND:
o. Univ. Prof. Mag. Dr. DDr. h.c.
Niyazi Serdar Sariciftci

Tel. +43-732-2468-8753
Fax +43-732-2468-8770
e-mail: serdar.sariciftci@jku.at

Ihr Zeichen, Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen, unsere Nachricht vom

Telefon, Bearbeiter

Datum

14th of Sept. 2018

Dear Marek Weclawski;

My role in this publication:

Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for
Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide*, Marek K.

Weclawski, Marie Jakešová, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko, Eric Daniel Glowacki; Journal of Materials Chemistry A 2017, 5, 20780-20788
was the supervising of students on the Linz side of the collaborative work with the group of Prof. Gryko, as well as critically reading the manuscript.

o. Univ. Prof. Mag. Dr. N. S. Sariciftci
Linz Institut für organische Solarzellen (LIOS)
Physikalische Chemie
Johannes Kepler Universität Linz
A-4040 Linz, Austria



Niyazi Serdar Sariciftci

Ordinarius Professor for physical chemistry
Director of Institute of Physical Chemistry
Director of LIOS



Elettra Sincrotrone Trieste

September 5th, 2018

To: Whom it concerns
From: Nicola Demitri, Beamline scientist
Re: Contribution to *Journal of Materials Chemistry A* publications, entitled "Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide"

With this letter I declare my contribution to the following publication:

Marek K. Węclawski, Marie Jakešová, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko, Eric Daniel Głowacki; "Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide", *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5, 20780-20788.

My contribution to this publication encompasses the structural characterization, through X-Ray crystallography (XRD) of the molecules of interest.

Sincerely yours,

Nicola Demitri

Scientist at XRD1 Beamline of Elettra Synchrotron
Phone: (+39) 040375 8861
Fax: (+39) 040375 8776
e-mail: nicola.demitri@elettra.eu

September 5th 2018
Norrköping, Sweden

Marie Jakešová

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

„Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide”, Marek K. Węclawski, Marie Jakešová, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko, Eric Daniel Głowacki; *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5, 20780-20788.

For some of the published compounds, I purified the material by gradient sublimation, fabricated the thin film devices and performed the electrochemical and electrical characterization. Further, I trained Marek K. Węclawski and Eric Daniel Głowacki to perform the hydrogen peroxide photocatalysis experiments and analysed the data.

The contribution to the before mentioned work was done during my MSc. study at the Johannes Kepler University, Linz, Austria, under the supervision of Prof. Serdar Sariciftci.

Sincerely yours,



Marie Jakešová
PhD student



Laboratory of Organic Electronics
Dep. Of Science and Technology
Linköping University
601 74 Norrköping, Sweden
Mobile: +46 700 895 126

DI Dr. Kerstin T. Oppelt

Johannes Kepler University Linz
Institute of Inorganic Chemistry
Altenberger Strasse 69
4040 LinzAustria

kerstin.oppelt@jku.at

Declaration of Contribution

Zurich, September 6, 2018

I hereby declare my contribution to:

„Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide”, Marek K. Węclawski, Marie Jakešová, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko, Eric Daniel Głowacki; Journal of Materials Chemistry A 2017, 5, 20780-20788.”

I performed Clark electrodes oxygen measurements of the electrolyte solutions in the electrolysis experiments in a flow box.


Kerstin Oppelt

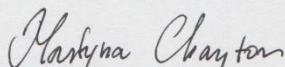
Kehlen, Luksemburg, 27.09.2018r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w publikację:

1. Marek K. Węclawski , Marie Jakešová bc, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko and Eric Daniel Głowacki "*Biscoumarin-containing acenes as stable organic semiconductors for photocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide*" *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 20780-20788

polegał na współpracy przy syntezie związków: **5, 6, 8, 9**.


Martyna Charyton



**INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Dr Beata Koszarna

01-224 Warszawa
ul. Kasprzaka 44/52
Tel. (22) 3432037
E-mail: koszarna@gmail.com

Warszawa 15.12.2017

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

„Biscoumarin-containing Acenes as Stable Organic Semiconductors for Photocatalytic Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide”, Marek K. Węclawski, Marie Jakešová, Martyna Charyton, Nicola Demitri, Beata Koszarna, Kerstin Oppelt, Serdar Sariciftci, Daniel T. Gryko, Eric Daniel Głowacki; Journal of Materials Chemistry A 2017, 5, 20780-20788

obejmował syntezę substratów do otrzymania związku nr. 4 opisanego w publikacji.

Z poważaniem

Beata Koszarna

Warszawa, 8.11.2018 r.

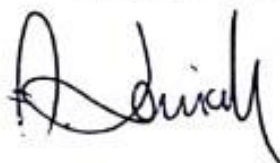
Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

Building Molecular Complexity from Quinizarin; Conjoined Coumarins and Coronene Analogs", Marek K. Węclawski, Irena Deperasińska, Marzena Banasiewicz, David C. Young, Arkadiusz Leniak, Daniel T. Gryko, Chemistry - An Asian Journal, 2018, DOI: 10.1002/asia.201800757

polegał na rejestracji widm NMR opisanych w pracy związków z następczą analizą otrzymanych danych spektroskopowych. W ramach wykonanych prac został przeze mnie wykonany rozdział w Supplementary Information dotyczący analiz NMR.

Arkadiusz Leniak





Warszawa, 2 października 2018 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

Marek Węclawski, Irena Deperasińska, Marzena Banasiewicz, David Young, Arkadiusz Leniak and Daniel T. Gryko, „*Building molecular complexity from quinizarin: conjoined coumarins and coronene analogs*”, *Chemistry an Asian Journal* (2018), DOI: 10.1002/asia.201800757

polegał na wykonaniu pomiarów spektroskopowych badanych związków. Zawierało to pomiar widm absorpcji, fluorescencji i czasów zaniku fluorescencji oraz wyznaczenie wydajności kwantowych fluorescencji.

Dr. Marzena Banasiewicz
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46
Warszawa

Warszawa, 02.10.2018

dr hab. Irena Deperasińska
Instytut Fizyki PAN

Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji:

Marek K. Węclawski, Irena Deperasińska, Marzena Banasiewicz, David C. Young,
Arkadiusz Leniak, Daniel T. Gryko,
*Building Molecular Complexity from Quinizarin: Conjoined Coumarins and Coronene
Analogues*, Chemistry - An Asian Journal, 2018, doi : 10.1002/asia.201800757

polegał na przeprowadzeniu obliczeń struktury badanych związków metodami chemii
kwantowej i zilustrowaniu wyników tych obliczeń.

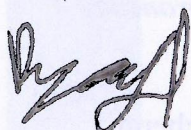
I. Deperasińska

To Whom it May Concern:

I hereby declare that my contribution to the described publication is as follows;

M. K. Węclawski, I. Deperasińska, M. Banasiewicz, D. C. Young, A. Leniak, D. T. Gryko
Building Molecular Complexity from Quinizarin: Conjoined Coumarins and Coronene Analogs
Chem. Asian J., 2018, *xx*, xxx-xxxx

I performed some UV/vis spectroscopy measurement alongside Marek and helped with English corrections to the manuscript.



David Young

Post Doctorate Fellow

Institute of Organic Chemistry

Polish Academy of Sciences

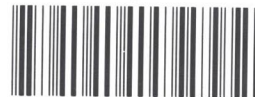
Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland



B. Org. 406/19

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.406/19



30000000132672