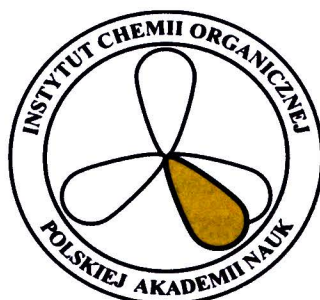


INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK



Synteza i właściwości fotofizyczne dipirolonaftarydynodionów

mgr inż. Bartłomiej Sadowski

Praca przedstawiona Radzie Naukowej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk
celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Promotor: prof. dr hab. Daniel Tomasz Gryko

Warszawa 2018

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.407/19



30000000132689

K-c-125

A-21-6

A-21-7

K-c-123

<http://rcin.org.pl>

Praca doktorska wykonana została w ramach projektów:



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Fundacja na rzecz Nauki Polskiej

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



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

nr Mistrz4./2013



NARODOWE CENTRUM NAUKI

„Unikalne strukturalnie barwniki o π -rozszerzonej powierzchni zawierające rdzeń dipirolonaftyrydynodionu” realizowanego w ramach grantu **PRELUDIUM** Narodowego Centrum Nauki nr 2016/23/N/ST5/00054

oraz

„Novel oxidation-based methods for the synthesis of aromatic heterocycles” realizowanego w ramach grantu **MESTRO** Narodowego Centrum Nauki nr 2012/06/A/ST5/00216



B. Org. 407/19

Pragnę serdecznie podziękować:

Profesorowi **Danielowi Gryko** za osiem lat wspólnej, owocnej pracy. Za to, że wypatrzył mnie z tłumu studentów i pozwolił na dużą samodzielność w trakcie prowadzenia badań naukowych.

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

Markowi Grzybowskiemu – bez jego odkrycia nie powstałaby niniejsza praca

Yevgenijowi „Jewgenowi” Poronik – za wprowadzenie mnie w świat kryształków oraz ciągłe powtarzanie zwrotów: „stop” oraz „ojoj”

Beacie Koszarnej oraz **Olenie Vakuliuk** za atmosferę, za wszelką pomoc oraz długie przerwy kawowe.

Maciejowi Krzeszewskiemu oraz **Krzysiu Gutkowskiemu** – za niezwykle wysoki, wręcz niespotykany poziom kultury pracy 😊

Dominikowi Mierzwa za pomoc logistyczną.

Dziękuję również wszystkim współpracownikom, którzy przyczynili się do powstania niniejszej dysertacji, a w szczególności:

Prof. Kenji Kamada (IFMRI, Japonia) – pomiary przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową;

Dr Irena Deperasińska (IF PAN), Dr Michał F. Rode (IF PAN) oraz Dr Daniel H. Friese (Heinrich Heine-Universität Düsseldorf, Niemcy) – obliczenia teoretyczne;

Dr Piotr Piątkowski (Wydział Chemii UW) – pomiary fotofizyczne;

Thomas M. Cooper (Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA) – pomiary fotofizyczne oraz obliczenia teoretyczne.

Prof. Pi-Tai Chou (National Taiwan University) – pomiary fotofizyczne w ciele stałym.

Dr Trevor D. Lohrey (Lawrence Berkeley National Laboratory, USA) – pomiary strukturalne na synchrotronie.

Niniejszą pracę dedykuję mojej cudownej rodzinie

Juliannie i Agacie

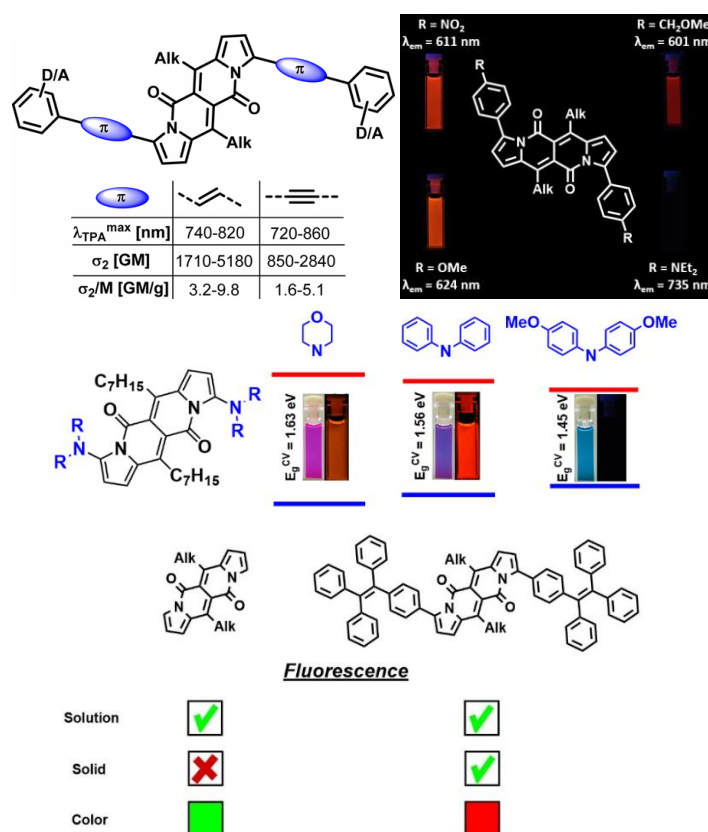
SPIIS TREŚCI

1.	SPIS PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH CZĘŚCIOWO W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	11
2.	SPIS WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH	12
3.	SPIS PUBLIKACJI NIEWCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	13
4.	WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W ROZPRAWIE.....	14
5.	STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM	16
6.	STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM / ABSTRACT IN ENGLISH	17
7.	WPROWADZENIE I CEL PRACY.....	18
8.	WSTĘP LITERATUROWY	20
8.1.	Omówienie wybranych klas barwników o strukturze sprzężonej krzyżowo.....	20
8.1.1.	Indygo i izoindygo.....	20
8.1.2.	Diketopirolopirole oraz izo-diketopirolopirole.....	33
8.1.3.	Epindolidiony oraz <i>trans</i> -chinakrydony.....	42
8.2.	Barwniki zbudowane z dwóch peryferyjnych pierścieni pirolowych oraz dwóch centralnych pierścieni sześciocłonowych	50
8.2.1.	BOPHY i BOPPY	50
8.2.2.	Dipirrolonaftyrydynodiony (DPND).....	57
9.	BADANIA WŁASNE	63
9.1.	Próby optymalizacji pierwszego etapu syntezy rdzenia dipirrolonaftyrydynodionu.....	63
9.2.	Pochodne dipirrolonaftyrydynodionu o wysokim przekroju czynnym na absorpcję dwufotonową	65
9.3.	Bezpośrednie borylowanie	77
9.4.	Bezpośrednie arylowanie – dostęp do bis(arylo)dipirrolonaftyrydynodionów.....	78
9.5.	Bogate w elektrony pochodne dipirrolonaftyrydynodionów	97
9.6.	Fluorescencja bis(nitroarylo)dipirrolonaftyrydynodionów.....	120
9.7.	Od dipirrolonaftyrydynodionów do policyklicznych węglowodorów aromatycznych	131
9.7.1.	π -Rozszerzone analogi pirymidopirymidoindolizynoindolizyn (PII)	131
9.7.2.	Próby syntezy C-analogu PII – diindolizynaftyrydyny (DIN)	141
9.8.	Fluorescencja dipirrolonaftyrydynodionów w ciele stałym.....	144
10.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	157
11.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	161
11.1.	Uwagi ogólne.....	161
11.2.	Procedury syntetyczne	162

11.3.	Informacje uzupełniające	190
-------	--------------------------------	-----

1. SPIS PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH CZĘŚCIOWO W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

1. **B. Sadowski**, H. Kita, M. Grzybowski, K. Kamada, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7254-7264. „ π -Expanded Dipyrrolonaphthyridinediones with Large Two-Photon Absorption Cross-Section Values” IF₂₀₁₇ = 4.805
2. **B. Sadowski**, M. F. Rode, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 855-864. „Direct Arylation of Dipyrrolonaphthyridinediones Leads to Red-Emitting Dyes with Conformational Freedom” IF₂₀₁₈ = 5.16 “Hot paper”, artykuł wyróżniony okładką.
3. **B. Sadowski**, M. Loebnitz, D. R. Dombrowski, D. H. Friese, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11645-11653. „Electron-Rich Dipyrrolonaphthyridinediones: Synthesis and Optical Properties” IF₂₀₁₈ = 4.805
4. **B. Sadowski**, S.-H. Su, T.-C. Lin, T. D. Lohrey, I. Deperasińska, P.-T. Chou, D. T. Gryko, *J. Mat. Chem. C* **2018**, DOI: 10.1039/C8TC03880E „The influence of tetraphenylethylene moieties on the emissive properties of dipyrrolonaphthyridinediones” IF₂₀₁₈ = 5.976



Patenty:

M. Grzybowski, D. T. Gryko, **B. Sadowski**, K. Strassel, D. Kaelblein, P. Hayoz, BASF SE, Int. Pat. Appl. WO2017/68009 (A1), **2017**.

2. SPIS WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH

Część wyników zawartych w niniejszej rozprawie przedstawiona została na konferencjach:

1. 11-15 IX 2016 – The VI EuCheMS Chemistry Congress, “Dipyrrolonaphthyridinediones – structurally unique cross-conjugated dyes”, Sevilla, Hiszpania, prezentacja posterowa.
2. 23-28 VII 2017 – XVII International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA), “Structurally Unique Cross-conjugated Dyes with π -Expanded Surface Containing Dipyrrolonaphthyridinedione (DPND) Core”, Stony Brook, USA, prezentacja posterowa.
3. 25-26 IX 2017 – LoE on Tour Workshop, “Dipyrrolonaphthyridinediones – novel cross-conjugated dyes”, Warszawa, Polska, komunikat ustny.
4. 08-11 IV 2018 – XI Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, “Czy związek organiczny zawierający dwa pierścienie pirolu może wykazywać charakter elektronoakceptorowy?”, Warszawa, Polska, prezentacja posterowa.
5. 26-30 VIII 2018 - The VII EuCheMS Chemistry Congress, “Rational Tuning of Optoelectronic Properties by Selective Modifications of the Dipyrrolonaphthyridinedione Core”, Liverpool, Wielka Brytania, komunikat ustny.

3. SPIS PUBLIKACJI NIEWCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

1. J. Piechowska, K. Virkki, **B. Sadowski**, H. Lemmetyinen, N. V. Tkachenko, D. T. Gryko, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 144-151. „Excited State Intramolecular Proton Transfer in π -Expanded Phenazine-Derived Phenols”
2. M. Tasior, Y. M. Poronik, O. Vakuliuk, **B. Sadowski**, M. Karczewski, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2014**, *25*, 5631-5644. „V-Shaped Bis-Coumarins: Synthesis and Optical Properties”
3. **B. Sadowski**, J. Klajn, D. T. Gryko, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7804-7828. „Recent advances in the synthesis of indolizines and their π -expanded analogues”
4. **B. Sadowski**, K. Hassanein, B. Ventura, D. T. Gryko, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3183-3186. „Tetraphenylethylenepyrrolo[3,2-*b*]pyrrole Hybrids as Solid-State Emitters: The Role of Substitution Pattern”



4. WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W ROZPRAWIE

Ac – acetyl

AcOH – kwas octowy

t-Am – tert-amyl, grupa 2-metylobutyłowa

Ar – aryl

Boc – *tert*-butoksykarbonyl

BrettPhos - 2-(Dicykloheksylfosfino)3,6-dimetoksy-2',4',6'-triizopropyl-1,1'-bifenyl

Bu – butyl

cod – *cis,cis*-cyklookta-1,5-dien

Cy – cykloheksyl

dba – dibenzylidenoaceton

DBU – 1,8-diazabicykloundek-7-en

o-DCB – *o*-dichlorobenzen

DCE – 1,2-dichloroetan

DCM – dichlorometan

DIPEA- *N,N'*-diizopropyl-2-etyloamina

DMAc – *N,N'*-dimetyloacetamid

DMF – *N,N'*-dimetyloformamid

DMSO – dimetylosulfotlenek

dppb – 1,3-Bis(difenylofosfino)butan

dtbpy – 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipirydyna

Et – etyl

EtOH – etanol

ekw. – ekwiwalent

GM – Göppert-Mayer (jednostka przekroju czynnego absorpcji dwufotonowej)

h – godzina

i-Pr – izopropyl

Me – metyl

MeOH – metanol

Me₄phen – tetrametylofenantrolina

min – minuta

Ms – mesyl, metanosulfonyl

MW – promieniowanie mikrofalowe

NBS – *N*-bromosukcynoimid

OLED – (*ang.* Organic Light Emitting Diode)

Ph – fenyl

pin – pinakol

Piv – piwaloil

Pr – propyl

PWA – policykliczne węglowodory aromatyczne

RuPhos – 2-Dicykloheksylofosfino-2',6'-diizopropoksybifenyl
SPhos – 2-Dicykloheksylofosfino-2',6'-dimetoksybifenyl
t. pok. – temperatura pokojowa
t. wrz. – temperatura wrzenia
TBAB – bromek tetra-*n*-butyloamoniowy
t-Bu – *tert*-butyl
Tf – triflyl, trifluorometanosulfonyl
TFA – kwas trifluorooctowy
TFAA – bezwodnik trifluorooctowy
TfOH – kwas trifluorometanosulfonowy
THF – tetrahydrofuran
TMS – trimetylosilil
Tol – grupa tolilowa, 2-metylofenylowa
Ts – tosyl
p-TsOH – kwas *para*-toluenosulfonowy
XPhos – 2-Dicykloheksylfosfino-2',4',6'-triizopropylobifenyl
t-BuXPhos – 2-Di-*tert*-butylfosfino-2',4',6'-triizopropylobifenyl
XantPhos – 4,5-Bis(difenylofosfino)-9,9-dimetyloksanten
Wyd. – wydajność

5. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Głównym celem podczas wykonywania doktoratu było szeroko rozumiane pogłębienie wiedzy dotyczącej syntezy, reaktywności oraz właściwości fotofizycznych pochodnych dipirolonaftyrydynodionu (DPND). Pochodne dipirolonaftyrydynodionu z grupami alkilowymi w pozycjach 6 oraz 12 można łatwo otrzymać w dwóch etapach z tanich i łatwo dostępnych reagentów - sukcynoamidu oraz 2,5-dimetoksytetrahydrofuranu. W pierwszym etapie mojej pracy opracowałem warunki sprzęgania Mizorokiego-Hecka oraz otrzymałem trzy π -rozszerzone pochodne zawierające łączniki etenowe. Barwniki te, zwłaszcza z grupami elektrono-akceptorowymi na peryferiach, charakteryzują się wysokimi wartościami przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową (σ_2 do 5180 GM) oraz stosunku σ_2 do masy molowej. W kolejnym etapie mojej pracy opracowałem optymalne warunki reakcji bezpośredniego arylowania rdzenia DPND bromkami arylu w pozycjach 3 oraz 9. Zakres stosowania tej metody jest bardzo szeroki i pozwala ona na łatwe otrzymanie barwników o emisji w zakresie czerwonym/podczerwonym. Na podstawie otrzymanych danych optoelektronicznych oraz obliczeń teoretycznych wykazałem, że rdzeń ten, podobnie do innych struktur sprzężonych krzyżowo, wykazuje charakter elektrono-akceptorowy. Opracowanie optymalnych warunków reakcji Buchwalda-Hartwiga doprowadziło do otrzymania bogatych w elektrony dipirolonaftyrydynodionów, które wykazują zjawisko solwatofluorochromizmu. Ponadto, otrzymane barwniki absorbują w czerwonym oraz emitują w czerwonym/podczerwonym zakresie spektrum. Potwierdzając uniwersalność warunków reakcji bezpośredniego arylowania, otrzymałem szereg bis(nitroarylo)dipirolonaftyrydynodionów, które różniły się pozycją grupy nitrowej względem rdzenia oraz obecnością zawady sterycznej. Jeden z otrzymanych związków wykazuje imponującą wartość Φ_{fl} w relatywnie polarnym dichlorometanie - 0.94. Sekwencja reakcji bezpośredniego arylowania/kondensacji pozwala na otrzymanie nowych, azotowych analogów policyklicznych węglowodorów aromatycznych – pirymidopirymidoindolizynoindolizyn (PPII). Związki te charakteryzują się niebieską barwą w roztworze oraz niską fluorescencją, co zgodnie z obliczeniami teoretycznymi przypisałem wydajnej relaksacji bezpromienistej wzbudzonego stanu singletowego, składającej się z kombinacji relaksacji wibracyjnej i konwersji wewnętrznej. Zwieńczeniem moich osiągnięć w tym temacie było wykazanie, że wprowadzenie jednostki tetrafenyluetyleny (TPE) do szkieletu związku organicznego nie jest gwarancją otrzymania silnego emitera w ciele stałym. Przeprowadzone przeze mnie badania nad syntezą i właściwościami fotofizycznymi dipirolonaftyrydynodionów pozwoliły na lepsze zrozumienie natury tych związków i mogą się przyczynić do znalezienia praktycznych zastosowań dla jego pochodnych..

6. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM / ABSTRACT IN ENGLISH

The main objective of my PhD project was to gain deep insight into the synthesis, reactivity and photophysical properties of analogs and derivatives of dipyrrolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naphthyridine-5,11-dione core (DPND). Dipyrrolonaphthyridinedione derivatives bearing alkyl substituents at positions 6 and 12 can be readily synthesized following the two-step protocol from cheap and easily available reagents - succinamide and 2,5-dimethoxytetrahydrofuran. In the first phase, I have synthesized three derivatives bearing ethenyl π -bridges between the core and peripheral, substituted benzene rings, according to the optimized Mizoroki-Heck coupling protocol. These dyes, especially with electron-withdrawing groups at the peripheries, exhibit large two-photon cross-section values (σ_2 up to 5180 GM) and beneficial ratio of σ_2 and molecular mass which is a crucial factor in the designing of efficient two-photon absorbers. In the next phase, I have developed and optimized direct arylation of DPNDs. I have proved that this reaction exclusively occurs at positions 3 and 9 and allows for the synthesis of dyes with red/NIR emission. Based on the optoelectronic properties and theoretical calculations I have shown that the DPND core has, similarly to other cross-conjugated chromophores, an electron-deficient character. Using the optimized Buchwald-Hartwig amination protocol I was able to obtain a series of electron-rich dipyrrolonaphthyridinediones which all exhibit solvatochromism. Moreover, these dyes absorb in the red and emit in the red/NIR region of the spectrum. I have also obtained a series of bis(nitroaryl)dipyrrolonaphthyridinediones, which differ in the position of the nitro group relative to the DPND core and in the presence/absence of steric hindrance. One of these compounds possesses impressive fluorescence quantum yield value in relatively polar solvent dichloromethane – 0.94. The discovery of direct arylation/condensation sequence not only confirms reactivity of carbonyl moiety within the DPND core, but at the same time leads to novel, nitrogen-doped analogs of polycyclic aromatic hydrocarbons – pyrimidopyrimidoindolizinoindolizine (PPII). These dyes are characterized by blue color of solution and very low values of fluorescence quantum yields which along with theoretical calculations was assigned to deactivation pathway involving vibrational relaxation/internal conversion. Finally, in collaboration with prof. Pi-Tai Chou and dr Irena Deperasińska I have proved that the introduction of a typical AIE-gen - tetraphenylethylene (TPE) moiety into a planar, heterocyclic core does not always lead to efficient solid state emission. Comprehensive studies on the synthesis and optical properties of dipyrrolonaphthyridinediones allowed for better understanding of their nature which may lead to practical applications in the future.

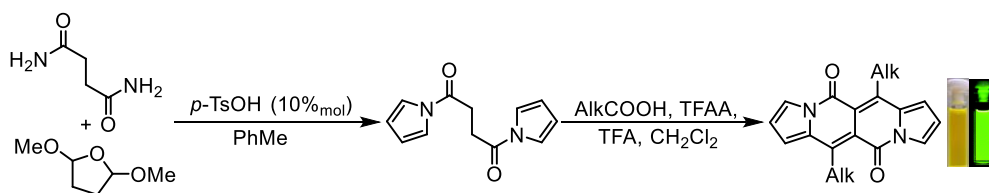
7. WPROWADZENIE I CEL PRACY

Postęp technologiczny implikuje coraz większe zapotrzebowanie na materiały o ulepszonej charakterystyce optoelektronicznej. Szczególny udział w opracowaniu materiałów o dobrej charakterystyce optoelektronicznej można przypisać strukturom o sprzężeniu krzyżowym (ang. *cross-conjugated donor-acceptor systems*)¹ - czy to w postaci monomerycznej, lub komonomerycznej o charakterze akceptorowym w polimerach typu [-D-A-]_n. Połączenia tego typu są badane jako potencjalne komponenty aktywne w organicznych tranzystorach polowych (ang. *Organic Field Effect Transistors, OFETs*), ogniwach słonecznych i organicznych diodach luminescencyjnych (ang. *Organic Light Emitting Diodes, OLEDs*), czy stabilnych polimerach elektrochromicznych. Niektóre barwniki o strukturze sprzężonej krzyżowo takie jak indygo, czy purpura tyryjska towarzyszą ludzkości od wieków. Inne, typu diketopirolopiroli czy chinakrydonu zostały otrzymane po raz pierwszy dopiero w XX wieku.

W 2016 roku, w zespole w którym pracuję, została opracowana metoda syntezy nieznanych dotąd barwników sprzężonych krzyżowo, opartych na rdzeniu dipirololo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dionu (DPND), wykorzystująca tanie i łatwo dostępne substraty (Schemat 1).² Typowy barwnik z rodziny DPND absorbuje przy $\lambda_{\text{abs}} = 504$ nm i emituje światło żółte ($\lambda_{\text{em}} = 528$ nm), wykazując przy tym dość wysoką wydajność kwantową fluorescencji (do 0.71). Dowiedziono również, że szkielet DPND może być łatwo modyfikowany w pozycjach 3 i 9 stosując sekwencję reakcji bromowania/sprzęgania prowadząc do barwników o niezwykle intrygujących właściwościach optycznych, np. absorpcja i fluorescencja w zakresie bliskiej podczerwieni. Najważniejszą różnicą pomiędzy rdzeniem DPND a innymi, typowymi strukturami sprzężonymi krzyżowo (Rozdział 8) jest obecność pierścieni pirolu, które pełnią rolę ugrupowania donorowego. Biorąc pod uwagę szczególne znaczenie barwników o strukturze sprzężonej krzyżowo w nauce i technologii, niezwykle bogatą chemię pierścienia pirolu, korzystne właściwości optoelektroniczne oraz fakt braku wiedzy na temat reaktywności tego kompletnie nowego rdzenia postanowiłem, że centralnym elementem strukturalnym w moich badaniach będzie rdzeń dipirolonaftyrydynodionu.

¹ (a) N. F. Phelan, M. Orchin, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 633. (b) H. Hosoya, *Curr. Org. Chem.* **2015**, *19*, 293. (c) P. A. Limacher, H. P. Lüthi, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 477.

² M. Grzybowski, I. Deperasińska, M. Chotkowski, M. Banasiewicz, A. Makarewicz, B. Kozankiewicz, Daniel T. Gryko, *Chem. Commun.* **2016**, 5108.



Schemat 1. Otrzymywanie i fluorescencja dialkilo-dipirrolonaftrydynodionów.

Głównym celem mojej pracy było szeroko rozumiane poszerzenie wiedzy na temat nieznanego dotąd rdzenia dipirrolonaftrydynodionu poprzez zbadanie jego reaktywności. O ile wpływ rozszerzenia chromoforu na reaktywność jednostki pirolowej jest dobrze poznany dla indolu, indolizyny, czy też izoindolu (które są formalnie „pirolami o π -rozszerzonym chromoforze”), o tyle specyficzna struktura dipirrolonaftrydynodionu nie pozwala na łatwe przewidywanie, w których pozycjach znajdą takie reakcje jak np. bezpośrednie arylowanie. Dogłębne zbadanie reaktywności związków opartych na szkielecie DPND w tej i w innych reakcjach, poprzez syntezę unikalnych strukturalnie heterocyklicznych analogów DPND, mogłoby otworzyć nowe kierunki rozwoju chemii materiałowej.

Drugim, lecz niemniej ważnym celem było dogłębne poznanie zależności jaka istnieje pomiędzy strukturą otrzymanych związków, a zmierzonymi właściwościami optoelektronicznymi, a mianowicie w jaki sposób różne czynniki strukturalne (sposób rozszerzenia chromoforu, wprowadzenie heteroatomów) determinują daną właściwość związku.

8. WSTĘP LITERATUROWY

Ze względu na tematykę swojej rozprawy doktorskiej w Wstępie Literaturowym postanowiłem opisać zarówno barwniki sprzężone krzyżowo, jak i barwniki heterocykliczne zbudowane z czterech sprzężonych ze sobą liniowo pierścieni w tym dwóch flankujących pierścieni pirolowych oraz dwóch centralnych pierścieni sześciocłonowych. Dzięki temu zabiegowi czytelnik może zapoznać się z obydwojoma aspektami strukturalnymi występującymi w dipirolonaftyrydynodionach oraz ich konsekwencjami fotofizycznymi.

8.1. Omówienie wybranych klas barwników o strukturze sprzężonej krzyżowo

8.1.1. Indygo i izoindygo

Barwnik o nazwie indygo³ (**1**, Rysunek 1) znany jest od przeszło 4000 lat. Stosowały go już starożytni ludy Chin, Indii oraz Egiptu. Pierwotnie indygo pozyskiwano głównie z roślin: indygowca barwierskiego (*Indigofera tinctoria*) oraz urzetu barwierskiego (*Isatis tinctoria*), a następnie stosowano do barwienia różnego rodzaju materiałów. Obecnie, większość wyprodukowanego barwnika stosowana jest do barwienia przędzy bawełnianej, a ta stanowi podstawę produkcji niebieskich spodni dżinsowych. Zużycie indygo na świecie wynosi ~20 000 ton/rok, z czego produkuje się około miliard par spodni rocznie.⁴ Co ciekawe, pochodna siarkowa indygo - indygokarmin (**2**) jest stosowana jako barwnik spożywczy (E132).

Purpura tyryjska⁵ (6,6'-dibromoindygo) była stosowana już przez Fenicjan⁶ od roku ok. 1570 p.n.e. (**3**, Rysunek 1). Wykorzystywano ją jako barwnik wyrobów tekstylnych, a pozyskiwana była ze ślimaków rozkalców⁷ (głównie *Bolinus brandaris*, *Haustellum brandaris*), które zamieszkują wschodnie rejony Morza Śródziemnego. W starożytności purpura tyryjska była bardzo wartościowym barwnikiem, ponieważ potrzeba ok. 12 000 ślimaków by otrzymać nie więcej niż 1.2 g barwnika, a ilość ta wystarcza na zabarwienie pojedynczej sztuki odzieży.⁸

³ E. D. Głowacki, G. Voss, L. Leonat, M. Irimia-Vladu, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Isr. J. Chem.* **2012**, 52, 540.

⁴ E. Steingruber, *Indigo and Indigo Colorants*, w: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **2004**, Wiley-VCH, Weinheim.

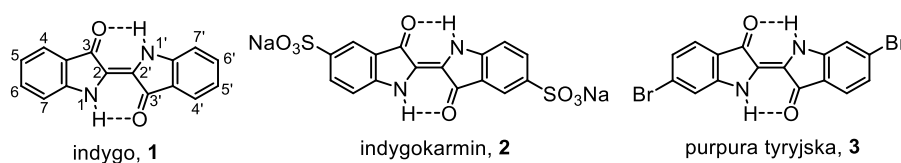
⁵ P. E. McGovern, R. H. Michel, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 152.

⁶ P. E. McGovern, R. H. Michel, *Analiza elementarna: Chem.* **1985**, 57, 1514A-1522A.

⁷ I. I. Ziderman, *Review of Progress in Coloration and Related Topics* **1986**, 16, 46.

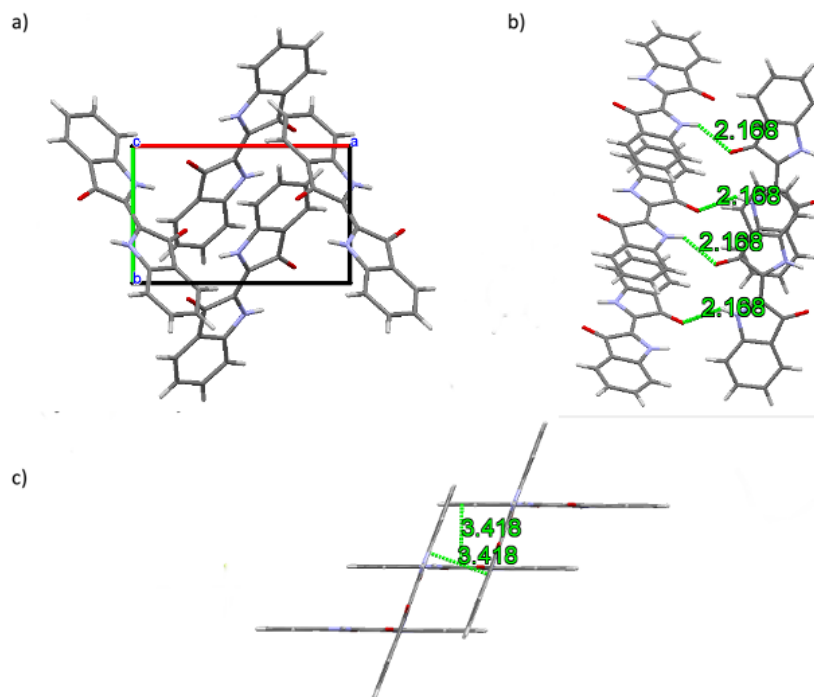
⁸ D. Jacoby, *Dumbarton Oaks Papers* **2004**, 58, 210.

Z punktu widzenia chemii koloru, wprowadzenie atomów bromu w pozycje 6 oraz 6' zmienia barwę indygo z niebieskiej na purpurową.



Rysunek 1. Struktura i numeracja atomów w indygo, purpurze tyryjskiej oraz indygokarminie.

Indygo (oraz inne barwniki indygooidowe) mogą występować w postaci izomerów *Z* lub *E*, dzięki obecności wiązania podwójnego w centralnej części molekuly, jednak w rzeczywistości obserwuje się tylko formę *E*, a powodem jest stabilizacja tej formy wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi o długości ok. 2.40 Å.⁹ Występowanie tego typu wiązań, oraz dodatkowo międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (o długości ok. 2.17 Å, Rysunek 2, b) pomiędzy kolumnami barwnika w kryształ bezpośrednio przekłada się na słabą rozpuszczalność indygo w rozpuszczalnikach organicznych oraz wysoką temperaturę topnienia. Oprócz obu rodzajów wiązań wodorowych, w kryształ związku **1** występuje

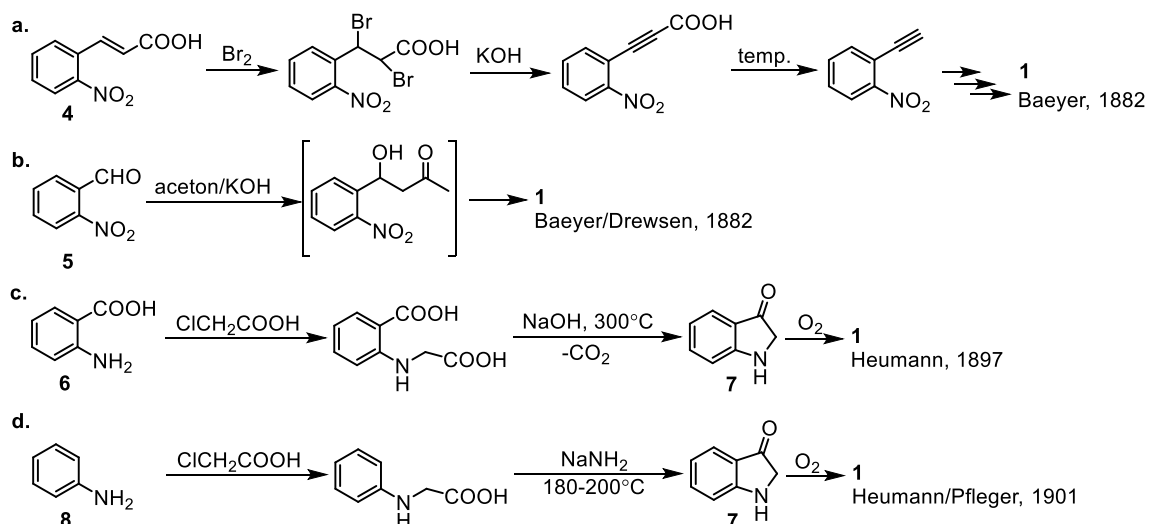


Rysunek 2. Struktura krystaliczna indygo (**1**) otrzymana za pomocą rentgenografii strukturalnej (CCDC 796873).⁹ (a) Upakowanie w komórce krystalicznej, widok wzdłuż osi krystalograficznej *c*. (b) Wiązania wodorowe pomiędzy dwoma kolumnami chromoforu. (c) Odległość pomiędzy płaszczyznami w dwóch kolumnach.

⁹ F. Kettner, L. Huter, J. Schafer, K. Roder, U. Purgahn, H. Krautscheid, *Acta Cryst. E* **2011**, 67, o2867.

mnóstwo oddziaływań $C_{\text{aryl}}-H \cdots O$, oraz silne oddziaływania $\pi-\pi$ (odległość pomiędzy płaszczyznami sąsiednich cząsteczek wynosi ok. 3.42 Å) (Rysunek 2, c).

Przybliżony wzór indygo zaproponował niemiecki chemik Adolf von Baeyer ok. 1883 roku,^{3,4} chociaż na początku twierdził, że centralne wiązanie podwójne jest o konfiguracji Z. Niemniej jednak, otworzyło to drogę do opracowania procesu syntezy tego barwnika na skalę przemysłową. Jeden z pierwszych wariantów syntezy indygo stosowanych komercyjnie opierał się na wieloetapowej sekwencji reakcji, w której substratem był kwas *o*-nitrocynamonowy¹⁰ (**4**) (Schemat 2, a), jednak wydajności całej sekwencji były niskie. W wyniku jednoetapowej reakcji Baeyera-Drewsena,¹¹ która polega na reakcji *o*-nitrobenzaldehydu (**5**) oraz acetonu w warunkach zasadowych (Schemat 2, b), można otrzymać zarówno indygo jak i 6,6'-dibromoindygo (stosując odpowiednio podstawiony aldehyd). Najbardziej ekonomiczną metodą wydaje się być ta, opracowana przez Heumanna w 1897 roku (Schemat 2, c), lub jej ulepszona wersja wprowadzona przez Heumanna i Pflęgera w 1901 roku (Schemat 2, d). W ostatnim etapie obu metod 3-indolon (**7**) jest utleniany tlenem do indygo. Lepiej rozpuszczalne pochodne indygo można otrzymać poprzez wprowadzenie podstawników alkoksylowych¹² (metoda Baeyera-Drewsena bazująca na *o*-nitrobenzaldehydzie podstawionym dwoma grupami alkoksyłowymi), lub alkilowych¹³ w pozycjach 5,5' lub 6,6'. 6,6'-Dibromoindyga nie



Schemat 2. Wybrane metody syntezy szkieletu indygo.

¹⁰ A. von Baeyer, V. Drewsen, *Chem. Ber.* **1880**, 13, 2258.

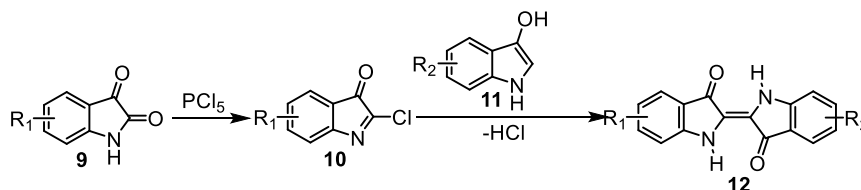
¹¹ A. von Baeyer, V. Drewsen, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1882**, 15, 2856.

¹² (a) G. Voss, M. Gradzielski, J. Heinze, H. Reinke, C. Unverzagt, *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 1982. (b) J. S. Seixas de Melo, R. I. Rondão, H. D. Burrows, M. J. Melo, S. Navaratnam, R. Edge, G. Voss, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2303.

¹³ H. Meier, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1303.

można otrzymać poprzez bromowanie szkieletu indygo (powstają mieszaniny izomerów 5,5' oraz 5,5',7,7'); atomy bromu muszą zostać wprowadzone już na początkowym etapie syntezy.³

Niesymetrycznie podstawione pochodne indygo (np. monobromoindygo) można otrzymać za pomocą sekwencji przedstawionej na Schemacie 3.¹⁴ Reakcja podstawionej izatyny (**9**) z PCl_5 daje 2-chloroindolon (**10**), który następnie reaguje z **11** prowadząc do niesymetrycznego indygo **12**.



Schemat 3. Metoda syntezy niesymetrycznie podstawionego szkieletu indygo (**12**).

Funkcjonalizacja rdzeni indygo oraz 6,6'-dibromoindygo opiera się głównie na reakcjach sprzęgania,¹⁵ alkilowania,¹⁶ acylowania,¹⁷ czy arylowania wiązań N-H.^{16,18}

Indygo wykazuje pasmo absorpcji położone przy $\lambda_{\text{abs}}^{\text{dichloroetan}} = 605 \text{ nm}$, natomiast pasmo absorpcji w widmie UV-VIS 6,6'-bromoindygo jest przesunięte hipsochromowo ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{chloroform}} = 546 \text{ nm}$). Natura tak daleko położonego pasma absorpcji dla stosunkowo małej cząsteczki indygo (**1**) została przypisana wysokiej polaryzowalności centralnej części indygo, tzw. *H*-chromoforu (**13**) (Rysunek 3), czyli keto-diamino-etyleny.¹⁹ Wskutek obecności wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w indygo, *H*-chromofor wykazuje płaską geometrię, dzięki czemu sprzężenie elektronowe pomiędzy donorem, a akceptorem osiąga maksimum. Zarówno teoretycznie i eksperymentalnie dowiedziono,^{19c} że właśnie ta część szkieletu indygo jest odpowiedzialna za obecność za długofalowe pasmo absorpcji (~ 600 nm).

¹⁴ R. J. H. Clark, C. J. Cooksey, *New J. Chem.* **1999**, 23, 323.

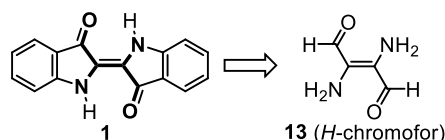
¹⁵ (a) E. D. Głowacki, D. H. Apaydin, Z. Bozkurt, U. Monkowius, K. Demirak, E. Tordin, M. Himmelsbach, C. Schwarzingler, M. Burian, R. T. Lechner, N. Demitri, G. Vossa, N. S. Sariçiftçi, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 8089. (b) G. M. Saltan, D. A. Kıymaz, C. Zafer, H. Dinçalp, *J. Fluoresc.* **2018**, 28, 1239.

¹⁶ C.-Y. Huang, A. Bonasera, L. Hristov, Y. Garmshausen, B. M. Schmidt, D. Jacquemin, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 15205.

¹⁷ (a) C. Liu, W. Xu, Q. Xue, P. Cai, L. Ying, F. Huang, Y. Cao, *Dyes Pigm.* **2016**, 125, 54. (b) J. H. L. Ngai, L. M. Leung, S. K. So, H. K. H. Lee, *Org. Electron.* **2016**, 32, 258. (c) S. Ganapathy, R. G. Zimmermann, R. G. Weiss, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2529.

¹⁸ I. K. Kim, X. Li, M. Ullah, P. E. Shaw, R. Wawrzinek, E. B. Namdas, S.-C. Lo, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 6390.

¹⁹ (a) M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* **1963**, 2, 315. (b) M. Klessinger, *Tetrahedron* **1966**, 22, 3355. (c) L. Serrano-Andrés, B. O. Roos, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 717. (d) D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathélet, E. A. Perpète, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 74104.



Rysunek 3. Struktura tzw. *H*-chromoforu.

Indygo (oraz inne barwniki indygooidowe, jeśli tylko jest obecne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe) nie wykazuje fluorescencji. Udowodniono, że dominującym procesem dezaktywacji singletowego stanu wzbudzonego jest proces konwersji wewnętrznej, który zachodzi z wydajnością $\Phi_{IC} \sim 0.99$ dla cząsteczki indygo,^{12b,20} i jest on związany z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem protonu w stanie wzbudzonym (ang. *excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT)*).²¹ Pochodne indygo i analogi indygo, w których ugrupowanie N-H zostało przekształcone w NAc, S, O czy Se, są silnie fluorescencyjne.²² Dla niektórych pochodnych indygo, pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego centralne wiązanie podwójne ulega izomeryzacji *Z-E*,²³ co może finalnie ograniczać użyteczność tych związków jako materiałów optycznych. Niedawno, z pomocą metod teoretycznych grupa Hechta udowodniła,¹⁶ że w zależności od rodzaju (alkil, aryl) oraz charakteru elektronowego podstawników przyłączonych w pozycjach 1,1' do szkieletu indygo można efektywnie zwiększyć czas życia formy *Z* (preferowane są podstawniki aryłowe z grupami elektronoakceptorowymi), bez widocznej degradacji barwnika.

Indygo oraz 6,6'-dibromoindygo wykazują dobre właściwości elektronoakceptorowe, co przejawia się w niskiej wartości E_{LUMO} (odpowiednio -3.8 oraz -4.0 eV), natomiast wartości E_{HOMO} wynoszą odpowiednio -5.5 oraz -5.8 eV.³ W porównaniu do rdzenia izoindygo (**33**, Rysunek 6), indygo i 6,6'-dibromoindygo są dużo mniej zbadane pod względem elektroniki

²⁰ J. Seixas de Melo, R. Rondão, H. D. Burrows, M. J. Melo, S. Navaratnam, R. Edge, G. Voss, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13653.

²¹ J. Waluk, "Conformational Aspects of Intra- and Intermolecular Excited-State Proton Transfer" w: *Conformational Analysis of Molecules in Excited States*, (Ed: J. Waluk), Wiley, Nowy Jork, **2000**.

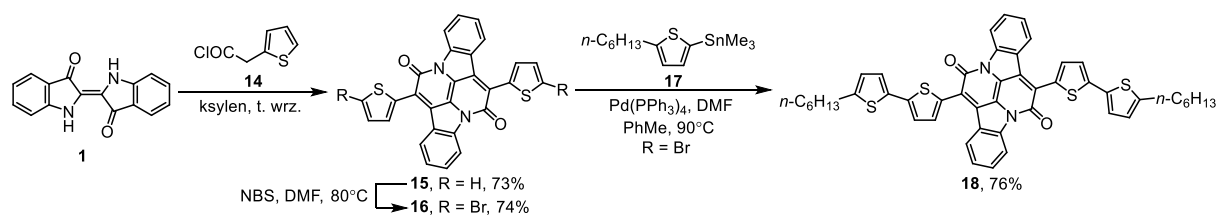
²² (a) T. Elsaesser, W. Kaiser, W. Luettker, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2901. (b) G. M. Wyman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1487. (c) R. Pummerer, G. Marondel, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2834. (d) R. Pummerer, G. Marondel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *602*, 228.

[31] J. Formanek, *Z. Angew. Chem.* **1928**, *41*, 1133.

²³ (a) P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer-Verlag, Berlin, **1987**. (b) H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2nd ed., VCH, Weinheim, **1991**.

organicznej, chociaż wiadomo że oba związki wykazują właściwości ambipolarne z relatywnie wysokimi wartościami ruchliwości elektronów, czy dziur.^{3,24}

Ciekawym przykładem zastosowania szkieletu indygo w konstrukcji materiałów funkcjonalnych jest synteza polimerów **23** oraz **25** (Schemat 5), oparta o reakcję annulacji^{20,25} przeprowadzoną w rejonie wnęki (ang. *bay region*) szkieletu indygo, opracowana przez badaczy ze Stanów Zjednoczonych w 2014 roku.²⁶ Reakcja indygo (**1**) z chlorkiem kwasu 2-tienylooctowego (**14**) we wrzącym ksylenie prowadzi do związku **15** (Schemat 4). Szkielet tego typu jest oznaczany w literaturze jako BAI (ang. *bay-annulated indigo*). Szkielet BAI można poddać reakcji bromowania w obrębie peryferyjnych pierścieni tiofenowych otrzymując selektywnie dibromową pochodną **16**, która z łatwością ulega reakcji sprzęgania typu Stillego dając związek **18**. Podstawniki bitiofenowe na peryferiach w związku **18** wykazują silniejszy charakter elektronodonorowy, niż w pochodnej **15**.



Schemat 4. Idea modyfikacji struktury indygo zaproponowana przez Liu i współpracowników.

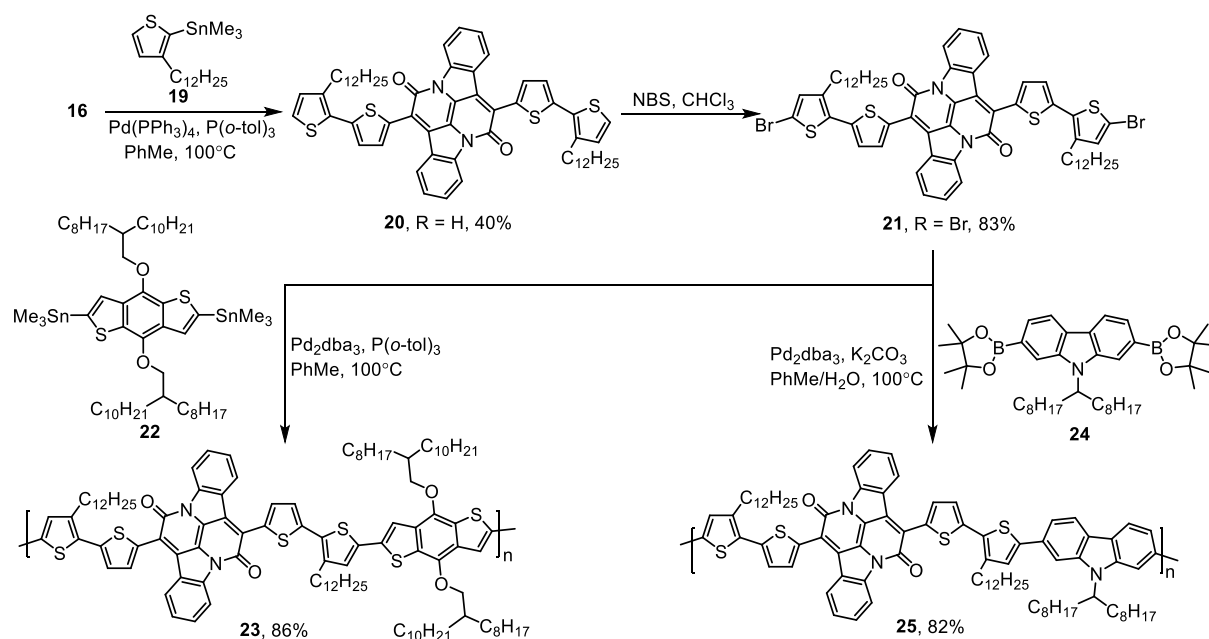
Bromopochodna **16** może zostać również przekształcona za pomocą reakcji Stillego w związek **20** zawierający długie, rozgałęzione łańcuchy alkilowe (Schemat 5). Następnie, stosując dwie różne jednostki o charakterze donorowym (**22** oraz **24**), badacze z USA otrzymali dwa polimery typu $[-D-A-]_n$ z bardzo dobrymi wydajnościami ($> 80\%$) (Schemat 5), wykorzystując bromowaną pochodną związku **21**. Wszystkie otrzymane związki na bazie BAI charakteryzują się wysokimi wartościami współczynników molowych absorpcji (Tabela 1). Według pomiarów elektrochemicznych, pochodna **15** wykazuje dobre właściwości

²⁴ (a) E. D. Głowacki, G. Voss, K. Demirak, M. Havlicek, N. Sünger, A. C. Okur, U. Monkowius, J. Gąsiorowski, L. Leonat, N. S. Sariçiftçi, *Chem. Commun.* **2013**, 6063. (b) M. Irimia-Vladu, E. D. Głowacki, P. A. Troshin, G. Schwabegger, L. Leonat, D. K. Susarova, O. Krystal, M. Ullah, Y. Kanbur, M. A. Bodea, V. F. Razumov, H. Sitter, S. Bauer, N. S. Sariçiftçi, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 375. (c) C. Guo, B. Sun, J. Quinn, Z. Yana, Y. Li, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4289.

²⁵ Pierwszy barwnik z tej rodziny zawierający podstawniki fenylowe (Cibalackrot) został otrzymany ponad 100 lat temu: (a) G. Engi, *Angew. Chem.* **1914**, *27*, 144. (b) T. Posner, W. Kemper, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1924**, *57*, 1311. (c) H. Dinçalp, G. M. Saltan, C. Zafer, D. A. Kıymaz, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1173*, 512.

²⁶ B. He, A. B. Pun, D. Zhrebetsky, Y. Liu, F. Liu, L. M. Klivansky, A. M. McGough, B. A. Zhang, K. Lo, T. P. Russell, L. Wang, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15093.

elektroakceptorowe ($E_{LUMO} \sim -3.5(-3.6)$ eV), a zatem wzmocnienie charakteru



Schemat 5. Synteza polimerów na bazie BAI.

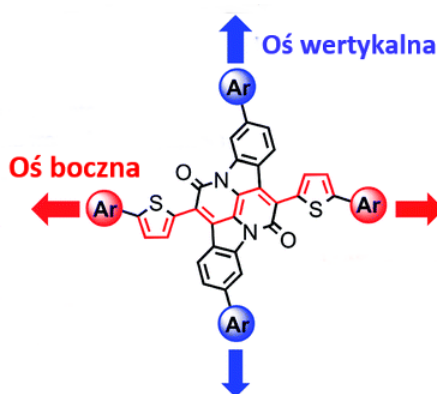
elektronodonorowych podstawników na peryferiach powinno mieć pozytywny wpływ na właściwości optoelektroniczne otrzymanych barwników. Istotnie, wprowadzenie kolejnego pierścienia tiofenu spowodowało bathochromowe przesunięcie pasma absorpcji barwników **18** oraz **20**, oraz zmniejszenie optycznej przerwy energetycznej. Utworzenie polimerycznej struktury $[-D-A-]_n$ spowodowało dalszy spadek wartości przerwy energetycznej oraz ponowne bathochromowe przesunięcie λ_{abs} . Z elektrochemicznego punktu widzenia, wprowadzanie kolejnych pierścieni tiofenowych do struktury związku **1**, a następnie przejście do struktury typu $[-D-A-]_n$ prowadziło do wyższych wartości E_{HOMO} , a co za tym idzie zmniejszania się

Tabela 1. Podstawowe dane optoelektroniczne wyznaczone dla roztworów związków **15**, **18**, **20**, **23** oraz **25** w chloroformie.

Związek	λ_{abs}/nm	$10^{-4} \cdot \epsilon/M^{-1} \cdot cm^{-1}$	E_g^{opt}/eV	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	E_g^{CV}/eV
15	579	13.0	1.98	-5.38	-3.53	1.85
18	652	25.6	1.67	-5.15	-3.62	1.53
20	629	32.1	1.74	-5.20	-3.61	1.59
23	729	31.1	1.31	-4.91	-3.63	1.28
25	682	38.9	1.41	-5.03	-3.65	1.38

elektrochemicznej przerwy energetycznej (rozszerzenie chromoforu miało marginalny wpływ na poziom E_{LUMO}). Oba otrzymane polimery zostały wykorzystane do konstrukcji organicznych tranzystorów polowych (OFETs). Na tej podstawie wykazano, że **23** oraz **25** charakteryzują się właściwościami ambipolarnymi, tzn. relatywnie wysokimi ruchliwościami elektronów i dziur jednocześnie.

Dwa lata po pierwszej publikacji, ta sama grupa badawcza starała się odpowiedzieć na pytanie: jak sposób rozszerzenia chromoforu (wzdłuż osi wertykalnej lub bocznej, Rysunek 4) wpływa na właściwości optoelektroniczne otrzymanych barwników na bazie rdzenia BAI.²⁷ Zaprojektowane pochodne (Rysunek 5) zostały otrzymane zgodnie z metodami opisanymi wcześniej,²⁶ przy czym jako substratów w syntezie BAI użyto indygo lub 6,6'-dibromoindygo.

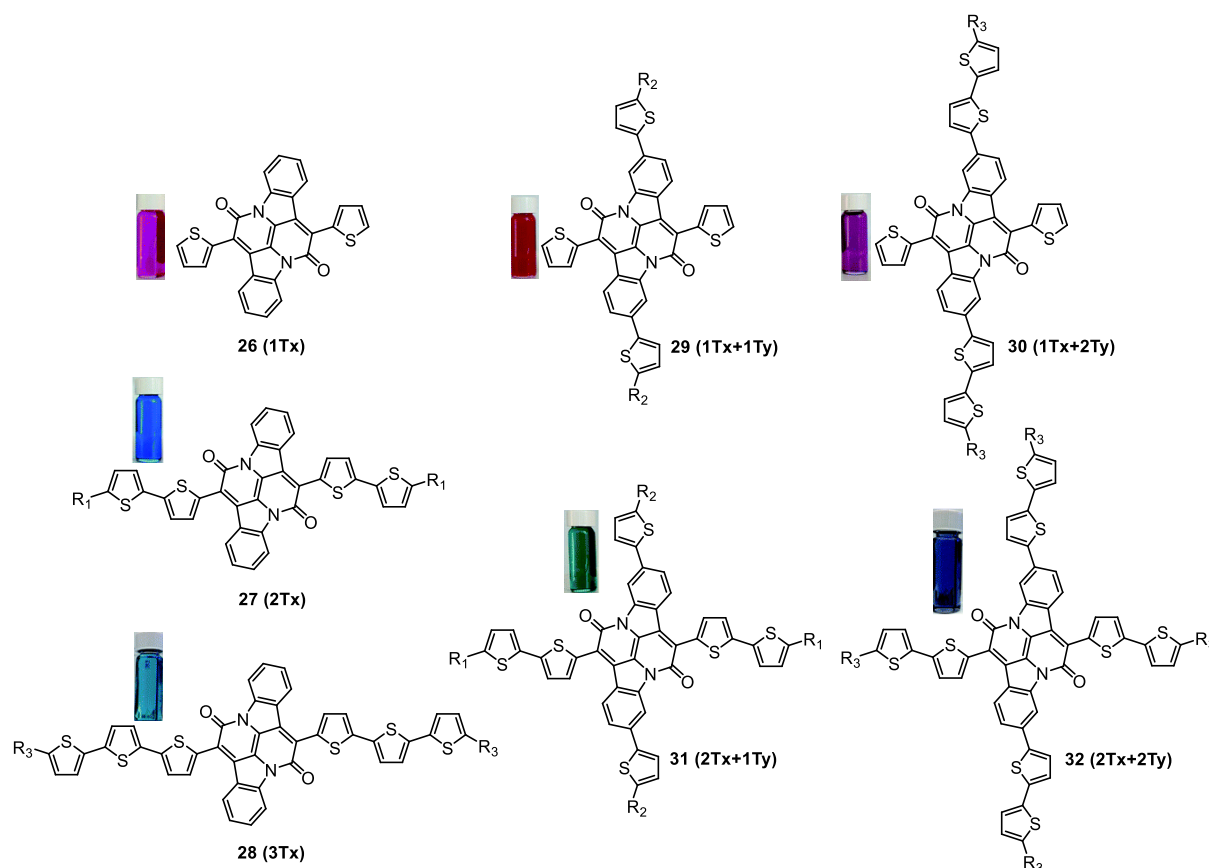


Rysunek 4. Możliwe kierunki rozszerzenia chromoforu wokół rdzenia BAI.

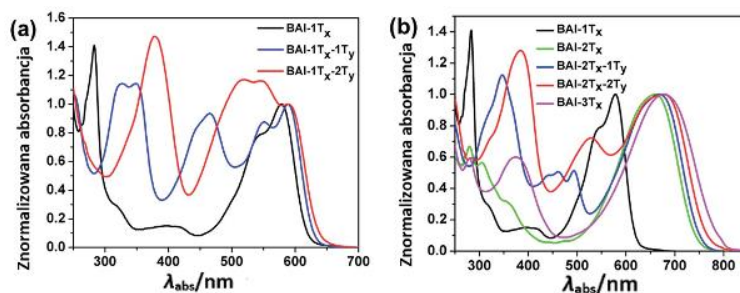
Rozszerzenie chromoforu wzdłuż osi bocznej o kolejne jednostki tiofenowe (**26** → **27** → **28**), zgodnie z przewidywaniami wywiera znaczny wpływ na położenie maksimum niskoenergetycznego pasma absorpcji (λ_{abs}^n), tzn. z każdą dodatkową jednostką maksimum pasma przesuwa się w stronę fal dłuższych oraz obserwuje się wzrost współczynnika molowego absorpcji (ϵ^n) (Tabela 2, Wykres 1). Wprowadzenie jednostek tiofenowych w kierunku wertykalnym (**26** → **29**) powoduje pojawienie się dodatkowego, wysokoenergetycznego pasma absorpcji, w rejonie 465-527 nm. Maksimum tego pasma (λ_{abs}^w) przesuwa się batochromowo wskutek dodawania kolejnych jednostek tiofenowych w kierunku wertykalnym (**29** → **30** lub **31** → **32**), oraz w kierunku bocznym (**29** → **31** oraz **30** → **32**), jednak w przypadku obu pasm absorpcji tylko rozszerzenie chromoforu wzdłuż kierunku bocznego powoduje wzrost wartości ϵ . Jeśli chodzi o wartości E_{HOMO} i E_{LUMO} , sekwencyjne

²⁷ B. He, D. Zhrebetskyy, H. Wang, M. A. Kolaczowski, L. M. Klivansky, T. Tan, L. Wang, Y. Liu, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3857.

dotychczasowe badania wykazały, że dodawanie kolejnych jednostek tiofenowych w obu kierunkach powoduje podwyższenie wartości poziomu HOMO oraz obniżenie wartości poziomu LUMO. Niektóre z otrzymanych barwników wykazują panchromatyczną absorpcję (ang. *panchromatic absorption*), tzn. kombinacja pasm absorpcji pokrywa cały, lub praktycznie cały zakres widzialny.



Rysunek 5. Struktury związków **26-32** oraz fotografie kuwet zawierających roztwory danego związku. R₁ = 2-etylheksyl; R₂ = 2-heksyldecyl; R₃ = 2-decyltetrade cyl.²⁷



Wykres 1. Widma absorpcji dla serii związków **26-32**.

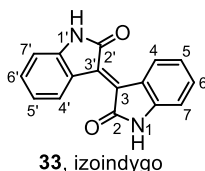
Tabela 2. Podstawowe dane optoelektroniczne wyznaczone dla roztworów związków **26-32** w chloroformie.

Związek ^a	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{n}}$ /nm ^b	$10^{-4} \cdot \epsilon^{\text{n}}$ /M ⁻¹ ·cm ⁻¹ _b	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{w}}$ /nm ^c	$10^{-4} \cdot \epsilon^{\text{w}}$ /M ⁻¹ ·cm ⁻¹ _c	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{CV}}/\text{eV}$
26 (1Tx)	579	2.7	-	-	-5.38	-3.53	1.85

27 (2Tx)	660	4.8	-	-	-5.19	-3.67	1.52
28 (3Tx)	677	6.2	-	-	-5.03	-3.69	1.34
29 (1Tx+1Ty)	589	3.1	465	2.9	-5.31	-3.56	1.75
30 (1Tx+2Ty)	589	2.2	520	2.5	-5.27	-3.59	1.68
31 (2Tx+1Ty)	669	4.4	494	2.3	-5.20	-3.61	1.59
32 (2Tx+2Ty)	677	4.4	527	3.2	-5.16	-3.68	1.48

^aPrzykładowo, oznaczenie (1Tx+1Ty) mówi, że podstawowy szkielet BAI jest rozszerzony przez jednostkę tiofenową w kierunku x po obu stronach molekuly (wzdłuż osi bocznej) oraz przez jednostkę tiofenową w kierunku y po obu stronach molekuly (wzdłuż osi wertykalnej). Powyższe oznaczenia zachowano z pierwotnej pracy i mają one na celu ułatwienie dyskusji. ^b λ_{abs}^n , ϵ^n - długość fali oraz współczynnik molowy absorpcji dla wysokoenergetycznego pasma absorpcji. ^c λ_{abs}^w , ϵ^w - długość fali oraz współczynnik molowy absorpcji dla wysokoenergetycznego pasma absorpcji.

Izomer indygo – izoindygo²⁸ (Rysunek 6) również występuje naturalnie. Oprócz innych związków indygooidowych, małe ilości izoindygo można wydzielić z liści *Isatis tinctoria*.²⁹ Podobnie jak w przypadku szkieletu indygo, strukturę izoindygo zaproponował Baeyer pod koniec XIX wieku.¹¹



Rysunek 6. Struktura i numeracja szkieletu izoindygo.

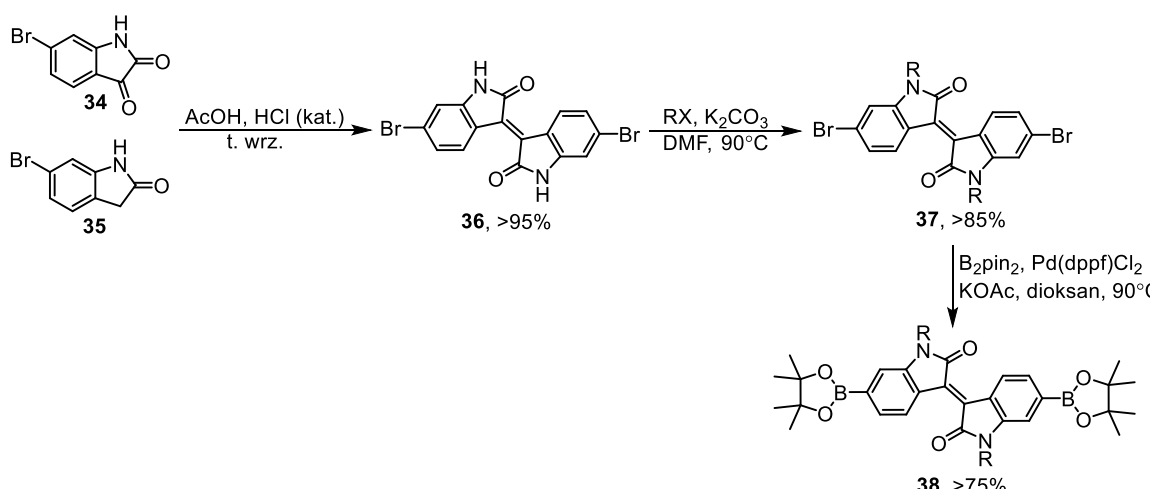
Podczas gdy metody otrzymywania indygo opierają się o procesy wieloetapowe i/lub niskowydajne, synteza barwników typu izoindygo polega na katalizowanej kwasem reakcji izatyny **34** z oksyindolem **35** (Schemat 6).³⁰ Związki typu **36** ulegają łatwo reakcji alkilowania dając 1,1'-dialkilowane pochodne **37**. 6,6'-Dibromoizoindygo jest doskonałym substratem w syntezie polimerów stosując różnego rodzaju reakcje sprzęgania. Co więcej, może on być

²⁸ R. Stalder, J. Mei, K. R. Graham, L. A. Estrada, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 664.

²⁹ T. Maugard, E. Enaud, P. Choisy, M. Dominique, *Phytochemistry* **2001**, *58*, 897.

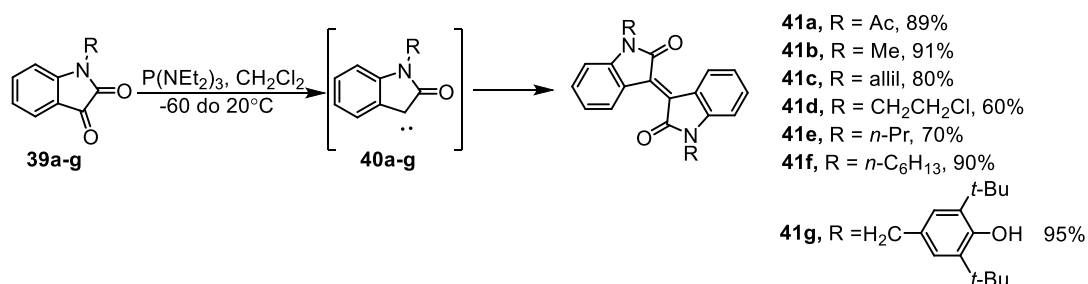
³⁰ (a) P. Christos, B. Xaver, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1079. (b) J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, J. R. Reynolds, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660. (c) J.-C. Flores, U. Berens, F. Bienewald, H. J. Kirnerand, M. G. R. Turbiez, WO 2009053291 A1, **2009**; 150: 495343.

przekształcony bardzo wydajnie w substrat (**38**) do reakcji Suzukiego-Miyaury, co znów znacznie poszerza możliwości syntetyczne.



Schemat 6. Główna metoda syntezy szkieletu 6,6'-dibromoizoindygo (**36**), jego alkilowanych pochodnych (**37**) oraz związku wyjściowego (**38**) w reakcjach polimeryzacji.

Ciekawa, i dosyć wydajna metoda otrzymywania 1,1'-dipodstawionych pochodnych izoindygo została zaproponowana przez grupę Bogdanova (Schemat 7).³¹ Metoda ta opiera się na procesie deoksygenacji pochodnych izatyn **38a-g** pod wpływem P(NEt₂)₃ prowadzącym do przejściowych ketokarbenów **40a-g**, które dimeryzują dając pochodne izoindygo **41a-g** z bardzo dobrymi wydajnościami.



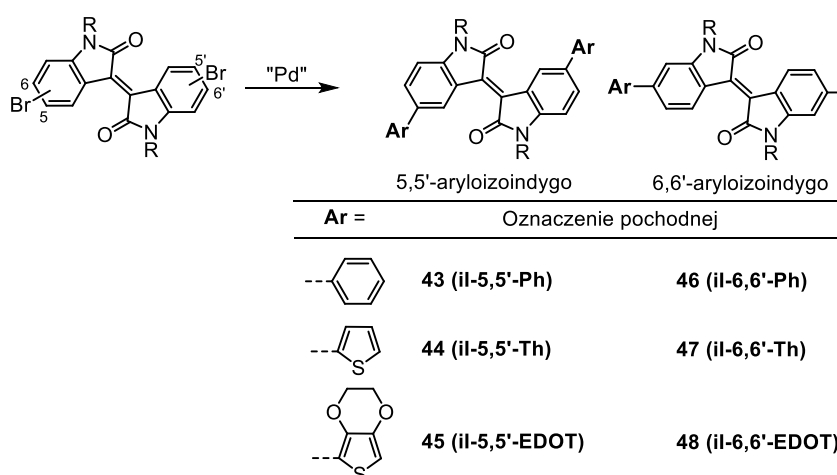
Schemat 7. Metoda syntezy pochodnych izoindygo bazująca na deoksygenacji pochodnych izatyny.

Jeśli chodzi o metody funkcjonalizacji rdzenia izoindygo inne niż reakcje Suzukiego-Miyaury czy Stillego (stosowanych dla 6,6'-dibromoizoindygo) oraz typowego alkilowania, testowano również reakcję bezpośredniego arylowania dihalogenopochodnych izoindygo.³²

³¹ (a) A. V. Bogdanov, V. F. Mironov, L. I. Musin, B. I. Buzykin, A. I. Konovalov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 1977. (b) A. V. Bogdanov, V. F. Mironov, L. I. Musin, R. Z. Musin, *Synthesis* **2010**, 3268.

³² (a) L. G. Mercier, M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1597. (b) J. Kuwabara, Y. Nohara, S. J. Choi, Y. Fujinami, W. Lu, K. Yoshimura, J. Oguma, K. Suenobu, T. Kanbara, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 947. (c) F. Grenier, P. Berrouard, J.-R. Pouliot, H.-R. Tseng, A. J. Heeger, M. Leclerc, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1836.

Estrada i inni³³ przeprowadzili studium porównawcze dla dwóch modeli podstawienia szkieletu izoindygo grupami aryłowymi: podstawienie w pozycjach 5,5' lub 6,6' wprowadzając podstawnik fenylowy, tienylowy lub 3,4-etylenodioksytiofenowy (EDOT). Pochodne przedstawione na Schemacie 8 zostały otrzymane poprzez reakcję Suzukiego-Miyaura lub Stillego. Niepodstawiony szkielet izoindygo wykazuje pasmo absorpcji z maksimum przy 494 nm (tj. ponad 100 nm hipsochromowo przesunięte w porównaniu do indygo) (Tabela 3). Wartość współczynnika molowego absorpcji dla izoindygo jest ponad 4-krotnie niższa niż dla indygo^{22a} ($\epsilon^{\text{chloroform}}(\text{indygo}) = 16.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Może to być spowodowane tym, że centralny *H*-chromofor w przypadku izoindygo nie zawiera bezpośrednio przyłączonej grupy aminowej, a co za tym idzie sprzężenie krzyżowe w obrębie całego chromoforu jest mało efektywne. Umieszczenie jakiegokolwiek rodzaju podstawnika w pozycje 5,5' powoduje batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji, ale jednocześnie spadek wartości ϵ . Wprowadzenie jakiegokolwiek podstawnika w pozycje 6,6' prowadzi do znacznego wzrostu molowego współczynnika absorpcji (o 1 rząd wielkości) oraz batochromowego przesunięcia λ_{abs} , przy czym przesunięcia te dla poszczególnych podstawników są większe niż przesunięcia notowane dla 5,5'-dipodstawionych pochodnych. Obecność podstawników elektronodonorowych na peryferiach ma również wpływ na właściwości elektrochemiczne. Generalnie, wprowadzenie dodatkowych podstawników powoduje podwyższenie wartości poziomu HOMO (wzrasta podatność na utlenianie), a wzrost ten jest wyraźniej zaznaczony dla pochodnych 6,6'-dipodstawionych. Jeśli chodzi o wartości E_{LUMO} to są one wyższe jedynie w



Schemat 8. Pochodne izoindygo o różnym typie podstawienia zbadane przez Estradę i współpracowników. R = *n*-C₆H₁₃.³³

³³ L. A. Estrada, R. Stalder, K. A. Abboud, C. Risko, J.-L. Brédas, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2013**, 46, 8832.

Tabela 3. Dane optoelektroniczne dotyczące roztworów pochodnych **42-48** w dichlorometanie.

Związek ^a	λ_{abs} /nm	$10^{-3} \cdot \epsilon / M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{CV}}/\text{eV}$
42 (il)	494	3.7	-5.91	-3.06	2.85
43 (il-5,5'-Ph)	523	2.6	-5.76	-3.12	2.64
44 (il-5,5'-Th)	544	2.2	-5.61	-3.15	2.46
45 (il-5,5'-EDOT)	556	1.8	-5.39	-3.04	2.35
46 (il-6,6'-Ph)	517	10.7	-5.71	-3.06	2.65
47 (il-6,6'-Th)	546	14.3	-5.59	-3.12	2.47
48 (il-6,6'-EDOT)	569	26.6	-5.29	-2.92	2.37

^aPrzykładowo, oznaczenie (il-5,5'-Ph) mówi, że podstawowy szkielet izoindyno został rozszerzony przez jednostki fenyłowe w pozycjach 5,5'. Powyższe oznaczenia zachowano z pierwotnej pracy i mają one na celu ułatwienie dyskusji.

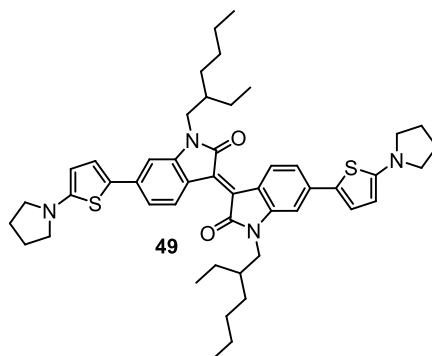
przypadku pochodnych z grupami EDOT, natomiast dla reszty obserwuje się delikatny spadek tej wartości. Na podstawie omawianej pracy można wywnioskować, że funkcjonalizacja pozycji 6,6' szkieletu izoindyno grupami elektronodonorowymi ma kluczowe znaczenie dla osiągnięcia wydajnego sprzężenia pomiędzy rdzeniem, a grupami na peryferiach cząsteczki.

Grupa Würthnera badała wpływ stopnia elektronodonorowości na właściwości optyczne otrzymując szereg pochodnych izoindyno zawierających w pozycjach 6 oraz 6' podstawione pierścienie tiofenowe (Rysunek 7).³⁴ Dla wszystkich pochodnych z podstawnikami elektronodonorowymi zlokalizowanymi w pozycjach 5 pierścieni tiofenowych zanotowano batochromowe przesunięcie pasm absorpcji oraz stopniowe zwiększanie wartości współczynnika molowego absorpcji, co potwierdza charakter elektronoakceptorowy szkieletu izoindyno. Jedna z pochodnych (**49**) wykazywała absorpcję praktycznie w zakresie bliskiej podczerwieni ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{dichlorometan}} = 676 \text{ nm}$).

Związki na bazie izoindyno wykazują bardzo niskie wydajności kwantowe fluorescencji ($\Phi_{\text{fl}} < 0.1\%$).²⁸ Do tej pory nie określono przyczyny tego zjawiska ale podejrzewa się, że z powodu podobieństwa centralnej części szkieletu izoindyno do *E*-stilbenu, bezpromienista relaksacja może być spowodowana przez piramidyzację w stanie wzbudzonym jednego z

³⁴ D. Bialas, S.-L. Suraru, R. Schmidt, F. Würthner, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6127.

atomów węgla należących do wiązania podwójnego, a co za tym idzie utratę sztywności cząsteczki, dzięki czemu energia tracona jest na reorganizację geometrii podczas przejścia $S_1 \rightarrow S_0$.



Rysunek 7. Pochodna izoindygo (**49**) otrzymana przez grupę Würthnera.

Biorąc pod uwagę, że proces syntezy szkieletu izoindygo zachodzi prawie ilościowo oraz komercyjną dostępność pochodnych izatyny oraz oksyindolu, zwłaszcza w przypadku otrzymywania 6,6'-dibromoizoindygo (Schemat 6), rdzeń ten był szeroko stosowany jako jednostka akceptorowa w polimerach, badanych w kierunku zastosowań optoelektronicznych.²⁸

8.1.2. Diketopirolopirole oraz izo-diketopirolopirole

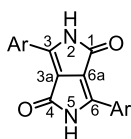
Szkielet diketopirolopirolu³⁵ (DPP; 2,5-dihydropirololo[3,4-c]pirolo-1,4-dion) (Rysunek 8) znany jest od początku lat siedemdziesiątych XX wieku³⁶ i w porównaniu do innych pigmentów, takich jak indygo, izoindygo, czy chinakrydon, diketopirolopirole zostały odkryte dosyć późno. Związki na bazie DPP stosowane są szeroko jako wysokiej jakości tusze, czy pigmenty w lakierach samochodowych ze względu na ich szczególną trwałość,³⁷ spowodowaną zintensyfikowanymi oddziaływaniami typu π - π oraz silnymi wiązaniami wodorowymi. Co więcej, sporo doniesień literaturowych traktuje o zastosowaniu pochodnych

³⁵ Formalnie rdzeń ten nie zawiera pierścieni pirolowych a dwa, skondensowane z sobą pierścienie 2-pirolonu, jednak w literaturze ogólnie funkcjonuje nazwa „diketopirolopirole” dla tego rodzaju połączeń.

³⁶ D. G. Farnum, G. Mehta, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 29, 2549.

³⁷ (a) A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, 97, 615. (b) Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 203. (c) R. Lenz, O. Wallquist, *Surface Coatings Int. B: Coatings Trans.* **2002**, 85, 19.

szkieletu DPP jako komponentów w ogniwach słonecznych,³⁸ organice elektronicznej,³⁹ czy wydajnych absorberów dwufotonowych.⁴⁰



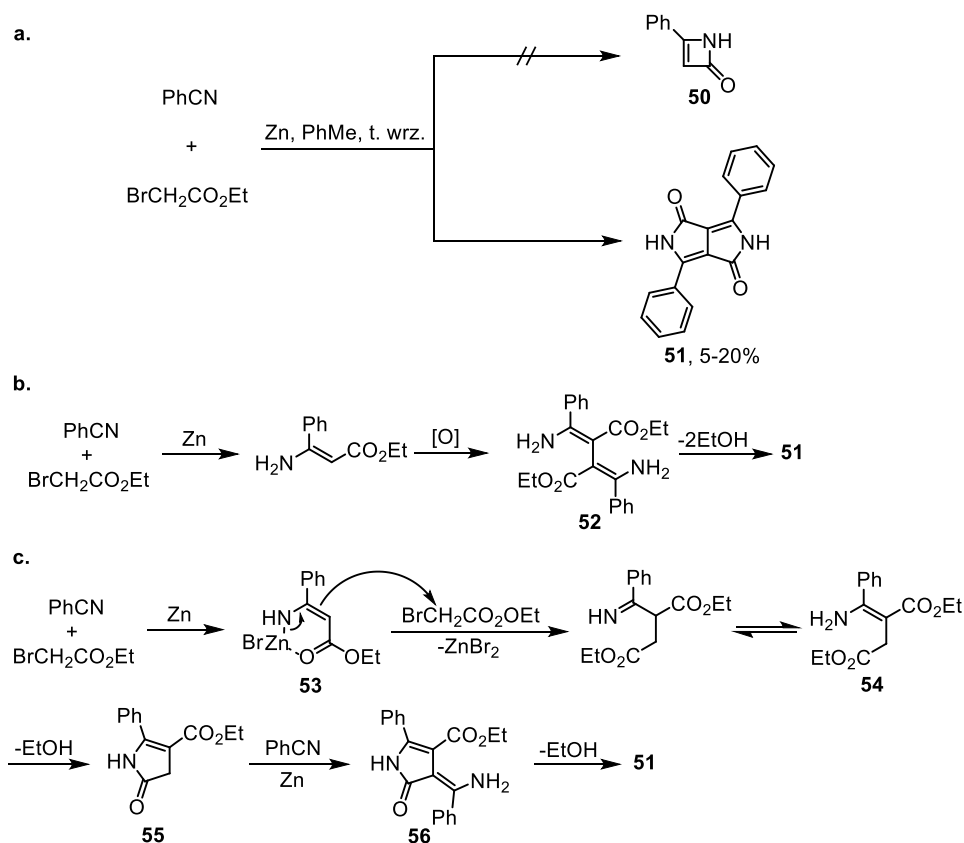
Rysunek 8. Budowa oraz numeracja szkieletu diketopirolopirolu (DPP).

Po raz pierwszy szkielet diketopirolopirolu (**51**) (Schemat 9) został otrzymany przez Farnuma³⁶ i współpracowników w 1974 roku. Podczas reakcji typu Reformatskiego pomiędzy benzonitrylem oraz bromooctanem etylu w obecności cynku (Schemat 9, a), zamiast zaplanowanego związku z nienasyconym pierścieniem β -laktamowym (**50**) otrzymali oni czerwone, źle rozpuszczalne kryształy diketopirolopirolu (**51**), jako produkt uboczny. Ze względu na znikomą rozpuszczalność związku **51**, związek ten mógłby mieć znaczenie praktyczne jako pigment, jednak wydajności tej metody były niskie, przez co jego produkcja na większą skalę była nieopłacalna. Praca ta była zapomniana do momentu, gdy zainteresowali się nią pracownicy firmy Ciba-Geigy. Dowiedli oni,³⁷ że mechanizm zaproponowany przez Farnuma i innych (Schemat 9, b) był błędny, ponieważ wychodząc ze związku **52** nie byli w stanie otrzymać diketopirolopirolu **51**. Następnie, zaproponowali nowy mechanizm oparty na podwójnej sekwencji reakcji Reformatskiego/cyklizacji (Schemat 9, c). Zakłada on powstanie cyklicznej soli cynku **53** w reakcji benzonitrylu oraz bromooctanu etylu, który ulega alkilowaniu kolejną cząsteczką bromooctanu, tworząc związek przejściowy **54**. Wewnątrzcząsteczkowa cyklizacja z wydzieleniem cząsteczki etanolu prowadzi do związku **55**. Kolejna reakcja typu Reformatskiego połączona z wewnątrzcząsteczkową cyklizacją prowadzi do szkieletu diketopirolopirolu **51**.

³⁸ A. Tang, C. Zhan, J. Yao, E. Zhou, *Adv. Mat.* **2017**, *29*, 1600013.

³⁹ (a) P. Data, A. Kurowska, S. Pluczyk, P. Zassowski, P. Pander, R. Jedrysiak, M. Czwartosz, L. Otulakowski, Jerzy Suwinski, M. Lapkowski, A. P. Monkman, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2070. (b) S. L. Suraru, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2011**, 1767. (c) B. Lim, H. Sun, J. Lee, Y.-Y. Noh, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 164. (d) Y.-F. Huang, S.-T. Chang, K.-Y. Wu, S.-L. Wu, G.-T. Ciou, C.-Y. Chen, C.-L. Liu, C.-L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 8869. (e) Y. Li, P. Sonar, L. Murphy, W. Hong, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1684.

⁴⁰ (a) H. Ftouni, F. Bolze, H. de Rocquigny, J.-F. Nicoud, *Bioconjugate Chem.* **2013**, *24*, 942. (b) T. Jiang, D. Li, Y. Hang, Y. Gao, H. Zhang, Xinyuan Zhao, X. Li, B. Li, J. Qian, J. Hua, *Dyes Pigm.* **2016**, *113*, 201. (c) M. Grzybowski, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12493. (d) A. Purc, K. Sobczyk, Y. Sakagami, A. Ando, K. Kamada, D. T. Gryko, *J. Mat. Chem. C* **2015**, *3*, 742. (e) A. Nowak-Król, M. Grzybowski, J. Romiszewski, M. Drobizhev, G. Wicks, M. Chotkowski, A. Rebane, E. Górecka, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* **2013**, 8368.

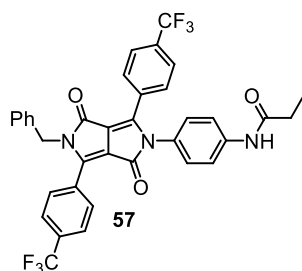


Schemat 9. Historycznie pierwsza metoda syntezy diketopirolopiroli oraz jej mechanizm zaproponowany przez pracowników firmy Ciba-Geigy.

Chemicy z Ciba-Geigy,³⁷ a później Morton i współpracownicy⁴¹ opracowali metody otrzymywania niesymetrycznie podstawionych diketopirolopiroli. Na podstawie tych prac, grupa Gryko opracowała ścieżkę syntetyczną prowadzącą do niesymetrycznej pochodnej DPP⁴² (Rysunek 9). Na podstawie badań fotofizycznych autorzy Ci wykazali, że dla związku **57** iloraz stałej rozdziału ładunku (k_{CS}) oraz stałej rekombinacji ładunków (k_{CR}) przyjmuje wysokie wartości co oznacza, że po wzbudzeniu i rozdziale ładunków związek ten przebywa w tym stanie relatywnie długo. Własność ta jest szczególnie ważna z punktu widzenia zastosowań w fotonice, czy elektronice organicznej.

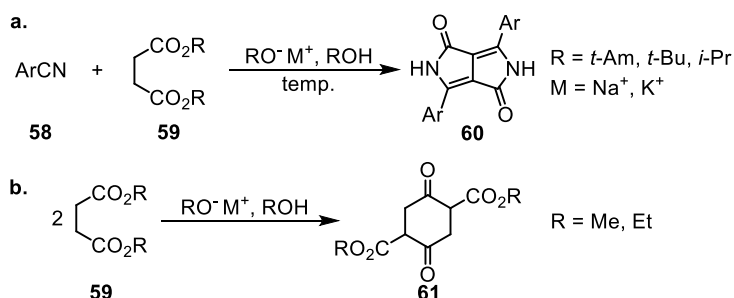
⁴¹ (a) C. J. H. Morton, R. Gilmour, D. M. Smith, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, E. J. MacLean, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5547. (b) C. J. H. Morton, R. L. Riggs, D. M. Smith, N. J. Westwood, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin *Tetrahedron* **2005**, *61*, 727. (c) R. L. Riggs, C. J. H. Morton, A. M. Z. Slawin, D. M. Smith, N. J. Westwood, W. S. D. Austen, K. E. Stuart *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11230.

⁴² A. Purc, E. M. Espinoza, R. Nazir, J. J. Romero, K. Skonieczny, A. Jeżewski, J. M. Larsen, D. T. Gryko, V. I. Vullev, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12826.



Rysunek 9. Pochodna DPP otrzymana przez Gryko i współpracowników dla której $k_{CS} > k_{CR}$.⁴²

Największe znaczenie praktyczne w otrzymywaniu pochodnych DPP ma tzw. metoda „bursztynianowa”,^{37,43} bazująca na reakcji nitrilu aromatycznego (**58**) z estrem kwasu bursztynowego **59**, przebiegająca w obecności zasady oraz w podwyższonej temperaturze (Schemat 10, a). Preferowane jest użycie estrów zawierających grupy alkilowe przestrzennie zabudowane (*t*-Am, *t*-Bu, *i*-Pr, choć w praktyce najczęściej stosowaną jest grupa *t*-Am), gdyż zastosowanie estrów metylowych, czy etylowych prowadzi do produktu ubocznego – produktu podwójnej kondensacji typu Claisena (**61**) (Schemat 10, b).



Schemat 10. (a) Metoda „bursztynianowa” otrzymywania pochodnych diketopirrolidyn. (b) Reakcja uboczna zachodząca w warunkach metody „bursztynianowej”, gdy R = Me lub Et.

Za pomocą metody „bursztynianowej” do szkieletu DPP można wprowadzić zarówno podstawione pierścienie aryłowe, jak i heteroaryłowe (np. tiofen,⁴⁴ furan,⁴⁵ pirydyna⁴⁶), choć wraz ze wzrostem elektronodonorowości podstawników w pierścieniu aryłowym wydajności drastycznie spadają.⁴⁷ Porównanie właściwości optycznych prostych pochodnych DPP zawierających podstawione pierścienie aryłowe w pozycjach 3 oraz 6 pokazuje,⁴⁷ że

⁴³ A. C. Rochat, L. Cassar, A. Iqbal (Ciba-Geigy AG), Eur. Pat. Appl. 94911, **1983**.

⁴⁴ L. Huo, J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, Y. Jiang, T. L. Chen, Y. Yang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6564.

⁴⁵ J. C. Bijleveld, B. P. Karsten, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1600.

⁴⁶ (a) A. Purc, M. Banasiewicz, E. Glodkowska-Mrowka, D. T. Gryko, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2877. (b) O. Vakuliuk, A. Purc, G. Clermont, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Chem. Photo. Chem.* **2017**, *5*, 243.

⁴⁷ M. Grzybowski, D. T. Gryko, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 280.

największą zmianę w charakterystyce optycznej wywołują podstawniki silnie elektronodonorowe, co kwalifikuje rdzeń DPP, jako elektronoakceptorowy.

Reaktywność diketopirolopiroli opiera się na modyfikacjach wiązania amidowego, lub pierścieni arylowych/heteroarylowych znajdujących się w pozycjach 3 oraz 6. Do głównych modyfikacji syntetycznych, które można przeprowadzić w obrębie pierścieni peryferyjnych należą reakcje sprzęgania (np. Suzukiego,⁴⁸ Sonogashiry,⁴⁹ Stillego,⁵⁰ Mizorokiego-Hecka⁵¹ czy Buchwalda-Hartwiga,^{40d,52}), reakcje bezpośredniego arylowania,⁵³ czy oksydacyjnego sprzęgania.⁵⁴

Reaktywność wiązań amidowych opiera się głównie na modyfikacji grupy karbonylowej lub wiązania N-H. Najczęściej stosowanym typem modyfikacji wiązania N-H w obrębie grupy amidowej jest reakcja alkilowania,⁴⁷ która pozwala na przekształcenie pigmentów w lepiej rozpuszczalne barwniki. Należy zauważyć, że po zdeprotonowaniu wiązania N-H powstaje anion ambidentny - ładunek ujemny może być zlokalizowany na atomie azotu lub tlenu. Jeśli chodzi o reakcje alkilowania to zachodzą one na atomie azotu (atomie o większej nukleofilowości), chociaż znany jest przykład *O*-silylowania⁵⁵ rdzenia DPP. Jeśli jednak atomy tlenu grupy karbonylowej zostanie zastąpiony atomami siarki (wskutek reakcji z odczynnikiem Lawesson⁵⁶), wtedy po heterolizie wiązania N-H większą nukleofilowość będą wykazywać atomy siarki, a co za tym idzie na tychże atomach będzie zachodzić proces alkilowania.⁴⁷

⁴⁸ (a) A. R. Rabindranath, Y. Zhu, I. Heim, B. Tieke, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8250. (b) J. Lee, A.-R. Han, J. Hong, J. H. Seo, J. H. Oh, C. Yang, *Adv. Func. Mater.* **2012**, *22*, 4128. (c) A. B. Tamayo, M. Tantiwiwat, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15543. (d) P. Sonar, S. P. Singh, E. L. Williams, Y. Li, M. S. Soh, A. Dodabalapur, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4425.

⁴⁹ (a) D. Hablot, P. Retailleau, R. Ziessel, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 13346. (b) K. Liu, Y. Li, M. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 1976.

⁵⁰ (a) J. Mei, K. R. Graham, R. Stalder, S. Prakash Tiwari, H. Cheun, J. Shim, M. Yoshio, C. Nuckolls, B. Kippelen, R. K. Castellano, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2285. (b) S. Stas, S. Sergeev, Y. Geerts, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1837. (c) B. Sun, W. Hong, H. Aziz, Y. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18950.

⁵¹ Y. Zhu, I. Heim, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 2206.

⁵² (a) E. Q. Guo, P. H. Ren, Y. L. Zhang, H. C. Zhang, W. J. Yang, *Chem. Commun.* **2009**, 5859. (b) T. Yamagata, J. Kuwabara, T. Kanbara, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1596.

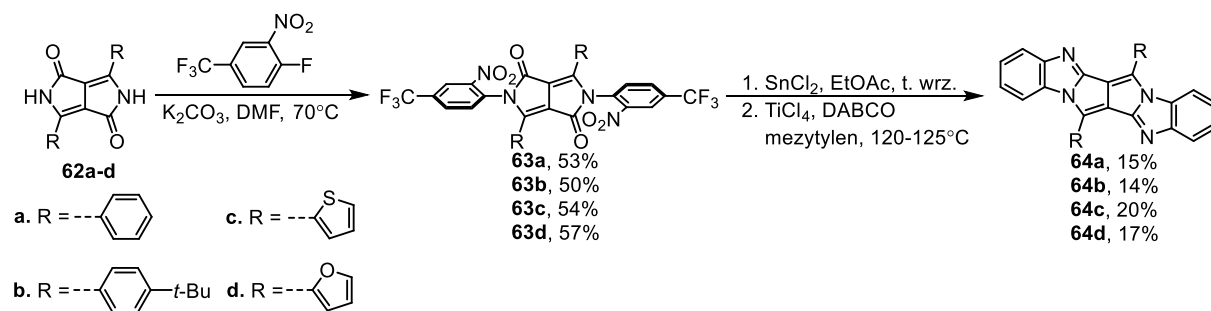
⁵³ (a) P. Sonar, T. R. B. Foong, A. Dodabalapur, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4275. (b) S.-Y. Liu, M.-M. Shi, J.-C. Huang, Z.-N. Jin, X.-L. Hu, J.-Y. Pan, H.-Y. Li, A. K.-Y. Jen, H.-Z. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2795.

⁵⁴ J. Zhang, D.-Y. Kang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21392.

⁵⁵ F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 552.

⁵⁶ (a) F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 552. (b) F. Closs, R. Gompper, H. Nöth, H.-U. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 842.

Grupa Würthnera wykorzystała zasadowość atomu wodoru grupy N-H w syntezie azotowych analogów policyklicznych węglowodorów aromatycznych (Schemat 11).⁵⁷ Reakcja diketopirolopiroli **62a-d** z 2-fluoro-5-trifluorometylonitrobenzenem zachodzi według mechanizmu podstawienia nukleofilowego i prowadzi do bisarylowych pochodnych **63a-d**. Redukcja grup nitrowych za pomocą chlorku cyny(II) oraz następcza kondensacja katalizowana chlorkiem tytanu(IV) prowadzi do heksaazaacenów **64a-d**.



Schemat 11. Metodologia otrzymywania heksaazaacenów opracowana przez grupę Würthnera.

W warunkach zasadowych (K_2CO_3 , NMP, 70°C), rdzeń diketopirolopirolo jest również reaktywny w reakcji podstawienia nukleofilowego, gdy partnerem ubogim w elektrony jest pentafluorobenzonitryl lub fluorowane pochodne pirydyny.⁵⁸ Do tej pory nie opracowano żadnej metody sprzęgania, która pozwalałaby na wprowadzenie podstawników arylowych przyłączonych do atomów azotu w obrębie grupy amidowej.

Wpływ rodzaju pierścienia aromatycznego na właściwości optoelektroniczne został zbadany przez Patila i innych (Schemat 12).⁵⁹ Otrzymali oni alkilowane pochodne diketopirolopiroli zawierające pierścień fenylowy (**71**), tiofenowy (**72**) oraz selenofenowy (**73**) w pozycjach 3 oraz 6, stosując metodę „bursztynianową” z dodatkiem katalitycznych ilości FeCl_3 .⁶⁰ Autorzy zanotowali batochromowe przesunięcie maksimów pasm absorpcji oraz emisji w szeregu **71**, **72**, **73**, przy czym największa zmiana tych wartości następuje przy zmianie podstawników fenylowych na tiofenowe. Według autorów, jest to głównie związane z dwoma

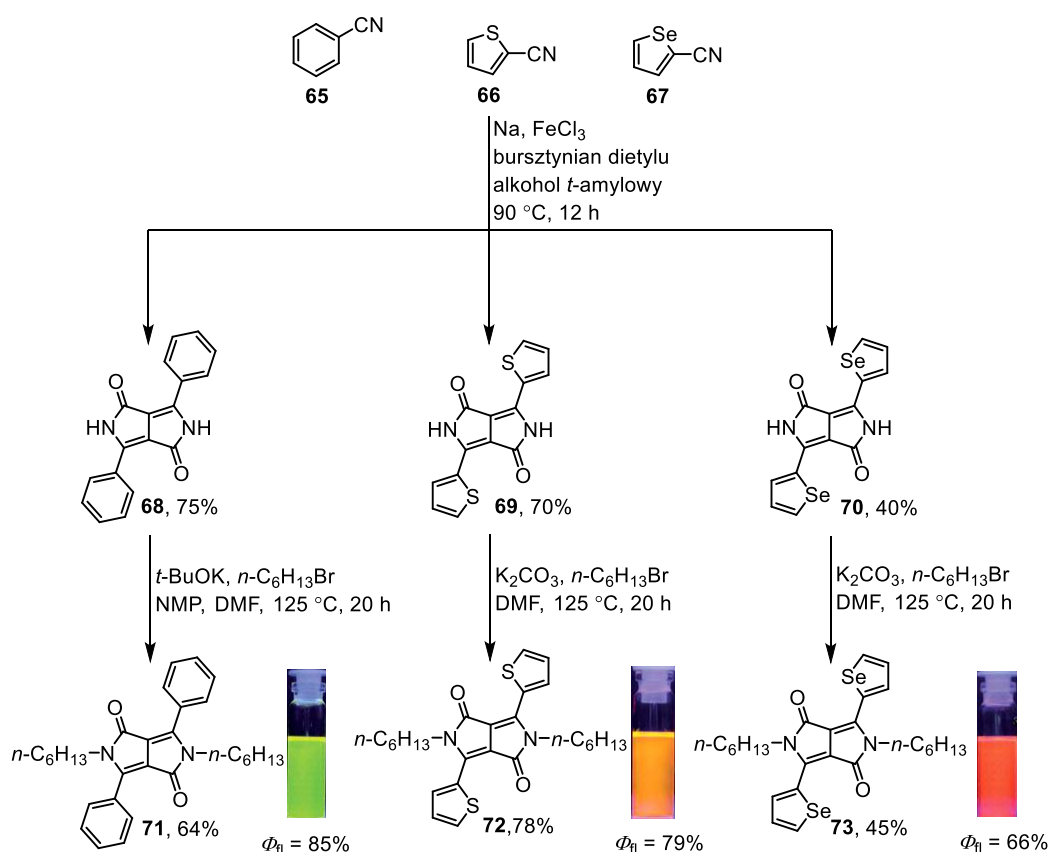
⁵⁷ W. Yue, S.-L. Suraru, D. Bialas, M. Müller, F. Würthner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 1.

⁵⁸ K. Gutkowski, C. Azarias, M. Banasiewicz, B. Kozankiewicz, D. Jacquemin, D. T. Gryko, DOI: 10.1002/ejoc.201701593

⁵⁹ J. Dhar, N. Venkatramiah, Anitha A., S. Patil, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 3457.

⁶⁰ W reakcji tej sól - *t*-amylan sodu powstaje *in situ* wskutek reakcji alkoholu *t*-amylowego z sodem. Dodatek katalitycznych ilości chlorku żelaza(III) przyśpiesza proces roztwarzania sodu (odbywa się to na drodze elektrochemicznej: sól redukuje jony Fe^{3+} do metalicznego żelaza i powstaje ogniwo galwaniczne (-) Na | *t*-AmONa w *t*-AmOH | Fe (+)). Źródło: M. Grzybowski, Praca doktorska, Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa, **2015**.

czynnikami: (1) zmniejszeniem się kąta dwuściennego pomiędzy pierścieniami a rdzeniem DPP, który dla **71**, **72** oraz **73** wynosi odpowiednio 34, 10 oraz 12°, (2) oraz wzrostem charakteru elektronodonorowego podstawników w kolejności: fenyl, tiofen, selenofen.⁶¹ Wartość wydajności kwantowej fluorescencji spada w szeregu **71**, **72**, **73**, co spowodowane jest głównie efektem ciężkiego atomu siarki oraz selenu.⁶² Cechami charakterystycznymi rozważanych związków są również dobre właściwości elektroakceptorowe ($E_{LUMO} < -3$ eV), oraz podatność na elektrochemiczne utlenianie zwiększająca się w szeregu **71-72-73**.



Schemat 12. Diketopiropirole **71-73** otrzymane przez Patila i współpracowników.

⁶¹ Wg Patila i innych, silniejszy charakter elektronodonorowy selenofenu w porównaniu z tiofenem wynika z mniejszej aromaticzności tego pierwszego oraz mniejszej elektroujemności atomów selenu w porównaniu do atomów siarki.

⁶² Efekt ciężkiego atomu (ang. *heavy atom effect*) - obecność ciężkiego atomu (np. selen, brom, jod) w cząsteczce związku organicznego zwiększa prawdopodobieństwo deekscytacji wzbudzonego stanu singletowego poprzez zajście przejścia międzysystemowego, co związane jest z większą tendencją układu do wystąpienia sprzężenia spinowo-orbitalnego. S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, Warszawa: PWN, 1983, s. 38.

Niedawno wykazano, że zastąpienie pierścieni arylowych benzofuranowymi^{63a} lub tiofenowymi^{63b} (czyli *de facto* zmniejszenie kątów dwuściennych pomiędzy pierścieniami w pozycjach 3 oraz 6 oraz rdzeniem DPP, a co za tym idzie zwiększenie stopnia nakładania się orbitali π tych dwóch części molekuly) prowadzi do znacznego, batochromowego przesunięcia pasm absorpcji oraz emisji. Ponadto udowodniono, że można efektywnie sterować podstawowymi właściwościami fotofizycznymi poprzez odpowiednią modyfikację struktury ugrupowań benzofuranowych^{63a} (obecność zawady sterycznej i/lub podstawników elektronodonorowych w części benzofuranowej^{40d}), uzyskując w ten sposób materiały emitujące w zakresie czerwonym lub podczerwonym (Φ_{fl} do 0.97).

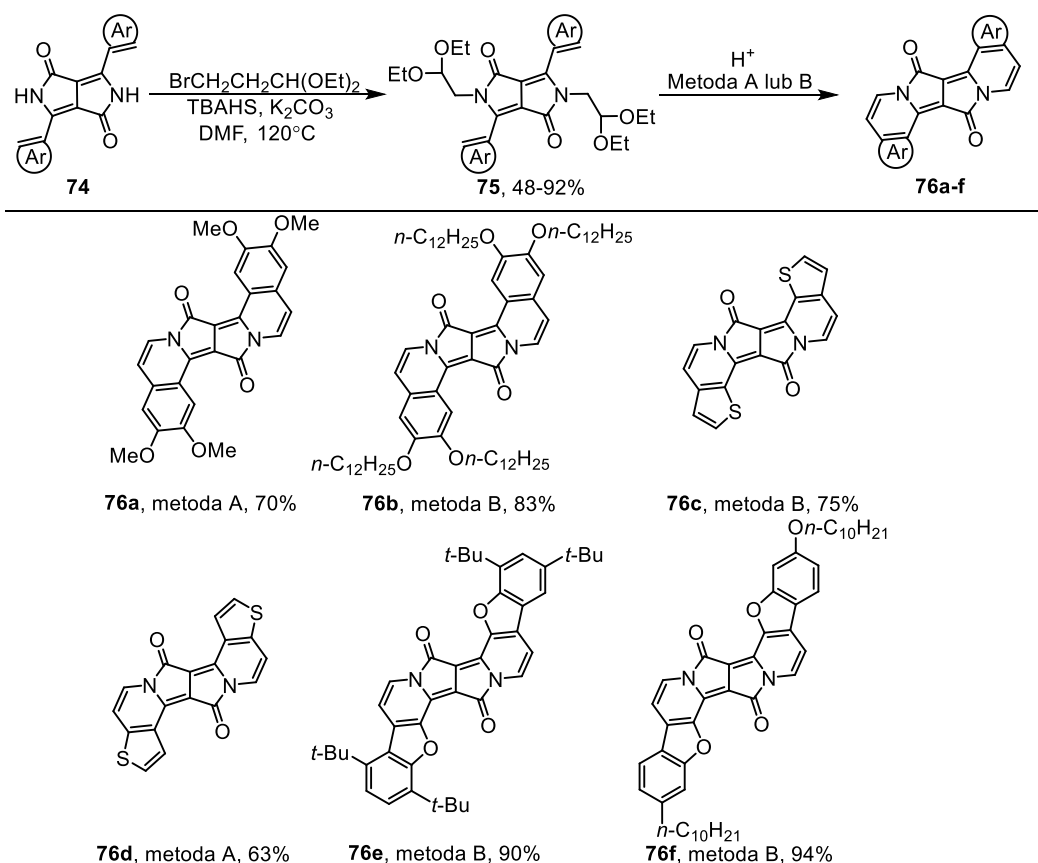
Granicznym przykładem zmniejszenia kąta dwuściennego pomiędzy rdzeniem DPP, a podstawnikami na peryferiach są związki otrzymane w 2012 roku przez grupę Gryko (Schemat 13).⁶⁴ Dzięki reakcji kondensacji pomiędzy peryferyjnymi grupami aryłowymi/heteroaryłowymi oraz funkcją acetalową zainstalowaną na atomach azotu w obrębie pierścienia pirolonu, możliwe było osiągnięcie wysokiego stopnia wypłaszczenia cząsteczki. Otrzymane barwniki (**76a-f**) charakteryzują się batochromowo przesuniętym pasmem absorpcji oraz emisji względem ich nieskondensowanych odpowiedników (**75**) oraz znacznie mniejszymi wartościami przesunięć Stokes'a (występują mniejsze różnice w geometrii stanu podstawowego i wzbudzonego wskutek zmniejszenia stopni swobody układu). Generalnie, otrzymane struktury wykazują wyższą wartość współczynnika molowego absorpcji (większe sprzężenie wskutek wypłaszczenia molekuł) oraz niższe wartości wydajności kwantowej fluorescencji. Ponadto, podczas prób barwienia komórek HeLa zauważono, że barwnik **76d** selektywnie wybarwia cytoplazmę wobec innych organelli.

Izomeryczne pochodne diketopirolopiroli – *izo*-diketopirolopirole (pirolo[3,2-*b*]pirolo-2,5-diony) zostały po raz pierwszy otrzymane w roku 1997 (Schemat 14).⁶⁵ Związki te

⁶³ (a) A. Purc, B. Koszarna, I. Iachina, D. H. Friese, M. Tasiar, K. Sobczyk, T. Pędziński, J. Brewer, D. T. Gryko, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 724. (b) H. Bürckstümmer, A. Weissenstein, D. Bialas, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2426.

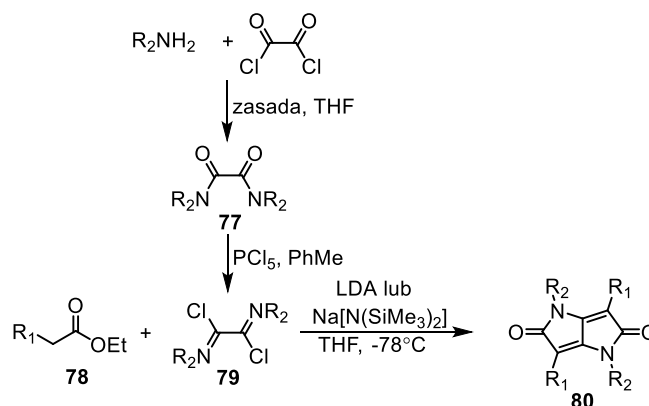
⁶⁴ M. Grzybowski, E. Glodkowska-Mrowka, T. Stoklosa, D. T. Gryko, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2670. (b) M. Grzybowski, A. Jeżewski, I. Deperasińska, D. H. Friese, M. Banasiewicz, V. Hugues, B. Kozankiewicz, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2025.

⁶⁵ (a) J. Wuckelt, M. Döring, P. Langer, H. Görls, R. Beckert, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5269. (b) P. Langer, J. Wuckelt, M. Döring, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 729.



Schemat 13. Otrzymywanie emiterów światła czerwonego na bazie rdzenia DPP. Metoda A: 6 M HCl_{aq} /dioksan/EtOH, t. wrz., 1 h. Metoda B: TfOH/ CH_2Cl_2 , t. pok., 1 h.

zsyntetyzowano za pomocą reakcji karboanionów wygenerowanych z 2-arylooctanów etylu (**78**) oraz związków typu **79**. Chlorki typu **79** można otrzymać w dwóch etapach z odpowiednich aryloamin oraz chlorku oksalilu. Jeśli chodzi o aminy to preferowane są podstawniki arylowe, natomiast grupami R_1 mogą być zarówno podstawniki arylowe, heteroarylowe, aminowe, wodór, jak i alkilowe (benzyl, Me, *t*-Bu). Dowiedziono,^{65b} że charakter elektronowy podstawników R_2 ma marginalny wpływ na właściwości absorpcyjne otrzymanych pochodnych. Generalnie związki tego typu wykazują absorpcję ok. 350-400 nm. Batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji (nawet do 536 nm, gdy $\text{R}_1 = 2$ -tienyl, $\text{R}_2 = p$ -tolyl) wykazują pochodne zawierające podstawniki R_1 o charakterze elektronodonorowym. Pochodne **80** zostały zakwalifikowane jako pigmenty wskutek zmniejszonej rozpuszczalności w typowych rozpuszczalnikach organicznych oraz dobrą stabilnością termiczną. W omawianej pracy nie było żadnych wzmianek na temat fluorescencji otrzymanych związków.



Schemat 14. Otrzymywanie *izo*-diketopirolopiroli.

W 2014 roku teoretycznie dowiedziono,⁶⁶ że rozważając cząsteczkę *izo*-diketopirolopirolu jako centrosymetryczną, przejście $S_1 \rightarrow S_0$ jest niedozwolone ze względu na symetrię (reguła Laporte'a, patrz rozdział 9.7.1), a wyniki obliczeń teoretycznych potwierdzono wyznaczając eksperymentalne wartości wydajności kwantowe fluorescencji w roztworze i w ciele stałym ($\Phi_{fl} < 1\%$). Analiza rentgenostrukturalna wykazała obecność silnych oddziaływań π - π oraz że kąty dwuścienne pomiędzy podstawnikami przyłączonych do atomów azotu oraz do atomów węgla mieszczą się odpowiednio w zakresie 60-70 oraz 21-36°. Szkielet *izo*-DPP był również badany pod kątem zastosowania w kopolimerach jako komponent typu akceptorowego.⁶⁷ Tego typu polimery wykazywały jednak słabsze wyniki niż analogiczne polimery zawierające jednostkę dietopirolopirolu.

8.1.3. Epindolidiony oraz *trans*-chinakrydony

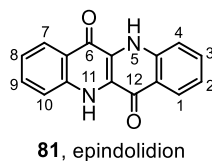
Epindolidion (**81**, Rysunek 10), po raz pierwszy otrzymany przez Ainley'a i Robinsona⁶⁸ w 1934 roku, jest izomerem strukturalnym indygo oraz izoindygo. Ze względu na jego termo-, fotostabilność jest stosowany jako składnik tuszu,⁶⁹ czy farb.^{23b} Związek **81** wykazuje żółtawy kolor w roztworze oraz pomarańczowy w ciele stałym (Rysunek 14).

⁶⁶ D. Gendron, E. Gann, K. Pattison, F. Maasoumi, C. R. McNeill, S. E. Watkins, P. L. Burn, B. J. Powell, P. E. Shaw, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 4276.

⁶⁷ (a) S. Song, S.-J. Ko, H. Shin, Y. Jin, I. Kim, J. Y. Kim, H. Suh, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, 112, 120. (b) S. Lu, M. Drees, Y. Yao, D. Boudinet, H. Yan, H. Pan, J. Wang, Y. Li, H. Usta, A. Facchetti, *Macromolecules* **2013**, 46, 3895. (c) S. Song, S.-J. Ko, H. Shin, Y. Jin, I. Kim, J. Y. Kim, H. Suh, *Synth. Met.* **2012**, 162, 2288.

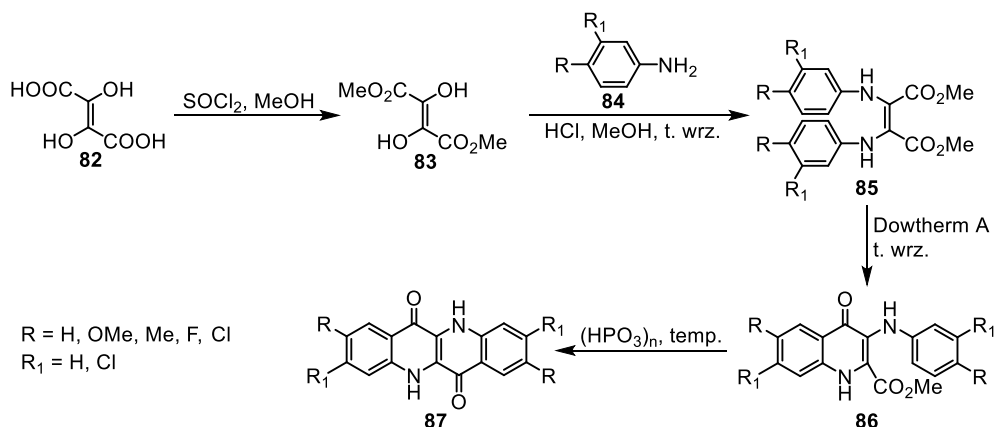
⁶⁸ A. D. Ainley, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1508.

⁶⁹ S. Magdassi, *The Chemistry of Inkjet Inks*, World Scientific Publishing Co. Singapur, **2010**.



Rysunek 10. Struktura i numeracja atomów węgla epindolidionu.

Z syntetycznego punktu widzenia, epindolidion można otrzymać stosując procedury kilkietapowe.^{68,70} Obecnie, najczęściej stosuje się procedurę opracowaną przez Jaffe i Matricka w 1968 roku (Schemat 15).⁷¹ W pierwszym etapie, kwas dihydroksyfumarowy jest przekształcany w ester metylowy **83**. Następnie, katalizowana kwasem reakcja estru **83** oraz aniliny **84** prowadzi do estrów kwasu bis(aryloamino)maleinowego (**85**). Konfiguracja wiązania podwójnego w związku **85** została potwierdzona za pomocą pomiaru momentu dipolowego w dioksanie oraz widma spektroskopii w podczerwieni. Pod wpływem ogrzewania w wysokiej temperaturze stosując Dowtherm A⁷² jako medium grzewcze, związek **85** ulega wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji dając pochodną 4-chinolonu (**86**). Kolejna cyklizacja zachodząca pod wpływem kwasu polifosforowego prowadzi do epindolidionu **87**.



Schemat 15. Idea ścieżki syntetycznej prowadzącej do epindolidionu opracowana przez Jaffe i Matricka.⁷¹

Badacze z Uniwersytetu w Jenie dowiedli,⁷³ że szkielet **81** może być również otrzymany poprzez izomeryzację szkieletu indygo (**1**) w temperaturze 460°C. Wydajność tego procesu wynosiła ~80%. Z pomocą obliczeń teoretycznych zaproponowano, że reakcja inicjowana jest rozpadem wiązania łączącego grupę karbonylową oraz centralne wiązanie podwójne w obrębie szkieletu indygo. Potem następuje utworzenie produktu przejściowego zawierającego

⁷⁰ (a) H. de Diesbach, A. Schurch, G. Cavin, *Helv. Chim. Acta* **1948**, *81*, 716. (b) (c) C. K. Kim, C. A. Maggiulli, *J. Het. Chem.* **1979**, *16*, 1651.

⁷¹ E. E. Jaffe, H. Matric, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4004.

⁷² Dowtherm A jest mieszaniną azeotropową bifenyli (26.5%) oraz eteru difenyloвого (73.5%).

⁷³ G. Haucke, G. Graness, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 67.

wiązanie potrójne w miejscu podwójnego oraz następcza cyklizacja do dwóch, sześciocłonowych pierścieni 4-pirydonu.

Zastosowanie odpowiednio sfunkcjonalizowanej aminy (**84**)⁷¹ pozwala również na otrzymanie pochodnych epindolidionu podstawionych w pozycjach 2 oraz 8 grupami nitrowymi⁷⁴ lub atomami bromu.⁷⁵ Zarówno szkielet epindolidionu,⁷⁶ jak i polimer⁷⁵ otrzymany z 2,8-dibromowanej pochodnej epindolidionu (komonomerem bogatym w elektrony była jednostka 2,2'-bitiofenu) za pomocą reakcji Stillego, były badane pod kątem zastosowań w elektronice organicznej. Jeśli chodzi o inne modyfikacje syntetyczne rdzenia epindolidionu to znane są tylko metody funkcjonalizacji wiązania N-H, tzn. reakcja alkilowania^{75,77} lub z Boc₂O.^{76e}

Benzo-rozszerzony analog epindolidionu – *trans*-chinakrydon⁷⁸ (Rysunek 11) został po raz pierwszy otrzymany w 1935,⁷⁹ a od roku 1958⁸⁰ był produkowany na skalę przemysłową jako wydajny pigment o wysokiej odporności na warunki atmosferyczne.^{81,23b} Z tego powodu stosowany jest jako składnik lakierów samochodowych, a nanokrystaliczna dyspersja pigmentów na bazie chinakrydonu sfunkcjonalizowana surfaktantami jest składnikiem tuszu w kolorze magenta. Typowe pochodne chinakrydonu posiadają barwę od głębokoczerwonej do fioletowej.

⁷⁴ D. S. Kemp, B. R. Bowen, C. C. Muendel, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4650.

⁷⁵ C.-Y. Yang, K. Shi, T. Lei, J. Wang, X.-Y. Wang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang, J. Pei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 3714.

⁷⁶ (a) E. D. Głowacki, M. Irimia-Vladu, M. Kaltenbrunner, J. Gąsiorowski, M. S. White, U. Monkowius, G. Romanazzi, G. P. Suranna, P. Mastrorilli, T. Sekitani, S. Bauer, T. Someya, L. Torsi, N. S. Sariçiftçi, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1563. (b) E. Miglbauer, N. Demitri, M. Himmelsbach, U. Monkowius, N. S. Sariçiftçi, E. D. Głowacki, K. T. Oppelt, *Chem. Select*, **2016**, *1*, 6349. (c) R. Lassnig, B. Striedinger, A. O. F. Jones, B. Scherwitzl, A. Fian, E. D. Głowacki, B. Stadlober, A. Winkler, *Synth. Met.* **2016**, *218*, 64. (d) E. D. Głowacki, R. R. Tangorra, H. Coskun, D. Farka, A. Operamolla, Y. Kanbur, F. Milano, L. Giotta, G. M. Farinola and N. S. Sariçiftçi, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 6554. (e) E. D. Głowacki, G. Romanazzi, C. Yumusak, H. Coskun, U. Monkowius, G. Voss, M. Burian, R. T. Lechner, N. Demitri, G. J. Redhammer, N. Sünger, G. P. Suranna, S. Sariçiftçi, *Adv. Funct. Mat.* **2015**, *25*, 776.

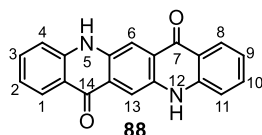
⁷⁷ Y. Wu, X. Cai, S. Wu, L. Wang, G. Wang, F. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3376.

⁷⁸ Znany jest również *cis*-chinakrydon, jednak ze względu na bogatszą chemię oraz analogię strukturalną do epindolidionu, w niniejszej pracy skupiłem się na izomerze *trans*.

⁷⁹ (a) H. Liebermann, H. Kirchhoff, W. Gliksman, L. Loewy, A. Gruhn, T. Hammerich, N. Anitschkoff, B. Schulze, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1935**, 518, 245. (b) S. S. Labana, L. L. Labana, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 1. (c) R. H. Altiparmakian, H. Bohler, B. L. Kaul, F. Kehrer, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 85. (d) C. Wang, Z. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9918.

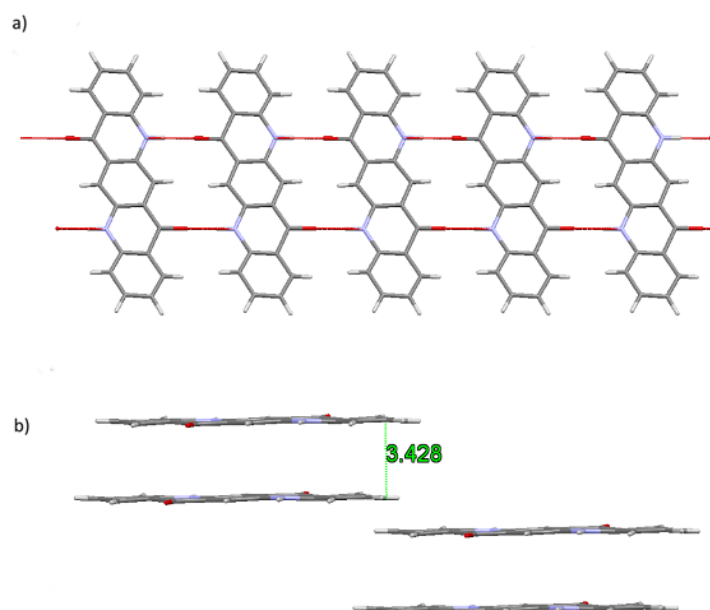
⁸⁰ T. B. Reeve, E. C. Botti, *Du Pont Official Digest* **1958**, *31*, 991.

⁸¹ *High Performance Pigments*, ed. E. B. Faulkner, R. J. Schwartz, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.



Rysunek 11. Struktura oraz numeracja atomów węgla rdzenia *trans*-chinakrydonu.

Ze względu na płaską strukturę (silne oddziaływania typu π - π), rozbudowany system wiązań wodorowych oraz oddziaływań niekowalencyjnych typu $C=O\cdots H$ w kryształach (Rysunek 12),⁸² chinakrydon wykazuje bardzo słabą rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Zgodnie z badaniami Schmidta,⁸² chinakrydon może krystalizować w trzech fazach krystalicznych: α , β oraz γ , gdzie faza γ jest termodynamicznie najbardziej stabilna. Faza γ charakteryzuje się głębokim czerwonym kolorem o wysokiej trwałości, natomiast kryształy wykazują małą podatność na rozpuszczanie pod wpływem typowych rozpuszczalników organicznych. Kryształy fazy β charakteryzują się bordowym odcieniem, a zarazem są jeszcze bardziej odporne na czynniki atmosferyczne.

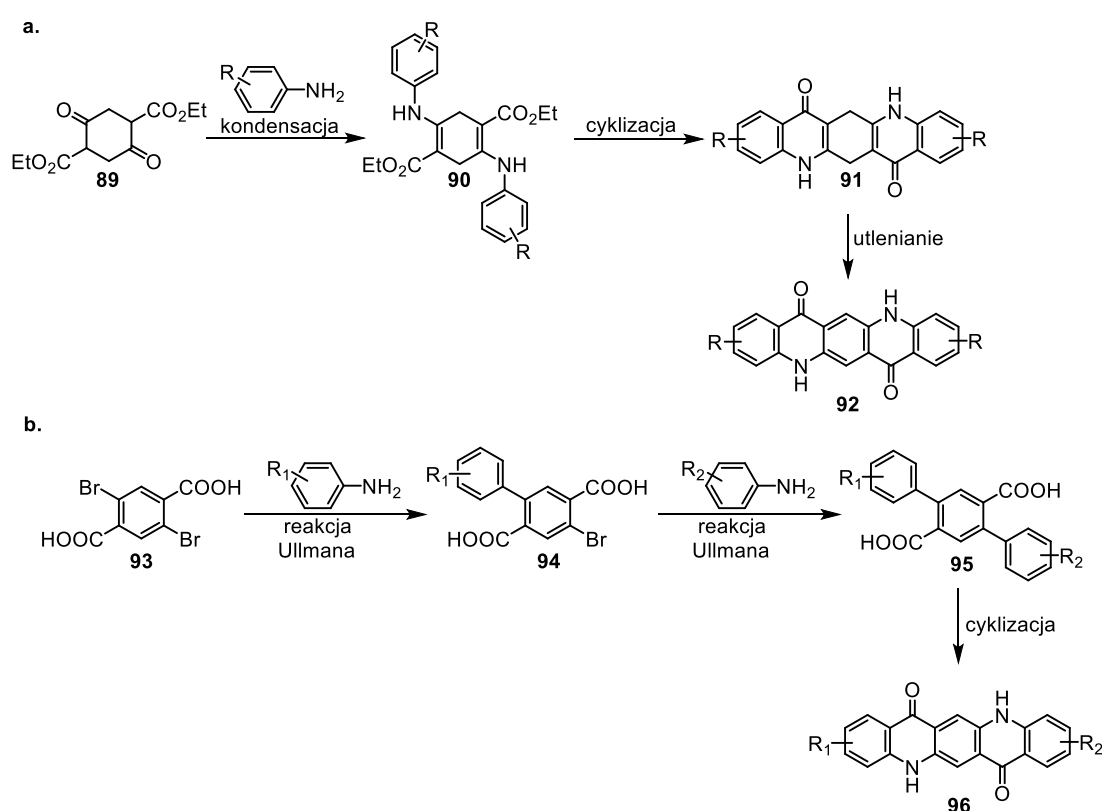


Rysunek 12. Struktura krystaliczna chinakrydonu **88** otrzymana za pomocą rentgenografii strukturalnej (CCDC 620257).⁸² (a) Widok na system wiązań wodorowych w kryształach chinakrydonu wzdłuż osi krystalograficznej a . (b) Odległość pomiędzy dwoma płaszczyznami cząsteczki w kryształach.

Istnieją dwie główne ścieżki syntetyczne prowadzące do rdzenia chinakrydonu.^{79b,d} Pierwsza z nich (Schemat 16, a) zakłada reakcję kondensacji pochodnej aniliny oraz 1,4-cykloheksadiono-2,5-dikarboksylanu etylu (**89**) jako pierwszy etap. Kolejnym etapem jest cyklizacja prowadząca do dihydro-*trans*-chinakrydonu **91**, który pod wpływem utleniacza (np.

⁸² E. F. Paulus, F. J. J. Leusen, M. U. Schmidt, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 131.

chloranilu) daje podstawiony *trans*-chinakrydon (**92**). Druga metoda (Schemat 16, b) opiera się na sekwencyjnym otrzymywaniu produktów reakcji Ullmana mono-pochodnej **94** oraz bis-pochodnej **95** wychodząc z kwasu 2,5-dibromotereftalowego (**93**) oraz następczej cyklizacji katalizowanej np. kwasem polifosforowym lub siarkowym(VI). W tym miejscu należy wspomnieć, że druga metoda pozwala na otrzymanie niesymetrycznie podstawionego szkieletu *trans*-chinakrydonu, co byłoby trudne do zrealizowania za pomocą pierwszej z tych metod. Stosując metodę opartą na 1,4-cykloheksadiono-2,5-dikarboksylanie etylu jako substracie, możliwe jest otrzymanie szeregu π -rozszerzonych szkieletów heterocyklicznych wykorzystując pochodne alkilowe 3-aminokarbazolu⁸³ lub 2-aminofluorenu.⁸⁴



Schemat 16. Główne drogi syntetyczne prowadzące do chinakrydonu.

W przeciwieństwie do epindolidionu, istnieje szereg metod modyfikacji rdzenia *trans*-chinakrydonu. Po pierwsze rdzeń ten ulega reakcji halogenowania (bromowania⁸⁵ lub jodowania⁸⁶) w pozycjach 2 oraz 9 (Schemat 17). Pochodna **98** została wykorzystana jako

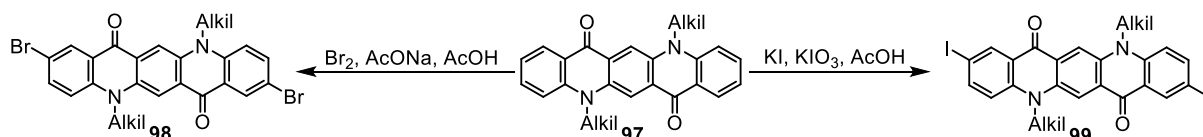
⁸³ (a) C. Wang, D. Chen, W. Chen, S. Chen, K. Ye, H. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5548. (b) K. Kiyoshi, Y. Hiromitsu, N. Katsumi, N. Hisao, *Nippon Kagaku Kaishi* **1992**, *6*, 662.

⁸⁴ Y. Zou, T. Yuan, H. Yao, D. J. Frazier, D. J. Stanton, H.-J. Sue, L. Fang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3146.

⁸⁵ J. Liu, B. Gao, Y. Cheng, Z. Xie, Y. Geng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1162.

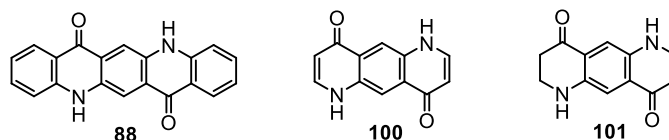
⁸⁶ C. Wang, S. Chen, K. Wang, S. Zhao, J. Zhang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17796.

partner halogenowy w reakcjach sprzęgania, takich jak reakcja Suzukiego-Miyaura,⁸⁷ Hecca,⁸⁸ czy Stillego,⁸⁹ natomiast związek **99** jest reaktywny w reakcjach typu Ullmana,⁸⁶ Buchwalda-Hartwiga⁹⁰ lub Sonogashiry.⁹¹ Podobnie jak dla epindolidion, *trans*-chinakrydon reaguje z odczynnikami alkilującymi⁹² oraz Boc₂O⁹³ w warunkach zasadowych. Grupa karbonylowa może być również modyfikowana poprzez reakcję typu Knoevenagela,⁹⁴ katalizowaną chlorkiem tytanu(IV) kondensacją z aminami⁹⁵ lub reakcją z odczynnikiem Lawessonna.⁹⁶



Schemat 17. Reakcje bezpośredniego halogenowania rdzenia chinakrydonu.

Podobnie jak dla indygo, w obrębie szkieletu *trans*-chinakrydonu można wyróżnić pewne dyskretne struktury *H*-chromoforu, odpowiedzialne za sprzężenie krzyżowe (Rysunek 13). Engelhardt⁹⁷ zauważył, że podobną do *trans*-chinakrydonu ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{DMSO}} = 523 \text{ nm}$) wartość długości fali absorpcji wykazuje pochodna niesprzężona na peryferiach **101** ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{DMSO}} = 528 \text{ nm}$), natomiast pochodna **100** wykazuje hipsochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji względem obu pozostałych związków ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{DMSO}} = 412 \text{ nm}$).



Rysunek 13. Struktura chinakrydonu oraz dwóch możliwych *H*-chromoforów.

Podczas gdy indygo posiada niebieski kolor w roztworze (pasmo absorpcji ok. 600 nm), jego izomer - epindolidion absorbuje przy 447 nm w DMSO, natomiast *trans*-chinakrydon przy 523 nm (Wykres 2, Rysunek 14). Pasma absorpcji w ciele stałym wyznaczone przez

⁸⁷ J. J.-A. Chen, T. L. Chen, B. Kim, D. A. Poulsen, J. L. Mynar, J. M. J. Fréchet, B. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2679

⁸⁸ J. Yang, F. Guo, J. Hua, X. Li, W. Wu, Y. Qu and H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24356.

⁸⁹ I. Osaka, M. Akita, T. Koganezawa and K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1235.

⁹⁰ C. Wang, S. Wang, W. Chen, Z. Zhang, H. Zhang, Y. Wang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 19308.

⁹¹ C. Wang, K. Wang, Q. Fu, J. Zhang, D. Ma, Y. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 410.

⁹² K. Ye, J. Wang, H. Sun, Y. Liu, Z. Mu, F. Li, S. Jiang, J. Zhang, H. Zhang, Y. Wang and C.-M. Che, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8008.

⁹³ T. L. Chen, J. J.-A. Chen, L. Catane, B. Ma, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1126.

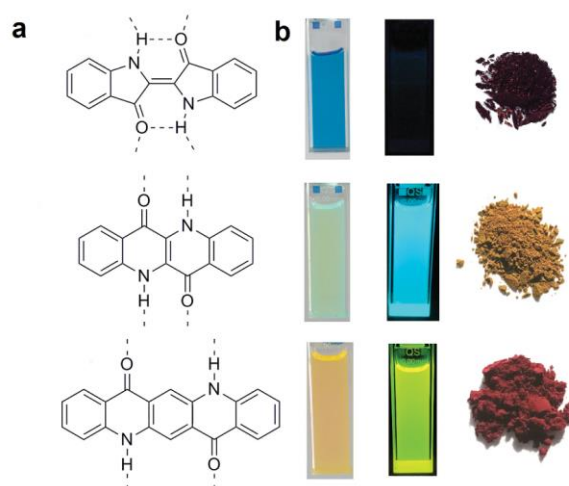
⁹⁴ (a) T. Zhou, T. Jia, B. Kang, F. Li, M. Fahlman, Y. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 431. (b) J. Iqbal, Z. Zhang, T. Peng, T. Zhou, H. Zhang, I. K. Muhammad, Y. Liu, Y. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 2670.

⁹⁵ I. Javed, A. Khurshid, M. N. Arshad, Y. Wang, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 752.

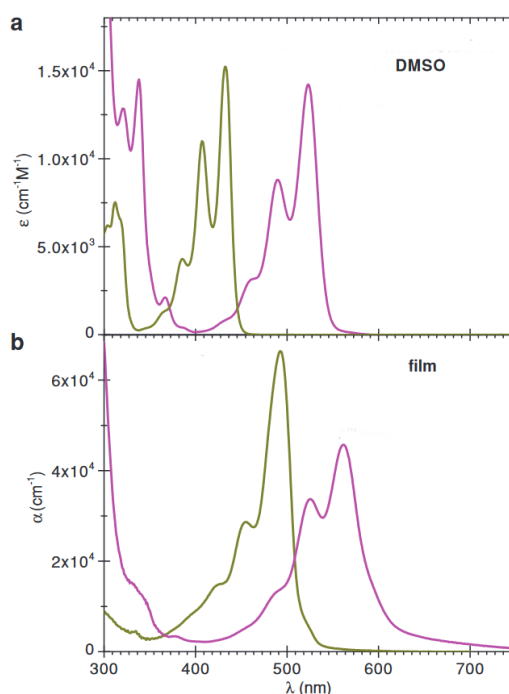
⁹⁶ Y. Qu, J. Yang, J. Hua, L. Zou, *Sens. Actuators, B* **2012**, *161*, 661.

⁹⁷ J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1980**, s. 87.

Głowackiego i innych^{76e} są znacznie batochromowe przesunięte względem pasm w roztworze, podkreślając obecność silnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami chromoforu w ciele stałym. W odróżnieniu od indygo, *trans*-chinakrydony⁹⁸ oraz epindolidiony^{76e} wykazują silną fluorescencję w roztworze, co jest związane z brakiem możliwości relaksacji bezpromienistej wskutek wewnątrzcząsteczkowego procesu ESIPT.



Rysunek 14. (a) Porównanie struktur indygo, epindolidionu oraz *trans*-chinakrydonu z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi. (b) Absorpcja, fluorescencja i kolor ciał stałych dla indygo, epindolidionu oraz *trans*-chinakrydonu.^{76e}

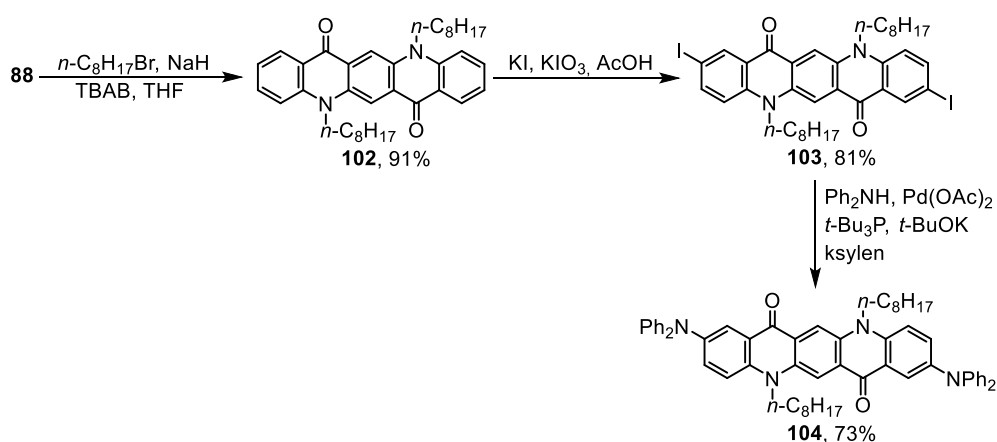


Wykres 2. Widma absorpcji w a. roztworze oraz b. ciele stałym dla epindolidionu (pomarańczowy) oraz *trans*-chinakrydonu (fioletowy).^{76e}

⁹⁸ K. Ye, J. Wang, H. Sun, Y. Liu, Z. Mu, F. Li, S. Jiang, J. Zhang, H. Zhang, Y. Wang, C.-M. Che, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8008.

Wartości E_{LUMO} dla obu związków^{76e} przyjmują taką samą wartość (-2.9 eV), czyli podobną do wartości notowanej dla diketopirolopiroli i izoindygo, a zarazem znacznie wyższą niż w przypadku indygo oraz 6,6'-dibromoindygo (~ -4.0 eV). Oznacza to, że oba rdzenie są dużo słabszymi akceptorami elektronów niż indygo. Wartości E_{HOMO} również są podobne^{76e} i wynoszą -5.6 eV dla epindolidionu oraz -5.5 eV dla *trans*-chinakrydonu.

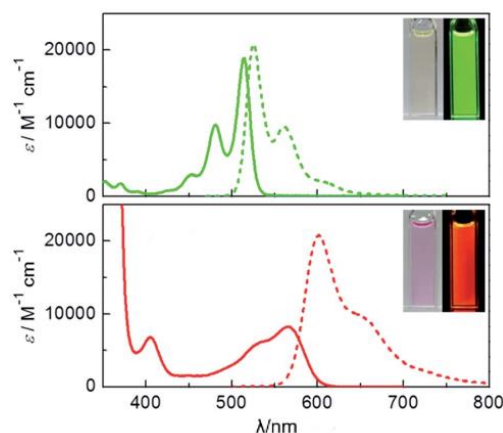
Pomimo mniej zaznaczonego charakteru elektronoakceptorowego rdzenia **88**, wprowadzenie podstawników difenylaminowych⁹⁰ (Schemat 18) powoduje widoczne zmiany w charakterystyce optycznej otrzymanego związku (**104**). **103** otrzymano poprzez jodowanie rdzenia *trans*-chinakrydonu, a następnie przeprowadzono reakcję Buchwalda-Hartwiga z bis(fenyl)aminą.



Schemat 18. Otrzymywanie pochodnej **104**.

Produkt reakcji Buchwalda-Hartwiga wykazuje znaczne przesunięcie maksimum pasma absorpcji oraz emisji, o odpowiednio 52 oraz 77 nm (Wykres 3, Tabela 4). Wskutek wprowadzenia dodatkowych grup rotujących, przesunięcie Stokes'a zwiększyło się mniej więcej dwukrotnie, ale i tak wartość ta nie jest duża. Dodatkowe grupy rotujące są zapewne powodem wytracania energii stanu wzbudzonego, jako że wartość wydajności kwantowej fluorescencji spadła z 0.96 do 0.56. Autorzy zmierzili również wpływ polarności użytego rozpuszczalnika na właściwości emisyjne otrzymanego związku. Dla roztworu związku **104** w acetonitrylu wyznaczono bardzo niską wartość Φ_{fl} (0.02) oraz znacznie poszerzone pasmo emisji, przesunięte w stronę fal dłuższych ($\lambda_{em} = 674$ nm), co jest dowodem istnienia stanu o charakterze ICT (ang. *intramolecular charge transfer*). Stan ICT jest lepiej stabilizowany poprzez otoczkę solwatacyjną złożoną z polarnych molekuł rozpuszczalnika, a emisja ze stanu tego typu jest przeważnie słaba. Podczas gdy oba związki wykazują prawie identyczną wartość

E_{LUMO} , związek **104** jest bardziej podatny na utlenianie niż związek **102** z powodu wyższej wartości E_{HOMO} .



Wykres 3. Widma absorpcji (linia ciągła) oraz emisji (linia przerywana) dla **102** (zielony) oraz **104** (czerwony) zmierzone w toluenie.

Tabela 4. Właściwości optoelektroniczne związków **102** oraz **104**. Właściwości optyczne wyznaczono dla roztworów w toluenie.

Związek	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Φ_{fl}	$\Delta\text{SS}/\text{cm}^{-1\text{a}}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$
102	514	525	0.96	400	-5.40	-2.96
104	566	602	0.56	1100	-4.90	-2.94

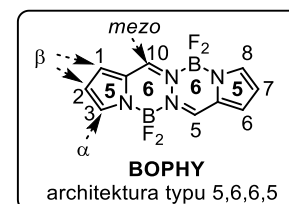
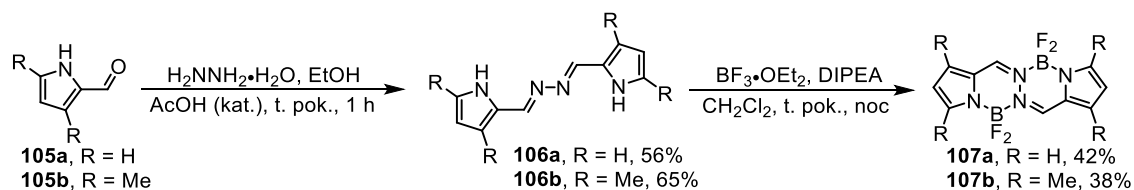
^aPrzesunięcie Stokes'a.

8.2. Barwniki zbudowane z dwóch peryferyjnych pierścieni pirolowych oraz dwóch centralnych pierścieni sześciocłonowych

8.2.1. BOPHY i BOPPY

W 2014 roku grupa C. Zieglera ze Stanów Zjednoczonych opracowała syntezę analogu BODIPY,⁹⁹ a mianowicie szkielet BOPHY (ang. *bis(difluoroboron)1,2-bis((1H-pyrrol-2-yl)methylene)hydrazine*). Szkielet ten otrzymuje się w dwóch etapach z tanich i łatwo dostępnych reagentów: 2-formylopirolu, uwodnionej hydrazyny oraz eteratu trójfluorku boru(III) (Schemat 19). W pierwszym etapie 2-formylopirol (**105a** lub **105b**) oraz uwodnioną hydrazynę miesza się w etanolu w temperaturze pokojowej przez godzinę, a otrzymaną dimeryczną zasadę Schiffa (**106a** lub **106b**) poddaje się reakcji chelatowania eteratem trójfluorku boru(III) w obecności zasady (DIPEA) otrzymując szkielet BOPHY (**107a-b**).

⁹⁹ (a) I.-S. Tamgho, A. Hasheminasab, J. T. Engle, V. N. Nemykin, C. J. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5623. (b) S. Boodts, E. Fron, J. Hofkens, W. Dehaen, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *371*, 1.



Schemat 19. Otrzymywanie barwników o szkielecie BOPHY^{99a} oraz numeracja zaproponowana przez Dehaena.^{99b}

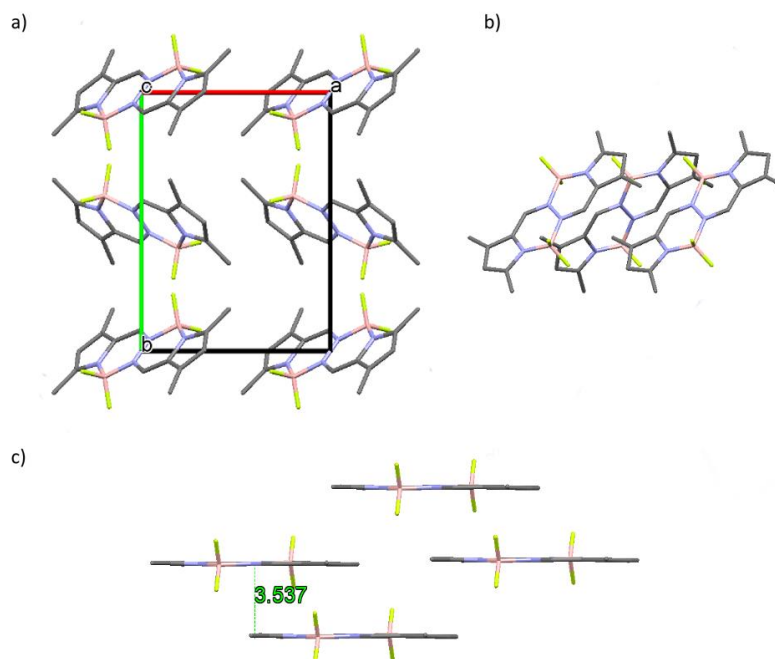
Zgodnie z analizą rentgenograficzną związek **107b** krystalizuje w układzie jednoskośnym (Rysunek 15). Odległość pomiędzy płaszczyznami chromoforu wynosi 3.54 Å, a szkielet BOPHY wykazuje geometrię prawie całkowicie płaską (tylko atomy fluoru lub wodoru w grupie metylowej wystają poza płaszczyznę cząsteczki). Porównanie długości wiązań pomiędzy pierścieniami pirolu w produkcie **107b** oraz związku o strukturze BODIPY¹⁰⁰ wykazało pewne cechy aromatyczności w obrębie tychże pierścieni. Za upakowanie w kryształach odpowiadają trzy typy oddziaływań typu C-H...F: (1) pomiędzy atomem fluoru, a atomem wodoru w pozycji *mezo* o długości 2.48 Å; (2) pomiędzy atomem fluoru, a atomem wodoru w obrębie grupy metylowej (długość 2.54 Å) oraz (3) pomiędzy atomem fluoru, a atomem wodoru pirolu (długość 2.57 Å).

W przypadku niepodstawionego barwnika **107a** w widmie absorpcji (Wykres 4) można zidentyfikować jedno główne pasmo absorpcji położone przy 442 nm ($\epsilon = 3.86 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). W przypadku związku **107b** maksimum absorpcji jest przesunięte batochromowe w stosunku do **107a** ($\lambda_{\text{abs}} = 467 \text{ nm}$, $\epsilon = 3.74 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Oba związki wykazują silną emisję w dichlorometanie, tzn. wydajności kwantowe fluorescencji są bliskie jedności (**107a** – 0.95; **107b** – 0.92), a pasma emisji występują przy 465 nm dla **107a** oraz 485 nm dla **107b**.

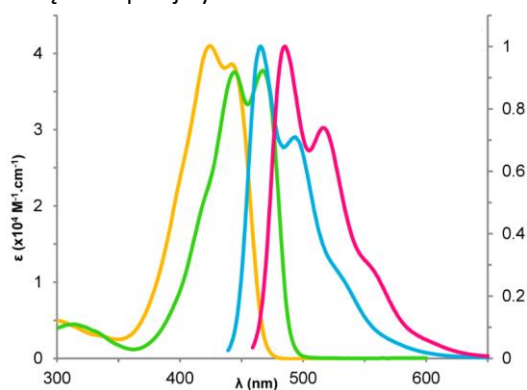
Fotofizyka otrzymanych struktur rozważana była również metodami DFT w dwóch symetriach: C_i (atomy boru są odchylone od płaszczyzny chromoforu w przeciwnych kierunkach) oraz C_2 (atomy boru są odchylone od płaszczyzny chromoforu w tym samym kierunku). Z punktu widzenia energii, obie formy są praktycznie izoenergetyczne (różnice nie są większe niż 0.07 eV). Energetycznie najniższe pasmo absorpcji związane jest ze

¹⁰⁰ (a) A. Schmitt, B. Hinkeldey, M. Wild, G. Jung, *J. Fluoresc.* **2009**, *19*, 755. (b) I. J. Arroyo, G. Merino, E. Pena-Cabrera, R. Hu, B. Tang, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5719.

wzbudzeniem typu $S_0 \rightarrow S_1$, a wzbudzenie to jest opisywane poprzez dozwolone przejście $HOMO \rightarrow LUMO$. Teoretycznie wyznaczone energie wertykalne oraz kształty orbitali HOMO i LUMO są praktycznie identyczne dla obu rozważanych symetrii.



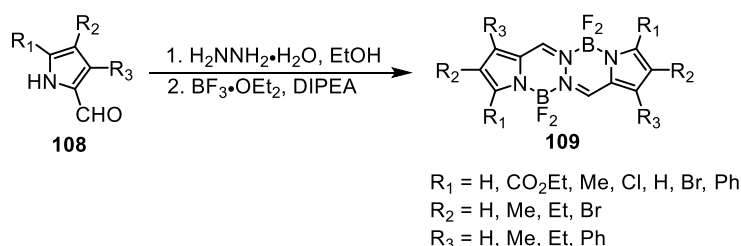
Rysunek 15. Struktura krystaliczna związku **107b** otrzymana za pomocą rentgenografii strukturalnej (CCDC 1003054).^{99a} (a) Upakowanie w komórce krystalicznej, widok wzdłuż osi krystalograficznej *c*. (b) Upakowanie kolumnowe chromoforu, widok wzdłuż kierunku krystalograficznego *b*. (c) Widok wzdłuż płaszczyzny chromoforu. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.



Wykres 4. Absorpcja (żółty), fluorescencja (niebieski) związku **107a** oraz absorpcja (zielony), fluorescencja (różowy) związku **107b** zmierzone w dichlorometanie.

Oba związki na bazie BOPHY ulegają nieodwracalnemu procesowi redukcji w warunkach woltamperometrii cyklicznej (roztwór w THF, temperatura pokojowa), a proces ten zachodzi przy potencjałach ok. -0.5 V (względem elektrody chlorosrebrowej). Wartość poziomu E_{LUMO} nie został podana w pracy Zieglera.

Barwniki typu BOPHY mogą być funkcjonalizowane na dwa sposoby, podobnie jak związki o szkielecie BODIPY¹⁰¹ (*ang.* 4,4-difluoro-4-bora-3*a*,4*a*-diazas-indacene): (1) wprowadzając podstawniki na etapie syntezy szkieletu (poprzez podstawione 2-formylopirole) oraz (2) modyfikacja już otrzymanego szkieletu. Za pomocą pierwszego sposobu można otrzymać barwniki zawierające szereg grup funkcyjnych takich jak grupa alkilowa, halogen, grupa karboksylowa, czy pierścienie fenyłowe (Schemat 20).^{99b} Wydajności kwantowe fluorescencji dla pochodnych niezawierających bromu w pozycjach 2 oraz/lub 7 osiągają wartości większe niż 0.90.



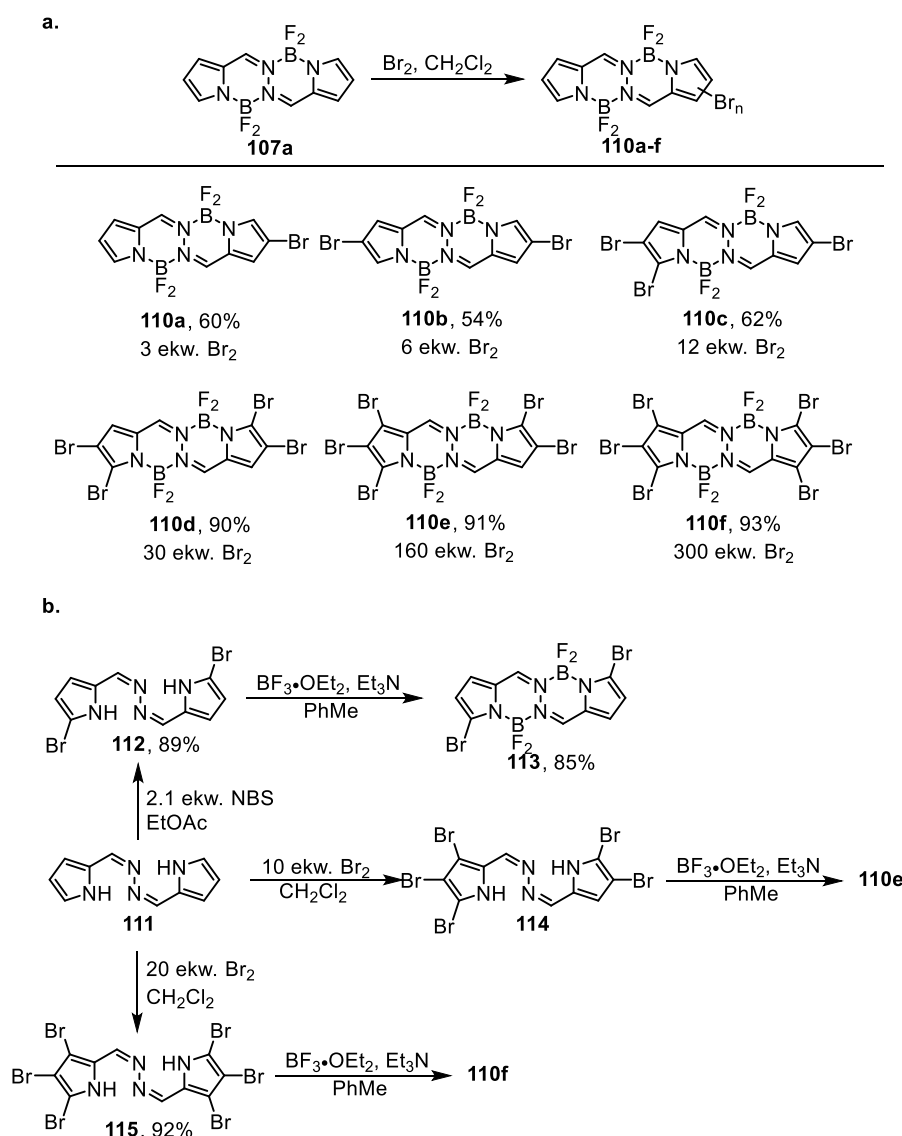
Schemat 20. Synteza sfunkcjonalizowanych pochodnych BOPHY oparta na podstawionych 2-formylopirolach.

Ostatnio, Hao i współpracownicy usystematyzowali metodologię wprowadzania atomów bromu w poszczególne pozycje szkieletu BOPHY.¹⁰² Wychodząc z niepodstawionego szkieletu BOPHY oraz stosując konkretną ilość bromu, można otrzymać mono- oraz polibromowane pochodne BOPHY (Schemat 21, a). Pierwsze bromowaniu ulegają pozycje 2 oraz 7, a następnie 3 oraz 6. Dopiero przy użyciu dużego nadmiaru bromu (powyżej 160 ekwiwalentów) bromowaniu ulegają pozycje 1 oraz 8. Pochodne BOPHY zawierające atomy halogenu w pozycjach 3 oraz 6 można otrzymać poprzez bromowanie symetrycznej zasady Schiffa **111** oraz następczym chelatowaniu (Schemat 21, b). Identyczne podejście, ale z użyciem 10 lub 20 ekwiwalentów bromu względem **111** prowadzi do penta- lub heksabromowanej pochodnej (odpowiednio **114** lub **115**), a następnie do związków **110e** oraz **110f**. Chloropochodne BOPHY można poddać reakcji sprzęgania Suzukiego, lecz wydajności często nie są rewelacyjne ze względu na podatność szkieletu BOPHY do rozkładu w warunkach zasadowych oraz pod wpływem wysokiej temperatury.¹⁰³ Pochodne z atomami chlorowca w pozycjach 3 oraz 6 są reaktywne w reakcji substytucji nukleofilowej i reagują z aminami, fenolami lub tioglikolanem etylu w warunkach zasadowych.^{102,103}

¹⁰¹ A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891.

¹⁰² X. Lv, T. Li, Q. Wu, C. Yu, L. Jiao, E. Hao, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 1134.

¹⁰³ S. Boodts, J. Hofkens, W. Dehaen, *Dyes Pigm.* **2017**, *142*, 249.



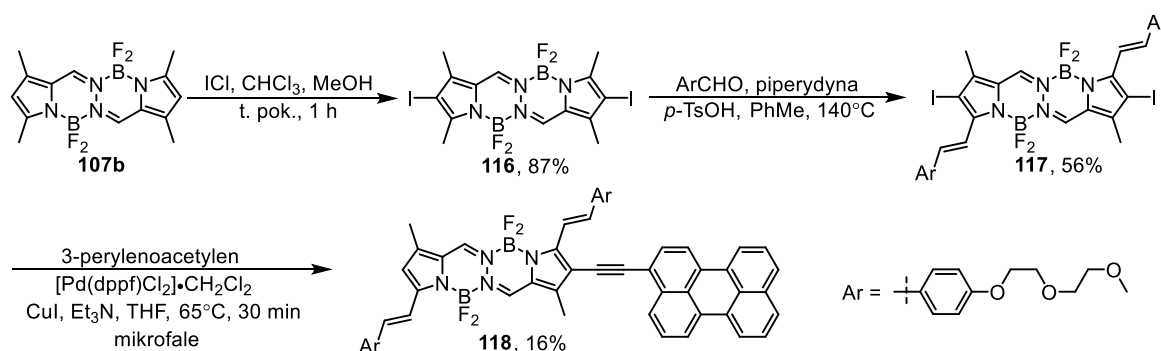
Schemat 21. Strategie syntetyczne prowadząca do polibromowanych pochodnych na bazie BOPHY.

Podobnie do BODIPY,¹⁰¹ szkielet BOPHY zawierający grupy metylowe w pozycjach α ulega reakcji Knoevenagela z aldehydami w warunkach zasadowych prowadząc do π -rozszerzonych pochodnych zawierających łączniki aryloetenowe.¹⁰⁴ Tego typu kondensacja w połączeniu z reakcją Sonogashiry/dejodowania została wykorzystana do syntezy układu dwuchromoforowego (diady) BOPHY-perylen (Schemat 22).¹⁰⁵ Naświetlanie takiej diady promieniowaniem o długości fali $\lambda_{\text{wzb}} = 430 \text{ nm}$ powoduje wzbudzenie części perylenowej, a następnie obserwuje się prawie ilościowy transfer energii do szkieletu BOPHY, dzięki czemu

¹⁰⁴ A. Mirloup, Q. Hualme, N. Leclerc, P. Leveque, T. Heiser, P. Retailleau, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **2015**, 14742.

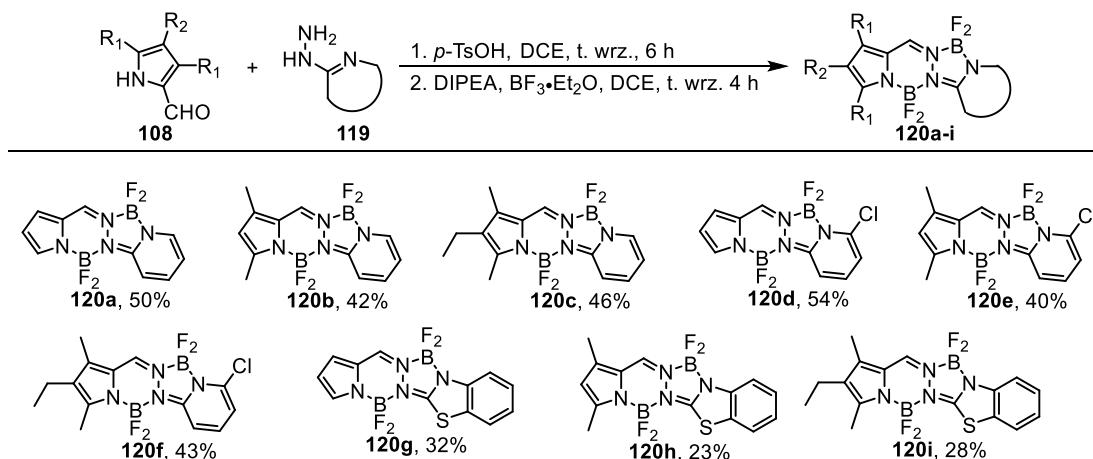
¹⁰⁵ Q. Hualme, A. Mirloup, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2246.

związek **118** jako całość wykazuje czerwoną fluorescencję ($\lambda_{em} = 631 \text{ nm}$), a „pozorne” przesunięcie Stokes’a wynosi ok. 5100 cm^{-1} .



Schemat 22. Synteza układu dwuchromoforowego perylen-BOPHY.

W roku 2018 grupa Jiao z Chin zaprojektowała barwniki będące analogami tych o szkielecie BOPHY, posiadające architekturę typu 5,6,5,6 lub 5,6,5,5,6. Barwniki typu BOPPY¹⁰⁶ (Schemat 23) otrzymuje się podobnie do BOPHY, jednakże w tym wypadku nie wydziela się produktu pośredniego będącego niesymetryczną zasadą Schiffa. Procedura syntetyczna składa się z katalizowanej kwasem *p*-toluenosulfonowym reakcji 2-formylopirolu o ogólnej strukturze **108** z pochodnymi hydrazyny zawierającymi pierścienie pirydyny lub benzotiazolu (**119**), oraz następnego chelatowania.

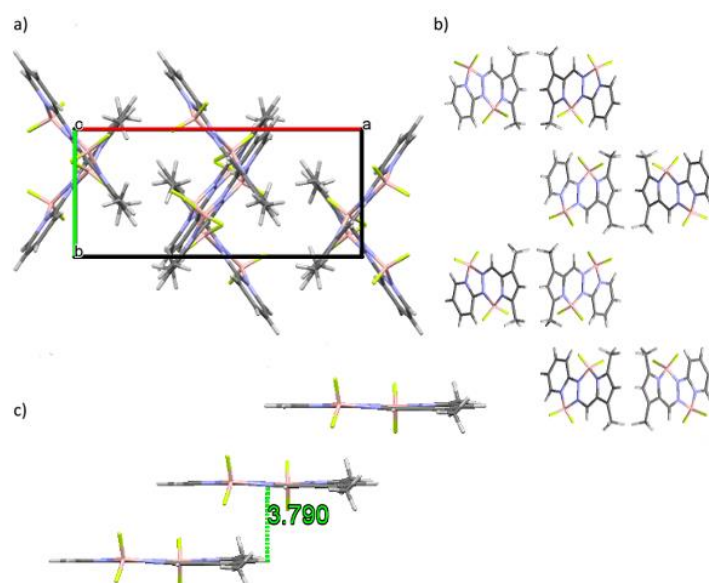


Schemat 23. Strategia syntetyczna prowadząca do barwników o szkielecie BOPPY **120a-i**.

Generalnie związki **120a-i** wykazują maksima absorpcji w zakresie 394-436 nm ($\epsilon \sim 4.36\text{-}4.77 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) oraz emitują w zakresie 420-499 nm. Wydajności kwantowe fluorescencji mieszczą się w zakresie 0.38-0.79, czyli są niższe niż dla związków o szkielecie BOPHY. Porównując podstawowe własności optyczne niepodstawionego związku **120a** z niepodstawionym barwnikiem o szkielecie BOPHY (**107a**) można stwierdzić, że maksima

¹⁰⁶ C. Yu, Z. Huang, X. Wang, W. Miao, Q. Wu, W.-Y. Wong, E. Hao, Y. Xiao, L. Jiao, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4462.

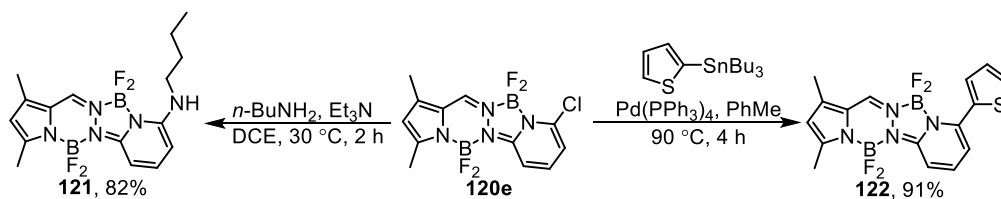
absorpcji oraz emisji są hipsokromowo przesunięte w stosunku do BOPHY, a wartości Φ_{fl} są generalnie mniejsze. Wszystkie związki wykazują emisję w ciele stałym w zakresie 480-580 nm z relatywnie dobrymi wartościami Φ_{fl} (0.15 do 0.48). Fluorescencja w ciele stałym została przypisana obecności agregatów typu *J*, a odległość pomiędzy dwoma cząsteczkami BOPPY w sieci krystalicznej wynosi 3.79 Å (Rysunek 16). Za upakowanie w kryształach odpowiadają dwa rodzaje oddziaływań niekowalencyjnych: (1) atomu fluoru oraz wodoru w pozycji *mezo* o długości 2.30 Å; (2) atomu fluoru oraz atomu wodoru pierścienia pirydynowego o długości 2.54 lub 2.59 Å.



Rysunek 16. Struktura krystaliczna związku **120a** otrzymana za pomocą rentgenografii strukturalnej (CCDC 1542853).¹⁰⁶ (a) Upakowanie w komórce krystalicznej, widok wzdłuż osi krystalograficznej *c*. (b) Upakowanie chromoforu, widok wzdłuż kierunku krystalograficznego *b*. (c) Widok wzdłuż płaszczyzny chromoforu.

Opisana metoda pozwala na otrzymanie związków **120d-f**, zawierających atom chloru, które w ten sposób stają się dogodnymi substratami w dalszej funkcjonalizacji tychże szkieletów. Związek **120d** ulega reakcji substytucji nukleofilowej lub reakcji Stillego z bardzo dobrymi wydajnościami (Schemat 24). Wprowadzenie podstawnika *n*-butyloaminowego nie powoduje znaczących zmian w charakterystyce optycznej, zaś wprowadzenie podstawnika tienylowego powoduje batochromowe przesunięcie pasm emisji oraz spadek wydajności kwantowej fluorescencji zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym.

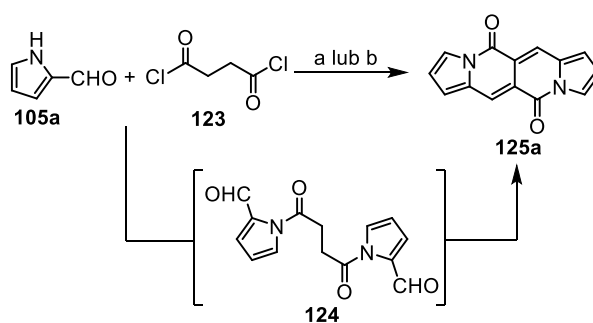
Obliczenia teoretyczne wykazały, że długofalowe pasmo absorpcji związane jest z dozwolonym przejściem typu HOMO \rightarrow LUMO, natomiast wyznaczone za pomocą voltamperometrii cyklicznej wartości E_{HOMO} oraz E_{LUMO} mieszczą się w zakresie odpowiednio od -5.63 do -6.11 eV oraz od -2.82 do -3.49 eV.



Schemat 24. Funkcjonalizacja szkieletu BOPPY.

8.2.2. Dipirolonaftyrydynodiony (DPND)

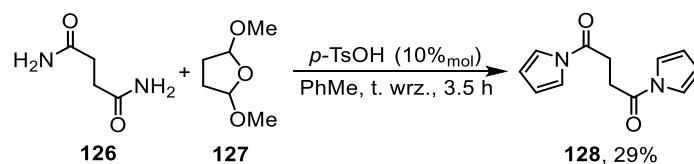
W 2016 roku została opublikowana pionierska praca² dotycząca chemii dipirolonaftyrydynodionów (DPND). Po raz pierwszy szkielet ten został otrzymany przez byłego doktoranta zespołu X w Instytucie Chemii Organicznej PAN - Marka Grzybowski. Przeprowadził on reakcję 2-formylopirolu (**105a**) oraz chlorku kwasu bursztynowego (**123**) (Schemat 25) w warunkach zasadowych otrzymując rdzeń dipirolonaftyrydynodionu (**125a**) z całkowitą wydajnością wynoszącą jedynie 3.4%-6.4%. W obu przypadkach otrzymano również spore ilości czarnego, nierozpuszczalnego osadu. Barwnik **125a** ma postać brązowego proszku o intensywnej, żółtej fluorescencji w roztworze dichlorometanowym. Ostatecznie dowiedziono, że najlepsze warunki reakcji opierają się na metodzie mieszanych bezwodników (metoda acylowania *N*-tosylopirolu¹⁰⁷), w której rolę substratu pełni związek **128**, otrzymany za pomocą reakcji Clausona-Kaasa¹⁰⁸ pomiędzy 2,6-dimetoksytetrahydrofuranem (**127**) oraz 1° amidem kwasu bursztynowego (**126**) (w dalszych rozważaniach będę używał określenia sukcynoamid) (Schemat 26).



Schemat 25. Historycznie pierwsze metody otrzymywania dipirolonaftyrydynodionu **125a**. Warunki: a) DMAP (20%_{mol}), Et₃N, CH₂Cl₂, t. pok., 2 h. Wyd.: 3.4%; b) K₂CO₃, DMF, 0 °C, 2 h. Wyd.: 6.4%.

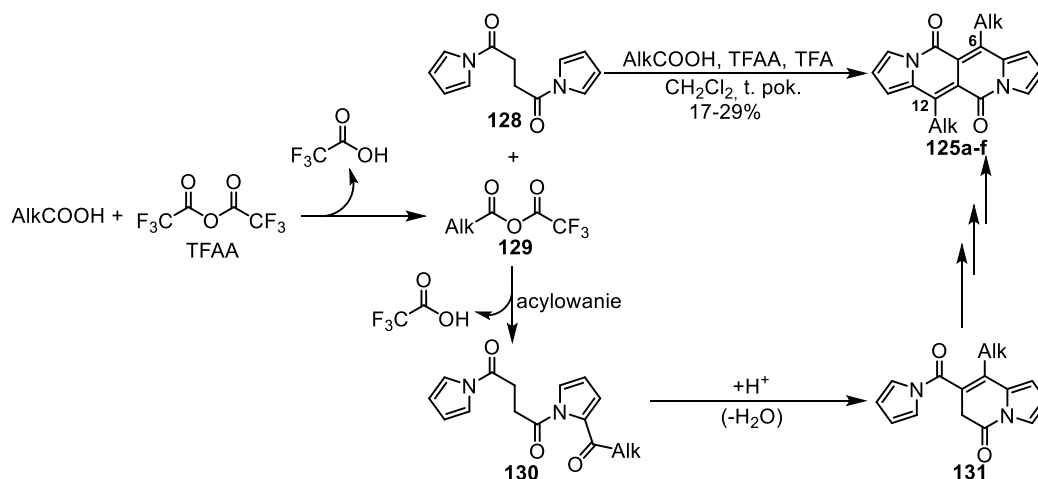
¹⁰⁷ C. Song, D. W. Knight, M. A. Whatton, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9573.

¹⁰⁸ N. Clauson-Kaas, Z. Tyle, *Acta Chem. Scand.* **1952**, *6*, 667.



Schemat 26. Reakcja otrzymywania bispirolu **128**.

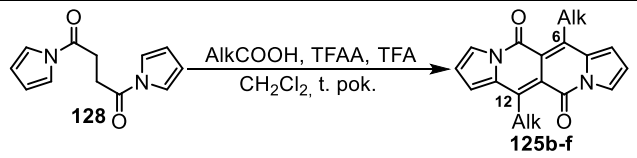
Podczas dodawania bezwodnika trifluorooctowego (TFAA) do mieszaniny reakcyjnej składającej się z kwasu (AlkCOOH) oraz **128** (Schemat 27) powstaje bezwodnik mieszany (**129**), który następnie reaguje z cząsteczką bispirolu **128** tworząc **130**. Siłą napędową, która pozwala na otrzymanie związku pośredniego **130**, zawierającego podstawnik AlkCO jest powstawanie anionu F_3CCO_2^- , który jest bardziej stabilizowany niż hipotetyczny anion AlkCO_2^- . Związek pośredni **130** ulega katalizowanej kwasem (TFA) wewnątrzcząsteczkowej kondensacji tworząc półprodukt **131**. Powtórzenie omówionej powyżej sekwencji reakcji pozwala na otrzymanie barwników na bazie rdzenia DPND z wydajnościami 17-29% (Tabela 5). Niemniej jednak wydajności te są akceptowalne biorąc pod uwagę liczbę procesów pośrednich, które muszą zakończyć się sukcesem, aby finalnie powstał barwnik o szkielecie DPND. W tym miejscu warto wspomnieć, że metoda przedstawiona na Schemacie 27 pozwala na wprowadzenie podstawników alkilowych w pozycje 6 oraz 12, natomiast kwasy benzoesowe nie są reaktywne w tej reakcji.¹⁰⁹



Schemat 27. Metoda mieszanych bezwodników prowadząca do 6,12-podstawionych pochodnych DPND.

Analiza rentgenograficzna związku **125f** wykazała (Rysunek 17), że szkielet dipirolonaftyrydynodionu jest praktycznie płaski, tzn. odchylenia od płaszczyzny cząsteczki są

¹⁰⁹ B. Sadowski, D. T. Gryko, wyniki nieopublikowane.

Tabela 5. Zakres stosowalności metody mieszanych bezwodników.^a


Kwas karboksylowy	Czas reakcji/h	Produkt	Alk	Wydajność/%
AcOH	5	125b	Me	17
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ CO ₂ H	3	125c	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	29 23 ^b
Et(Me)CHCO ₂ H	6	125d	<i>sec</i> -butyl	21
4-(MeO)C ₆ H ₄ CH ₂ CO ₂ H	6	125e	4-metoksy- benzyl	10
(C ₂ H ₅ CO) ₂ O ^c	2	125f	Et	23

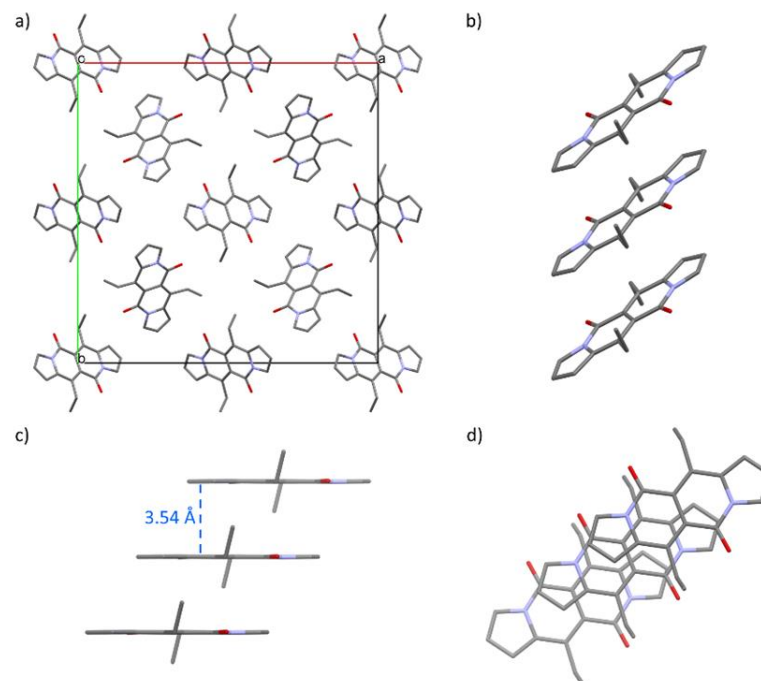
^aProporcje reagentów: **128** (0.5 mmol), kwas karboksylowy (3 mmol), TFAA (6 mmol), TFA (3 mmol). ^bReakcję przeprowadzono stosując 5 mmoli substratu. ^cUżyto bezwodnika propionowego zamiast kwasu propionowego.

nie większe niż 0.018 Å. Odległość pomiędzy płaszczyznami dwóch molekuł w sieci krystalicznej wynosi ok. 3.54 Å, co oznacza że głównymi oddziaływaniami odpowiedzialnymi za upakowanie cząsteczki **125f** w kryształach są zapewne oddziaływania typu π-π.¹¹⁰ Pochodne na bazie rdzenia DPND mogą zatem wykazywać mniejszą rozpuszczalność w wyniku zintensyfikowanych oddziaływań tego typu, jednak obecność podstawników alkilowych w pozycjach 6 oraz 12 rdzenia DPND powinna zapewnić rozsądną rozpuszczalność tych barwników w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Za upakowanie w kryształach odpowiedzialne są dwa rodzaje oddziaływań typu C=O⋯H: 1) pomiędzy atomem tlenu grupy karbonylowej, a atomem wodoru grupy alkilowej o długości ok. 2.67 Å oraz 2) pomiędzy atomem tlenu grupy karbonylowej, a atomem wodoru pierścienia pirolu (długość ok. 2.50 Å).

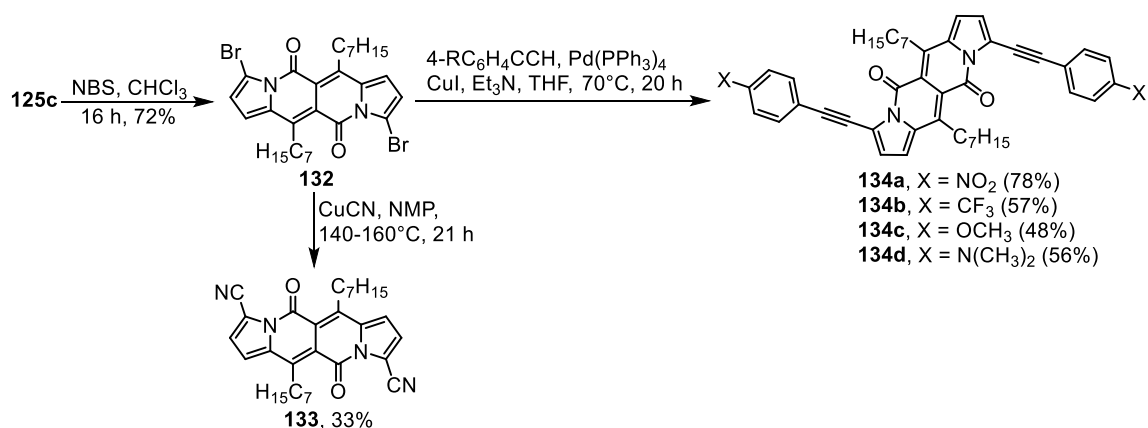
Następnie autorzy omawianej pracy zbadali reaktywność rdzenia dipirolonaftyrydynodionu (Schemat 28). Wykorzystując obecność pierścieni pirolu przeprowadzono reakcję bromowania związku **125c** za pomocą *N*-bromosukcynoimidu w pozycjach 3 oraz 9 otrzymując dibromową pochodną DPND **132** z wydajnością 72%. Jest to bardzo dobra wydajność biorąc pod uwagę zmniejszoną gęstość elektronową w obrębie pierścieni pirolu związaną z obecnością grup karbonylowych oraz kwestię regioselektywności reakcji przebiegających według mechanizmu rodnikowego. Reakcja **132** z cyjankiem miedzi(I) - reakcja Rosenmunda-von Brauna - prowadzi do związku **133** z grupami cyjanowymi

¹¹⁰ Przyjmuje się, że granicą występowania oddziaływań typu π-π pomiędzy dwoma płaszczyznami elektronów π jest zakres od 3.3 do 3.8 Å: (a) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885. (b) S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8617.

przyłączonymi bezpośrednio do rdzenia. Halogenki aryłowe/heteroaryłowe są doskonałymi substratami w różnego rodzaju reakcjach sprzęgania katalizowanych metalami przejściowymi. Wykazano również, że bromopochodna DPND **132** jest doskonałym substratem w reakcji typu Sonogashiry. Stosując tego typu sprzęganie otrzymano cztery π -rozszerzone struktury (**134a-d**), w których grupy na peryferiach połączone są z rdzeniem DPND łącznikami aryloetynowymi.



Rysunek 17. Struktura krystaliczna związku **125f** otrzymana za pomocą rentgenografii strukturalnej (CCDC 1433015).² (a) Upakowanie w komórce krystalicznej, widok wzdłuż osi krystalograficznej *c*. (b) Upakowanie kolumnowe chromoforu, widok wzdłuż kierunku krystalograficznego *b*. (c) Widok wzdłuż płaszczyzny chromoforu. (d) Widok prostopadły do płaszczyzny chromoforu. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.



Schemat 28. Badanie reaktywności rdzenia dipirolonaftyrydynodionu **125c**.

Właściwości optyczne wszystkich otrzymanych dipirolonaftyrydynodionów wyznaczono dla ich roztworów w dichlorometanie (Tabela 6 oraz Wykres 5).² Wszystkie barwniki z serii **125a-f**, różniące się jedynie strukturą grupy alkilowej wykazują podobne położenie maksimum

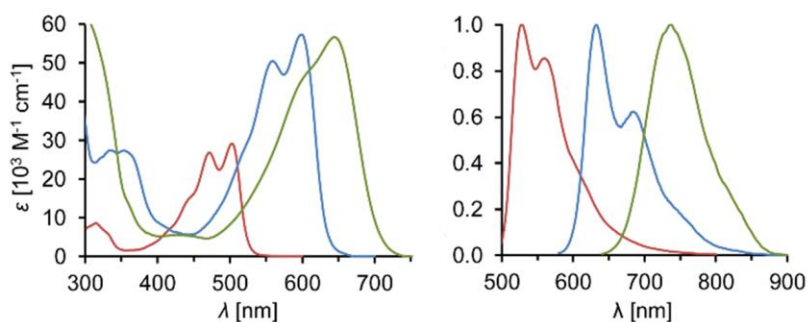
pasem absorpcji tzn. około 500 nm, jak i emisji (około 530 nm). Charakteryzuje je również silna, żółta fluorescencja (do 0.71 dla **125c**) z wyjątkiem związku **125e** ($\Phi_{fl} = 0.26$). Porównując wartości otrzymane dla związku **125c** z otrzymanymi dla barwników typu BOPHY (**107a-b**), maksima pasm absorpcji oraz emisji są batochromowe przesunięte, natomiast wartości wydajności kwantowej fluorescencji są niższe.

Wprowadzenie podstawników aryloetynowych wywołuje batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji, jak i emisji, o odpowiednio 80-141 oraz 88-208 nm w stosunku do barwnika **125c**. Wartości wydajności kwantowych fluorescencji dla związków **134a-c** wynoszą ok. 0.50. W odróżnieniu od pozostałych związków typu **134**, pochodna **134d** zawierająca grupy elektronodonorowe na peryferiach emituje słabiej ($\Phi_{fl} = 0.17$), lecz maksimum pasma emisji znajduje się w zakresie podczerwonym.

Tabela 6. Właściwości fotofizyczne pochodnych znanych do 2016 roku.

Związek	λ_{abs}/nm	$10^{-4} \cdot \epsilon/M^{-1} \cdot cm^{-1}$	λ_{em}/nm	Φ_{fl}	$\Delta SS/cm^{-1} a$
125a	509	2.7	535	0.61 ^b	950
125b	499	2.9	523	0.66 ^b	900
125c	504	2.9	528	0.71 ^b	900
125d	505	2.3	543	0.58 ^b	1400
125e	510	2.8	536	0.26 ^b	950
125f	500	2.8	526	0.67 ^b	1000
132	520	3.4	549	0.21 ^b	1000
133	517	3.4	537	0.25 ^b	720
134a	599	5.7	633	0.51 ^c	900
134b	584	4.7	616	0.51 ^c	900
134c	601	5.2	643	0.59 ^c	1100
134d	645	5.7	736	0.17 ^c	1900

^aPrzesunięcie Stokes'a. ^bRodamina 6G jako odnośnik ($\Phi_{fl} = 0.94$ w etanolu). ^cFiolet kryzłowy jako odnośnik ($\Phi_{fl} = 0.54$ w metanolu).



Wykres 5. Wykresy absorpcji (lewo) oraz znormalizowanej emisji (prawo) dla związków **125c** (czerwony), **134a** (niebieski) oraz **134d** (zielony).

Wybrane pochodne scharakteryzowano również za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV).² Barwnik DPND (**125c**) ulega odwracalnej redukcji w dostępnym zakresie potencjałów w dichlorometanie ($E_{1/2}^{\text{red}} = -1.125$ V, względem standardowej elektrody kalomelowej), a wyznaczona wartość E_{LUMO} jest równa -3.3 eV. W odróżnieniu do barwnika **125c**, związek z dwoma grupami cyjanowymi (**133**) ulega dwóm procesom redukcji ($E_{1/2}^{\text{red}} = -0.675$ V oraz -1.215 V, względem standardowej elektrody kalomelowej), a wskutek obecności dwóch dodatkowych grup akceptorowych poziom E_{LUMO} (-3.7 eV) leży jeszcze niżej. W przypadku związku **134b**, kształt krzywej woltamperometrycznej sugeruje, że związek ten ulega nieodwracalnemu procesowi redukcji ($E_{\text{pc}}^{\text{red}} = -1.020$ V względem standardowej elektrody kalomelowej, $E_{\text{LUMO}} = -4.2$ eV) oraz nieodwracalnemu procesowi utleniania ($E_{\text{pa}}^{\text{utl}} = +1.065$ V względem standardowej elektrody kalomelowej, $E_{\text{HOMO}} = -3.20$ eV).

9. BADANIA WŁASNE

9.1. Próby optymalizacji pierwszego etapu syntezy rdzenia dipirolonaftrydynodionu

Pracę eksperymentalną rozpocząłem od próby optymalizacji pierwszego etapu syntezy rdzenia dipirolonaftrydynodionu, tzn. reakcji Clausona-Kaasa¹⁰⁸ pomiędzy sukcynoamidem (**126**) oraz 2,5-dimetoksytetrahydrofuranem (**127**) (Tabela 7). Wykorzystywane w tej reakcji reagenty są tanie i łatwo dostępne, jednak całkowita wydajność jaką osiągnięto wcześniej (29%, w skali 10 milimoli sukcynoamidu)² jest dosyć niska. W tym miejscu należy wspomnieć, że zastosowana temperatura dla omawianej przemiany nie może być zbyt niska ze względu na słabą rozpuszczalność sukcynoamidu w typowych rozpuszczalnikach. W celu zwiększenia wydajności omawianej reakcji postanowiłem zastosować typowe warunki dla tego typu przemiany, czyli ogrzewanie mieszaniny furanu **127** oraz amidu **126** w lodowatym kwasie octowym¹¹¹ (Tabela 7, wiersz 1). Niestety, w przypadku reakcji prowadzonych zarówno w temperaturze 60°C jak i w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika nie zanotowałem powstawania produktu **128**. W 2003 roku Ekkati i Bates¹¹² dowiedli, że reakcja typu Clausona-Kaasa dla pierwszorzędowych amidów może być prowadzona w obecności chlorku tionylu jako dodatkowego reagenta, który użyty był w ilości równomolowej w stosunku do amidu. Zmniejszenie ilości tego dodatkowego reagenta prowadziło do drastycznego spadku wydajności, natomiast wprowadzenie dwóch ekwiwalentów SOCl₂ w stosunku do amidu nie powodowało wzrostu wydajności, ani zwiększenia szybkości przemiany. Tak jak w przypadku reakcji we wrzącym kwasie octowym, ogrzewanie związków **126** oraz **127** w 80°C w toluenie, w obecności dwóch ekwiwalentów chlorku tionylu prowadziło jedynie do otrzymania produktów smolistych. W przypadku zastosowania typowych kwasów Lewisa, takich jak triflan skandu(III),¹¹³ czy uwodniony chlorek żelaza(III)¹¹⁴ w ilości katalitycznej zanotowałem zerowy stopień przereagowania. Podczas optymalizacji procesu otrzymywania związku **128** dowiodłem również, że dwuetapowa wersja reakcji Clausona-Kaasa opisana w 2013 roku przez

¹¹¹ A. D. Josey, E. L. Jenner, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2466.

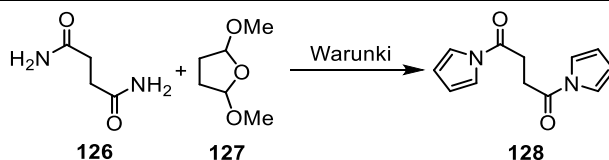
¹¹² A. R. Ekkati, D. K. Bates, *Synthesis* **2003**, 1959.

¹¹³ B. Zuo, J. Chen, M. Liu, J. Ding, H. Wu, W. Su, *J. Chem. Res.* **2009**, 14.

¹¹⁴ N. Azizi, A. Khajeh-Amiria, H. Ghafurib, M. Bolourtchiana, M. R. Saidi, *Synlett* **2009**, 2245.

Kucukdisliego i Opatza¹¹⁵ (Tabela 7, wiersz 6) prowadzi do zerowego stopnia przereagowania amidu, nawet po dłuższym czasie prowadzenia reakcji.

Tabela 7. Próby optymalizacji reakcji Clausona-Kaasa.



Lp.	Dodatkowy reagent/iłość	Temperatura/°C	Czas reakcji/h	Rozpuszczalnik	Wynik reakcji
1	-	60	12	AcOH	brak produktu
2	-	t. wrz.	5	AcOH	produkty smoliste
3	SOCl ₂ /2.0 ekw.	80	1.5	toluen	produkty smoliste
4	Sc(OTf) ₃ /10% _{mol}	95	10	dioksan	brak produktu
5	FeCl ₃ ·7H ₂ O/ 4% _{mol}	t. wrz.	7	H ₂ O	brak produktu
6	CH ₃ COONa/ 4.0 ekw.	100 → t. pok.	2/12	H ₂ O/CH ₂ Cl ₂	brak produktu

Proporcje reagentów: sukcynoamid (1 mmol), 2,5-dimetoksytetrahydrofuran (3.0 ekw.), dodatkowy reagent, rozpuszczalnik (2 mL).

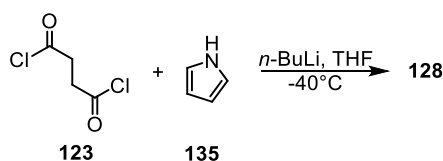
W międzyczasie nasi współpracownicy z firmy BASF opracowali metodę syntezy związku **128** bazującą na reakcji pirolu (**135**), chlorku sukcynylu (**123**) w obecności zasady - *n*-butylolitu (Schemat 29).¹¹⁶ Prostota oraz dostępność substratów to niewątpliwie zalety tej metody. Jednak ze względu na obecność *n*-butylolitu w mieszaninie reakcyjnej potrzebne są warunki bezwodne, tzn. bezwodny rozpuszczalnik (THF), atmosfera obojętna oraz obniżona temperatura, co znacznie wydłuża i utrudnia cały proces syntezy związku **128**, dlatego też w dalszych pracach zdecydowałem się stosować metodę „klasyczną”, tzn. reakcję typu Clausona-Kaasa.

W trakcie dalszej pracy nad syntezą pochodnych dipirolonaftyrydynodionu zauważyłem, że docelowy związek **128** wykazuje ograniczoną rozpuszczalność w typowych

¹¹⁵ M. Kucukdisli, T. Opatz, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 6670.

¹¹⁶ M. Grzybowski, D. T. Gryko, B. Sadowski, K. Strassel, D. Kaelblein, P. Hayoz, BASF SE, *Int. Pat. Appl. WO2017/68009 (A1)*, **2017**.

rozpuszczalnikach organicznych, nawet w dichlorometanie. Biorąc pod uwagę fakt, że klasyczna procedura² otrzymywania pochodnej **128** opiera się na prowadzeniu chromatografii



Schemat 29. Synteza bispirolu **128** bazująca na pirolu.

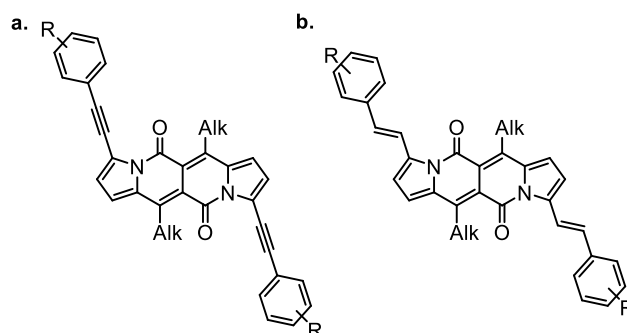
kolumnowej w układzie dichlorometan/heksany, otrzymanie większej ilości tego kluczowego substratu może okazać się żmudne, czasochłonne oraz generować sporą ilość odpadów. W związku z tym postanowiłem zoptymalizować proces oczyszczania związku **128**. Mianowicie, po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej należy odparować toluen pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie do kolby dodać nadmiar etanolu, a powstały osad odsączyć, przemyć obficie etanolem i suszyć na powietrzu. Takie postępowanie pozwala na otrzymanie związku **128** z wydajnością ok. 25% w dziesięciokrotnie większej skali (0.1 mola) niż w pierwotnej pracy z 2016 roku (0.01 mola).

9.2. Pochodne dipirolonaftyrydynodionu o wysokim przekroju czynnym na absorpcję dwufotonową

W 2016 roku jedyną znaną metodą funkcjonalizacji rdzenia dipirolonaftyrydynodionu w rejonie pierścieni pirolowych była sekwencja reakcji bromowania/reakcji Sonogashiry. Powstałe w ten sposób barwniki zawierające w swej strukturze łącznik aryloetynowy (Rysunek 18, a) wykazują ciekawe właściwości optyczne, tzn. pasma absorpcji oraz emisji leżące powyżej 600 nm oraz wysokie wydajności kwantowej fluorescencji (do 0.59) (Rozdział 8.2.2). Jeszcze ciekawsze z punktu widzenia właściwości optycznych może być wprowadzenie łączników aryloetenowych pomiędzy rdzeniem DPND, a podstawnikami elektronoakceptorowymi lub elektronodonorowymi, znajdującymi się na peryferiach cząsteczki. Wiązanie podwójne w porównaniu do potrójnego charakteryzuje się większą tendencją do polaryzacji chmury elektronów π , tzn. lepiej przenosi efekty elektronowe.¹¹⁷ Fakt ten został przypisany niedopasowaniu energetycznemu orbitali wiążących oraz niewiążących opisujących sąsiednie atomy węgla o hybrydyzacji sp^1 oraz sp^2 . Drugi powód to wyraźniej zaznaczona alteracja

¹¹⁷ (a) J. O. Morley, *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *19*, 19. (b) M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3244.

wiązań w przypadku łączników etynowych. Cechy takie jak kwadrupolowa struktura zaprojektowanych barwników (Rysunek 18, b) oraz rozbudowany system wiązań π powinny mieć swoje odzwierciedlenie nie tylko w przypadku właściwości jednofotonowych, ale także dwufotonowych, tzn. wykazywać wysoki przekrój czynny na absorpcję dwufotonową (σ_2).



Rysunek 18. Porównanie struktur (a) otrzymanych wcześniej oraz (b) opisywanych w bieżącym rozdziale.

Zjawisko równoczesnej absorpcji dwóch fotonów zostało po raz pierwszy przewidziane teoretycznie przez Marię Göppert-Mayer w 1931 roku.¹¹⁸ Zgodnie z tą teorią, odpowiedź dwufotonowa jest proporcjonalna do kwadratu intensywności wiązki światła w przeciwieństwie do odpowiedzi jednofotonowej, gdzie zależność ta jest liniowa. Z tego powodu, zjawisko to zostało eksperymentalnie potwierdzone dopiero trzydzieści lat później, czyli po wynalezieniu lasera,¹¹⁹ który jest zdolny do emitowania promieniowania o wysokiej intensywności. Milowym krokiem ku praktycznemu zastosowaniu zjawiska absorpcji dwu-, jak i wielofotonowej¹²⁰ było wynalezienie dwufotonowej mikroskopii fluorescencyjnej przez Webba i współpracowników.¹²¹ Od tamtej pory, związki o korzystnych właściwościach dwufotonowych zostały zbadane zarówno pod kątem zastosowań biologicznych (obrazowanie głębiej położonych tkanek¹²² czy mitochondriów w komórkach¹²³), do wykrywania jonów,¹²⁴

¹¹⁸ M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.* **1931**, 401, 273.

¹¹⁹ W. Kaiser, C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 229.

¹²⁰ S. R. Marder, *Chem. Commun.* **2006**, 131.

¹²¹ W. Denk, J. H. Strickler, W.W. Webb, *Science* **1990**, 248, 73.

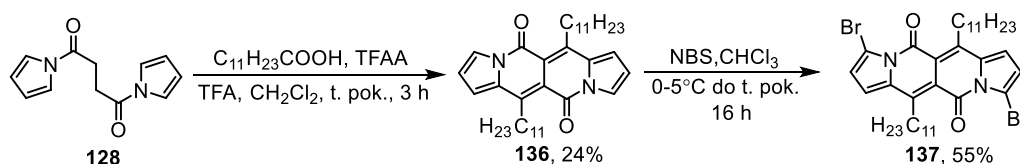
¹²² L. Qian, C.-W. Zhang, Y. Mao, L. Li, N. Gao, K.-L. Lim, Q. H. Xu, S. Q. Yao, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 26385.

¹²³ S. Griesbeck, Z. Zhang, M. Gutmann, T. Léhmman, R. M. Edkins, G. Clermont, A. N. Lazar, M. Haehnel, K. Edkins, A. Eichhorn, M. Blanchard-Desce, L. Meinel, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 14701.

¹²⁴ (a) H.-J. Lee, C.-W. Cho, H. Seo, S. Singha, Y. W. Jun, K.-H. Lee, Y. Jung, K.-T. Kim, S. Park, S. C. Bae, K. H. Ahn, *Chem. Commun.* **2016**, 124. (b) H. Sui, X. Yue, B. Kim, K. D. Belfield, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 17565.

biotoli,¹²⁵ β -amyloidów,¹²⁶ nadtlenu wodoru¹²⁷ czy siarkowodoru,¹²⁸ jak i technologicznych (fotopolimeryzacja indukowana dwufotonowo,¹²⁹ terapia fotodynamiczna¹³⁰ czy trójwymiarowa litografia¹³¹). Niemniej jednak, nadal poszukuje się związków, które będą wykazywały korzystne właściwości nieliniowe.

Najprostszą metodą wprowadzania łączników aryloetenowych jest reakcja sprzęgania Mizorokiego-Hecka.¹³² Reakcja ta zachodzi pomiędzy halogenkiem lub triflanem arylowym/heteroarylowym, a podstawionymi alkenami w obecności układu katalitycznego składającego się z katalizatora (najczęściej na bazie palladu), ligandu i zasady. Zaprojektowane związki powinny wykazywać płaską geometrię, co może przełożyć się bezpośrednio na ich niską rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Stosując podobną ścieżkę syntetyczną jak w przypadku otrzymywania dibromowej pochodnej DPND z łańcuchami *n*-heptylowymi, zaprojektowałem i otrzymałem dibromowany związek na bazie dipirolonaftirydynodionu (**137**) zawierającą dwa *n*-undecylowe łańcuchy alifatyczne w pozycjach 6 oraz 12 (Schemat 30). Obecność tego typu łańcuchów powinna wpłynąć pozytywnie na rozpuszczalność zaprojektowanych molekuł. Następnie, przeprowadziłem reakcję



Schemat 30. Otrzymywanie związku **137**.

¹²⁵ (a) J. H. Lee, C. S. Lim, Y. S. Tian, J. H. Han, B. R. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1216. (b) Z. Yang, N. Zhao, Y. Sun, F. Miao, Y. Liu, X. Liu, Y. Zhang, W. Ai, G. Song, X. Shen, X. Yu, J. Sun, W. Wong, *Chem. Commun.* **2012**, 3442.

¹²⁶ D. Kim, H. Moon, S. H. Baik, S. Singha, Y. W. Jun, T. Wang, K. H. Kim, B. S. Park, J. Jung, I. Mook-Jung, K. H. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6781.

¹²⁷ M. C. Y. Chang, A. Pralle, E. Y. Isacoff, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15392.

¹²⁸ (a) S. K. Das, C. S. Lim, S. Y. Yang, J. H. Han, B. R. Cho, *Chem. Commun.* **2012**, 8395. (b) W. Sun, J. Fan, C. Hu, J. Cao, H. Zhang, X. Xiong, J. Wang, S. Cui, S. Sun, X. Peng, *Chem. Commun.* **2013**, 3890.

¹²⁹ (a) R. Nazir, P. Danilevicius, A. I. Ciuciu, M. Chatzinikolaidou, D. Gray, L. Flamigni, M. Farsari, D. T. Gryko, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3175. (b) J.-F. Xing, M.-L. Zheng, X.-M. Duan, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5031.

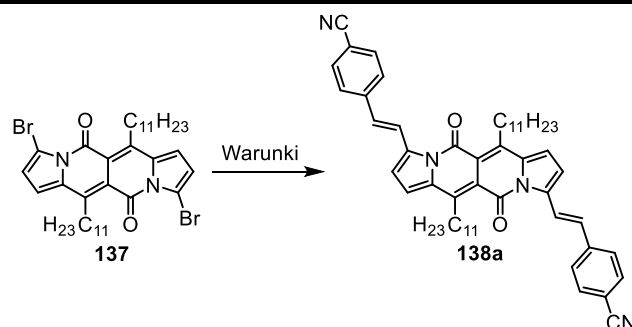
¹³⁰ (a) W. G. Fisher, W. P. Partridge, C. Dees, E. A. Wachter, *Photochem. Photobiol.* **1997**, *66*, 141. (b) Y. Shen, A. J. Shuhendler, D. Ye, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6725.

¹³¹ (a) J. Fischer, G. von Freymann, M. Wegener, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3578. (b) S. Ushiba, S. Shoji, K. Masui, P. Kuray, J. Kono, S. Kawata, *Carbon* **2013**, *59*, 283..

¹³² (a) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320. (b) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, *44*, 581.

Mizorokiego-Hecka pomiędzy otrzymaną pochodną **137**, a 4-cyanostyrenem (Tabela 8) stosując następujące warunki¹³³: Pd(OAc)₂, P(*o*-tol)₃, Et₃N, DMF. Po 24 godzinach ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w 100°C oraz następczej chromatografii kolumnowej otrzymałem produkt **138a** z wydajnością 10%. Należy zauważyć, że rdzeń dipirolonaftyrydynodionu jest jednocześnie α,β -nienasyconym amidem, tzn. że teoretycznie można go rozpatrywać jako akceptor Michaela. Dimetyloformamid, który w powyższej przemianie pełni rolę rozpuszczalnika wykazuje tendencję do rozpadu w podwyższonej temperaturze, a produktem rozpadu jest dimetyloamina (dobry nukleofil). Podczas reakcji Hecka rdzeń dipirolonaftyrydynodionu może reagować z powstającą dimetyloaminą w reakcji typu Michaela, co ostatecznie może prowadzić do produktów ubocznych z „przerwanym”

Tabela 8. Optymalizacja sprzęgania Mizorokiego-Hecka.



Lp.	Parametry reakcji ^a					Wydajność 138a/% ^b
	Styren (ekw.)	Ligand	Zasada (ekw.)	Rozpuszczalnik	Temperatura/°C	
1	3	P(<i>o</i> -tol) ₃	Et ₃ N (3)	DMF (2 mL)	100	10
2	3	P(<i>o</i> -tol) ₃	Et ₃ N (3)	DMF (2 mL)	90	18
3	3	P(<i>o</i> -tol) ₃	DIPEA (3)	DMF (2 mL)	90	25
4	4	P(<i>o</i> -tol) ₃	DIPEA (4)	DMF (2 mL)	90	45
5	4	P(<i>o</i> -tol) ₃	DIPEA (4)	DMF (4 mL)	90	50
6	4	P(<i>o</i> -tol) ₃	DIPEA (0.1 mL)	DMF (6 mL)	90	56
7	4	P(<i>o</i> -tol) ₃	DIPEA (0.1 mL)	DMF (7 mL)	90	54
8	3	P(<i>o</i> -tol) ₃	Et ₃ N (3)	PhMe (2 mL)	90	6
9	3	IMes·HCl	Cs ₂ CO ₃ (3)	DMAc (2 mL)	90	0

^aOgólne warunki reakcji: **137** (0.1 mmola, 59.0 mg), styren, Pd(OAc)₂ (10%mol), ligand (20%mol), zasada, rozpuszczalnik, 24 h. ^bWydajności wyizolowanego produktu.

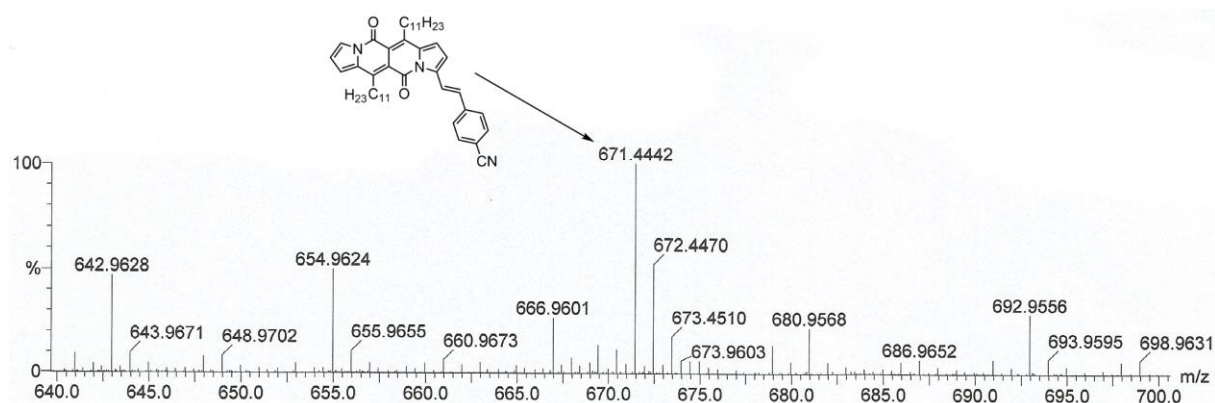
¹³³ R. Nazir, E. Balčiūnas, D. Buczyńska, F. Bourquard, D. Kowalska, D. Gray, S. Maćkowski, M. Farsari, D. T. Gryko, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 2466.

chromoforem, czyli do zmniejszenia całkowitej wydajności produktu **138a**. Dlatego też zdecydowałem się obniżyć temperaturę omawianej reakcji oraz zastosować wyżej wrzącą aminę jako zasadę (DIPEA), co doprowadziło do otrzymania **138a** z wydajnością 25%. Zwiększenie ilości użytego styrenu oraz zasady pozwoliło na uzyskanie wyższej wydajności **138a** - 45%. Należy zauważyć, że produkt pojedynczej reakcji Hecka może się wytrącać z mieszaniny reakcyjnej z powodu zintensyfikowanych oddziaływań typu π - π (ang. π - π *stacking*), co znacznie zmniejsza szansę na zajście drugiej reakcji sprzęgania. Z tego powodu postanowiłem zwiększyć ilość użytego rozpuszczalnika, co pozwoliło na dalsze podwyższenie wydajności reakcji do 50%. Najwyższą wydajność dla omawianej przemiany (56%) uzyskałem stosując duży nadmiar zasady oraz 6 mL dimetyloformamidu (w skali 0.1 mmola substratu). Ponowne zwiększenie objętości użytego rozpuszczalnika nie poprawiło wydajności sprzęgania Mizorokiego-Hecka. W przypadku zmiany rozpuszczalnika na toluen, który nie ma tendencji do rozkładania się w podwyższonej temperaturze, związek **138a** otrzymałem z jedynie 6% wydajnością. Stosując IMes·HCl¹³⁴ jako prekursor ligandu typu karbenowego nie zanotowałem powstawania docelowego produktu (zgodnie z chromatografią cienkowsarstwową TLC).

Z mieszaniny reakcyjnej powstałej w wyniku reakcji związku **137** z 4-cyjanostyrenem wydzieliłem bardzo małą ilość (~ 5 mg) różowej frakcji, która zawierała barwnik posiadający czerwoną fluorescencję oraz inne produkty uboczne. Związek ten wydawał się być produktem pojedynczej reakcji Mizorokiego-Hecka, jednak zgodnie z wynikiem wysokorozdzielczej analizy masowej (HRMS) powstał on w wyniku pojedynczej reakcji Hecka oraz następczego debromowania (Rysunek 19). Halogenki organiczne ulegają często reakcji dehalogenowania podczas sprzęgań katalizowanych metalami przejściowymi, np. w obecności rozpuszczalników protyicznych lub dimetyloformamidu w reakcji Suzukiego-Miyaury.¹³⁵ Wymienione rozpuszczalniki działają w tym przypadku jako formalne donory anionów wodorkowych, co faworyzuje zajście procesu β -eliminacji, w wyniku którego następuje odejście grupy aryłowej w postaci Ar-H. Mała ilość wydzielonej frakcji (czyli mała ilość związku debromowania) może sugerować, że potencjalny proces β -eliminacji ma marginalny wpływ na ostateczny wynik reakcji Mizorokiego-Hecka. W tej samej mieszaninie reakcyjnej nie zanotowałem obecności produktu podwójnego debromowania, czyli związku **136**.

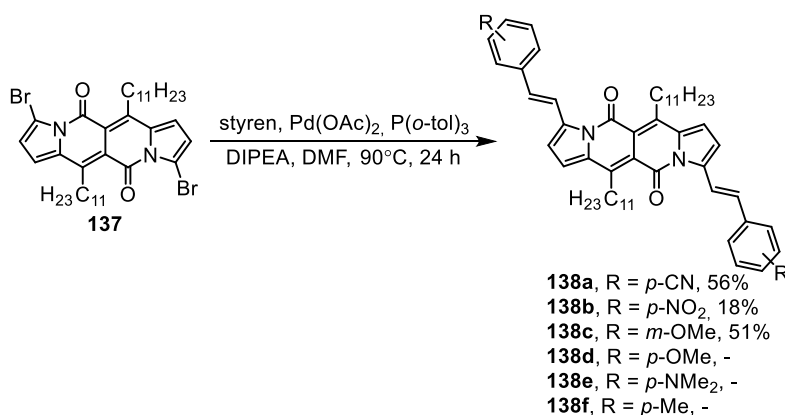
¹³⁴ H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046.

¹³⁵ L. Ghosez, C. Franc, F. Denonne, C. Cuisinier, R. Touillaux, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1827.



Rysunek 19. Analiza masowa (EI HR) potwierdzająca obecność związku debromowanego w mieszaninie reakcyjnej.

Następnie zbadałem zakres stosowalności opracowanych warunków sprzęgania typu Hecka (Schemat 31). Wprowadzenie do reakcji 4-nitrostyrenu czy 3-metoksystyrenu jako partnerów alkenowych pozwoliło na otrzymanie barwników **138b** i **138c** z wydajnościami kolejno 18 oraz 51%. Niska wydajność związku **138b** związana jest głównie z jego bardzo słabą rozpuszczalnością, a co za tym idzie oczyszczanie **138b** za pomocą chromatografii kolumnowej było mniej efektywne niż w pozostałych przypadkach. W toku badań przeprowadziłem również reakcje sprzęgania z trzema innymi styrenami: 4-metoksystyrenem, 4-dimetyloaminostyrenem oraz 4-metylstyrenem. Dla pierwszych dwóch z wymienionych styrenów otrzymałem skomplikowane mieszaniny reakcyjne, z których nie udało mi się wydzielić produktów głównych w czystej postaci. W przypadku 4-metylstyrenu dodatkowym utrudnieniem był fakt że substrat, produkt pojedynczej oraz podwójnej reakcji Mizorokiego-Hecka wykazywały zbliżone powinowactwo do fazy stacjonarnej, co ostatecznie uniemożliwiło otrzymanie tych związków w czystej postaci.

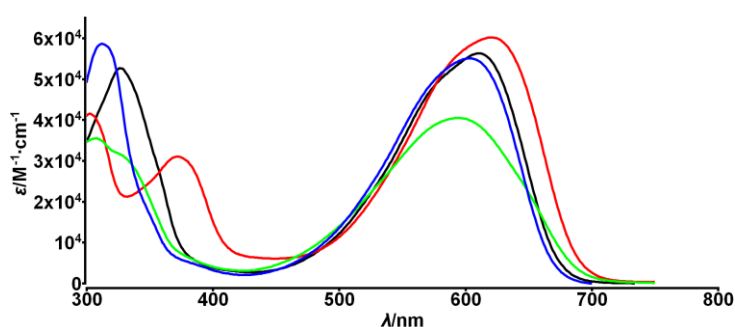


Schemat 31. Zakres stosowalności zoptymalizowanej reakcji Mizorokiego-Hecka.

Liniowe właściwości fotofizyczne otrzymanych związków **138a-c** zbadałem za pomocą spektroskopii UV-VIS w dichlorometanie (Wykres 6 i Tabela 9). Otrzymane wartości zostały porównane z właściwościami uzyskanymi wcześniej dla pochodnych z łącznikami aryloetynowymi. W widmach absorpcji związków **138a-c** posiadających łączniki aryloetenowe obecne są dwa główne pasma absorpcyjne: pierwsze położone przy długościach fali mniejszych niż 400 nm, natomiast drugie położone jest powyżej 600 nm. Wszystkie te związki charakteryzują się głęboką, niebieską barwą w roztworze dzięki wysokiemu współczynnikowi molowemu absorpcji ($\sim 5\text{-}6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Długofalowe pasma absorpcji związków **138a-c** są przesunięte batochromowo w stosunku do maksimum absorpcji wyznaczonego dla rdzenia dipirolonaftyrydynodionu w dichlorometanie (Tabela 6) o $\sim 85\text{-}125 \text{ nm}$, a położenie tych pasm jest zależne od charakteru elektronowego podstawników na peryferiach cząsteczki. Dla potrzeb dalszego wyvodu, związek posiadający grupy metoksylowe położone w pozycjach *meta* względem łączników etenowych obrałem jako referencyjny. Można zauważyć, że długofalowe pasma absorpcji dla związków zawierających podstawniki elektroakceptorowe na peryferiach są przesunięte batochromowo w stosunku do długofalowego pasma absorpcji wyznaczonego dla związku referencyjnego. Odwrotnie, dla serii związków posiadających łączniki aryloetynowe najbardziej batochromowo przesunięte długofalowe pasmo absorpcji zostało wyznaczone dla związku zawierającego grupy dimetyloaminowe na peryferiach. Najniższa wartość ϵ została wyznaczona dla związku referencyjnego, co podkreśla słaby stopień sprzężenia pomiędzy rdzeniem DPND, a podstawnikami metoksyłowymi zlokalizowanymi w pozycjach *meta* względem łączników, natomiast najwyższą wartość wyznaczyłem dla związku **138b** (z grupami NO_2 zlokalizowanymi w pozycjach *para* względem łączników). W przypadku związków **134a** oraz **134c-d** najwyższą wartości ϵ wyznaczono dla związków zawierających grupy NO_2 lub NMe_2 na peryferiach. Fakt ten może sugerować, że rdzeń DPND posiada właściwości ambipolarne, tzn. może odgrywać rolę donora lub akceptora elektronów, w zależności od charakteru podstawników na peryferiach.²

Maksima emisji dla związków **138a-c** mieszczą się w zakresie 662-699 nm i są jednocześnie batochromowo przesunięte względem pasm wyznaczonych dla związków **134a** i **134c**, podczas gdy maksimum emisji dla związku **134d** położone jest w rejonie podczerwonym (736 nm). Otrzymane związki (**138a-c**) charakteryzują się relatywnie niskimi wartościami przesunięć Stokes'a, co oznacza że należy się spodziewać małych różnic pomiędzy

geometriami stanu podstawowego oraz singletowego stanu wzbudzonego. Barwniki posiadające łączniki aryloetenowe cechują bardzo niskie wydajności kwantowe fluorescencji Φ_{fl} (0.022-0.041) w porównaniu do barwników zawierających w swej strukturze wiązania potrójne (0.17-0.51), co może być spowodowane obecnością dodatkowego mechanizmu deekscytacji stanu wzbudzonego związanego z izomeryzacją wiązań podwójnych.¹³⁶ Ponadto, nie można wykluczać że stany trypletowe otrzymanych pochodnych są położone blisko, lub są wręcz izoenergetyczne w porównaniu do wzbudzonego stanu singletowego, co zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia innego mechanizmu deekscytacji - przejścia międzysystemowego (ang. *intersystem crossing, ISC*). Najwyższą wartość Φ_{fl} wyznaczyłem dla pochodnej **138c**, natomiast najniższą wartość Φ_{fl} obliczyłem dla związku zawierającego grupy nitrowe na peryferiach (**138b**). W pracy z 2016 roku autorzy dowiedli, że związek **134a** charakteryzuje się wyjątkowo wysoką wydajnością kwantową fluorescencji,² choć grupy nitrowe w większości przypadków pełnią rolę wygaszaczy fluorescencji (Rozdział 9.6).



Wykres 6. Wykresy absorpcji jednofotonowej dla związków **138a** (czarny), **138b** (czerwony) oraz **138c** (niebieski).

Tabela 9. Właściwości fotofizyczne pochodnych otrzymanych za pomocą reakcji Mizorokiego-Hecka oraz dipirolonaftyrydynodionów otrzymanych wcześniej.

Związek	λ_{abs}/nm	$10^{-4} \cdot \epsilon/M^{-1} \cdot cm^{-1}$	λ_{em}/nm	Φ_{fl}^b	$\Delta SS/cm^{-1}^a$
138a	326, 610	5.3, 5.6	671	0.022	1500
138b	326, 372, 621	4.1, 3.1, 6.0	699	0.016	1800
138c	312, 603	5.9, 5.5	662	0.041	1500
134a^c	355, 599	2.7, 5.7	633	0.51	900
134c^c	302, 601	4.7, 5.2	643	0.59	1100
134d^c	303, 645	6.1, 5.7	736	0.17	1900

^aPrzesunięcie Stokes'a. ^bFiolet krezylowy jako odnośnik ($\Phi_{fl} = 0.54$ w metanolu). ^cDane zaczerpnięto z literatury (Tabela 6).²

¹³⁶ P. J. McCartin, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2980.

Pomiary absorpcji dwufotonowej zostały wykonane oraz zanalizowane przez grupę prof. K. Kamady z Japonii. Ze względu na niskie wartości wydajności kwantowej fluorescencji pomiary zostały wykonane metodą Z-scan,¹³⁷ a skanowanie zostało przeprowadzone w zakresie 720-960 nm dla roztworów w dichlorometanie. Pomiary zostały wykonane równocześnie dla związków z łącznikami aryloetynowymi, a wszystkie wyniki zostały zebrane w Tabeli 10.

Dla związków **138a** oraz **138b** zanotowano najwyższe wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową (σ_2), przekraczające wartość 5000 GM (1 GM = $10^{-50} \cdot \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1} \cdot \text{molekuła}^{-1}$). Wartość σ_2 wyznaczona dla związku **138c** okazała się być ponad dwa razy mniejsza, co oznacza że wprowadzenie podstawników elektronoakceptorowych na peryferiach jest kluczowe dla uzyskania wysokich wartości σ_2 . Wśród pochodnych z łącznikami aryloetynowymi najwyższą wartość σ_2 wyznaczono również dla związku z grupami NO₂ na peryferiach, choć związek **134d** wykazuje również relatywnie wysoką wartość.

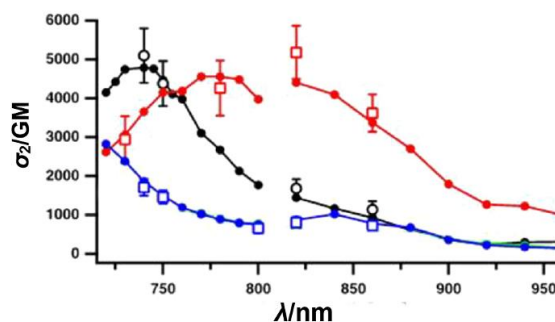
Jasność dwufotonowa ($\sigma_2 \cdot \Phi_{\text{fl}}$) jest niezwykle ważnym parametrem, który należy brać pod uwagę przy projektowaniu znaczników fluorescencyjnych do zastosowań biologicznych. Ze względu na bardzo niskie wartości Φ_{fl} związki **138a-c** wykazują niskie wartości jasności dwufotonowej pomimo wysokich wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową. Dla barwników z łącznikami aryloetynowymi najwyższą wartość $\sigma_2 \cdot \Phi_{\text{fl}}$ obliczono dla pochodnej z grupami nitrowymi na peryferiach.

Tabela 10. Właściwości dwufotonowe dla pochodnych **138a-c**, **134a** oraz **134c-d**.

Związek	$\lambda_{\text{TPA}}^{\text{max}}/\text{nm}$	$\sigma_2/\text{GM} (\pm \text{błąd})$	$\sigma_2 \cdot \Phi_{\text{fl}}/\text{GM}$	$\sigma_2/M^a/\text{GM} \cdot \text{g}^{-1}$
138a	740	5100 (700)	112	9.8
138b	820	5180 (670)	83	9.3
138c	740	1710 (210)	70	3.2
134a^b	720	2840 (340)	1450	5.1
134c^b	720	850 (150)	500	1.6
134d^b	860	1990 (330)	340	3.6

^aM - masa molekularna cząsteczki danego barwnika obliczona przy założeniu Alk = Me. ^bDane zaczerpnięto z literatury.²

¹³⁷ (a) M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. G. Hagan, E. W. van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, 26, 760. (b) K. Kamada, K. Matsunaga, A. Yoshino, K. Ohta, *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, 20, 529.



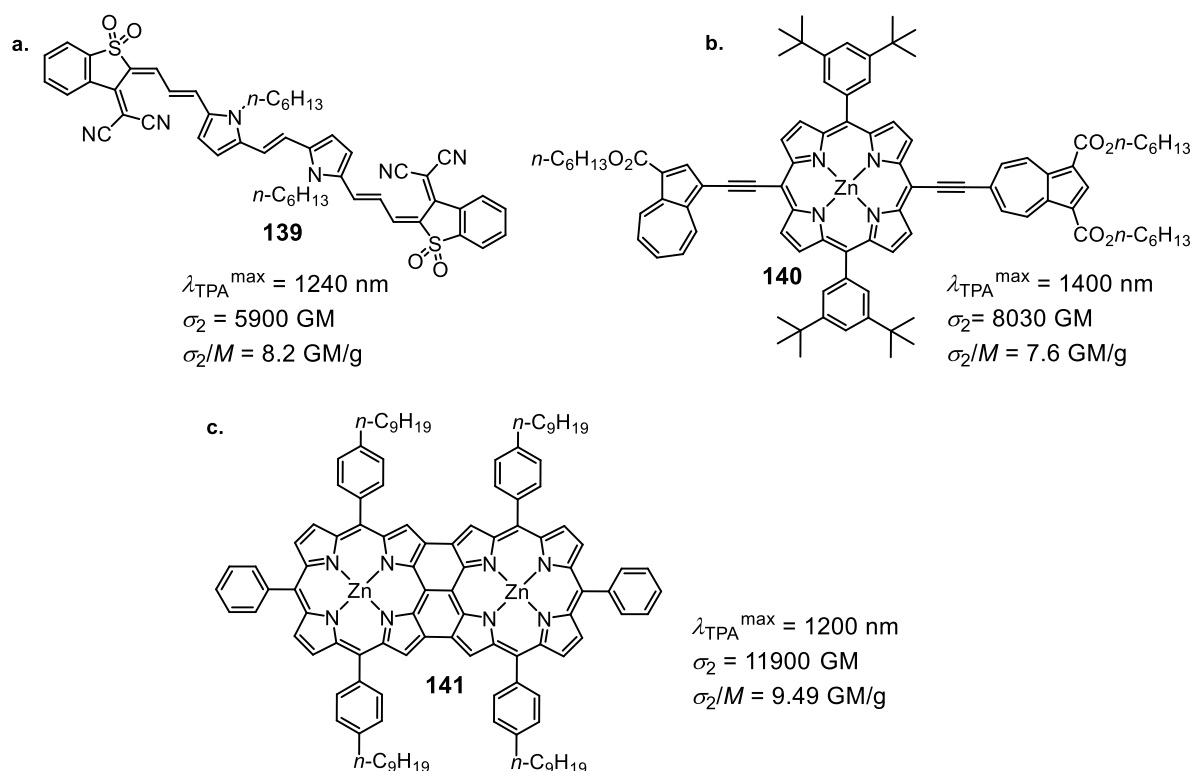
Wykres 7. Wykresy absorpcji dwufotonowej dla związków **138a** (czarny), **138b** (czerwony) and **138c** (niebieski).

Kolejnym istotnym parametrem brany pod uwagę przy projektowaniu wydajnych materiałów wykazujących właściwości dwufotonowe jest parametr definiowany jako σ_2/M , tzn. wartość przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową skalowana przez masę molekularną szkieletu odpowiedzialnego za właściwości dwufotonowe. Pośród wszystkich analizowanych związków najwyższe wartości tego parametru zostały wyznaczone dla związków z grupami elektronoakceptorowymi na peryferiach (Tabela 10). Najwyższy stosunek σ_2/M (9.8 oraz 9.3 GM·g⁻¹) wykazują pochodne z łącznikami aryloetenowymi. Pewną zgodność co do wartości σ_2 oraz σ_2/M zanotowano dla związków **138a** i **138b**, oraz związkiem otrzymanym w grupie Mardera¹³⁸ (Rysunek 20, a), choć maksimum pasma absorpcji dwufotonowej dla związku **139** jest batochromowo przesunięte względem maksimum otrzymanych dla pochodnych dipirolonaftyrydynodionu. Biorąc pod uwagę większe struktury, podobne wartości σ_2/M zostały obliczone dla pochodnej porfiryny typu D-A zawierającej szkielety azulenu¹³⁹ (Rysunek 20, b), lub dla taśmy porfirynowej składającej się z dwóch jednostek porfirynowych¹⁴⁰ (Rysunek 20, c). W tym wypadku, duże wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową niwelowane są przez dużą masę molekularną tych związków, co w rezultacie prowadzi do podobnych wartości współczynnika σ_2/M w porównaniu do barwników **138a** oraz **138b**.

¹³⁸ S. J. Zheng, A. Leclercq, J. Fu, L. Beverina, L. A. Padilha, E. Zojer, K. Schmidt, S. Barlow, J. D. Luo, S. H. Jiang, A. K. Y. Jen, Y. P. Yi, Z. G. Shuai, E. W. van Stryland, D. J. Hagan, J. L. Bredas, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 432.

¹³⁹ K. S. Kim, S. B. Noh, T. Katsuda, S. Ito, A. Osuka, D. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, 2479.

¹⁴⁰ T. K. Ahn, K. S. Kim, D. Y. Kim, S. B. Noh, N. Aratani, C. Ikeda, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1700.



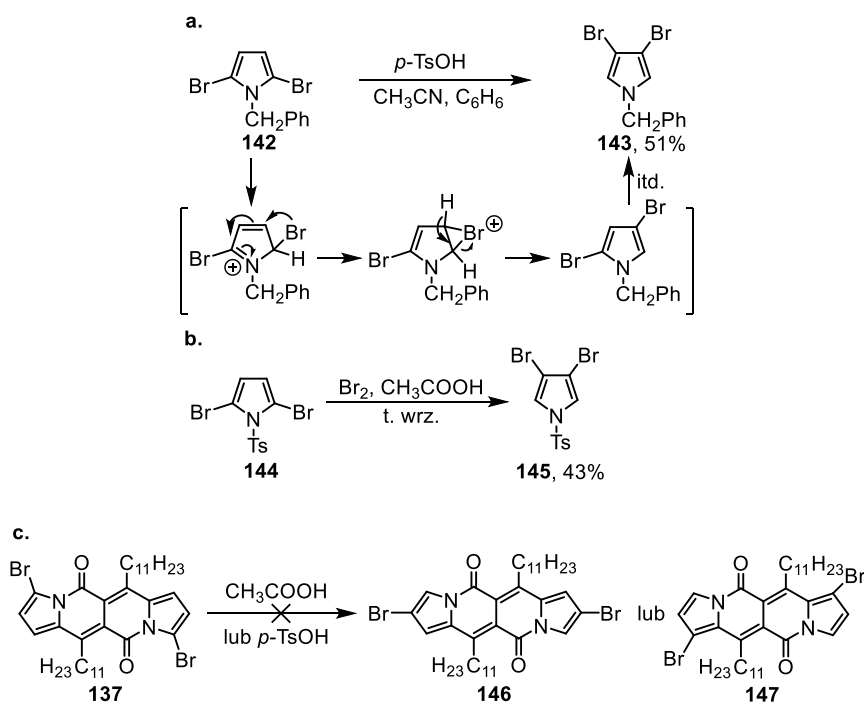
Rysunek 20. Literaturowe przykłady molekuł o wysokim współczynniku σ_2/M .

Nasi współpracownicy z Japonii zastosowali metody teoretyczne aby określić, jaka jest natura przejść elektronowych zarówno dla pochodnych z grupami elektronodonorowymi, jak i elektroakceptorowymi.¹⁴¹ Obliczenia wykazały, że przejście $S_0 \rightarrow S_2$ jest odpowiedzialne za pojawienie się głównego pasma absorpcji dwufotonowej. Zgodnie z regułami wyboru dla molekuł centrosymetrycznych,^{angew anderson} przejście to jest zabronione w teorii absorpcji jednofotonowej i jednocześnie dozwolone w teorii absorpcji dwufotonowej. W zależności od charakteru elektronowego podstawników na peryferiach cząsteczki oraz łącznika, przejście $S_0 \rightarrow S_2$ jest opisywane przez zmienny udział przejść HOMO-1 \rightarrow LUMO oraz HOMO \rightarrow LUMO+1. Wysokie wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową związane są z korzystnym rozkładem gęstości elektronowej właśnie na wymienionych powyżej orbitalach. Dalsza, bardziej skomplikowana analiza składowych widma absorpcji dwufotonowej za pomocą obliczeń teoretycznych wychodzi poza zakres niniejszej pracy.

W literaturze znane są przykłady katalizowanej kwasem reakcji przegrupowania atomu bromu zachodzącej w obrębie szkieletu *N*-zabezpieczonych α -bromopiroli prowadzące do

¹⁴¹ B. Sadowski, H. Kita, M. Grzybowski, K. Kamada, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7254.

trwalszych termodynamicznie, *N*-zabezpieczonych β -bromopiroli (Schemat 32, a,b).¹⁴² Zainspirowany pracami o tej tematyce podjąłem próby przeprowadzenia reakcji przegrupowania bromu w obrębie szkieletu 3,9-dibromodipirolonafityrydynodionu **137** (Schemat 32, c). Uzyskanie dostępu do przegrupowanych pochodnych typu **146** lub **147** pozwoliłoby na otrzymanie izomerycznych względem **138** barwników z łącznikami aryloetenowymi. Związek **137** okazał się być słabo rozpuszczalny w lodowatym kwasie octowym^{142a} w temperaturze pokojowej. Prowadzenie reakcji w temperaturze 80°C przez 1 godzinę prowadziło wyłącznie do produktu debromowania **136**, który wydzieliłem z wydajnością 80%. Zastosowanie mocniejszego kwasu w stosunku do kwasu octowego, tzn. kwasu *p*-toluenosulfonowego^{142b} prowadziło wyłącznie do rozpadu substratu **137** już w temperaturze pokojowej.



Schemat 32. (a) Literaturowe przykłady przegrupowań bromopiroli katalizowanych kwasem. (b) Próby przeprowadzenia reakcji przegrupowania związku **137**.

¹⁴² (a) C. Zonta, F. Fabris, O. De Lucchi, *Org. Lett.* **2005**, 1003. (b) D.-S. Choi, S. Huang, M. Huang, T. S. Barnard, R. D. Adams, J. M. Seminario, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2646.

9.3. Bezpośrednie borylowanie

Reakcja otrzymywania 3,9-dibromodipirolonaftirydynodionu (**132** lub **137**) wydaje się być dosyć wydajną, ale jednocześnie jest to proces praco- i czasochłonny (w trakcie reakcji bromowania powstają również produkty zawierające 1 lub 3 atomy bromu w cząsteczce i oddzielenie ich znacznie wydłuża proces otrzymywania pochodnych 3,9-dibromowanych). Postanowiłem zbadać, czy możliwe jest otrzymanie pochodnych DPND zawierających bor, by później taką pochodną wprowadzić w reakcję sprzęgania Suzukiego-Miyaury¹⁴³ z różnego rodzaju halogenkami aryłowymi/heteroaryłowymi. W porównaniu do reakcji Mizorokiego-Hecka reakcja Suzukiego-Miyaury, zachodząca pomiędzy halogenkiem a związkiem boroorganicznym (kwasem lub estrem boronowym) nie wymaga obecności suchego rozpuszczalnika. Reakcję tego typu prowadzi się najczęściej w odtlenionej mieszaninie rozpuszczalnika organicznego (np. toluen, THF czy dioksan) oraz wody. Inną, według mnie równie ważną zaletą tej reakcji jest duża ilość komercyjnie dostępnych bromków oraz jodków aryłowych/heteroaryłowych.

Warunki reakcji bezpośredniego borylowania, stosowane dla bogatych w elektrony pierścieni heterocyklicznych¹⁴⁴ nie dały żadnego rezultatu (Tabela 11, wiersz 1). Identyczny wynik reakcji borylowania szkieletu DPND otrzymałem stosując tetrametylofenantrolinę jako ligand (Tabela 11, wiersz 2).¹⁴⁵ Zmiana rozpuszczalnika, podwyższenie temperatury reakcji oraz zastosowanie zwiększonej ilości odczynnika borylującego prowadziły również do wydzielenia wyłącznie substratu (Tabela 11, wiersz 3).¹⁴⁶ Najostrzejsze warunki reakcji borylowania zostały opisane przez grupę Scotta w celu sześciokrotnego borylowania korannulenu.¹⁴⁷ Reakcja barwnika **125c** w tych warunkach z odczynnikiem borylującym przebiegała wolno, niemniej jednak za pomocą analizy TLC można było stwierdzić obecność fluorescencyjnych produktów o jasnozielonej barwie. Wydzielenie tych związków z dosyć skomplikowanej mieszaniny reakcyjnej za pomocą chromatografii kolumnowej zakończyło się

¹⁴³ (a) N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron. Lett.* **1979**, 20, 3437. (b) N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Comm.* **1979**, 866. (c) N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.

¹⁴⁴ D. W. Robbins, J. F. Hartwig, *Org. Lett.*, **2012**, 4266.

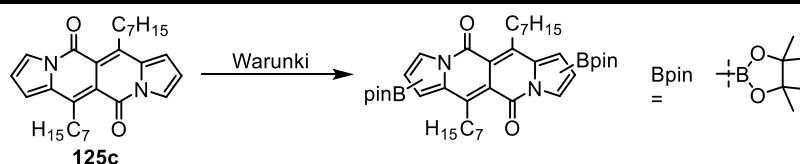
¹⁴⁵ M. A. Larsen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4287.

¹⁴⁶ J. Chen, M. Mizumura, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5942.

¹⁴⁷ M. N. Eliseeva, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15169.

niepowodzeniem, prawdopodobnie z powodu dużej nietrwałości borylowanego DPND w warunkach oczyszczania. Zmiana rozpuszczalnika i podwyższenie temperatury (Tabela 11, wiersz 5) prowadziło do zwiększenia stopnia przereagowania, lecz podobnie jak w poprzednim przypadku prawdopodobne produkty reakcji borylowania okazały się zbyt nietrwałe, by je wydzielić w czystej postaci. Reakcja protodeboronowania¹⁴⁸ zachodzi w obecności wody oraz kwasów i jest procesem ubocznym w wielu reakcjach, w których reagentem jest związek boroorganiczny. Tego typu proces może również zachodzić podczas chromatografii kolumnowej. Wydzielenie jakiegokolwiek produktu w czystej postaci za pomocą krystalizacji również zakończyło się niepowodzeniem.

Tabela 11. Wyniki reakcji bezpośredniego borylowania szkieletu DPND.



Lp.	Warunki	Wynik reakcji
1	[Ir(cod)OMe] ₂ (2.5% _{mol}), dtbpy (5.0% _{mol}), B ₂ pin ₂ (0.5 ekw.), THF, 80°C	brak reakcji
2	[Ir(cod)OMe] ₂ (2.5% _{mol}), Me ₄ phen (5.0% _{mol}), B ₂ pin ₂ (0.5 ekw.), THF, 80°C	brak reakcji
3	[Ir(cod)OMe] ₂ (2.5% _{mol}), dtbpy (5.0% _{mol}), B ₂ pin ₂ (1.0 ekw.), dioksan, 100°C	brak reakcji
4	[Ir(cod)OMe] ₂ (20 % _{mol}), dtbpy (40% _{mol}), B ₂ pin ₂ (0.5 ekw.), THF, 80°C	niski stopień przereagowania, brak wydzielonego produktu
5	[Ir(cod)OMe] ₂ (20% _{mol}), dtbpy (40% _{mol}), B ₂ pin ₂ (0.5 ekw.), dioksan, 100°C	przereagowanie całkowite, brak wydzielonego produktu

9.4. Bezpośrednie arylowanie – dostęp do bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów

Metoda funkcjonalizacji szkieletów heterocyklicznych poprzez sekwencję reakcji halogenowania/sprzęgania ma dwie istotne wady: (1) reakcję halogenowania związku heterocyklicznego, takiego jak tiofen czy pirol trudno jest zatrzymać na etapie produktu mono-

¹⁴⁸ P. A. Cox, A. G. Leach, A. D. Campbell, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9145.

lub bis-halogenowania, głównie ze względu na ich wysoką reaktywność względem odczynnika halogenującego. Otrzymane pochodne często wykazują podobne powinowactwo do fazy stacjonarnej, co znacznie utrudnia rozdzielenie powstałej mieszaniny. (2) W reakcjach sprzęgania typu Suzukiego-Miyaura czy Stillego należy zastosować prefunkcjonalizowane substraty, zawierające grupy funkcyjne na bazie boru czy cyny, które z kolei otrzymuje się głównie z halogenków arylowych/heteroarylowych. Poza tym, pochodne organiczne cyny są trujące i zaleca się unikanie reakcji z ich udziałem w codziennej pracy. Znakomitym przykładem metodologii, która omija wszystkie te niedogodności jest reakcja bezpośredniego arylowania, która zachodzi najczęściej pomiędzy relatywnie bogatym w elektrony związkiem heterocyklicznym oraz halogenkiem arylowym. Kolejną zaletą tej metody jest cena oraz dostępność komercyjna halogenków arylowych/heteroarylowych. W literaturze można znaleźć wiele przykładów szkieletów, m. in. diketopirolopirole,⁵³ indolizyny¹⁴⁹ czy BODIPY,¹⁵⁰ których właściwości fotofizyczne były modyfikowane w szerokim zakresie poprzez wprowadzenie pierścieni arylowych zawierających grupy funkcyjne o różnym charakterze elektronowym, stosując właśnie reakcję bezpośredniego arylowania. Biorąc pod uwagę wszystkie cechy tej metody wymienione powyżej postanowiłem opracować warunki, które pozwolą na wprowadzenie podstawionych pierścieni arylowych do szkieletu dipirolonaftirydynodionu. Jako modelowy bromek arylu wybrałem 4-bromoanizol.

Na początku zdecydowałem się na sprawdzenie różnych warunków reakcji arylowania dostępnych w literaturze. Pierwszą metodą jaką zastosowałem w procesie optymalizacji była metoda wykorzystująca wodorotlenek palladu(II) zaadsorbowany na węglu (Tabela 12, wiersz 1),¹⁵¹ stosowany wcześniej jako katalizator w reakcji bezpośredniego arylowania pierścieni arylowych, czy rdzenia imidazo[1,2-*a*]pirydyny. Po 12 godzinach prowadzenia reakcji zaobserwowałem ślady różowego produktu wykazującego czerwoną fluorescencję ale po upływie następnych 12 godzin nie zaobserwowałem już żadnego kolorowego produktu stosując analizę TLC.

¹⁴⁹ B. Liu, Z. Wang, N. Wu, M. Li, J. You, J. Lan, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1599.

¹⁵⁰ B. Verbalen, V. Leen, L. Wang, N. Boens, W. Dehaen, *Chem. Commun.* **2012**, 9129.

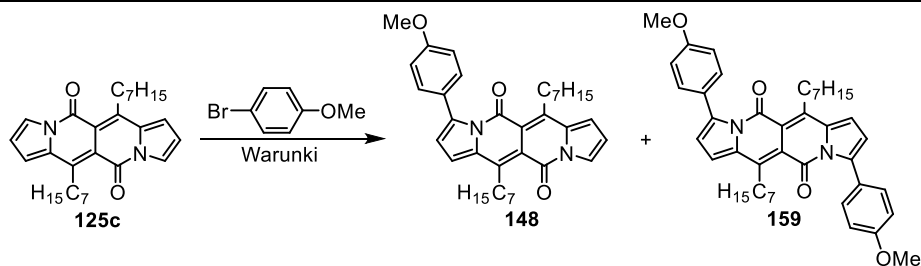
¹⁵¹ (a) M. Parisien, D. Valette, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7578. (b) R. R. Singhaus, R. C. Bernotas, R. Steffan, Edward Matelan, E. Quinet, P. Nambi, I. Feingold, C. Huselton, A. Wilhelmsson, A. Goos-Nilsson, J. Wrobel, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 521. (c) D. Firmansyah, I. Deperasińska, O. Vakuliuk, M. Banasiewicz, M. Tasiór, A. Makarewicz, M. K. Cyrański, B. Kozankiewicz, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* **2016**, 1262.

W przypadku katalizatora PdCl(C₃H₅)(dppb) (Tabela 12, wiersz 2), który był wcześniej stosowany do arylowania sterycznie zatłoczonych piroli,¹⁵² otrzymałem produkt docelowy z wydajnością 10% oraz ślady produktu monoarylowanego. Co ciekawe, analiza TLC nie wskazywała na powstawanie innych produktów ubocznych, co może oznaczać że większość substratu uległa rozpadowi. Jedną z głównych przyczyn opisanych wcześniej niepowodzeń może być brak kompatybilności pomiędzy cząsteczką rdzenia DPND, a polarnym rozpuszczalnikiem - DMAc.

W 2012 roku Dehaen i współpracownicy¹⁵⁰ opracowali metodę arylowania szkieletu BODIPY bazującą na układzie katalitycznym złożonym z Pd(OAc)₂ jako katalizatora, PCy₃·HBF₄ jako ligandu, kwasu piwailowego (PivOH) jako reagenta dodatkowego, K₂CO₃ jako zasady oraz toluenu jako rozpuszczalnika. (Tabela 12, wiersz 3). Stosując powyższe warunki zaobserwowałem ponad trzykrotny wzrost wydajności produktu **159** po 70 godzinach ogrzewania. Jednocześnie zauważyłem, że w otrzymanej mieszaninie poreakcyjnej obecne są ślady substratu oraz pewna ilość produktu monoarylowania, którego nie zdołałem wydzielić w czystej postaci. Biorąc pod uwagę niecałkowity stopień przereagowania substratu, w następnych krokach postanowiłem sprawdzić wpływ innych katalizatorów, ligandów, zasad oraz rozpuszczalników na wydajność produktu bisarylowania **159** (Tabela 12 oraz Wykres 8). Wśród testowanych katalizatorów innych niż octan palladu(II), zastosowanie Pd₂dba₃ pozwoliło na ok. dwukrotne podniesienie wydajności związku **159** (do 63%). Pomimo sprawdzenia pięciu innych ligandów (Tabela 12, wiersze 6-10) nie udało się podwyższyć wydajności związku **159**. Układy katalityczne składające się z zasady innej niż węglan potasu okazały się być mniej efektywne (Tabela 12, wiersze 11-14), chociaż w przypadku węglanu cezu uzyskałem ponad pięćdziesięcioprocentową wydajność **159**. W przypadku zmiany rozpuszczalnika na dioksan, DMF lub DMSO nie osiągnąłem wydajności większej niż 20% (Tabela 12, wiersze 15-17). Najwyższą wydajność (64%) uzyskałem stosując większy nadmiar 4-bromoanizolu (Tabela 12, wiersz 18).

¹⁵² (a) S. Bensaïd, H. Doucet, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7655. (b) Y. Xu, L. Zhao, Y. Li, H. Doucet, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1423. (c) L. Zhao, C. Bruneau, H. Doucet, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 255. (d) M. Krzeszewski, B. Thorsted, J. Brewer, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3119.

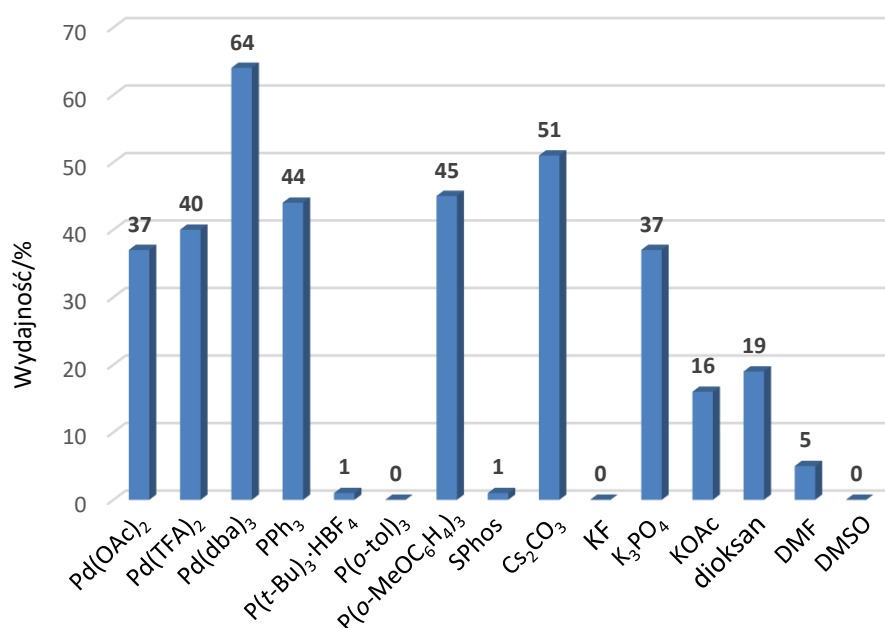
Tabela 12. Optymalizacja reakcji bezpośredniego arylowania rdzenia DPND.



Lp.	Parametry reakcji ^a				Wydajność/% ^e			
	Katalizator	Ligand	Zasada	Rozpuszczalnik	Czas/h	125c	148	159
1	Pd(OH) ₂ /C	-	KOAc	DMAc	24	0	0	0
2	PdCl(C ₃ H ₅) (dppb)	-	KOAc	DMAc	24	0	ślady	10
3	Pd(OAc) ₂	PCy ₃ ·HBF ₄	K ₂ CO ₃	PhMe	70	ślady	0 ^b	37
4	Pd(TFA) ₂	PCy ₃ ·HBF ₄	K ₂ CO ₃	PhMe	70	0	0	40
5	Pd ₂ (dba) ₃	PCy ₃ ·HBF ₄	K ₂ CO ₃	PhMe	70	0	ślady	63
6	Pd ₂ (dba) ₃	PPh ₃	K ₂ CO ₃	PhMe	70	0 ^b	0 ^b	44
7	Pd ₂ (dba) ₃	P(<i>t</i> -Bu) ₃ ·HBF ₄	K ₂ CO ₃	PhMe	4 dni	70	ślady	ślady
8	Pd ₂ (dba) ₃	P(<i>o</i> -tol) ₃	K ₂ CO ₃	PhMe	4 dni	74	ślady	0
9	Pd ₂ (dba) ₃	P(<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃	K ₂ CO ₃	PhMe	70	20	0 ^b	45
10	Pd ₂ (dba) ₃	SPhos	K ₂ CO ₃	PhMe	4 dni	60	ślady	ślady
11	Pd ₂ (dba) ₃	PCy ₃ ·HBF ₄	Cs ₂ CO ₃	PhMe	70	0	ślady	51
12	Pd ₂ (dba) ₃	PCy ₃ ·HBF ₄	KF	PhMe	24	22	0	0
13	Pd ₂ (dba) ₃	PCy ₃ ·HBF ₄	K ₃ PO ₄	PhMe	70	ślady	ślady	37
14	Pd ₂ (dba) ₃	PCy ₃ ·HBF ₄	KOAc	PhMe	5 dni	28	0 ^b	16
15 ^c	Pd ₂ (dba) ₃	PCy ₃ ·HBF ₄	K ₂ CO ₃	dioksan	70	ślady	ślady	19
16	Pd ₂ (dba) ₃	PCy ₃ ·HBF ₄	K ₂ CO ₃	DMF	70	30	ślady	5
17	Pd ₂ (dba) ₃	PCy ₃ ·HBF ₄	K ₂ CO ₃	DMSO	30	0	0	0
18^d	Pd₂(dba)₃	PCy₃·HBF₄	K₂CO₃	PhMe	60	0	0	64

^aWarunki reakcji: **125c** (0.05 mmol, 22.0 mg), 4-bromoanizol (25.2 mg, 0.135 mmol, 2.5 ekw.), katalizator (10%_{mol}), ligand (20%_{mol}), PivOH (60%_{mol}), zasada (4.0 ekw.), rozpuszczalnik (1 mL), 120°C. ^bNie wyizolowano z powodu skomplikowanej mieszaniny reakcyjnej. ^cReakcję przeprowadzono w temperaturze 110°C. ^dUżyto 2.7 ekw. bromoarenu. ^eWydajności wyizolowanego produktu.

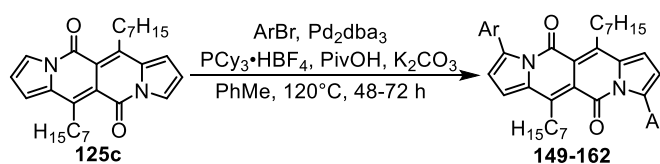
Następnie sprawdziłem stosowalność opracowanych warunków przeprowadzając szereg reakcji pomiędzy **125c** oraz bromoareny zawierającymi grupy o różnym charakterze elektronowym (Schemat 33). Najlepsze wydajności uzyskałem dla bromków aryłu podstawionych w pozycji *para* grupami elektronoakceptorowym (CN, NO₂, CO₂Et). Dla związku



Wykres 8. Zmiany wydajności produktu **159** w zależności od katalizatora, ligandu, zasady oraz rozpuszczalnika. Początkowe warunki – Tabela 12, wiersz 3.

152 wykonałem serię widm dwuwymiarowych (COSY, NOESY, HMBC, HSQC), które potwierdziły że reakcja bezpośredniego arylowania zachodzi w pozycjach 3 oraz 9. Zaskakująco dobre wyniki zanotowałem dla bromoarenow podstawionych w pozycji *orto*, aczkolwiek zastosowanie 2-bromonitrobenzenu prowadziło do uzyskania produktu **153** z wydajnością jedynie 18%. Tak niska wydajność spowodowana była obecnością znacznej ilości produktów ubocznych, przez co proces oczyszczania był znacznie mniej efektywny niż w poprzednich przypadkach. Reakcja arylowania **125c** chlorowodorkiem 4-bromopirydyniowym prowadziła do produktu **156** z wydajnością 54%. W przypadku reakcji rdzenia DPND z bromobenzenem, produkt monoarylowany, bisarylowany oraz jeden z produktów ubocznych wykazywały bardzo zbliżone powinowactwo do fazy stacjonarnej, dlatego też otrzymanie produktu bisarylowanego okazało się w praktyce niemożliwe. Zbyt daleko idące obniżenie polarności układu chromatograficznego, stosując *n*-heksan lub cykloheksan było nieefektywne, ponieważ równocześnie spadała rozpuszczalność mieszaniny reakcyjnej. W tym miejscu należy zaznaczyć, że produkt reakcji bezpośredniego arylowania dipirolonaftyrydynodionu bromobenzenem udało mi się otrzymać później, w trakcie projektu związanego z fluorescencją dipirolonaftyrydynodionów w ciele stałym (Rozdział 9.8). Jednak w tamtym momencie, aby bardziej zróżnicować powinowactwo potencjalnych produktów do fazy stacjonarnej i jednocześnie otrzymać pochodną mogącą pełnić rolę związku

referencyjnego w dyskusji o właściwościach optycznych bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów, zastosowałem dostępny komercyjnie 4-(metoksymetylo)bromobenzen. W tym przypadku otrzymałem produkt **158** z wydajnością 40%. Oprócz 4-bromoanizolu, reakcja bezpośredniego arylowania rdzenia DPND z bromoarenamami zawierającymi podstawniki elektronodonorowe w pozycji *para* zachodziła ze znacznie niższymi wydajnościami, co wynikało z niższej reaktywności tego typu bromoarenow w testowanej reakcji oraz trudności w oczyszczaniu skomplikowanych mieszanin reakcyjnych.



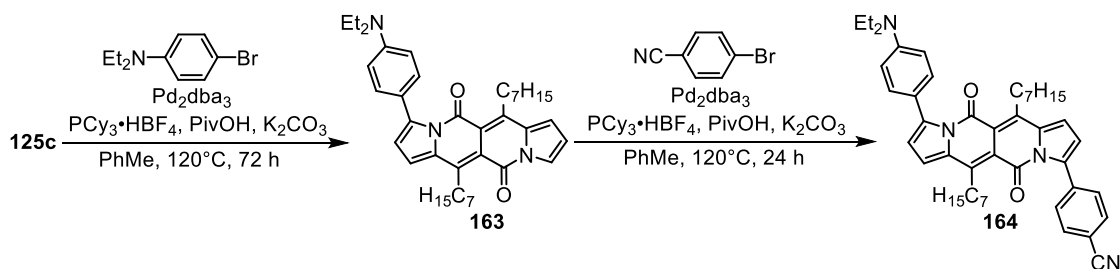
Ar	Produkt (Wyd.) ^a	Ar	Produkt (Wyd.) ^a	Ar	Produkt (Wyd.) ^a
	149 (65%)		154 (45%)		159 (64%)
	150 (69%)		155 (55%)		160 (16%) ^b
	151 (50%)		156 (54%)		161 (36%)
	152 (61%)		157 (0%)		162 (15%)
	153 (18%)		158 (40%)		

^aWydajności wyizolowanego produktu. ^bUżyto 3.0 ekw. bromoarenu.

Schemat 33. Zakres stosowalności reakcji bezpośredniego arylowania rdzenia dipirolonaftyrydynodionu.

Ciekawe z punktu widzenia właściwości optycznych może być otrzymanie niesymetrycznie podstawionej pochodnej bisarylodipirolonaftyrydynodionu typu **164** (Schemat 34). Biorąc pod uwagę fakt, że bromki aryłu z podstawnikami elektronodonorowymi wykazują mniejszą reaktywność w reakcji bezpośredniego arylowania, w pierwszej kolejności zdecydowałem się przeprowadzić reakcję tego typu pomiędzy 2 ekwiwalentami **125c** oraz 1 ekwiwalentem 4-bromo-*N,N*-dietyloaniliny, a dopiero później z 4-bromobenzonitrylem. Zaproponowana sekwencja pozwoliła na uzyskanie docelowego, niesymetrycznie podstawionego barwnika **164** z wydajnością 33% (2 etapy).

W dalszej kolejności wyznaczyłem podstawowe właściwości optyczne wszystkich otrzymanych związków, a wyniki zostały zebrane w Tabeli 13. Widma absorpcji oraz emisji dla wybranych pochodnych zostały zestawione na odpowiednio Wykresie 9 oraz 10. Dla związków **149**, **160-162** oraz **164** właściwości optyczne wyznaczyłem jedynie w dichlorometanie z



Schemat 34. Otrzymywanie niesymetrycznie podstawionego barwnika **164**.

powodu ich ograniczonej rozpuszczalności w DMSO. Z tego powodu poniższa dyskusja dotyczy głównie właściwości otrzymanych dla roztworów w dichlorometanie, chyba że zaznaczono inaczej.

Widma absorpcji związków **149-161** zawierają na ogół jedno główne pasmo zlokalizowane w granicach 536-615 nm i pasmo to generalnie charakteryzuje się wyższym współczynnikiem molowym absorpcji (ϵ), niż niepodstawiony barwnik DPND (**125c**), z wyjątkiem pochodnych **153** oraz **159**. Jest to prawdopodobnie związane z niskim stopniem sprzężenia elektronowego pomiędzy grupą nitrową w pozycji *orto* (w związku **153**), czy grupą metoksyową o słabym charakterze elektronodonorowym (w związku **159**).

Traktując związek **158** jako referencyjny, otrzymane pochodne (**149-162**) można podzielić na trzy grupy: 1) związki z grupami elektronoakceptorowymi w pozycjach *para* względem rdzenia (**149-152**); 2) związki z grupami funkcyjnymi w pozycjach *orto* względem rdzenia oraz związek z pierścieniami pirydynowymi (**153-156**); 3) związki z grupami elektronodonorowymi w pozycjach *para* względem rdzenia DPND (**159-162**). W pierwszej pracy dotyczącej dipirolonaftirydynodionów z 2016 roku,² autorzy twierdzili że rdzeń DPND ma charakter ambipolarny, tzn. wprowadzenie podstawników elektronoakceptorowych lub elektronodonorowych na peryferiach powinno prowadzić do znacznego batochromowego przesunięcia maksimów pasm absorpcji oraz emisji w stronę dłuższych fal. Wartości λ_{abs} dla związków należących do pierwszej grupy są przesunięte batochromowo w porównaniu do związku **157**, ale przesunięcie to jest bardzo małe (< 10 nm). Największe przesunięcie maksimum pasma absorpcji zaobserwowałem dla związku **2**, co podkreśla relatywnie wysoki (w ramach omawianej grupy związków) stopień sprzężenia pomiędzy elektronoakceptorową grupą NO₂, a rdzeniem. Wartości ϵ dla związków pierwszej grupy są porównywalne do wartości obliczonej dla pochodnej **157**.

W przypadku związków uszeregowanych w grupie drugiej, obecność grup funkcyjnych w pozycji *orto* względem rdzenia DPND powoduje zawadę steryczną, a co za tym idzie

zwiększenie kąta dwuściennego pomiędzy pierścieniami aryłowymi a rdzeniem. Wspomniana orientacja pierścienia aryłowego oraz rdzenia zaburza efektywne nakładanie się orbitali π , co przekłada się bezpośrednio na hipsochromowe przesunięcie maksimum pasm absorpcji (względem związków *para*-podstawionych pierwszej grupy), oraz na niższą wartość współczynnika molowego absorpcji dla związków **153** oraz **154**. Związek **156** wykazuje podobne właściwości absorpcyjne jak reszta związków w ramach grupy drugiej, pomimo tego że pierścień pirydynowy wykazuje podobny charakter elektronowy jak nitrobenzen, a w strukturze nie występuje zawada steryczna.

Analiza zebranych danych optycznych wykazała, że wprowadzenie grup elektronodonorowych na peryferiach cząsteczki najsilniej modyfikuje właściwości optyczne rdzenia DPND. Dla pochodnej zawierającej grupy dietyloaminowe (**160**) zanotowałem największe batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji (73 nm) względem związku **158**. W przypadku związku z grupami OMe na peryferiach (**159**) zaobserwowałem znacznie mniejsze przesunięcie w stronę dłuższych fal (o 8 nm), co podkreśla słabe właściwości elektronodonorowe tego podstawnika. Dodatni efekt mezomeryczny podstawnika dietyloaminowego może zostać zredukowany poprzez wprowadzenie pierścieni fenyłowych zamiast łańcuchów alkilowych w obrębie grupy aminowej, dlatego też molekula zawierająca grupy NPh_2 na peryferiach wykazuje hipsochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji (o 32 nm) w porównaniu do **160**, jednakże maksimum tego pasma jest nadal batochromowe przesunięte (o 33 nm) w porównaniu do związku z grupami metoksyłowymi (**159**).

Widmo absorpcji związku **162** składa się z dwóch głównych pasm: krótkofalowego ($\lambda_{\text{abs}} = 399 \text{ nm}$) oraz długofalowego ($\lambda_{\text{abs}} = 579 \text{ nm}$), które charakteryzują się wysokimi wartościami współczynnika molowego absorpcji (kolejno $8.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ oraz $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Pasma krótkofalowe pochodzi od szkieletu pirolo[3,2-*b*]pirolu,¹⁵³ natomiast pasmo długofalowe wywodzi się od szkieletu DPND, co jest odzwierciedlone w stosunku współczynników molowych dla tych pasm ($\epsilon(\lambda_{\text{abs}} = 399 \text{ nm})/\epsilon(\lambda_{\text{abs}} = 579 \text{ nm}) \sim 2:1$). Pomimo silnego charakteru elektronodonorowego ugrupowania pirolo[3,2-*b*]pirolu maksimum długofalowego pasma absorpcji jest hipsochromowo przesunięte względem pochodnej **160**, co może mieć swoje źródło w relatywnie wysokich wartościach kątów dwuściennych przy łączniku bifenylowym, co oczywiście obniża stopień sprzężenia obu połączonych ze sobą szkieletów.

¹⁵³ M. Krzeszewski, D. Gryko, D. T. Gryko, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2334.

Położenie maksimum pasm absorpcji dla badanych związków jest praktycznie niezależne od zmiany polarności rozpuszczalnika (przesunięcia nie były większe niż 13 nm). Ten sam trend zaobserwowałem dla maksimum pasm emisji.

Większość symetrycznie podstawionych molekuł **149-162** wykazuje fluorescencję w zakresie czerwonym lub podczerwonym, a maksima pasm emisji dla tych związków mieszczą się w zakresie 581-735 nm. Położenie pasm emisji jest silnie zależne od charakteru elektronowego podstawników na peryferiach cząsteczek, tzn. im silniejszy jest charakter elektronodonorowy podstawnika, tym bardziej pasmo emisji jest przesunięte w stronę fal dłuższych, co sugeruje że rdzeń DPND ma charakter elektronoakceptorowy, a nie ambipolarny jak twierdzono wcześniej.² Najwyższe wartości Φ_{fl} wyznaczyłem dla związków **154** oraz **155**, tzn. dla tych w których grupa peryferyjna znajdowała się w pozycjach *orto* względem rdzenia DPND. Obecność podstawników w pozycjach *orto* hamuje swobodny obrót wokół wiązania pojedynczego łączącego podstawnik arylowy oraz rdzeń, dlatego energia stanu wzbudzonego jest wytracana w mniejszym stopniu w porównaniu do *para* podstawionych analogów. Podobny efekt został wcześniej zaobserwowany¹⁵⁴ dla związków opartych o szkielet fluoresceiny, czy BODIPY. Jedynym wyjątkiem jest związek **153**, tzn. zawierający grupy nitrowe w pozycjach *orto*, który nie wykazywał żadnej fluorescencji w dichlorometanie, w przeciwieństwie do analogu z grupami NO₂ w pozycjach *para* ($\Phi_{fl} = 0.46$). Związki z grupami aminowymi na peryferiach (**160** oraz **161**) wykazują zdecydowanie niższe wartości wydajności kwantowej fluorescencji, podczas gdy pochodna **162** nie wykazuje żadnej fluorescencji. Co ciekawe, wartość λ_{em} dla związku **160** jest porównywalna z wartością wyznaczoną dla π -rozszerzonej pochodnej **134d** zawierającej dodatkowe łączniki etynowe. Można to wyjaśnić występowaniem większych różnic pomiędzy geometrią stanu wzbudzonego, a geometrią stanu podstawowego w przypadku związku **160**, co jest bezpośrednio odzwierciedlone w wartościach przesunięć Stokes'a (2700 cm⁻¹ dla **160**, 1900 cm⁻¹ dla **134d**).

Maksimum absorpcji dla niesymetrycznie podstawionej pochodnej **16** ($\lambda_{abs} = 599$ nm), zawierającej grupę dietyloaminową oraz cyjanową, jest położone pomiędzy maksimum absorpcji wyznaczonym dla związku **150** ($\lambda_{abs} = 543$ nm), a maksimum wyznaczonym dla **160** ($\lambda_{abs} = 615$ nm). Wartość ϵ dla pochodnej **164** jest mniejsza niż dla obu symetrycznych

¹⁵⁴ E. Kim, S. B. Park, *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I*, (Ed.: A. P. Demchenko), Springer-VBH, Berlin, **2010**, 150-186.

związków. Związek **164** wykazuje pasmo emisji najdalej położone spośród wszystkich rozważanych barwników, natomiast wartość Φ_{fl} jest bardzo mała (0.02). Może to być wynikiem występowania stanu częściowego przeniesienia ładunku (ICT).

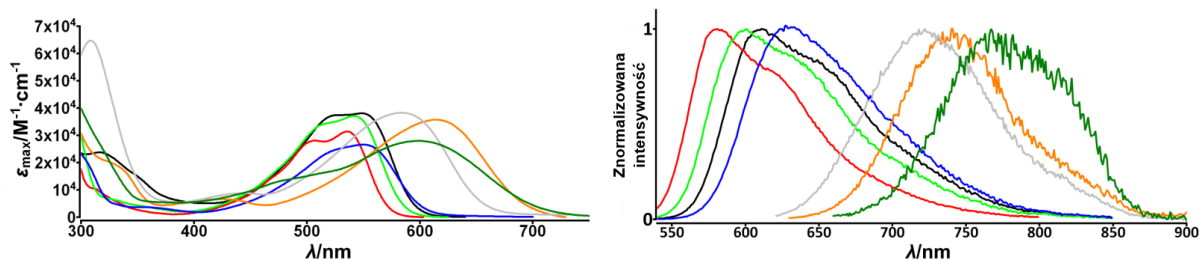
Moim zdaniem interesujące będzie porównanie danych optycznych otrzymanych dla bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów, z danymi otrzymanymi dla ich analogów otrzymanych wcześniej² (Tabela 13). Wprowadzenie łączników arylowych pomiędzy grupy cyjanowe a rdzeń DPND (**133** → **150**) powoduje batochromowe przesunięcie maksimum pasm absorpcji (o 26 nm) oraz emisji (o 65 nm), i jednocześnie wzrost wartości Φ_{fl} . Pomimo rozszerzenia chromoforu, wartość ϵ pozostała na podobnym poziomie. Związki zawierające łączniki aryloetynowe pomiędzy grupami na peryferiach, a rdzeniem DPND (**134a**, **134c-d**) wykazują batochromowo przesunięte maksima pasm absorpcji i emisji, oraz większe wydajności kwantowe fluorescencji niż ich arylowe analogi. Można to wyjaśnić biorąc pod uwagę większą sztywność tych związków oraz wysoką planarność tych molekuł (lepsze nakładanie się orbitali π rdzenia i grup aryloetynowych). Wartości molowych współczynników absorpcji wyznaczonych dla pochodnych **134a** oraz **134c-d** są generalnie wyższe, niż wartości wyznaczone dla ich arylowych odpowiedników, średnio o $1.7\text{-}2.5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Tabela 13. Właściwości fotofizyczne związków otrzymanych za pomocą reakcji bezpośredniego arylowania.

Związek	Rozpuszczalnik	λ_{abs}/nm ^a	$10^{-4} \cdot \epsilon/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{em}/nm	$\Delta SS/\text{cm}^{-1}$ ^a	Φ_{fl}
125c^j	CH ₂ Cl ₂	504	2.9	528	900	0.71
149	CH ₂ Cl ₂	548	3.6	611	1900	0.46 ^d
150	CH ₂ Cl ₂	543	3.3	602	1800	0.36 ^d
	DMSO ^b	549	3.1	614	1900	0.38 ^d
151	CH ₂ Cl ₂	547	3.7	607	1800	0.36 ^d
	DMSO ^b	555	3.7	619	1900	0.36 ^d
152	CH ₂ Cl ₂	544	3.4	600	1700	0.44 ^d
	DMSO ^b	550	2.7	614	1900	0.40 ^d
153	CH ₂ Cl ₂	538	2.6	- ^c	- ^c	- ^c
	DMSO ^b	545	2.7	- ^c	- ^c	- ^c
154	CH ₂ Cl ₂	536	3.1	581	1400	0.63 ^d
	DMSO ^b	542	3.2	591	1500	0.57 ^d

155	CH ₂ Cl ₂	536	3.1	603	2100	0.60 ^d
	DMSO ^b	541	3.0	607	2100	0.54 ^d
156	CH ₂ Cl ₂	535	3.2	582	582	0.46 ^d
	DMSO ^b	540	3.2	599	599	0.45 ^d
158	CH ₂ Cl ₂	542	3.7	601	1800	0.38 ^d
	DMSO ^b	555	2.7	620	1900	0.42 ^d
159	CH ₂ Cl ₂	550	2.7	624	2100	0.43 ^d
	DMSO ^b	557	3.5	643	2400	0.36 ^d
160	CH ₂ Cl ₂	615	3.9	735	2700	0.10 ^e
161	CH ₂ Cl ₂	583	3.8	718	3200	0.20 ^d
162	CH ₂ Cl ₂	399	8.4	- ^c	- ^c	- ^c
		579	4.7			
164	CH ₂ Cl ₂	599	2.8	767	3700	0.02
133	CH ₂ Cl ₂	517	3.5	537	720	0.25
134a	CH ₂ Cl ₂	599	5.7	633	900	0.51
134c	CH ₂ Cl ₂	601	5.2	643	1100	0.59
134d	CH ₂ Cl ₂	645	5.7	736	1900	0.17

^aPrzesunięcie Stokes'a. ^bRoztwory zostały potraktowane ultradźwiękami przez 15-30 min bezpośrednio przed pomiarem. ^cNie wyznaczono z powodu niskiego stosunku sygnału do szumów. ^dSulforodamina 101 jako odnośnik ($\Phi_{fl} = 0.95$ w etanolu). ^eFiolet kryzlowy jako odnośnik ($\Phi_{fl} = 0.54$ w metanolu). ^fZaczerpnięto z Tabeli 6.²



Wykresy 9 oraz 10. Lewo: wykresy absorpcji związków **149** (czarny), **154** (czerwony), **158** (zielony), **159** (niebieski), **160** (pomarańczowy), **161** (szary) and **164** (oliwkowy) zmierzone w dichlorometanie. Prawo: wykresy znormalizowanej emisji dla związków **149** (czarny), **154** (czerwony), **158** (zielony), **159** (niebieski), **160** (pomarańczowy), **161** (szary) and **164** (oliwkowy) zmierzone w dichlorometanie.

W dalszej kolejności wyznaczyłem podstawowe dane elektrochemiczne dla czterech wybranych związków (**150** oraz **158-160**), zróżnicowanych pod względem charakteru elektronowego podstawników znajdujących się na peryferiach. Wyznaczone dane zostały zebrane w Tabeli 14, natomiast woltamperogramy związków omawianych w tym rozdziale, jak

i wszystkich innych rozważanych w ramach tej dysertacji znajdują się w informacjach uzupełniających.

Generalnie, wyznaczone dane doskonale korespondują ze zmianami charakteru elektronowego podstawników w rozważanych pochodnych. W miarę wzrostu charakteru elektronodonorowego podstawników na peryferiach, zarówno potencjały redukcji jak i utleniania przyjmowały bardziej negatywne wartości. Woltamperogram związku zawierającego grupy cyjanowe (**150**) składał się z dwóch, odwracalnych procesów redukcji oraz jednego, nieodwracalnego procesu utleniania. Obszar negatywnych wartości potencjałów przypomina obszar zarejestrowany dla związku bez pierścieni arylowych (**133**), który również wykazywał dwa, odwracalne procesy redukcji ($E_{1/2}^{\text{red1}} = -0.628$ oraz $E_{1/2}^{\text{red2}} = -1.215$ V względem Ag/AgCl/NaCl_{nas}). Woltamperogramy związków **158** oraz **159** w dostępnym zakresie potencjałów w dichlorometanie składają się z jednego, odwracalnego procesu redukcji oraz jednego, *quasi*-odwracalnego procesu utleniania. Na podstawie tej obserwacji można stwierdzić, że proces redukcji ($E_{1/2}^{\text{red2}}$) zaobserwowany dla związków **133** oraz **150** jest związany z transferem elektronów do grup cyjanowych, natomiast drugi proces redukcji zachodzi w obrębie szkieletu DPND. Dla pochodnej **160** zanotowałem obecność jednego, odwracalnego procesu redukcji, oraz dwóch procesów utleniania, z których pierwszy jest odwracalny, a drugi *quasi*-odwracalny. Odwracalny proces utleniania można powiązać z tworzeniem się kationorodników w obrębie grup dietyloaminowych, natomiast proces *quasi*-odwracalny można utożsamiać z tworzeniem się kationorodników w obrębie rdzenia DPND. Przerwy energetyczne otrzymane na bazie pomiarów elektrochemicznych (E_g^{CV}) oraz optycznych (E_g^{opt}) maleją wraz ze wzrostem charakteru elektronodonorowego grup peryferyjnych. Wartości E_g^{CV} są niższe o ok. 0.1-0.2 eV w stosunku do wartości E_g^{opt} oraz o 0.4-0.6 eV od przerw energetycznych wyznaczonych metodami teoretycznymi (E_g^{teor}). Charakterystyczną cechą wszystkich badanych związków są wartości E_{LUMO} niższe niż -3.0 eV, co sugeruje dobre właściwości elektronoakceptorowe rozważanych związków.

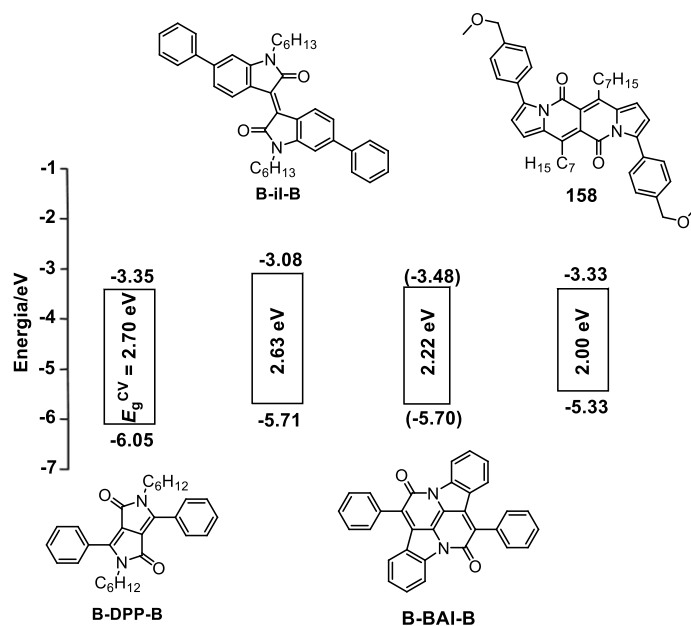
Wyznaczone wartości E_{HOMO} , E_{LUMO} oraz E_g^{CV} dla barwnika **158** porównałem z analogicznymi wartościami dostępnymi w literaturze dla typowych barwników sprzężonych krzyżowo o charakterze elektronoakceptorowym (Rysunek 21). Związek **158** wykazuje porównywalne właściwości akceptorowe jak barwniki na bazie diketopirolopirolu (**B-DPP-B**⁵⁹) oraz analog indygo (**B-BAI-B**²⁶). Co więcej, **158** wykazuje lepsze właściwości

elektronoakceptorowe niż pochodna izoindyno (**B-il-B**³). Spośród wszystkich rozważanych związków, pochodna na bazie DPND jest najbardziej podatna na utlenianie (najwyższa wartość E_{HOMO}) oraz wykazuje najmniejszą przerwę energetyczną.

Tabela 14. Danel elektrochemiczne dla pochodnych **150** oraz **158-160**.

Zw.	Redukcja		Utlenianie			E_{HOMO} /eV	E_{LUMO} /eV	E_{g}^{CV} /eV	λ_{onset} /nm	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ /eV ^a	$E_{\text{g}}^{\text{teor}}$ /eV ^b	
	$E_{1/2}^{\text{red1}}$ /V	$E_{1/2}^{\text{red2}}$ /V	$E_{1/2}^{\text{utl1}}$ /V	E^{utl2} /V	E^{utl3} /V							
150	-0.940	-1.326	-	E_{pa}	1.354	-	-5.51	-3.49	2.02	585	2.12	2.47
				E_{pc}	-	-						
158	-1.105	-	-	E_{pa}	1.180	1.287	-5.33	-3.33	2.00	597	2.08	2.45
				E_{pc}	1.017	-						
159	-1.154	-	-	E_{pa}	1.018	1.118	-5.19	-3.31	1.88	606	2.05	2.38
				E_{pc}	0.908	-						
160	-1.223	-	0.550	E_{pa}	1.438	-	-4.82	-3.15	1.66	696	1.78	2.21
				E_{pc}	1.309	-						

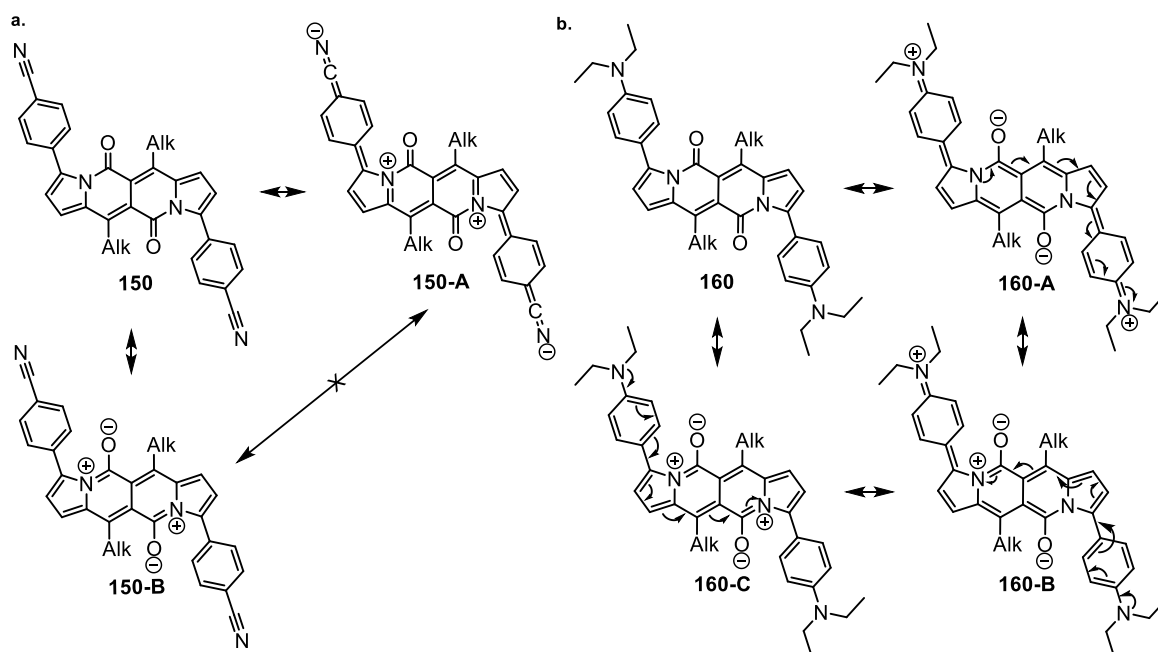
^aWyznaczono na podstawie widma UV-VIS stosując równanie: $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1242/\lambda_{\text{onset}}$. ^bWyznaczono metodami teoretycznymi (DFT, B3-LYP, cc-pVDZ).



Rysunek 21. Porównanie wartości E_{LUMO} , E_{HOMO} oraz E_{g}^{CV} wyznaczonych za pomocą voltamperometrii cyklicznej dla przykładowego barwnika na bazie rdzenia DPND (**158**) oraz innych szkieletów wykazujących typowy charakter elektronoakceptorowy (wartości w nawiasie wyznaczono teoretycznie).

Postulowany charakter elektronoakceptorowy szkieletu DPND postanowiłem potwierdzić wykreślając struktury mezomeryczne dla związków z grupami elektronoakceptorowymi (**150**) oraz elektronodonorowymi (**160**) na peryferiach (Rysunek 22). Ugrupowania o charakterze elektronoakceptorowym (CN) w pochodnej **150** powinny brać

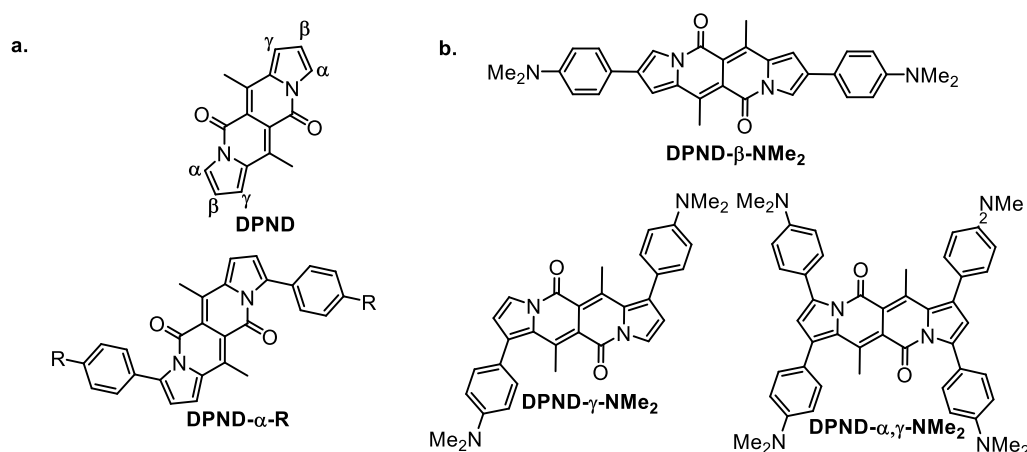
udział w delokalizacji pary elektronowej pierwotnie obecnej na atomach azotu pierścieni pirolu (forma **150-A**). Jednocześnie, gęstość elektronowa w obrębie pierścieni pirolu jest efektywnie zmniejszona wskutek obecności grup karbonylowych (forma **150-B**). Jeśli założymy pewien udział formy **150-B** w delokalizacji elektronów w związku **150**, wtedy grupy CN nie są już skomunikowane elektronowo z rdzeniem. W przypadku związku **160**, wolne pary elektronowe w obrębie grup dietyloaminowych powinny być zdelokalizowane w kierunku grup karbonylowych rdzenia DPND (forma **160-A**). Podobnie jak w przypadku związku **150** można założyć, że istnieje pewien udział formy **160-C** w całkowitej delokalizacji elektronów, tylko tym razem pary elektronowe grup NEt_2 są zdelokalizowane w kierunku pozytywnie naładowanych atomów azotu w obrębie pierścieni pirolowych. Wniosek jest następujący: w przypadku pochodnej **160** ugrupowania na peryferiach są efektywnie sprzężone z rdzeniem DPND, natomiast jeśli chodzi o pochodną **150** to sprzężenie pomiędzy grupami cyjanowymi jest mniej efektywne.



Rysunek 22. Formy mezomeryczne dla pochodnych bis(arylo)dipirrolonaftyrydynodionów **150** oraz **160**.

Aby w pełni potwierdzić zaobserwowane tendencje zmian właściwości optoelektronicznych, przeprowadziłem serię obliczeń teoretycznych pod opieką dr. Michała F. Rode, korzystając z zasobów komputerowych Instytutu Fizyki PAN. Obliczenia zostały wykonane dla rdzenia DPND oraz dla pięciu pochodnych bis(arylo)dipirrolonaftyrydynodionów oznaczonych jako **DPND- α -R**, gdzie α oznacza, że rdzeń DPND jest podstawiony dwoma grupami Ar w pozycjach 3 oraz 9 (Rysunek 23, a), natomiast R oznacza grupę na peryferiach.

Aby skrócić czas obliczeń, dłuższe łańcuchy alkilowe zostały zastąpione grupami metylowymi. Biorąc pod uwagę, że największe zmiany w charakterystyce optycznej wywołuje wprowadzenie podstawników elektronodonorowych na peryferiach, postanowiłem rozważyć również inne, nieotrzymane do tej pory pochodne o różnym sposobie podstawienia (Rysunek 23, b).



Rysunek 23. Struktury pochodnych rozważanych teoretycznie (a) imitujących związku istniejące; (b) imitujących związku nieotrzymane do tej pory.

Każda pochodna zawiera rotujące pierścienie arylove, a zatem może być rozważana w dwóch symetriach: C_i (bliższe rdzeniowi krawędzie pierścienia arylovego są po przeciwnych stronach rdzenia), oraz C_2 (bliższe rdzeniowi krawędzie pierścienia arylovego są po tej samej stronie rdzenia). Zgodnie z obliczeniami, związki w obu rozważanych symetriach są prawie izoenergetyczne (Tabela 15).

Tabela 15. Różnice energii pomiędzy rotamerami C_2 oraz C_i dla teoretycznie rozważanych związków.

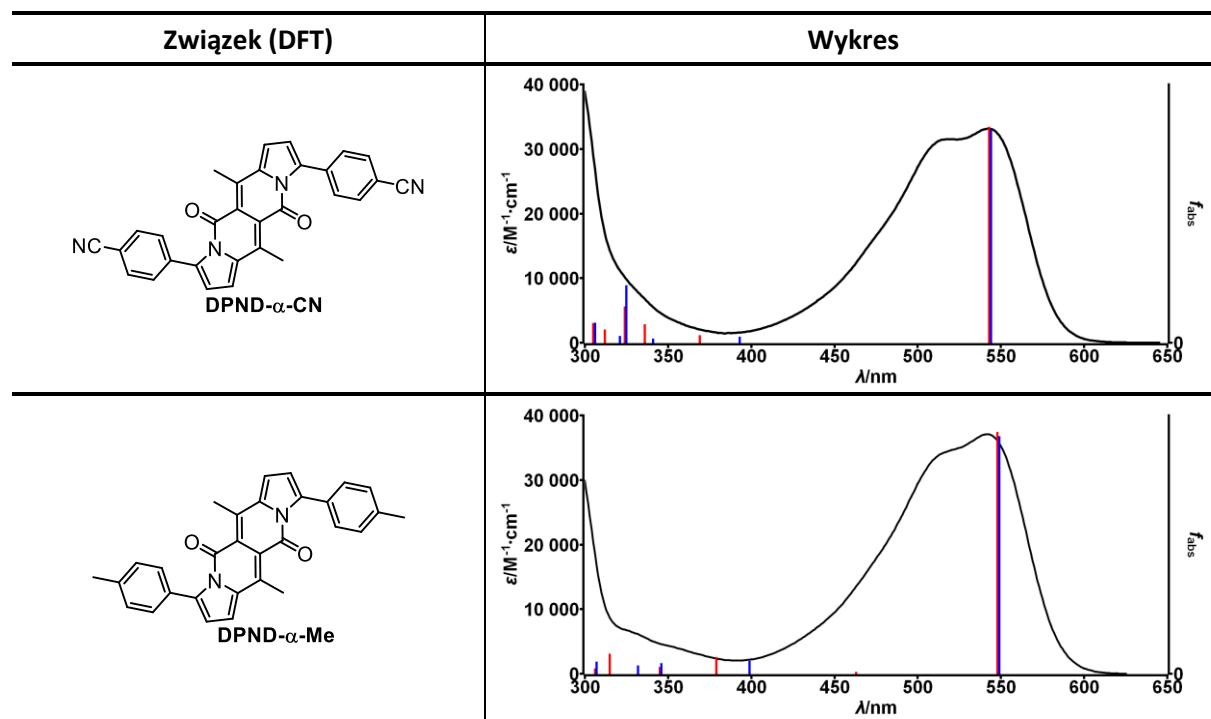
Związek	Względna energia/eV	
	C_2	C_i
DPND- α -CN	0.00512	0.00000
DPND- α -H	0.00000	0.00218
DPND- α -Me	0.00000	0.00596
DPND- α -OMe	0.00000	0.00053
DPND- α -NMe ₂	0.00793	0.00000
DPND- β -NMe ₂ ^a	0.00000	- ^a
DPND- γ -NMe ₂	0.00849	0.00000
DPND- α,γ -NMe ₂	0.014316	0.00000

^a Struktury pochodnej DPND- β -NMe₂ w symetriach C_2 oraz C_i są identyczne.

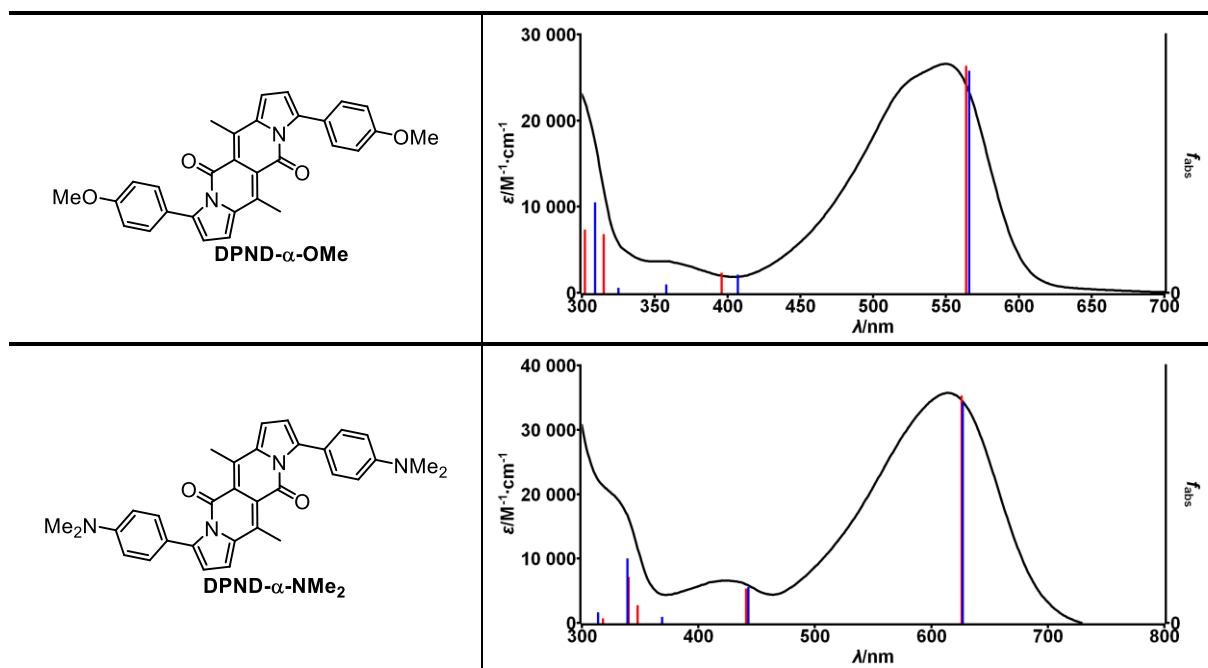
Równolegle przeprowadzone przez mojego opiekuna obliczenia teoretyczne¹⁵⁵ wykazały, że bariery energetyczne izomeryzacji w stanie podstawowym są bardzo niskie i wynoszą 0.06 eV (dla pochodnej **DPND- α -H**) oraz 0.09 eV (**DPND- α -NMe₂**), a zatem rozważane związki powinny istnieć w równowadze pomiędzy dwoma skrajnymi symetrami. Niemniej jednak, w trakcie analizy widm ¹H NMR zauważyłem, że w przypadku dwóch *o*-podstawionych pochodnych (a mianowicie **153** oraz **154**) sygnały pochodzące od protonów α -CH₂ w obrębie łańcuchów C₇ są poszerzone, co sugeruje że swobodna rotacja może być zaburzona.

Następnie zbadałem, jaka jest korelacja pomiędzy widmami absorpcji otrzymanymi eksperymentalnie, a teoretycznie uzyskanymi energiami wertykalnymi wzbudzeń (Tabela 16). W przypadku wszystkich związków (oprócz **DPND- α -H**, który nie ma swojego odpowiednika w rzeczywistości) występuje doskonała zgodność pomiędzy teoretycznie otrzymanymi energiami wertykalnymi (dla obu symetrii) oraz eksperymentalnym widmem absorpcji, co oznacza że dla bisarylowych pochodnych DPND wyniki obliczeń są praktycznie niezależne od wyboru symetrii.

Tabela 16. Porównanie eksperymentalnie uzyskanych widm absorpcji (dichlorometan) oraz energii wertykalnych absorpcji (faza gazowa) uzyskane metodami TD-DFT.



¹⁵⁵ B. Sadowski, M. F. Rode, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 855.

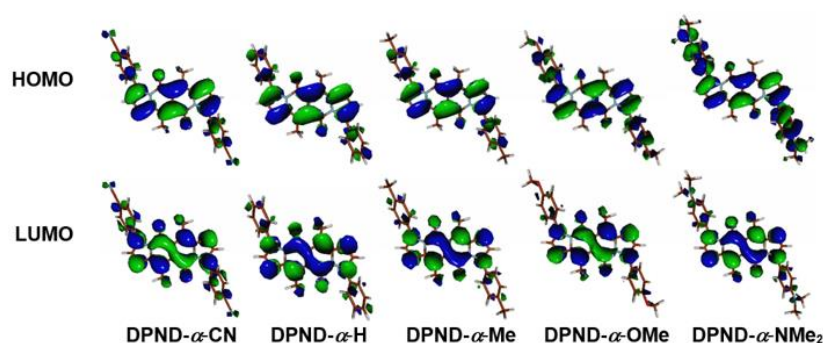


Wykresy otrzymano skalując siły oscylatora dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ do maksymalnej wartości współczynnika molowego absorpcji (ϵ) dla pasma absorpcji o najniższej energii (C2 - czerwony, C1 - niebieski).

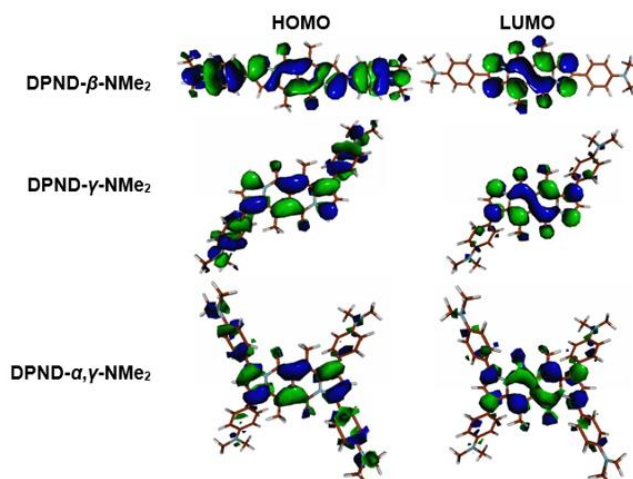
Cechą charakterystyczną układów typu **DPND- α -R** jest to, że przejście $S_0 \rightarrow S_1$ (HOMO \rightarrow LUMO) charakteryzuje się wysoką siłą oscylatora ($f_{\text{abs}} > 0.6$) i jest charakteru $\pi\pi^*$ (Tabela 40). Kolejnym przejściem o niezerowej sile oscylatora jest przejście $S_0 \rightarrow S_3$, a wartość f_{abs} dla tego przejścia jest dużo niższa niż dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1$. Podobną charakterystykę wykazują nieistniejące pochodne **DPND- γ -NMe₂** oraz **DPND- α,γ -NMe₂**, natomiast w przypadku **DPND- β -NMe₂** najwyższa siła oscylatora została wyznaczona dla przejścia $S_0 \rightarrow S_3$.

Dla wszystkich związków z serii **DPND- α -R** gęstość elektronowa w ramach orbitalu LUMO jest zlokalizowana w obrębie rdzenia DPND (Rysunek 24). W przypadku związków z grupami CN, H oraz Me udział peryferyjnych, podstawionych pierścieni arylowych w dystrybucji gęstości elektronowej w ramach orbitalu HOMO jest znikomy. Dopiero dla struktur z grupami OMe, a szczególnie NMe₂ na peryferiach, orbital HOMO jest zlokalizowany również na tych ugrupowaniach. Innymi słowy, w przypadku molekuly **DPND- α -NMe₂** podczas wzbudzenia HOMO \rightarrow LUMO następuje przesunięcie gęstości elektronowej z peryferyjnych ugrupowań dimetyloaminoarylowych w kierunku rdzenia, podkreślając w ten sposób jego akceptorowy charakter. W przypadku **DPND- γ -NMe₂**, gęstość elektronowa w ramach orbitalu HOMO jest rozłożona wzdłuż podstawników dimetyloaminoarylowych oraz rdzenia DPND (Rysunek 25). Podobnie jak dla **DPND- α -NMe₂**, po wzbudzeniu następuje przesunięcie gęstości elektronowej z podstawników na peryferiach w kierunku rdzenia. Wprowadzenie dwóch

dotychczasowych podstawników dimetyloaminoarylowych w pozycjach α powoduje, że tym razem gęstość orbitalu HOMO jest zdelokalizowana wzdłuż osi łączącej dwa tego typu podstawniki w pozycjach α , a nie γ . Kształt orbitalu LUMO dla **DPND- α,γ -NMe₂** jest podobny jak dla pozostałych omawianych związków, tzn. poziom LUMO jest zlokalizowany w obrębie rdzenia. Orbital HOMO w przypadku **DPND- β -NMe₂** jest równomiernie rozłożony wzdłuż całej molekuly, natomiast orbital LUMO jest zlokalizowany tylko w obrębie rdzenia, a hipotetyczne przejście HOMO \rightarrow LUMO, ma znamiona stanu typu ICT (prawdopodobna przyczyna niskiej siły oscylatora dla $S_0 \rightarrow S_1$).



Rysunek 24. Kształty orbitali molekularnych dla serii pochodnych **DPND- α -R** (R = CN, H, Me, OMe, NMe₂) wyznaczone za pomocą metod teoretycznych (symetria C_2 , B3LYP, cc-pVDZ). Dłuższe łańcuchy alkilowe zostały zastąpione grupami metylowymi w celu przyspieszenia obliczeń.

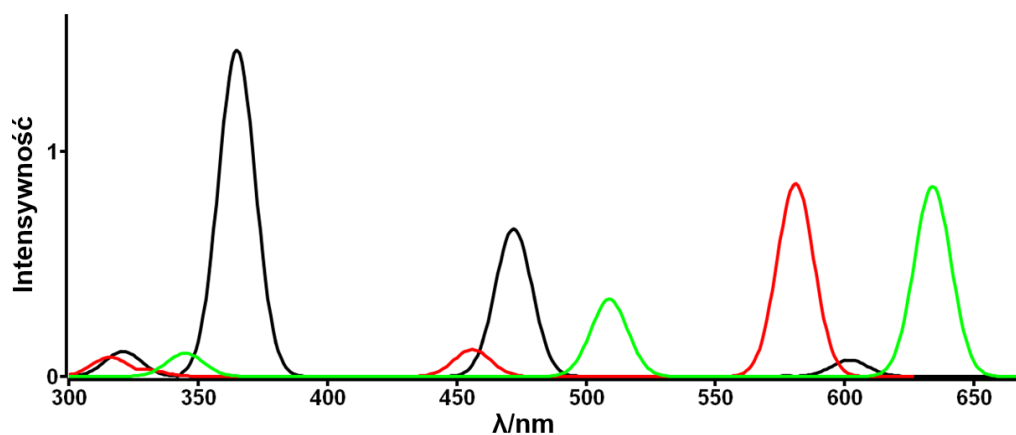


Rysunek 25. Kształty orbitali molekularnych dla serii nieotrzymanych dotąd pochodnych DPND wyznaczone za pomocą metod teoretycznych (symetria C_2 , B3LYP, cc-pVDZ).

Zgodnie z obliczeniami, wprowadzenie niepodstawionych pierścieni fenylowych do rdzenia DPND (**DPND** \rightarrow **DPND- α -H**) samo w sobie wywołuje zmniejszenie wertykalnej energii absorpcji (z 2.60 do 2.28 eV) oraz energii emisji (z 2.38 do 2.12 eV) (Tabela 17). Dla podstawników typu CN oraz Me, zarówno wertykalne energie absorpcji jak i energia emisji są

na podobnym poziomie, co oznacza że podstawniki te mają znikomy wpływ na właściwości fotofizyczne bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów, co jest w przybliżeniu zgodne z danymi eksperymentalnymi. Minimalne obniżenie wertykalnej energii absorpcji oraz emisji zanotowałem dla związku z grupami OMe na peryferiach, natomiast dla pochodnej zawierającej grupy dimetyloaminowe, zarówno wertykalna energia wzbudzenia, jak i energia emisji są niższe niż 2 eV. Należy podkreślić, że we wszystkich przypadkach siły oscylatora emisji są również bardzo wysokie ($f_{em} > 0.7$).

Wskutek braku danych eksperymentalnych dla pochodnych nieotrzymanych do tej pory, trudno jest ocenić wiarygodność wykonanych obliczeń, niemniej jednak zamierzam je pokrótce przeanalizować. Według obliczeń, pozycje α , β oraz γ nie są równocenne, tzn. w zależności od sposobu podstawienia otrzymujemy inne właściwości fotofizyczne. Ponadto, podstawienie rdzenia DPND w pozycjach γ jest mniej efektywne, niż w przypadku podstawienia pozycji α , co jest klarownie pokazane w przypadku transformacji **DPND- γ -NMe₂** \rightarrow **DPND- α,γ -NMe₂**. Teoretycznie uzyskane widma absorpcji dla związków nieotrzymanych do tej pory umieściłem na Wykresie 11.



Wykres 11. Wykresy absorpcji otrzymane teoretycznie (siły oscylatora wyznaczone dla energii wertykalnych zostały poszerzone stosując funkcję Gaussa) dla związków **DPND- β -NMe₂** (czarny), **DPND- γ -NMe₂** (czerwony), **DPND- α,γ -NMe₂** (zielony).

Tabela 17. Dane dotyczące wybranych pochodnych DPND otrzymane metodami obliczeniowymi (symetria C_2 , B3-LYP, cc-pVDZ dla pochodnych bisarylowych oraz symetria C_{2h} , B3LYP, aug-cc-pVDZ dla rdzenia DPND).

Związek	ΔE^{wert} /eV ^b	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{teor}}$ /nm ^c	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{eksp}}$ /nm ^d	$f_{\text{abs}}^{\text{e}}$	E_f /eV ^f	$\lambda_{\text{em}}^{\text{teor}}$ /nm ^g	$\lambda_{\text{em}}^{\text{eksp}}$ /nm ^h	f_{em}^{i}
DPND	2.60	478	499	0.4348	2.38	521	523	0.4452
DPND- α -CN	2.28	543	543	0.8155	2.06	602	602	0.9300
DPND- α -H	2.30	539	-	0.6998	2.12	585	-	0.7812
DPND- α -Me	2.26	548	542	0.7446	2.08	597	601	0.8392
DPND- α -OMe	2.20	564	550	0.7867	2.03	611	624	0.8930
DPND- α -NMe ₂	1.98	626	615	0.8343	1.89	655	735	0.9542
DPND- β -NMe ₂ ^[a]	2.06 ($S_0 \rightarrow S_1$)	602	-	0.0721	1.94	639	-	0.0877
	2.62 ($S_0 \rightarrow S_3$)	472	-	0.6557				
DPND- γ -NMe ₂	2.15	577	-	0.8348	2.02	614	-	1.0600
DPND- α,γ -NMe ₂	1.97	631	-	0.8440	1.80	689	-	0.9359

^aStruktury związku DPND- β -NMe₂ w symetriach C_2 oraz C_i są identyczne. ^bWertykalne energie wzbudzeń obliczone dla zoptymalizowanej geometrii stanu podstawowego. ^cDługość fali absorpcji otrzymana metodami teoretycznymi. ^dDługość fali absorpcji otrzymana eksperymentalnie. ^eSiła oscylatora dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1$. ^fEnergia fluorescencji. ^gDługość fali emisji otrzymana metodami teoretycznymi. ^hDługość fali emisji otrzymana eksperymentalnie. ⁱSiła oscylatora dla przejścia $S_1 \rightarrow S_0$.

9.5. Bogate w elektrony pochodne dipirolonaftyrydynodionów

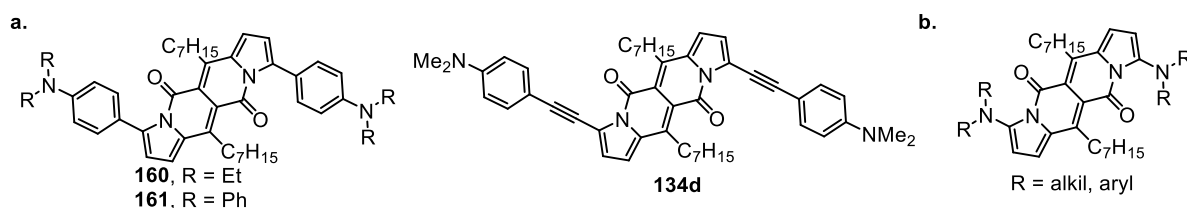
Barwniki absorbujące i emitujące w zakresie czerwonym i/lub podczerwonym stanowią ważną grupę związków organicznych, a ich użyteczność jest badana pod kątem zastosowań w technologii,¹⁵⁶ czy biologii.¹⁵⁷ Szczególnie użyteczne w dziedzinie biologii, a zwłaszcza w obrazowaniu tkanek są związki absorbujące w tzw. oknie biologicznym (650-1350 nm), ponieważ energia promieniowania elektromagnetycznego z tego zakresu jest na tyle niska, by skutecznie wnikać do wnętrza tkanki, nie prowadząc jednocześnie do zniszczenia jej

¹⁵⁶ (a) C. Zonta, F. Fabris, O. De Lucchi, *Org. Lett.* **2005**, 1003. (b) D.-S. Choi, S. Huang, M. Huang, T. S. Barnard, R. D. Adams, J. M. Seminario, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2646.

¹⁵⁷ (a) A. Becker, C. Hessenius, K. Licha, B. Ebert, U. Sukowski, W. Semmler, B. Wiedenmann, C. Grötzinger, *Nat. Biotechnol.* **2001**, 19, 327. (b) L. Yuan, W. Lin, K. Zheng, L. He, W. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 622. (c) J. O. Escobedo, O. Rusin, S. Lim, R. M. Strongin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, 14, 64. (d) K. Kiyose, H. Kojima, T. Nagano, *Chem. - Asian J.* 2008, 3, 506.

struktury.¹⁵⁸ Z tego powodu, wiele grup badawczych zajmuje się syntezą molekuł, które absorbują lub emitują właśnie w oknie biologicznym.

Podczas analizy właściwości optycznych bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów (Rozdział 9.4) dowiodłem, że rdzeń DPND wykazuje charakter elektronoakceptorowy, tzn. po wprowadzeniu podstawników elektronodonorowych na jego peryferiach można zaobserwować największe batochromowe przesunięcie pas absorpcji oraz emisji.¹⁵⁹ Biorąc ten fakt pod uwagę, postanowiłem zbadać głębiej wpływ elektronodonorowych grup funkcyjnych na wyjściowe właściwości optyczne pochodnych DPND. W tym celu zaprojektowałem szereg pochodnych na bazie rdzenia DPND, które będą posiadały silnie elektronodonorowe grupy aminowe w pozycjach 3 i 9 dipirolonaftyrydynodionu (Rysunek 26, b). Zaprojektowane struktury będą posiadały grupy aminowe połączone bezpośrednio z rdzeniem DPND, dlatego też ich efekt elektronodonorowy powinien być silniejszy w porównaniu do poprzednio opisanych pochodnych (Rysunek 26, a), w których ugrupowania na peryferiach były odseparowane od rdzenia łącznikiem aryloetynowym lub pierścieniem arylowym.



Rysunek 26. Porównanie struktur bogatych w elektrony pochodnych DPND (a) otrzymanych wcześniej oraz (b) rozważanych w bieżącym rozdziale.

Zaprojektowane barwniki zamierzałem otrzymać stosując reakcję Buchwalda-Hartwiga.¹⁶⁰ Jest to reakcja sprzęgania katalizowana najczęściej kompleksami palladu, pomiędzy halogenkami/triflanami aryłowymi/heteroaryłowymi oraz 1° lub 2° aminami, w której powstaje nowe wiązanie C-N. Jest to idealna metoda, dzięki której będzie można otrzymać zaprojektowane przeze mnie molekuly stosując związek **132** jako substrat. Optymalizację reakcji Buchwalda-Hartwiga pomiędzy **132**, a bis(4-metoksyfenylo)aminą rozpocząłem od sprawdzenia typowych warunków dla tej przemiany: Pd₂(dba)₃, XantPhos, Cs₂CO₃, toluen, 110°C (Tabela 18). Po 72 godzinach ogrzewania wydzieliłem produkt **170** z

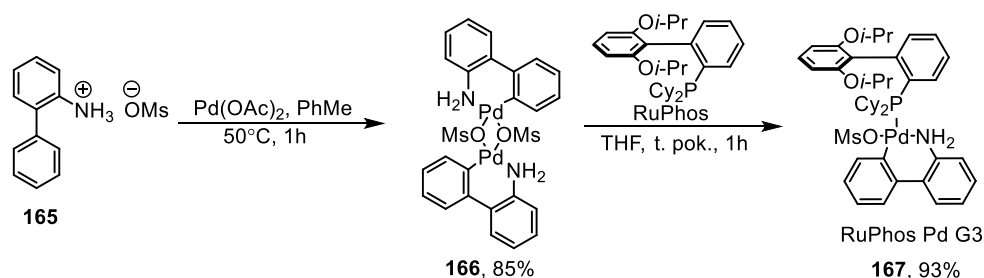
¹⁵⁸ A. M. Smith, M. C. Mancini, S. Nie, *Nature Nanotechnol.* **2009**, 4, 710.

¹⁵⁹ Patrz rozdział 8.2.

¹⁶⁰ (a) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 852. (b) J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2046. (c) J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 805. (d) B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Orgmet. Chem.* **1999**, 576, 125.

wydajnością jedynie 24%. Następnie sprawdziłem szereg dostępnych komercyjnie ligandów (dppf, BINAP, XPhos, *t*-BuXPhos, SPhos, RuPhos, DavePhos, $P(t\text{-Bu})_3$ ¹⁶¹), wśród których najlepszy wynik (50% wydajności związku **170**) uzyskałem dla ligandu SPhos. Zmiana katalizatora, a co za tym idzie zmiana początkowego stopnia utlenienia palladu w katalizatorze z 0 na +2 spowodowała dwukrotny spadek wydajności badanej reakcji (Tabela 18, wiersz 10). W przypadku wszystkich przetestowanych zasad (K_2CO_3 , K_3PO_4 , *t*-BuONa) nie udało mi się uzyskać lepszej wydajności produktu **170** w porównaniu do węgla cezu. Zastosowanie dioksanu jako rozpuszczalnika również nie przyniosło poprawy wydajności. W trakcie procesu optymalizacji próbowałem również obniżyć ilości wprowadzanego do reakcji katalizatora (z 10 do 5%_{mol}), czy ligandu (z 20 do 10%_{mol}), ale końcowa wydajność spadła o prawie 10% w porównaniu do najbardziej wydajnego dotąd układu.

W przypadku reakcji Buchwalda-Hartwiga wyrafinowanej pochodnej diketopirolopirolu¹⁶² oraz drugorzędowej aminy wykazano, że lepszą wydajność można uzyskać stosując katalizator Buchwalda trzeciej generacji - RuPhos Pd G3 (**167**) (Schemat 35). Dlatego też, postanowiłem otrzymać wspomniany katalizator zgodnie z oryginalną procedurą literaturową.¹⁶³ Pierwszy etap polegał na ogrzewaniu zawiesiny metanosulfonianu 2-bifenyloamoniowego (**165**) oraz octanu palladu(II) w toluenie. W ten sposób otrzymałem dimeryczny kompleks **166**, który następnie poddałem reakcji z ligandem RuPhos. Po godzinie mieszania powstały osad odsączyłem oraz przemyłem tetrahydrofuranem otrzymując katalizator RuPhos Pd G3 (**167**). Niestety, zastosowanie tego katalizatora w omawianej reakcji sprzęgania typu Buchwalda-Hartwiga nie prowadziło do podniesienia wydajności optymalizowanej reakcji (Tabela 18, wiersz 16).

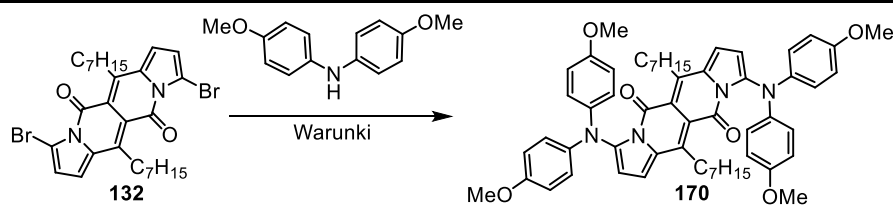


Schemat 35. Synteza katalizatora RuPhos Pd G3 (**167**).

¹⁶¹ Użyto w postaci świeżo przygotowanego roztworu w toluenie o stężeniu 0.1 M.

¹⁶² M. Grzybowski, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12493.

¹⁶³ N. C. Bruno, M. T. Tudge, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 916.

Tabela 18. Optymalizacja reakcji Buchwalda-Hartwiga pomiędzy **132** oraz bis(4-metoksyfenylo)aminą.

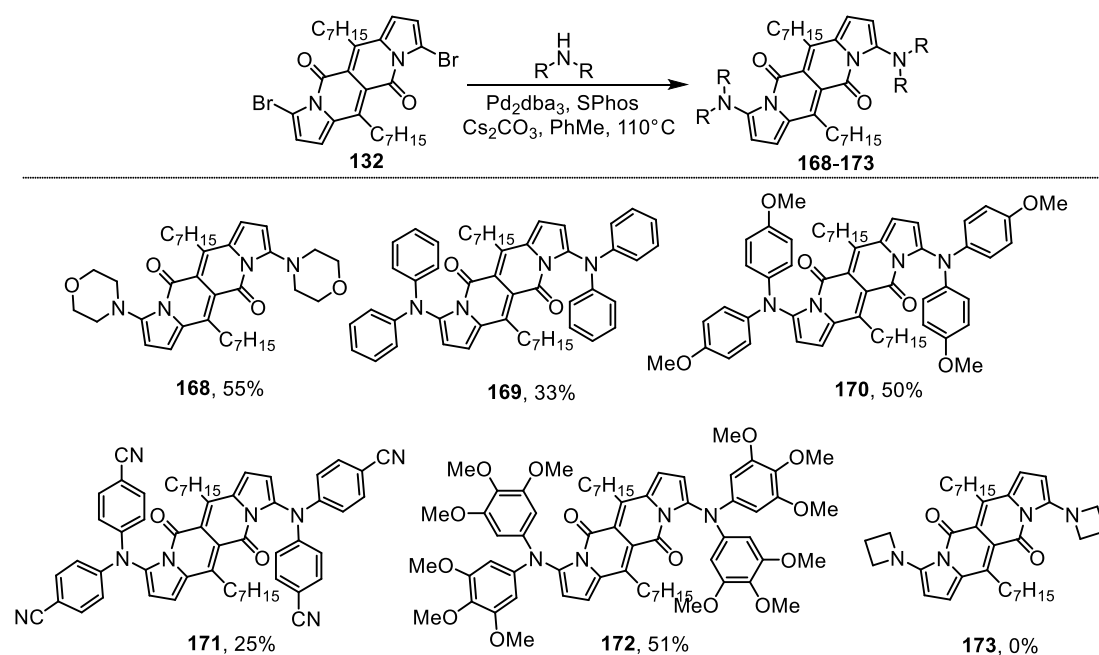
Lp.	Parametry reakcji ^a					Wydajność 170/% ^c
	Katalizator	Ligand	Zasada	Rozpuszczalnik	Temperatura/°C	
1	Pd ₂ (dba) ₃	XantPhos	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	24
2	Pd ₂ (dba) ₃	Dppf	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	30
3	Pd ₂ (dba) ₃	BINAP	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	37
4	Pd ₂ (dba) ₃	XPhos	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	31
5	Pd ₂ (dba) ₃	<i>t</i> -BuXPhos	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	ślady
6	Pd₂(dba)₃	SPhos	Cs₂CO₃	PhMe	110	50
7	Pd ₂ (dba) ₃	RuPhos	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	44
8	Pd ₂ (dba) ₃	DavePhos	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	0
9	Pd ₂ (dba) ₃	P(<i>t</i> -Bu) ₃	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	ślady
10	Pd(OAc) ₂	SPhos	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	25
11	Pd ₂ (dba) ₃	SPhos	K ₂ CO ₃	PhMe	110	10
12	Pd ₂ (dba) ₃	SPhos	K ₃ PO ₄	PhMe	110	13
13	Pd ₂ (dba) ₃	SPhos	<i>t</i> -BuONa	PhMe	110	39
14	Pd ₂ (dba) ₃	SPhos	Cs ₂ CO ₃	dioksan	95	32
15 ^b	Pd ₂ (dba) ₃	SPhos	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	41
16	RuPhos Pd G3	RuPhos	Cs ₂ CO ₃	PhMe	110	43

^aOgólne warunki reakcji: **132** (0.05 mmola, 30.0 mg), amina (3.0 ekw., 34.5 mg), katalizator (10%_{mol}), ligand (20%_{mol}), zasada (4.0 ekw.), rozpuszczalnik (1 mL), 72 h. ^bKatalizator (5%_{mol}), ligand (10%_{mol}). ^cWydajności wyizolowanego produktu.

Stosując zoptymalizowane warunki reakcji Buchwalda-Hartwiga (Tabela 18, wiersz 6) przeprowadziłem szereg sprzęgań tego typu wykorzystując bis(alkilo)- lub bis(arylo)aminy jako źródło grupy aminowej (Schemat 36). Dla morfoliny jako substratu docelowy związek **168** otrzymałem z wydajnością 55%. W reakcji **132** oraz bis(fenylo)aminy otrzymałem barwnik z wydajnością 33%, czyli niższą niż w pozostałych przypadkach. Powodem było podobne powinowactwo do fazy stacjonarnej dla **169** oraz produktów ubocznych powstałych w trakcie reakcji. Otrzymałem również analog związku **169** zawierający grupy cyjanowe w pozycjach *para* względem atomów azotu grup aminowych (**171**), przy czym wydajność tej reakcji była najniższa wśród testowanych amin. Grupy CN obecne w cząsteczce bis(4-cyjanofenylo)aminy obniżają nukleofilowość atomu azotu poprzez ujemny efekt mezomeryczny, co w praktyce

zmniejsza reaktywność tej aminy w reakcji typu Buchwalda-Hartwiga. Analiza płytki TLC przeprowadzona po 72 godzinach wykazała obecność śladów substratu, produktu monosprzęgania oraz docelowego związku **171**, przy czym nie zanotowałem żadnych zmian w jej wyglądzie w porównaniu do płytki wykonanej po 48 godzinach. Podczas oczyszczania **171** wydzieliłem również frakcje zawierającą substrat oraz półprodukt, ale próby ich dokładnego oczyszczenia nie powiodły się. W toku badań otrzymałem również pochodną zawierającą dodatkowe osiem grup metoksyowych (**172**), ulokowanych we wszystkich pozycjach *meta* względem atomów azotu w obrębie grupy aminowej.

Należy wspomnieć, że podczas wszystkich reakcji przeprowadzonych przeze mnie podczas optymalizacji oraz badania zakresu stosowności opracowanych warunków powstawały mieszaniny zawierające wiele produktów ubocznych, co utrudniało wyizolowanie produktów w czystej postaci. Spowodowane jest to zapewne tym, że zaprojektowane molekuly zawierają ugrupowania niezwykle bogate w elektrony, a co za tym idzie mogą okazać się mniej stabilne w danych warunkach.



Schemat 36. Synteza bogatych w elektrony pochodnych dipirolonaftrydynodionu.

Zainspirowany pracami grupy Lavis¹⁶⁴ na temat wpływu struktury peryferyjnych grup aminowych na emisję pochodnych fluoresceiny postanowiłem przeprowadzić reakcję Buchwalda-Hartwiga pomiędzy **132** oraz chlorowodorkiem azetydyny. Sama reakcja (prowadzona w warunkach obojętnych) przebiegła pomyślnie, jednak podczas prób wydzielenia związku **173** w czystej postaci okazało się, że jest on bardzo niestabilny. Nie powiodły się również próby odtleniania rozpuszczalników stosowanych w chromatografii kolumnowej, czy zabezpieczanie kolumny oraz roztworów przed dostępem światła.

Właściwości optyczne wszystkich nowych pochodnych DPND (**168-172**) wyznaczyłem za pomocą spektroskopii UV-VIS. W poprzednim rozdziale zauważyłem, że według obliczeń teoretycznych pochodną **160** (zawierającą grupy 4-dietyloaminoarylowe na peryferiach) charakteryzuje największa zmiana kształtu orbitali granicznych podczas przejścia HOMO → LUMO. Może to sugerować, że pochodne dipirolonaftyrydynodionu z grupami elektronodonorowymi na peryferiach mogą być czułe na zmianę polarności rozpuszczalnika (tzn. wykazywać solwatochromizm lub solwatofluorochromizm), dlatego też postanowiłem zmierzyć właściwości optyczne produktów reakcji Buchwalda-Hartwiga oraz dodatkowo wcześniej otrzymanych pochodnych (**134d**, **160**, **161**) w kilku rozpuszczalnikach o różnej polarności (Tabela 19, Wykresy 12-19).

Biorąc pod uwagę czynniki strukturalne, wybrałem pochodną **168** zawierającą grupy morfolinyłowe na peryferiach jako związek referencyjny w analizie właściwości optycznych. Związek **168** absorbuje w granicach 575-590 nm a pasmo to charakteryzują relatywnie wysokie wartości współczynnika molowego absorpcji (ϵ). Maksima pasm emisji znajdują się w granicach 575-590 nm, a położenie danego pasma różni się w zależności od polarności rozpuszczalnika. Wydajności kwantowe fluorescencji są na poziomie ~ 0.30 w większości rozważanych rozpuszczalników, natomiast w polarnym DMSO wartość ta spada do 0.18. W porównaniu do podstawowego barwnika DPND (**125c**) maksimum absorpcji oraz emisji pochodnej DPND z podstawnikami morfolinyłowymi są batochromowo przesunięte o odpowiednio 74 oraz 125 nm.

¹⁶⁴ (a) J. B. Grimm, B. P. English, J. Chen, J. P. Slaughter, Z. Zhang, A. Revyakin, R. Patel, J. J. Macklin, D. Normanno, R. H. Singer, T. Lionnet, L. D. Lavis, *Nat. Methods* **2015**, *12*, 244. (b) J. B. Grimm, A. K. Muthusamy, Y. Liang, T. A. Brown, W. C. Lemon, R. Patel, R. Lu, J. J. Macklin, P. J. Keller, N. Ji, L. D. Lavis, *Nat. Methods* **2017**, *14*, 987.

Wprowadzenie łączników arylowych pomiędzy grupę dialkiloaminową, a rdzeń dipirolonaftyrydynodionu powoduje batochromowe przesunięcie pasm absorpcji oraz emisji związku **160** względem **168**. Umieszczenie dodatkowych łączników etynowych pomiędzy grupę dialkiloaminofenylową a rdzeń DPND (**134d**) powoduje prawdopodobnie wy płaszczenie struktury barwnika, a co za tym idzie dalsze batochromowe przesunięcie pasm absorpcji oraz emisji względem **160**. Pochodne **160** oraz **134d** wykazują podobne zachowanie co do wartości wydajności kwantowych fluorescencji, tzn. w rozpuszczalniku niepolarnym wartość Φ_{fl} osiąga najwyższą wartość a następnie w miarę zwiększania polarności rozpuszczalnika wydajności maleją. Kolejne etapy rozszerzania chromoforu znajdują swoje odzwierciedlenie w zwiększaniu wartości ϵ , które można uszeregować w następującej kolejności: **168** < **160** << **134a**.

Wprowadzenie podstawników bis(fenylo)aminowych w pozycje 3 oraz 9 rdzenia dipirolonaftyrydynodionu (związek **161**) powoduje dalsze batochromowe przesunięcie wartości λ_{abs} oraz λ_{em} względem barwnika **168**. Wartości wydajności kwantowych fluorescencji okazały się być wyższe niż wyznaczone dla związku **168**. Efekt zwiększenia wartości Φ_{fl} dzięki wprowadzeniu podstawników fenylowych zamiast alkilowych w obrębie grupy aminowej został opisany przez grupę Yanga¹⁶⁵ jako efekt sprzężenia w obrębie grupy aminowej (oryginalny termin: „*the amino conjugation effect*”). Według autorów efekt ten polega na dodatkowej stabilizacji energetycznej emitującego stanu w cząsteczce związku zawierającego grupę NPh₂ wobec tej z grupami NAlk₂. Jest to pośrednio związane z obecnością dodatkowych form rezonansowych dla związku z grupami NPh₂. Podobnie do relacji pomiędzy związkami **168** i **169**, wartości Φ_{fl} wyznaczone dla związku **161** są porównywalne lub wyższe niż wartości wyznaczone dla pochodnej **160**. Jeśli chodzi o relację wartości λ_{abs} oraz λ_{em} w parach związków **160/161** oraz **168/169** to tendencja jest przeciwna, to znaczy wprowadzenie podstawników fenylowych zamiast alkilowych (**160** → **161**) powoduje hipsochromowe przesunięcie obu rozpatrywanych wielkości, natomiast identyczna zmiana podstawników w drugim przypadku (**168** → **169**) powoduje batochromowe przesunięcie zarówno λ_{abs} jak i λ_{em} . Przypuszczam, że w przypadku związku **161** wspomniany efekt jest związane z obecnością dodatkowego pierścienia arenowego pomiędzy grupą NPh₂, a rdzeniem

¹⁶⁵ J.-S. Yang, S.-Y. Chiou, K.-L. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2518.

dipirolonaftyrydynodionu. Pierścień ten jest ustawiony pod pewnym kątem do rdzenia DPND, a także do grupy aminowej (z powodu dodatkowych pierścieni benzenowych w obrębie grupy NPh_2), a co za tym idzie stopień nakładania się orbitali rdzenia, pierścienia arylowego oraz grupy aminowej jest niższy niż w przypadku związku **160**, co przekłada się na hipsokromowe przesunięcie λ_{abs} , jak i λ_{em} .

Podobnie do relacji pomiędzy związkami **160** oraz **168**, związek **161** może być rozpatrywany jako π -rozszerzony analog barwnika **169**. Obecność dodatkowych łączników arylowych pomiędzy grupą NAlk_2 na peryferiach a rdzeniem DPND powoduje hipsokromowe przesunięcie pasm absorpcji oraz emisji.

Następnie postanowiłem zwiększyć elektronodonorowość peryferyjnych grup aminowych poprzez wprowadzenie czterech dodatkowych grup metoksyowych w pozycjach *para* do atomów azotu w obrębie grupy aminowej. Dzięki takiemu zabiegowi zaobserwowałem dalsze batokromowe przesunięcie pasm absorpcji oraz emisji w porównaniu do związku **169**. We wszystkich rozważanych rozpuszczalnikach pasmo emisji jest położone w zakresie podczerwonym (702-739 nm), a wartości Φ_{fl} są mniejsze w porównaniu do wartości obliczonych dla związku **169** i jednocześnie zmniejszają się wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Wartości molowych współczynników absorpcji związku **170** w porównaniu do **169** są wyższe, podkreślając korzystny wpływ grup metoksyowych na stopień sprzężenia grup peryferyjnych z rdzeniem.

Obecność akceptorowych podstawników cyjanowych w pozycjach *para* względem atomów azotu w obrębie grup na peryferiach indukuje radykalne zmiany we właściwościach optycznych (względem związku **170**). Położenie pasm absorpcji oraz emisji jest podobne jak dla związku **168**, natomiast wartości Φ_{fl} są relatywnie wyższe względem pozostałych pochodnych (do 0.62 w CH_2Cl_2), i jednocześnie nie zaobserwowałem stopniowego wygaszania fluorescencji wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika.

Wprowadzenie dodatkowych grup metoksyowych w pozycjach *meta* względem atomów azotu w obrębie grup peryferyjnych (związek **172**) nie spowodowało znaczących zmian w położeniu pasma absorpcji, lecz równolegle można było zaobserwować hipsokromowe przesunięcie pasm emisji (w porównaniu do **170**). Wartości wydajności

kwantowych fluorescencji są niższe niż dla związku **170** oraz maleją wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika.

Tabela 19. Właściwości optyczne dla bogatych w elektrony pochodnych dipirolonaftirydynodionu.

Związek	Rozpuszczalnik	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$10^{-4} \cdot \epsilon/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\Delta S S/\text{cm}^{-1 \text{ a}}$	Φ_{fl}
125c ^d	CH ₂ Cl ₂	504	2.9	528	900	0.71
	cykloheksan	603	3.6	670	1700	0.40 ^c
160	PhMe	613	3.7	702	2100	0.25 ^c
	THF	615	4.0	729	2500	0.11 ^c
	CH ₂ Cl ₂ ^f	615	3.9	735	2700	0.10 ^c
	MeCN	607	3.4	750	3100	0.02 ^c
	DMSO	631	2.8	758	2700	0.02 ^c
	cykloheksan	575	3.5	658	2200	0.31 ^b
161	PhMe	585	3.8	680	2400	0.30 ^b
	THF	580	3.8	708	3100	0.27 ^b
	CH ₂ Cl ₂ ^f	583	3.8	718	3200	0.20 ^b
	MeCN	573	nd ^e	727	3700	0.08 ^b
	DMSO	589	2.3	731	3300	0.04 ^b
	cykloheksan	639	4.2	670	700	0.39 ^c
134d	PhMe	645	5.2	698	1200	0.24 ^c
	THF	644	5.6	726	1800	0.14 ^c
	CH ₂ Cl ₂ ^d	645	5.7	736	1900	0.17 ^c
	MeCN	634	3.6	-	-	0
	DMSO	652	3.7	-	-	0
	cykloheksan	575	3.7	628	1500	0.35 ^b
168	PhMe	582	3.8	645	1700	0.32 ^b
	THF	580	3.5	650	1900	0.35 ^b
	CH ₂ Cl ₂	578	3.4	653	2000	0.27 ^b
	MeCN	576	2.9	659	2200	0.21 ^b
	DMSO	590	2.8	670	2000	0.18 ^b
	cykloheksan	608	3.3	665	1400	0.52 ^c
169	PhMe	614	2.9	678	1500	0.39 ^c
	THF	608	3.1	680	1700	0.44 ^c
	CH ₂ Cl ₂	608	2.9	693	2000	0.41 ^c
	MeCN	601	2.8	698	2300	0.41 ^c
	DMSO	613	2.4	706	2100	0.33 ^c
	cykloheksan	645	3.8	702	1300	0.39 ^c
170	PhMe	654	3.5	718	1400	0.26 ^c

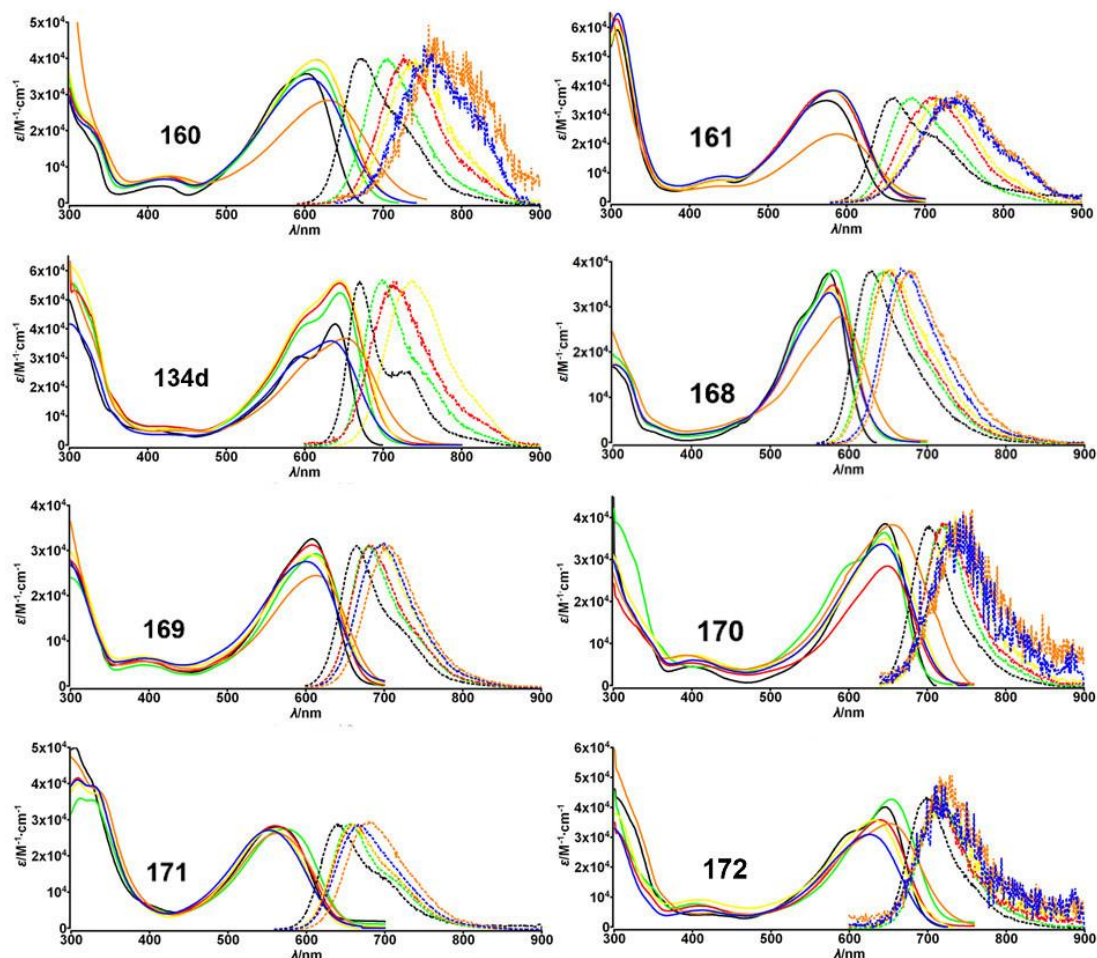
	THF	648	3.7	720	1500	0.10 ^c
	CH ₂ Cl ₂	648	3.5	727	1700	0.07 ^c
	MeCN	642	3.4	732	1900	0.01 ^c
	DMSO	656	3.8	739	1700	0.01 ^c
171	cykloheksan	565	bd ^e	639	2000	0.37 ^b
	PhMe	571	2.7	655	2200	0.49 ^b
	THF	560	2.8	658	2700	0.62 ^b
	CH ₂ Cl ₂	558	2.7	659	2700	0.61 ^b
	MeCN	554	2.7	666	3000	0.63 ^b
	DMSO	564	2.6	677	3000	0.47 ^b
	172	cykloheksan	646	4.0	698	1200
PhMe		654	4.3	711	1200	0.11 ^c
THF		640	3.6	711	1600	0.03 ^c
CH ₂ Cl ₂		634	3.6	710	1800	0.02 ^c
MeCN		627	3.4	711	1900	0.01 ^c
DMSO		638	3.3	720	1700	0.01 ^c

^aPrzesunięcie Stokes'a. ^bSulforodamina 101 jako odnośnik ($\Phi_{fl} = 0.95$ w etanolu). ^cFiolet kryzylowy jako odnośnik ($\Phi_{fl} = 0.54$ w metanolu). ^dZaczerpnięto z Tabeli 6. ^ebd – nie wyznaczono z powodu złej rozpuszczalności. ^fZaczerpnięto z Tabeli 13.

Z analizy Tabeli 19 wynika, że położenie pasm absorpcji dla związków otrzymanych w reakcji Buchwalda-Hartwiga oraz dla związków otrzymanych wcześniej nie zmienia się znacząco wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, natomiast dla pasm emisji można zauważyć ich batochromowe przesunięcie wraz ze zmianą rozpuszczalnika z cykloheksanu na DMSO. W celu potwierdzenia występowania solwatofluorochromizmu dla badanych związków, wykreśliłem zależności przesunięcia Stokes'a od parametrów Δf oraz $E_T(30)$, tzn. funkcje Lipperta-Matagi¹⁶⁶ (równanie 1 oraz 2) oraz Reichardta.¹⁶⁷ W przypadku wszystkich rozważanych związków oraz dla obu typów funkcji występowała pozytywna korelacja liniowa tzn. współczynnik R^2 dla większości przypadków był większy od 0.9. Oznacza to, że zgodnie z równaniem 1 moment dipolowy w stanie wzbudzonym (μ_e) nie jest zerowy, ponieważ $(\mu_g - \mu_e)^2 > 0$ oraz $\mu_g = 0$. Wszystkie rozważane w tym rozdziale pochodne są centrosymetryczne, to znaczy że wartości momentów dipolowych w stanie podstawowym oraz wzbudzonym

¹⁶⁶ (a) E. Z. Lippert, *Naturforsch.*, A **1955**, 10, 541. (b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, 28, 690.

¹⁶⁷ C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319.



Wykresy 12-19. Wykresy absorpcji (linia ciągła) i fluorescencji (linia przerywana) dla pochodnych DPND **134d**, **160-161** oraz **168-172** zmierzone w cykloheksanie (czarny), toluen (zielony), THF (czerwony), CH_2Cl_2 (żółty), MeCN (niebieski) oraz DMSO (pomarańczowy).

powinny być równe 0. Można się spodziewać, że niezerowa wartość momentu dipolowego w stanie wzbudzonym wywnioskowana z zależności Lipperta-Matagi może być spowodowana lokalną, niesymetryczną zmianą gęstości elektronowej podczas wzbudzenia cząsteczki, a co za tym idzie im bardziej polarny rozpuszczalnik, tym lepiej stabilizuje wspomniane lokalne zmiany gęstości elektronowej. Występowanie solwatofluorochromizmu często przypisywane jest również zjawisku załamania symetrii w stanie wzbudzonym.¹⁶⁸

$$\Delta SS = \nu_{abs} - \nu_{fl} = \frac{2(\mu_g - \mu_e)^2}{hca^3} \times \Delta f + const. \quad (1)$$

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (2)$$

¹⁶⁸ (a) B. Dereka, A. Rosspeintner, M. Krzeszewski, D. T. Gryko, E. Vauthey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15624. (b) F. Terenziani, A. Painelli C. Katan, M. Charlot, M. Blanchard-Desce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15742. (c) B. Dereka, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3927.

$\nu_{\text{abs}}, \nu_{\text{fl}}$ – położenie maksimum absorpcji oraz emisji;

$\mu_{\text{g}}, \mu_{\text{e}}$ – momenty dipolowy w stanie podstawowym oraz wzbudzonym;

a – promień otoczki rozpuszczalnika (Å) (ang. *Onsager cavity radius*);

ϵ – stała dielektryczna danego rozpuszczalnika,

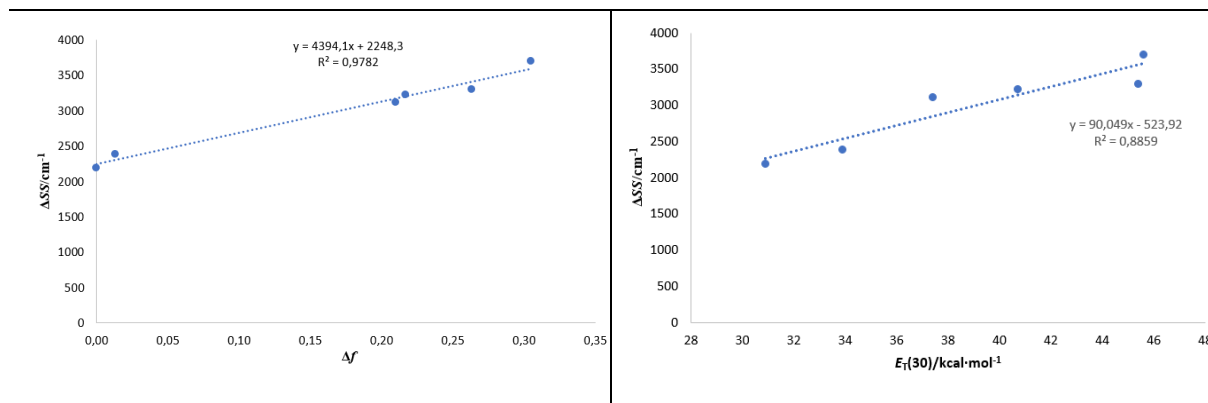
n – współczynnik załamania światła dla danego rozpuszczalnika.

W literaturze spotkać można przypadki, gdzie autorzy próbują wyznaczyć wartość różnicy $\mu_{\text{e}} - \mu_{\text{g}}$ na podstawie współczynnika nachylenia prostej otrzymanej w wyniku korelacji liniowej pomiędzy ΔSS a Δf .¹⁶⁹ By było to możliwe, musi być znana wartość a , która jest szacowana na podstawie obliczeń teoretycznych. Zgodnie z równaniem (1) nawet mały błąd wyznaczania wielkości a powoduje duży błąd przy wyznaczaniu różnicy $\mu_{\text{e}} - \mu_{\text{g}}$, ponieważ wielkość a występuje w równaniu (1) w postaci a^3 , dlatego też nie zdecydowałem się na wyznaczenie powyższych wartości dla opisywanych molekuł.

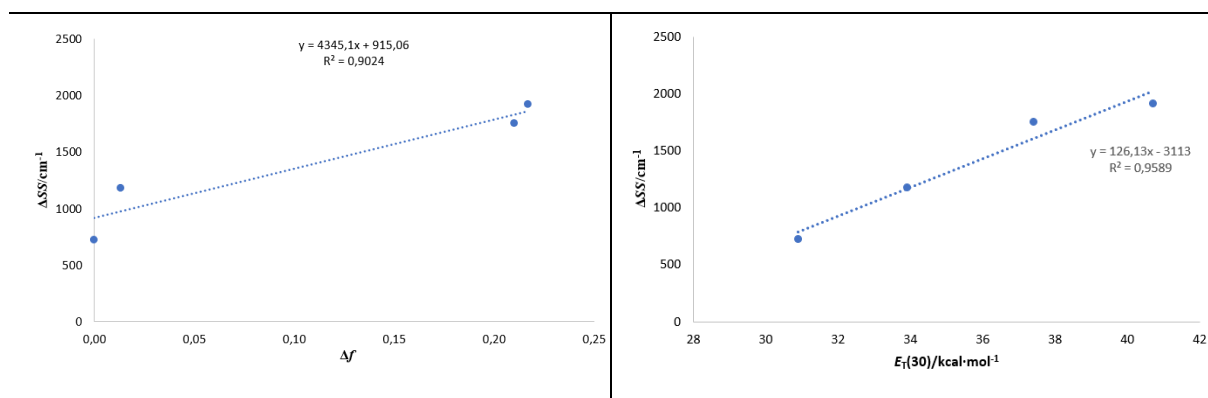
Tabela 20. Funkcje Lipperta-Matagi oraz Reichhardta dla związków rozważanych w bieżącym rozdziale.

$\Delta SS = f(\Delta f)$	$\Delta SS = f(E_{\text{T}}(30))$
Związek 160	
Związek 161	

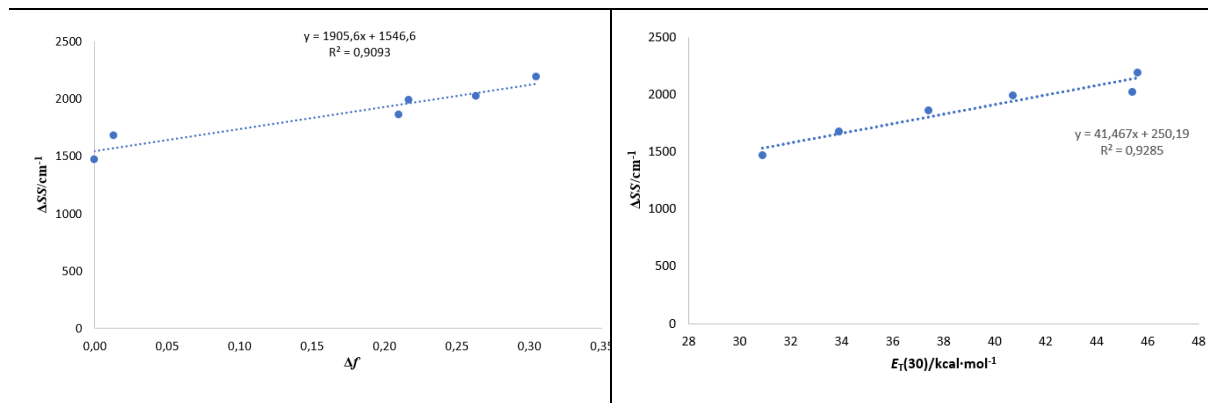
¹⁶⁹ M. Eugenio Vazquez, J. B. Blanco, B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1300.



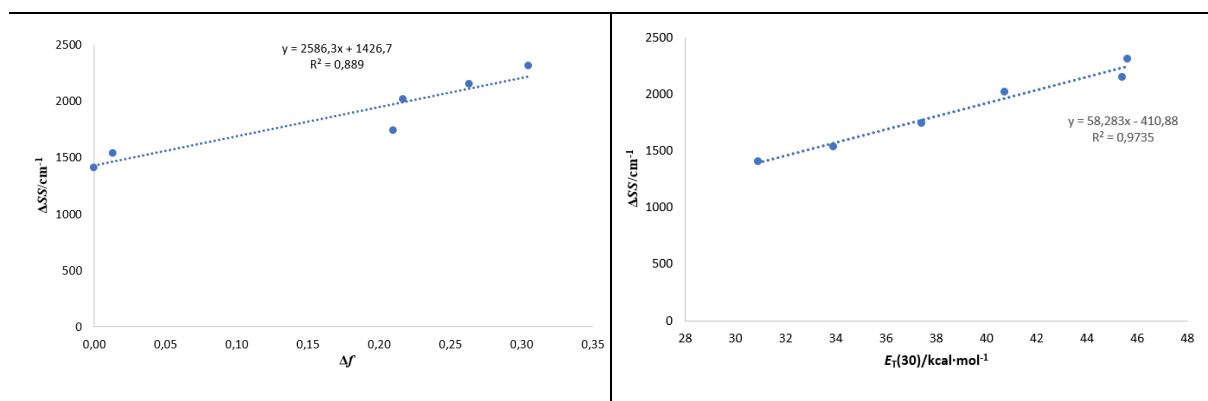
Związek 134d



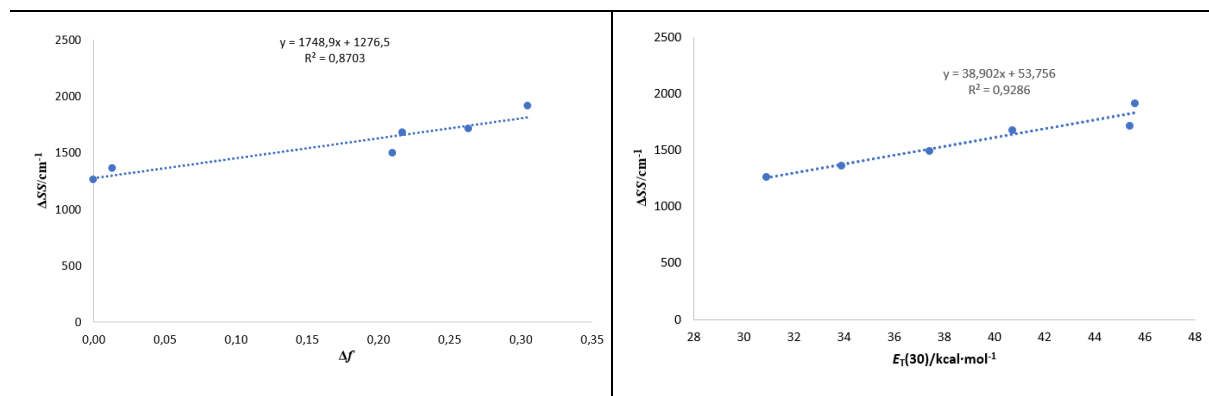
Związek 168



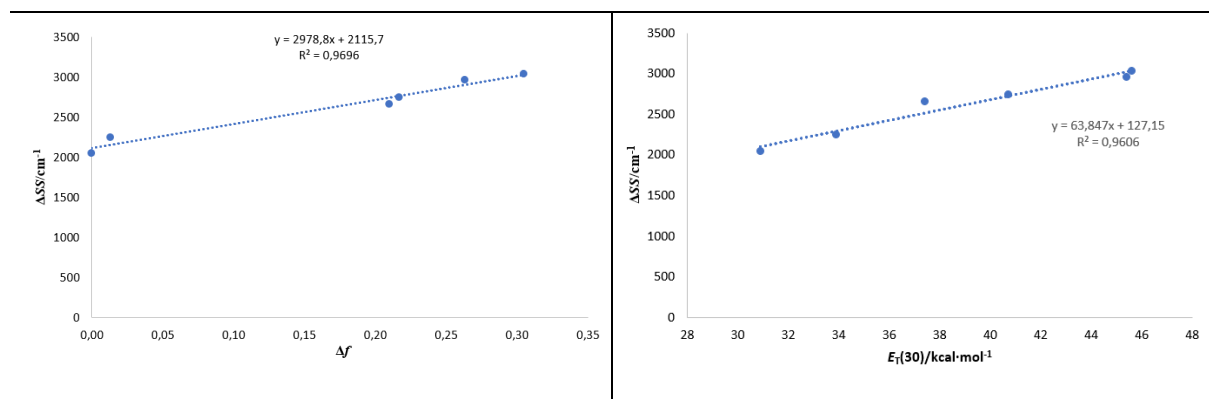
Związek 169



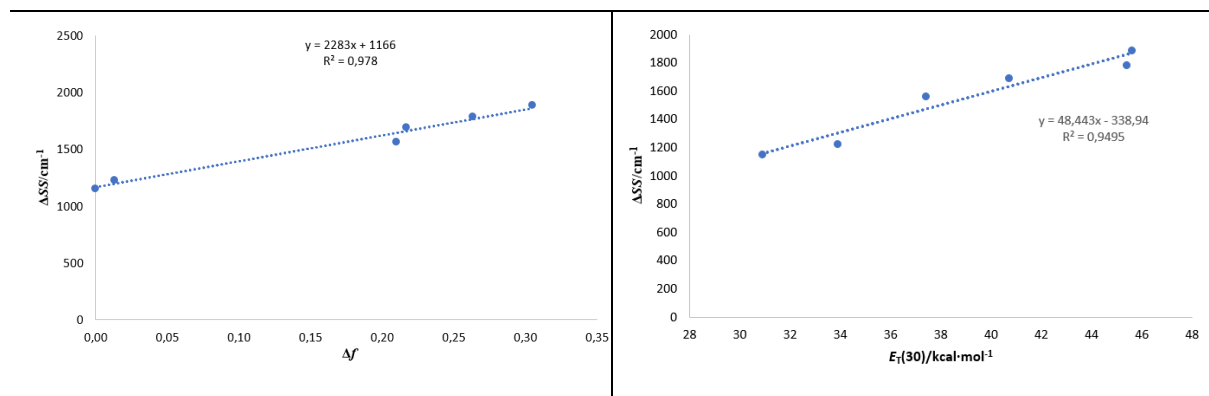
Związek 170



Związek 171



Związek 172



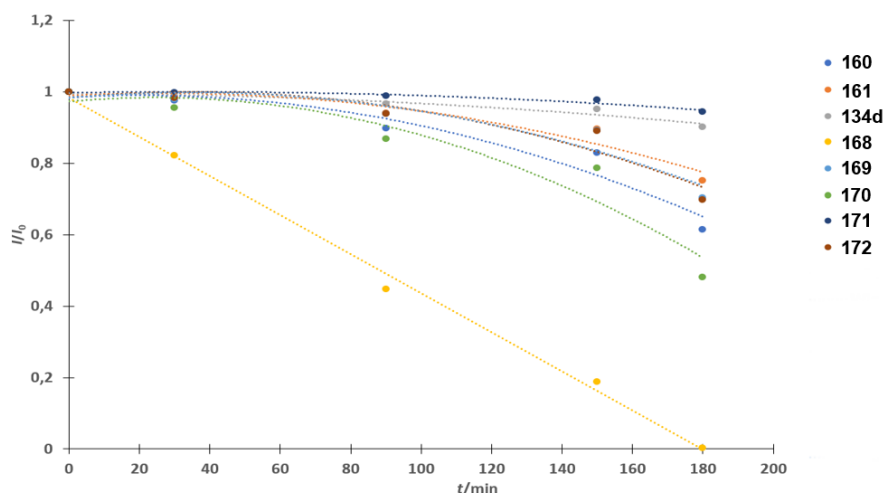
dla funkcji $I/I_0 = f(t)$ (Wykres 20) wyznaczyłem czasy półtrwania ($t_{1/2}$) badanych pochodnych (Tabela 21. Zgodnie z otrzymanymi danymi, czasy półtrwania uzyskane dla badanych związków można uszeregować w kolejności od najbardziej trwałego do najmniej trwałego: **171** > **134d** > **169** > **170** > **161** > **160** > **170** > **168**. Wśród związków zawierających grupy dialkiloaminowe na peryferiach, związki **160** oraz **134d** okazały się być bardziej trwałe od związku **168**, który z kolei okazał się być najmniej trwały spośród wszystkich rozważanych

barwników. Molekuły **161** oraz **159**, zawierające grupy NPh_2 wykazują porównywalną trwałość w zastosowanych warunkach. Związki **134d** i **171** okazały się być najbardziej trwałe wśród testowanych związków, a co za tym idzie kluczowe elementy struktury, które pozwalają na uzyskanie względnej fotostabilności to: (1) wprowadzenie łączników aryloetynowych; (2) wprowadzenie grup cyjanowych, które zmniejszają gęstość elektronową w obrębie związku (stabilizują poziom HOMO). Warto wspomnieć, że dla wszystkich badanych molekuł oprócz **168**, funkcja $I/I_0 = f(t)$ jest dokładniej opisywana przez korelację wielomianową, niż liniową. Może to być spowodowane tym, że proces fotoindukowanego rozpadu tych związków wykazuje charakter autokatalityczny, tzn. skutek rozpadu danej molekuly powstaje inna, która jest jednocześnie katalizatorem reakcji rozpadu tej pierwszej. Tego typu proces został opisany wcześniej w literaturze dla roztworów pochodnych BOPHY w toluenie.¹⁷⁰

Tabela 21. Czasy półtrwania ($t_{1/2}$) dla dipirolonaftirydynodionów **134d**, **160-161** oraz **168-172**.

Związek	$t_{1/2}/\text{min}$
160	247
161	263
134d	488
168	88
169	273
170	178
171	503
172	270

¹⁷⁰ O. Woodford, A. Harriman, W. McFarlane, C. Wills, *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 317.



Wykres 20. Zmiany parametru I/I_0 w czasie dla związków rozważanych w bieżącym rozdziale.

Związki o strukturze płaskiej, w ciele stałym lub przy dużych stężeniach w roztworze, dzięki oddziaływaniom niekowalencyjnym (np. oddziaływania typu π - π) tworzą agregaty, które nie wykazują fluorescencji. Jest to tak zwany efekt wygaszania emisji spowodowanego agregacją (ang. *aggregation-caused quenching (ACQ)*).¹⁷¹ Związki o strukturze śmigła¹⁷² wykazują ograniczone oddziaływania niekowalencyjne typu π - π *stacking*, głównie z powodów sterycznych, oraz często wykazują tzw. emisję indukowaną agregacją (ang. *aggregation-induced emission (AIE)*). Zawierają one na ogół kilka pierścieni aromatycznych (lub grup), które w roztworze rotują wokół wiązań pojedynczych. Występowanie tego typu rotacji powoduje efektywne wytracanie energii przez związek będący w stanie wzbudzonego, co w konsekwencji prowadzi do niskich wydajności kwantowych fluorescencji. W ciele stałym czy w stężonych roztworach, dany związek tworzy agregaty, w których wspomniane rotacje w obrębie molekuly są zahamowane, a co za tym idzie wytracanie energii przez molekulę w stanie wzbudzonego nie jest dominującym kanałem relaksacji stanu wzbudzonego i w rezultacie obserwujemy wzmocnienie emisji (efekt AIE). Ugrupowania NPh₂ są często stosowane przy projektowaniu molekuł wykazujących emisję indukowaną agregacją, dlatego też

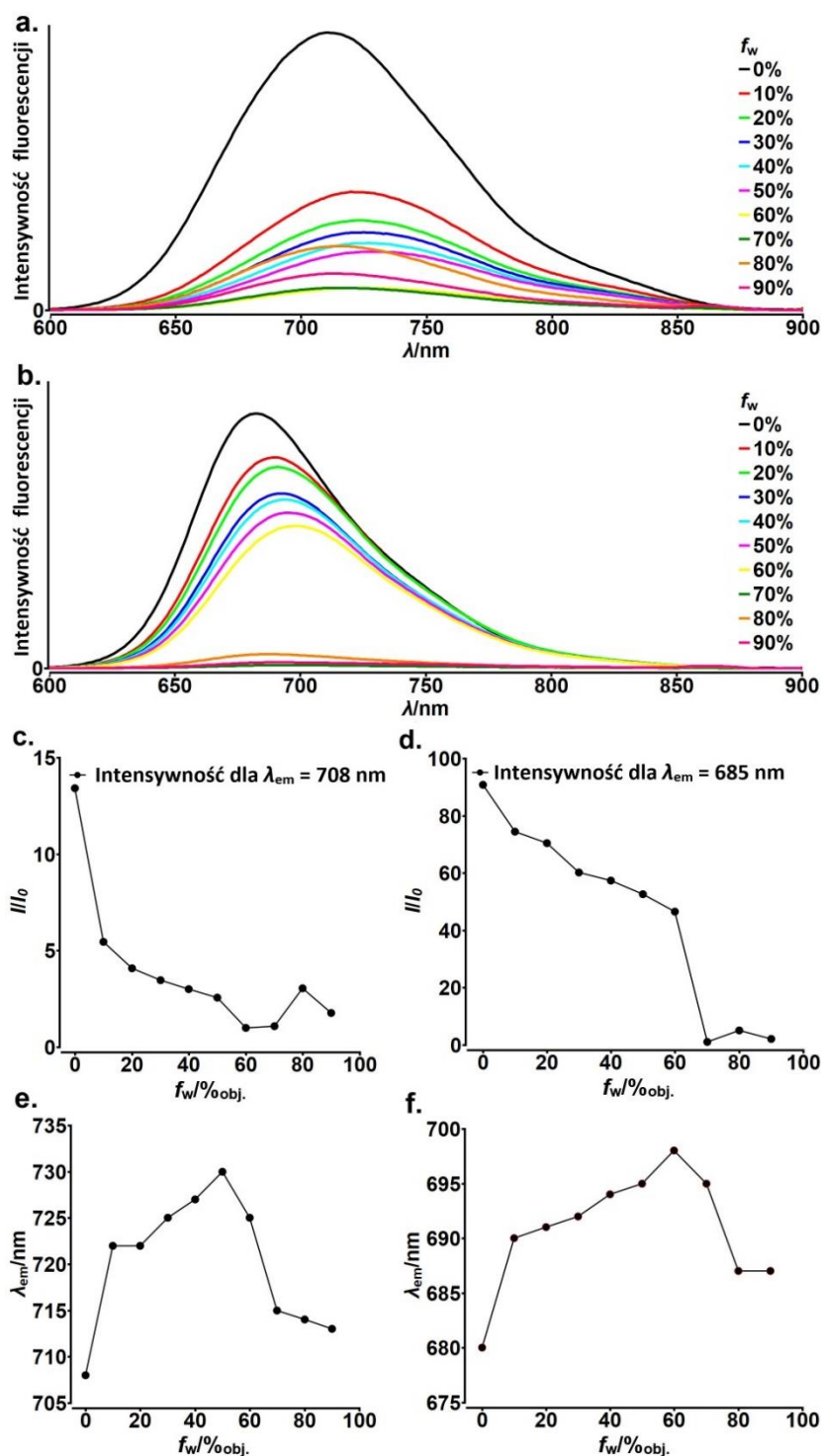
¹⁷¹ (a) Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361. (b) B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410. (c) B.-K. An, J. Gierschner, S. Y. Park, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 544.

¹⁷² (a) P. Shen, Z. Zhuang, Z. Zhao, B. Z. Tang, *J. Mat. Chem. C* **2018**, DOI: 10.1039/C8TC02956C. (b) L. Pan, Y. Cai, H. Wu, F. Zhou, A. Qin, Z. Wang, B. Z. Tang, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 1310. (c) B. Sadowski, K. Hassanein, B. Ventura, D. T. Gryko, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3183.

zdecydowałem zbadać wpływ agregacji na właściwości emisyjne pochodnych **161** oraz **169** (zawierających grupę NPh_2). W tym celu przeprowadziłem pomiary emisji obu związków w czystych roztworach w THF oraz w mieszaninach THF/woda o zmiennej zawartości wody (od 10 do 90%_{obj.}). Należy zaznaczyć, że oba związki wykazują fluorescencję w roztworze w czystym THF (Tabela 19), a to oznacza że wygaszanie fluorescencji w roztworze poprzez rotacje pierścieni benzenowych nie jest efektywne. Intensywności emisji w przypadku obu związków zmniejsza się sukcesywnie do momentu, gdy zawartość frakcji wodnej wynosi ok. 60-70% (Wykres 21). W przypadku obu barwników, słabe wzmocnienie intensywności emisji zaobserwowałem dla $f_w = 80\%$. Dla frakcji $f_w = 90\%$ zaobserwowałem dalszy spadek intensywności fluorescencji. Bardzo słaby efekt AIE może być spowodowany znaczną samoabsorpcją (ang. *self-absorption*) emitowanego promieniowania lub obecnością dodatkowych kanałów relaksacyjnych związanych z mieszaniem się poziomów rotacyjnych oraz wibracyjnych stanu podstawowego oraz pierwszego stanu wzbudzonego (prawo przerwy energetycznej, ang. *energy-gap law*).¹⁷³ Co ciekawe, zwiększanie zawartości frakcji wodnej w danym roztworze do 50/60% powoduje batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji. Podczas wzrostu zawartości wody w mieszaninie, polarność układu wzrasta i obserwujemy wspomniany wcześniej solwatofluorochromizm dla obu pochodnych. Pomimo faktu, że polarność układu dla wartości $f_w > 50/60\%$ dalej wzrasta, zaobserwowałem coraz mniejsze wartość λ_{em} dla związków **161** oraz **169**. Oznacza to, że właściwości optyczne danego układu jako całości, zaczynają być definiowane przez tworzące się agregaty. W obrębie agregatów występują większe ograniczenia geometryczne dla tworzących je molekuł w porównaniu do roztworu. Dzięki tego typu ograniczeniom geometrycznym, w agregatach występują mniejsze różnice pomiędzy geometrią stanu podstawowego a geometrią stanu wzbudzonego, co oznacza mniejsze przesunięcia Stokes'a dla danego układu, i w konsekwencji hipsochromowo przesunięte wartości λ_{em} .¹⁷⁴

¹⁷³ A. Tramer, C. Jungen, F. Lahmani, *Energy Dissipation in Molecular Systems*; Springer: Berlin, 2005; 116–117.

¹⁷⁴ (a) Q. Wu, T. Zhang, Q. Peng, D. Wang, Z. Shuai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5545. (b) B. He, H. Nie, L. Chen, X. Lou, R. Hu, A. Qin, Z. Zhao, B. Z. Tang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6174.



Wykres 21. Wykresy fluorescencji dla związków **161** (a) oraz **169** (b) wyznaczone dla mieszanin THF/woda o zmiennych proporcjach. Zależność intensywności fluorescencji od ilości frakcji wodnej dla **161** (c) oraz **169** (d). Zależność długości fali emisji od ilości frakcji wodnej dla **161** (e) oraz **169** (f). Stężenie związków w każdej mieszaninie wynosiło ok. $10\ \mu M$.

W dalszej kolejności, stosując voltamperometrię cykliczną wyznaczyłem podstawowe dane elektrochemiczne oraz wartości E_{HOMO} , E_{LUMO} oraz E_g^{CV} dla wszystkich nowo otrzymanych pochodnych dipirolonaftarydynodionu (**168-172**) oraz dla związków otrzymanych wcześniej

(**160-161, 134d**) (Tabela 22). Większość rozważanych związków wykazuje jeden odwracalny pik utleniania oraz jeden odwracalny pik redukcji w dostępnym dla dichlorometanu zakresie potencjałów, gdzie pik utleniania może zostać przypisany do procesu tworzenia kationorodnika w obrębie peryferyjnej grupy aminowej, natomiast pik redukcji może zostać przypisany do procesu tworzenia anionorodnika w obrębie rdzenia DPND. Związek **134a** jako jedyny wykazuje nieodwracalny pierwszy proces utleniania i jest to prawdopodobnie związane ze skomplikowanymi procesami prowadzącymi do rozpadu tego związku. Dla czterech pochodnych (**160-161, 134d** oraz **172**) zaobserwowałem dodatkowe, nieodwracalne procesy utleniania przy potencjałach większych niż +1.4 V, które mogą zostać przypisane procesowi tworzenia kationorodnika w obrębie rdzenia DPND. Pośród rozważanych związków, **168** oraz **170** są najbardziej podatne na utlenianie (wykazują najniższe potencjały utleniania). Zgodnie z pomiarami, związki **134d** oraz **171** ulegają procesowi redukcji znacznie łatwiej niż reszta związków. Podobnie do wcześniej badanych bis(arylo)dipirrolonaftyrydynodionów, poziomy E_{LUMO} badanych molekuł są niższe niż -3.0 eV. Z drugiej strony, związki wykazują wysokie wartości E_{HOMO} (> -5.0 eV), co podkreśla wyższą niż zazwyczaj gęstość elektronową w obrębie otrzymanych pochodnych.

Tabela 22. Dane elektrochemiczne wyznaczone za pomocą woltamperometrii cyklicznej dla roztworów w dichlorometanie.

Związek	$E_{1/2}^{red}/V$	$E_{1/2}^{utl}/V$	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	E_g^{CV}/eV
160^a	-1.223	+0.550	-4.82	-3.15	1.66
161	-1.110	+0.754	-5.03	-3.35	1.69
134d	-1.010	+0.714 ^b	-4.91	-3.47	1.44
168	-1.413	+0.369	-4.64	-3.02	1.63
169	-1.224	+0.525	-4.77	-3.20	1.56
170	-1.273	+0.335	-4.60	-3.14	1.45
171	-1.013	+0.835	-5.13	-3.40	1.73
172	-1.214	+0.465	-4.74	-3.19	1.55

^aDane zaczerpnięto z Tabeli 13.² ^bPodano wartość E_{pa} dla nieodwracalnego procesu utleniania.

Grupa Daniela H. Frieze z uniwersytetu w Düsseldorfie przeprowadziła obliczenia teoretyczne (CAM-B3LYP¹⁷⁵/def2-SVP¹⁷⁶) dla przykładowych barwników **169** oraz

¹⁷⁵ T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.

¹⁷⁶ F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.

171. Obliczenia zostały wykonane dla kilku rozpuszczalników o różnej polarności (cykloheksan, PhMe, CH₂Cl₂, THF oraz DMSO).¹⁷⁷

Dla obu teoretycznie rozważanych związków oraz dla wszystkich rozpuszczalników wzbudzenie ze stanu podstawowego do pierwszego stanu wzbudzonego jest w pełni dozwolone (tzn. charakteryzuje się wysoką wartością siły oscylatora (f_{abs})) (Tabela 23) oraz jest zdominowane przez przejście HOMO \rightarrow LUMO. Co więcej, we wszystkich przypadkach przejście $S_1 \rightarrow S_0$ jest również silnie dozwolone - charakteryzuje się siłą oscylatora $f_{\text{em}} > 1$. Obliczone wartości długości fali emisji wykazują dobrą zgodność z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie, natomiast obliczone długości fali absorpcji są hipsokromowo przesunięte względem wyznaczonych eksperymentalnie o ok. 80-100 nm.

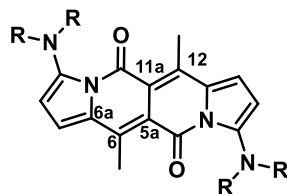
Tabela 23. Porównanie eksperymentalnych oraz teoretycznych długości fali absorpcji oraz emisji wyznaczonych dla związków **161** oraz **171**.

Rozpuszczalnik	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{eksp}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{teor}}/\text{nm}$	f_{abs}	$\lambda_{\text{em}}^{\text{eksp}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{teor}}/\text{nm}$	f_{em}
Związek 169						
C ₆ H ₁₂	608	512	0.8821	665	625	1.0067
PhMe	614	515	0.9033	678	634	1.0306
CH ₂ Cl ₂	608	530	1.0066	693	684	1.1451
THF	608	529	0.9979	680	679	1.1356
DMSO	613	536	1.0443	706	707	1.1851
Związek 171						
C ₆ H ₁₂	565	478	0.8915	639	611	1.0379
PhMe	571	480	0.9124	655	619	1.0593
CH ₂ Cl ₂	558	491	1.0184	659	662	1.1616
THF	560	491	1.0092	658	658	1.1531
DMSO	564	496	1.0391	677	683	1.1985

Analiza wyników obliczeń wykazała również, że dla związków **169** oraz **171** podczas wzbudzenia można zaobserwować dwa główne efekty: 1) średnie wydłużenie długości wiązań oraz 2) zmiana alternacji wiązań, zwłaszcza w rejonie rdzenia (Tabela 24) (zmiana długości wiązań C-N oraz C=O jest pomijalna). Sugeruje to, że w trakcie przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ gęstość elektronowa jest przesunięta w stronę rdzenia. Porównując zmiany długości wiązań dla

¹⁷⁷ J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.

Tabela 24. Długości wybranych wiązań wyznaczone metodami teoretycznymi dla związków 169 oraz 171.



Rozpuszczalnik	Długości wiązań/Å														
	$d(C_{11a}-C_{12})$			$d(C_{5a}-C_{11a})$			$d(C_6-C_{6a})$			$d(C_1-C_{6a})$			$d(C_{5a}-C_6)$		
	S_0	S_1	Δ	S_0	S_1	Δ	S_0	S_1	Δ	S_0	S_1	Δ	S_0	S_1	Δ

Związek 169

C ₆ H ₁₂	1.378	1.378	1.418	0.039	1.466	1.430	-0.035	1.435	1.400	-0.035	1.385	1.413	0.0280	1.3781	1.4176	0.0395
PhMe	1.378	1.378	1.418	0.040	1.466	1.430	-0.036	1.435	1.400	-0.035	1.385	1.413	0.0284	1.3781	1.4182	0.0401
CH ₂ Cl ₂	1.379	1.379	1.422	0.043	1.466	1.428	-0.038	1.435	1.396	-0.039	1.385	1.416	0.0308	1.3785	1.4217	0.0432
THF	1.378	1.378	1.421	0.043	1.466	1.428	-0.038	1.435	1.397	-0.038	1.385	1.415	0.0306	1.3784	1.4213	0.0429
DMSO	1.379	1.379	1.423	0.045	1.466	1.427	-0.039	1.435	1.395	-0.040	1.385	1.417	0.0318	1.3786	1.4231	0.0445

Związek 171

C ₆ H ₁₂	1.377	1.377	1.420	0.042	1.467	1.429	-0.038	1.438	1.400	-0.038	1.384	1.414	0.0294	1.3773	1.4196	0.0423
PhMe	1.377	1.377	1.420	0.043	1.467	1.429	-0.038	1.438	1.399	-0.039	1.384	1.414	0.0298	1.3773	1.4202	0.0429

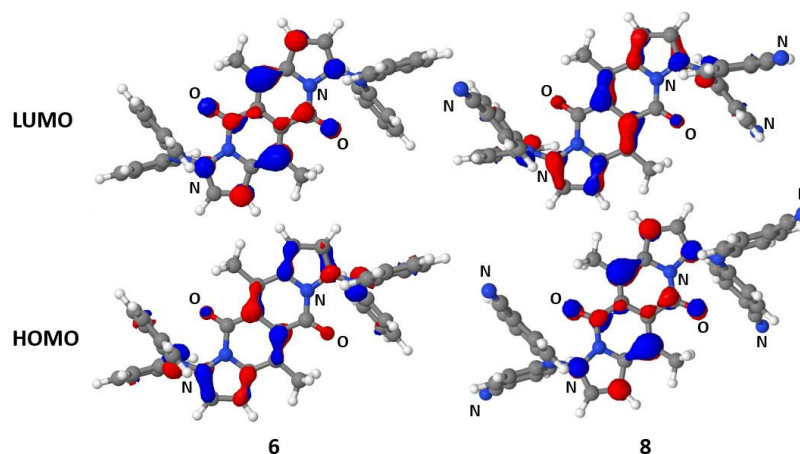
CH ₂ Cl ₂	1.377	1.377	1.423	0.046	1.467	1.426	-0.041	1.438	1.396	-0.042	1.384	1.416	0.0321	1.3773	1.4234	0.0461
THF	1.377	1.423	0.046	1.467	1.426	-0.040	1.438	1.396	-0.042	1.384	1.416	0.0319	1.3773	1.4231	0.0458	
DMSO	1.377	1.425	0.047	1.467	1.425	-0.042	1.438	1.394	-0.043	1.384	1.417	0.0331	1.3774	1.4247	0.0473	

różnych rozpuszczalników można dostrzec, że efekty te są bardziej zaznaczone dla rozpuszczalników polarnych - CH₂Cl₂, THF oraz DMSO. Wpływ typu rozpuszczalnika na długości wiązań jest bardziej zauważalny w przypadku stanu wzbudzonego S₁, niż podstawowego (S₀), co wyjaśnia obecność solwatofluorochromizmu oraz brak solwatochromizmu dla serii badanych związków.

Z Tabeli 19 wynika, że fluorescencja niektórych związków jest sukcesywnie wygaszana wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, a najsilniejszy efekt tego typu występuje dla związku **134d**, którego fluorescencja jest tak słaba, że jest ona poniżej limitu detekcji w polarnych rozpuszczalnikach (MeCN, DMSO). Możliwym wyjaśnieniem tego faktu jest występowanie tzw. stanu TICT¹⁷⁸ (ang. *twisted intramolecular charge transfer state*), który jest stabilizowany poprzez interakcje z cząsteczkami polarnego rozpuszczalnika. W celu potwierdzenia występowania wspomnianego mechanizmu stopniowego wygaszenia fluorescencji w związkach **160** oraz **134d**, grupa z Niemiec przeprowadziła szereg obliczeń, w których badała zmiany energii potencjalnej w zależności od kąta dwuściennego pomiędzy grupą dialkiloaminową lub grupą dialkiloaminoarylową, a pozostałą częścią molekuly dla dwóch rozpuszczalników - cykloheksanu oraz DMSO. Niestety, w obu przypadkach nie znaleźli oni dowodu na stabilizację formy o kącie dwuściennym równym 90° w polarnym DMSO. Innymi słowy, dla polarnego dimetylosulfotlenku forma skręcona nie miała najniższej energii, tzn. nie była bardziej stabilna względem form o kącie dwuściennym różnym od 90°.

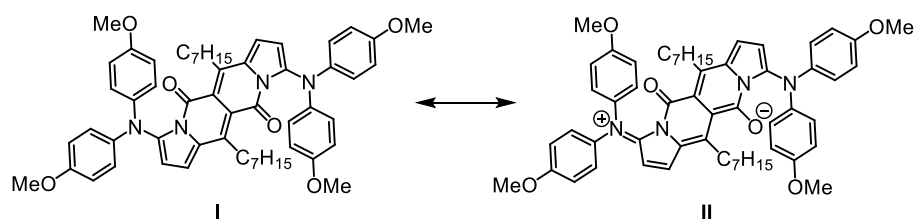
¹⁷⁸ (a) Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899-4032. (b) S. Sasaki, G. P. Drummen, G.-i. Konishi, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2731-2743.

W przypadku obu rozważanych związków orbital HOMO jest zlokalizowany na rdzeniu oraz atomach azotu w obrębie grup aminowych. Podczas wzbudzenia (HOMO \rightarrow LUMO) następuje przesunięcie gęstości elektronowej z atomów azotu w obrębie peryferyjnych grup aminowych w kierunku rdzenia, co podkreśla relatywnie wysoki poziom sprzężenia tych części molekuly oraz dowodzi, że w tego typu układzie rdzeń DPND pełni rolę akceptora, a przejście HOMO \rightarrow LUMO ma charakter częściowego przeniesienia ładunku (ICT).



Rysunek 27. Kształty orbitali HOMO i LUMO dla związków **169** oraz **171**. Kolory atomów: azot – niebieski; tlen – czerwony; węgiel – szary; wodór – biały.

Inną charakterystyczną cechą rozważanych układów jest to, że poziomy HOMO i LUMO nie są zlokalizowane na pierścieniach arenowych w obrębie grupy aminowej, tzn. nie biorą udziału ani w procesie wzbudzenia (HOMO \rightarrow LUMO), ani relaksacji promienistej (LUMO \rightarrow HOMO). Pomimo tego, wprowadzenie grup metoksyowych w pozycjach *para* względem atomów azotu w obrębie grupy aminowej (związek **170**) powoduje batochromowe przesunięcie pasma absorpcji oraz emisji względem związku **169**. Próbuąc wyjaśnić ten fakt, rozważyłem struktury mezomeryczne związku **170** (Rysunek 28). Podejrzewam, że obecność dodatkowych grup donorowych stabilizuje obecność dodatniego ładunku w obrębie grup aminowych (forma **II**, Rysunek 28). Obecność elektronoakceptorowych grup cyjanowych zamiast metoksyowych (w związku **171**) skutecznie eliminuje możliwość stabilizacji ładunku dodatniego, dlatego też obserwujemy hipsochromowo przesunięte pasma absorpcji oraz emisji w stosunku do związków **169** czy **170**.

Rysunek 28. Struktury mezomeryczne związku **170**.

9.6. Fluorescencja bis(nitroarylo)dipirolo-naftyrydynodionów

Ogólnie wiadomo, że obecność grupy nitrowej w strukturze związku organicznego powoduje wygaszanie fluorescencji. Nitrobenzen, najprostsza pochodna aromatyczna zawierająca grupę nitrową, nie wykazuje ani fluorescencji, ani fosforescencji.¹⁷⁹ Najnowsze badania teoretyczne, rozważające właśnie cząsteczkę nitrobenzenu dowiodły, że najbardziej prawdopodobny mechanizm bezpromienistej relaksacji wzbudzonego stanu singletowego zakłada występowanie konwersji wewnętrznej oraz przejścia międzysystemowego, a procesy te związane są z deformacjami w obrębie samej grupy nitrowej.¹⁸⁰ Niemniej jednak, w literaturze znane są przykłady związków organicznych z grupą nitrową wykazujących fluorescencję. Prekursor związku **174** (odpowiednia fosfina) został wykorzystany przez grupę Santa¹⁸¹ jako znacznik fluorescencyjny na wodoronadtlenki (Rysunek 29, a). Dzięki fotoindukowanemu transferowi elektronu (ang. *photoinduced electron transfer*, PET), odpowiednia fosfina wykazuje bardzo niską fluorescencję. Po utlenieniu do tlenku fosfiny **174**, zjawisko PET jest zahamowane, dzięki czemu pochodna ta wykazuje fluorescencję w acetonitrylu. Całkiem wydajnie w dichlorometanie światło emituje również związek **175**, będący protonowanym analogiem pirolo[1,2-*a*][1,8]naftyliidyny¹⁸² (Rysunek 29, b). Co ciekawe, wolna zasada wykazuje bardzo słabą fluorescencję dzięki czemu prekursor związku **175** może pełnić rolę znacznika kationów wodorowych. Niedawno, grupa Gryko¹⁸³ otrzymała nitrowy analog pirolo[3,2-*b*]pirolo **176** (Rysunek 29, c), który wykazuje imponującą wydajność kwantową fluorescencji w cykloheksanie (0.96), natomiast w relatywnie polarnym

¹⁷⁹ M. Takezaki, N. Hirota and M. Terazima, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3443.

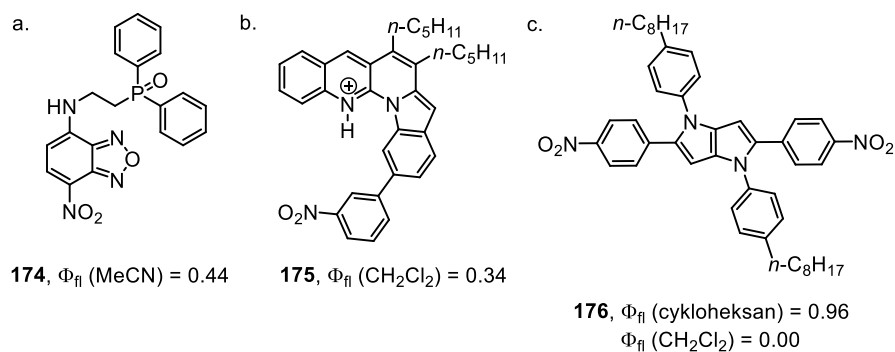
¹⁸⁰ J.-M. Mewes, V. Jovanovic, C. M. Marian, A. Dreuw, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12393.

¹⁸¹ M. Onoda, S. Uchiyama, A. Endo, H. Tokuyama, T. Santa, K. Imai, *Org. Lett.* **2003**, 1459.

¹⁸² K. Tateno, R. Ogawa, R. Sakamoto, M. Tsuchiya, T. Otani, T. Saito, *Org. Lett.* **2014**, 3212.

¹⁸³ D. H. Friese, A. Mikhaylov, M. Krzeszewski, Y. M. Poronik, A. Rebane, K. Ruud, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18364.

dichlorometanie zjawiska fluorescencji nie wykryto. Prawdopodobnie ma to związek z wysoką tendencją układu chromoforowego występującego w **175** do tworzenia stanu ICT, co objawia się również silnym solwatofluorochromizmem.



Rysunek 29. Przykłady fluorescencyjnych związków organicznych zawierających grupy nitrowe.

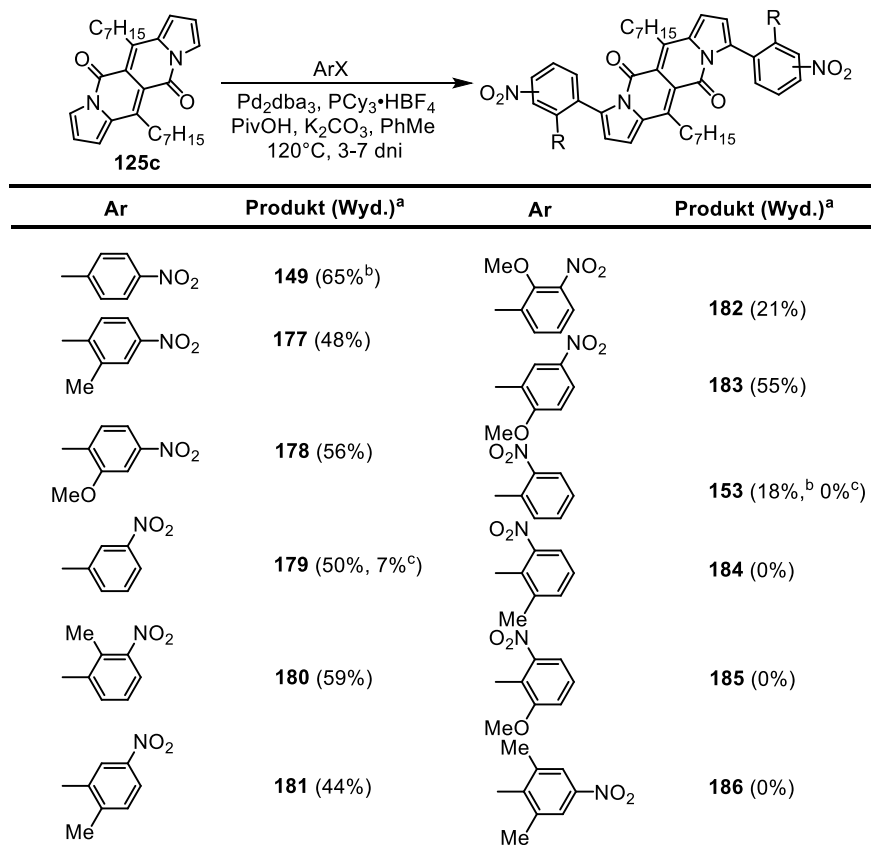
Podczas analizy właściwości fotofizycznych pochodnych bis(arylo)dipirrolonaftyrydynodionów zauważyłem, że roztwór związku **149** w relatywnie polarnym rozpuszczalniku - dichlorometanie (Rozdział 9.4), dosyć intensywnie emituje światło. Postanowiłem zbadać głębiej to zjawisko i w tym celu zaprojektowałem kilka pochodnych DPND, zawierających w swej strukturze grupy nitrowe. Pochodne te różnicowane są pod względem pozycji grupy nitrowej względem rdzenia DPND oraz obecnością zawady sterycznej. Rola zawady sterycznej polegać ma na hamowaniu wolnego obrotu grupy arylovej wokół wiązania pojedynczego, dzięki czemu stopień wytracania energii ze wzbudzonego stanu singletowego na sposób bezpromienisty powinien być mniejszy.

Związki **177-183** otrzymałem według ogólnej procedury reakcji bezpośredniego arylowania rdzenia DPND opisaną wcześniej z dobrymi i bardzo dobrymi wydajnościami (Schemat 37), co poniekąd potwierdza uniwersalność opracowanej metody. Ogólnie wiadomo, że jodki arylove reagują lepiej w reakcji bezpośredniego arylowania niż odpowiednie bromki.¹⁸⁴ W celu sprawdzenia tego faktu na przykładzie barwników **179** oraz **153**, w reakcji bezpośredniego arylowania zastosowałem odpowiednie jodki zamiast bromków arylowych. Podczas gdy dla pochodnej **179** otrzymałem ponad 5-krotnie mniejszą wydajność wyizolowanego produktu (7%), 2-jodonitrobenzen nie reagował w ogóle. W międzyczasie grupa Larrosa z Uniwersytetu w Manchesterze dowiodła,¹⁸⁵ że w przypadku jodoarenów

¹⁸⁴ D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174.

¹⁸⁵ C. Colletto, J. Burés, I. Larrosa, *Chem. Commun.* **2017**, 12890.

podstawionych grupami elektronoakceptorowymi, arylowaniu ulega ligand katalizatora (Pd_2dba_3), a więc katalizator jest zatrutowany i nie jest w stanie dalej katalizować reakcji bezpośredniego arylowania.



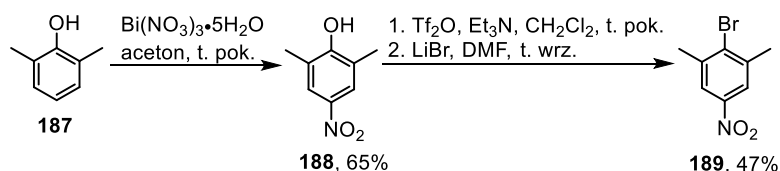
^aWydajności wyizolowanego produktu. ^bWydajności zaczerpnięto ze Schematu 33. ^cUżyto jodku arylu zamiast bromku arylu.

Schemat 37. Synteza bis(nitroarylo)dipirrolonaftyrydynodionów **177-186** oraz struktura związków poprzednio otrzymanych.

W trakcie prac syntetycznych próbowałem również otrzymać bardziej zatłoczone sterycznie pochodne dipirrolonaftyrydynodionu (**184** oraz **185**) zawierające grupę nitrową w pozycji *orto* względem rdzenia lub pochodną zawierającą grupę nitrową w pozycji *para* oraz dwie grupy metylowe tworzące zawadę steryczną (**186**). Odpowiedni bromoaren do syntezy związku **186** otrzymałem zgodnie z procedurami dostępnymi w literaturze (Schemat 38). Pierwszy etap polegał na nitrowaniu 2,6-dimetylofenolu (**187**) solą bizmutu(III),^{186a} a następnie nitrofenol **188** przekształciłem w dwóch etapach^{186b} w odpowiedni bromoaren **189**. W przypadku reakcji otrzymywania związków **184** oraz **185** nie zaobserwowałem powstawania

¹⁸⁶ (a) M. Wąsińska, A. Korczewska, M. Giurg, J. Skarzewski, *Synth. Commun.* **2015**, *45*, 143. (b) J.-H. Chun, C. L. Morse, F. T. Chin, V. W. Pike, *Chem. Commun.* **2013**, 2151.

produktu (analiza TLC), a tylko rozkład substratu. Dla reakcji DPND (**125c**) ze związkiem **189** zanotowałem jedynie obecność śladowych ilości spodziewanego produktu oraz kilku produktów ubocznych.



Schemat 38. Otrzymywanie bromoarenu **189**.

Postanowiłem również zbadać, jaki wpływ na właściwości emisyjne dipirolonaftyrydynodionów będzie miała grupa nitrowa przyłączona bezpośrednio do rdzenia (związek **190**). W typowych warunkach dla nitrowania pirolu (Tabela 25, wiersz 1),¹⁸⁷ otrzymałem skomplikowaną mieszaninę reakcyjną, z której nie udało mi się wydzielić jakiegokolwiek produktu w czystej postaci mimo zastosowania długiej kolumny chromatograficznej. Wobec tego postanowiłem zastosować łagodniejsze warunki, tzn. warunki nitrowania fenoli uwodnionym azotanem bizmutu(III)^{186a} (Tabela 25, wiersz 2), jednak otrzymałem taki sam wyniki jak poprzednio. Próby nitrowania innymi azotanami: ceru(IV)¹⁸⁸ (Tabela 25, wiersz 3), czy żelaza(III) (Tabela 25, wiersz 4) również się nie powiodły. Na końcu, zastosowałem dwie metody oparte na azotanie(III) sodu: metodę łagodnego nitrowania sulfonamidów¹⁸⁹ (Tabela 25, wiersz 5) oraz metodę przekształcania halogenków arylowych w nitropochodne¹⁹⁰ (Tabela 25, wiersz 6). Przy użyciu pierwszych warunków zanotowałem jedynie rozpad substratu w obu testowanych rozpuszczalnikach, nawet w temperaturze 0°C, natomiast metoda wprowadzona przez grupę Buchwalda dawała zerowy stopień konwersji po 24 godzinach ogrzewania.

Podstawowe właściwości optyczne dla otrzymanych pochodnych bis(nitroarylo)dipirolonaftyrydynodionów zostały wyznaczone przez dr. Piotra Piątkowskiego z Uniwersytetu Warszawskiego i są zebrane w Tabeli 26 oraz zobrazowane na Wykresie 22.

¹⁸⁷ X.-B. Ding, D. P. Furkert, R. J. Capon, M. A. Brimble, *Org. Lett.* **2014**, 378.

¹⁸⁸ K. Tanemura, T. Suzuki, Y. Nishida, K. Satsumabayashi, T. Horaguchi, *J. Chem. Res.* **2003**, 497.

¹⁸⁹ Y.-X. Li, L.-H. Li, Y.-F. Yang, H.-L. Hua, X.-B. Yan, L.-B. Zhao, J.-B. Zhang, F.-J. Ji, Y.-M. Liang, *Chem. Commun.* **2014**, 9936.

¹⁹⁰ B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131,12898.

Tabela 25. Próby syntezy 3,9-dinitrowej pochodnej DPND.

Lp.	R	Warunki reakcji
1	H	HNO ₃ stęż. (2.5 ekw.), Ac ₂ O, -50°C
2	H	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (1.0 ekw.), aceton, CH ₂ Cl ₂ lub MeCN, t. pok.
3	H	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ ·6H ₂ O (1.0 ekw.), aceton, t. pok.
4	H	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (1.0 ekw.), aceton, t. pok.
5	H	NaNO ₂ (4.0 ekw.), KHSO ₅ (1.5 ekw.), CH ₂ Cl ₂ lub MeNO ₂ , 0 lub 50°C
6	Br	NaNO ₂ (4.0 ekw.), Pd ₂ dba ₃ (1% _{mol}), <i>t</i> -BuBrettPhos (2% _{mol}), TDA (5% _{mol}), <i>t</i> -BuOH, 80°C

We wszystkich reakcjach, oprócz dodatkowych reagentów, użyto 0.1 mmola dipirolonaftyrydynodionu **125c** oraz 2 mL rozpuszczalnika.

Właściwości optyczne zostały wyznaczone dla trzech rozpuszczalników: *o*-dichlorobenzen (*o*-DCB), dichlorometan oraz nitrometan. Należy zaznaczyć, że badania nad fotofizyką tych układów, a w szczególności nad dokładnym wyjaśnieniem natury wysokiej fluorescencji nadal trwają, i w tym kontekście planowane są dodatkowe pomiary metodami spektroskopii czasowo-rozdzielczej.

Maksima pasm absorpcji oraz emisji wszystkich otrzymanych barwników przesunięte się batochromowo względem podstawowego DPND **125c**, przy czym położenie tych pasm jest zależne od pozycji grupy nitrowej względem rdzenia DPND oraz obecności zawady sterycznej. Związek **149** absorbuje ok. 560 nm oraz emituje ok. 600 nm. Zgodnie z oczekiwaniami, wprowadzenie zawady sterycznej w postaci grupy metylowej (**149** → **177**) spowodowało przesunięcie pasm absorpcji oraz emisji w kierunku wyższych energii. Zaskakujące jest to, związek **178** z grupą metoksyłową jako zawadą steryczną wykazuje podobne położenie pasm absorpcji oraz emisji, jak w przypadku **149**. Pasma absorpcji oraz emisji wyznaczone dla związku **179** (z grupami nitrowymi w pozycji *meta* względem rdzenia DPND) są hipsochromowo przesunięte względem tych, wyznaczonych dla pochodnej **149**. Wprowadzenie grup metylowych jako zawady sterycznej powoduje dalsze hipsochromowo przesunięcie obu pasm, przy czym położenie tych pasm dla obu izomerów (**180** oraz **181**) jest podobne. W przypadku izomerów zawierających grupy metoksyłowe zamiast metylowych (związki **182** oraz **183**), przesunięcie batochromowe pasm absorpcji oraz emisji jest mniejsze

niż w przypadku „przejścia” **177** → **178**. Położenie maksimum pasma absorpcji związku zawierającego grupy nitrowe w pozycjach *orto* jest podobne jak dla związków **178** czy **179**.

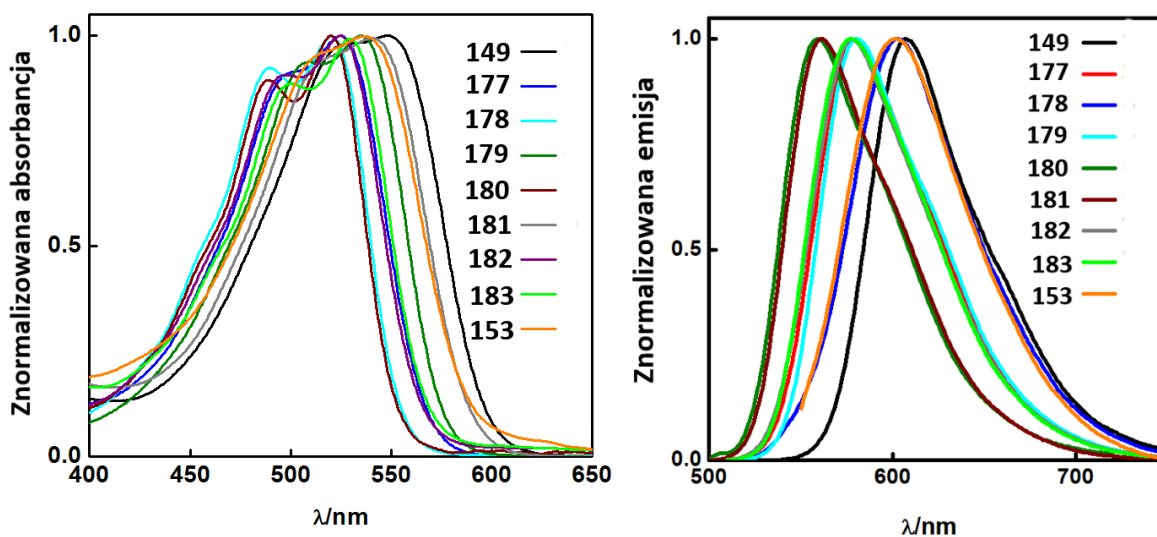
Głównym wątkiem poruszonym w tym rozdziale jest fluorescencja dipirolonaftyrydynodionów zawierających grupy nitrowe. Fluorescencja pochodnej z grupami nitrowymi w pozycjach *orto* w dichlorometanie (**153**) jest poza limitem detekcji. Zgodnie z oczekiwaniami, wprowadzenie grupy metylowej jako zawady sterycznej ogólnie prowadzi do wzmocnionej emisji. Ciekawy wniosek płynie z porównania właściwości fluorescencyjnych pochodnych z grupą metylową oraz grupą metoksyłową. Generalnie obecność grupy metoksyłowej jako zawady sterycznej skutkuje obniżeniem wydajności kwantowej fluorescencji. Może to być spowodowane większą liczną stopni swobody grupy metoksyłowej, a więc łatwiejszym rozpraszaniem energii stanu wzbudzonego. Największą wydajność kwantową fluorescencji (0.94 w relatywnie polarnym dichlorometanie) zanotowano dla pochodnej **180**, chociaż wartość Φ_{fl} wyznaczona dla **181** w *o*-DCB jest również wysoka. Jest to jedna z najwyższych wartości Φ_{fl} wyznaczona do tej pory dla związku organicznego zawierającego grupy nitrowe w relatywnie polarnym rozpuszczalniku. Wydajności kwantowe fluorescencji zmierzone w bardziej lepkiem od dichlorometanu rozpuszczalniku, jakim jest *o*-dichlorobenzen są prawie w każdym przypadku wyższe, co potwierdza że swobodny obrót pierścienia aryłowego bierze udział w dyssypacji energii stanu wzbudzonego, a idea wprowadzenia zawady sterycznej była trafna (Wykres 23). W przypadku nitrometanu, wartości Φ_{fl} są dużo niższe niż te, wyznaczone dla dichlorometanu oraz *o*-dichlorobenzenu, co oznacza że w polarnym nitrometanie dominującym charakterem stanu wzbudzonego jest ICT.

Tabela 26. Właściwości optyczne bis(nitroarylo)dipirolonaftyrydynodionów.

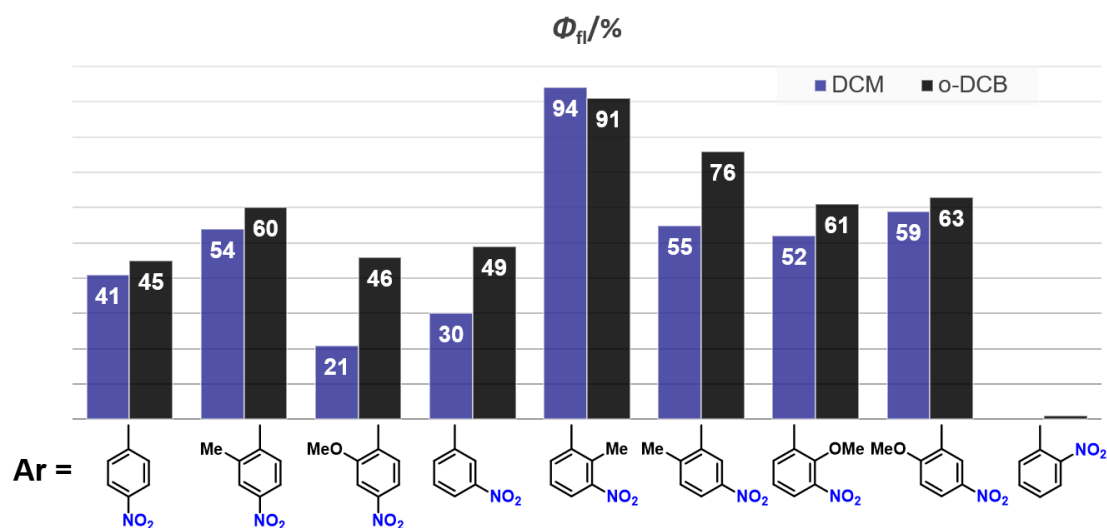
Związek	Rozpuszczalnik	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm	$\Delta SS/cm^{-1}$ ^a	Φ_{fl} ^c
125c^b	CH ₂ Cl ₂	504	528	900	0.71
	<i>o</i> -DCB	564	602	1100	0.45
149	CH ₂ Cl ₂	557	596	1200	0.41
	nitrometan	557	601	1300	0.05
177	<i>o</i> -DCB	531	576	1500	0.60
	CH ₂ Cl ₂	529	571	1400	0.54
	nitrometan	528	575	1500	0.01
178	<i>o</i> -DCB	553	602	1500	0.46
	CH ₂ Cl ₂	547	597	1500	0.21

	nitrometan	546	595	1500	0.01
179	<i>o</i> -DCB	547	580	1000	0.49
	CH ₂ Cl ₂	541	573	1000	0.30
	nitrometan	539	577	1200	0.07
180	<i>o</i> -DCB	522	558	1100	0.91
	CH ₂ Cl ₂	522	554	1100	0.94
	nitrometan	519	555	1200	0.29
181	<i>o</i> -DCB	525	560	1200	0.76
	CH ₂ Cl ₂	522	556	1200	0.55
	nitrometan	521	558	1300	0.05
182	<i>o</i> -DCB	531	574	1400	0.61
	CH ₂ Cl ₂	528	572	1500	0.52
	nitrometan	526	567	1400	0.08
183	<i>o</i> -DCB	536	577	1300	0.63
	CH ₂ Cl ₂	532	571	1300	0.59
	nitrometan	531	568	1200	0.13
153	<i>o</i> -DCB	564	598	1000	0.01
	CH ₂ Cl ₂	545	-	-	0
	nitrometan	538	-	-	0

^aPrzesunięcie Stokes'a. ^bZaczerpnięto z Tabeli 6.² ^cRodamina 6G jako odnośnik ($\Phi_{fl} = 0.94$ w etanolu).



Wykres 22. Wykresy absorpcji (lewo) oraz emisji (prawo) barwników 149, 153 oraz 177-183.

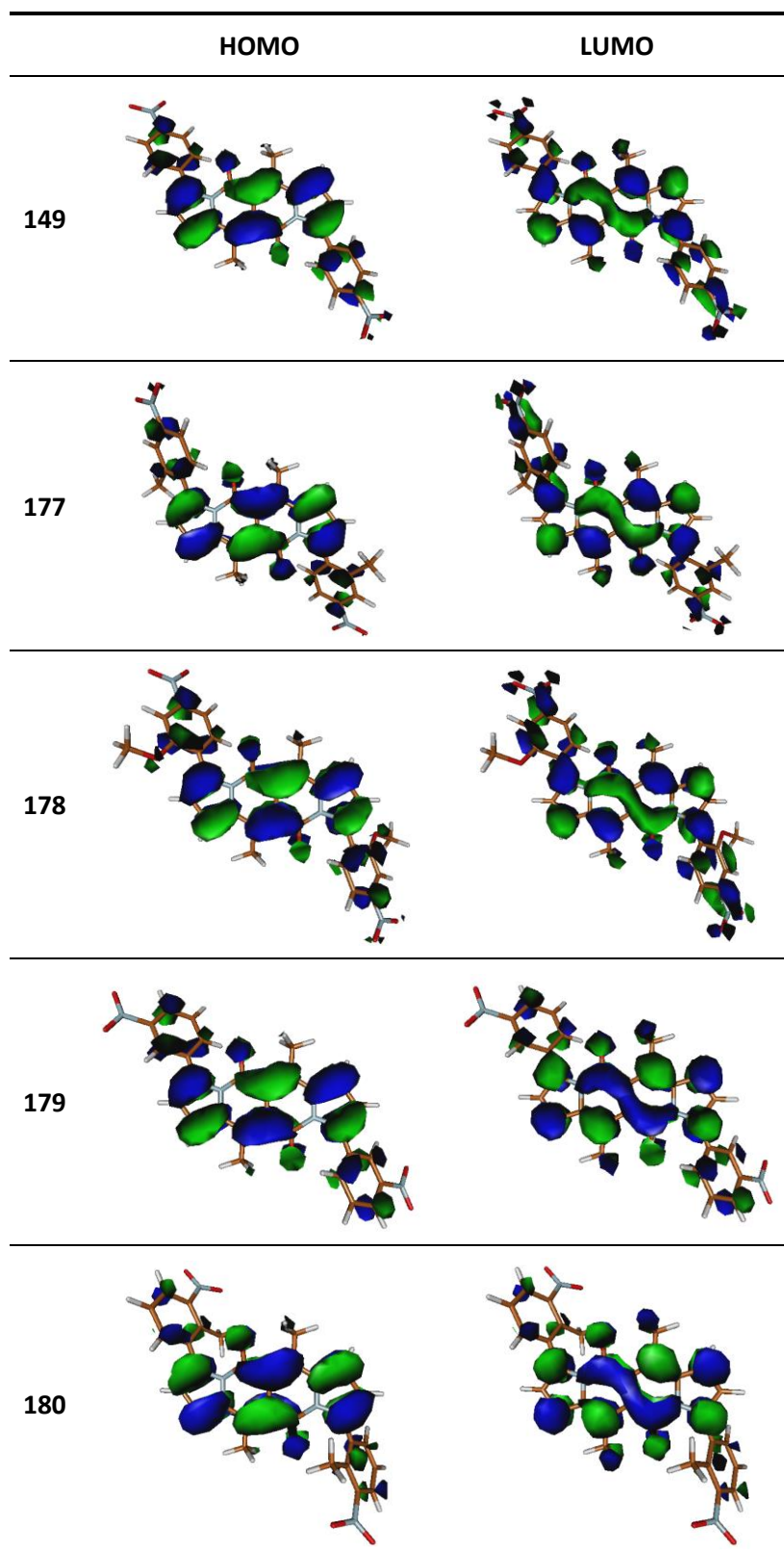


Wykres 23. Zmiany wartości Φ_f bis(nitroarylo)dipyrrolonaftyrydynodionów w zależności od rozpuszczalnika oraz struktury.

Następnie, przeprowadziłem obliczenia teoretyczne dla wszystkich pochodnych bis(nitroarylo)dipyrrolonaftyrydynodionów, a dane dotyczące obliczeń zebrane są w Tabelach 27 oraz 28. Dłuższe łańcuchy alkilowe zostały zastąpione grupami metylowymi. W przypadku wszystkich pochodnych zawierających grupy nitrowe w pozycjach *para* względem rdzenia, orbital HOMO jest położony głównie w obrębie rdzenia oraz pierścieni arylowych, natomiast orbital LUMO jest również położony, oprócz rdzenia, w obrębie grup nitrowych, co świadczy o istnieniu pewnego rodzaju sprzężenia pomiędzy grupami na peryferiach, a centralną jednostką heterocykliczną. Całkowicie odmienna sytuacja jest w przypadku wszystkich pochodnych z grupami NO_2 w pozycjach *meta* względem rdzenia. W tej grupie związków, oba orbitale graniczne nie są nie obejmują swoim zasięgiem grup nitrowych, a zmiany gęstości elektronowej zachodzą głównie wzdłuż pierścieni arylowych i rdzenia. W przypadku pochodnej z grupami NO_2 w pozycjach *orto*, zarówno orbital HOMO jak i LUMO są rozłożone na całej powierzchni cząsteczki, co sugeruje jednak pewien stopień sprzężenia pomiędzy rdzenie, a grupami na peryferiach.

Wartości energii wertykalnych oraz energii fluorescencji wykazują raczej dobrą zgodność z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie dla roztworów bis(nitroarylo)dipyrrolonaftyrydynodionów w dichlorometanie (Tabela 28). Obliczenia wykazały, że dla wszystkich związków przejście $S_0 \rightarrow S_1$ jest silnie dozwolone ($f_{\text{abs}} > 0.6$), ma charakter $\pi\pi^*$ i jest opisywane przez przejście HOMO \rightarrow LUMO. Według obliczeń również emisja ze wzbudzonego stanu singletowego jest silnie dozwolona ($f_{\text{em}} > 0.5$).

Tabela 27. Kształty orbitali HOMO oraz LUMO wyznaczone metodami teoretycznymi dla bis(nitroarylo)dipirolonaftrydynodionów.



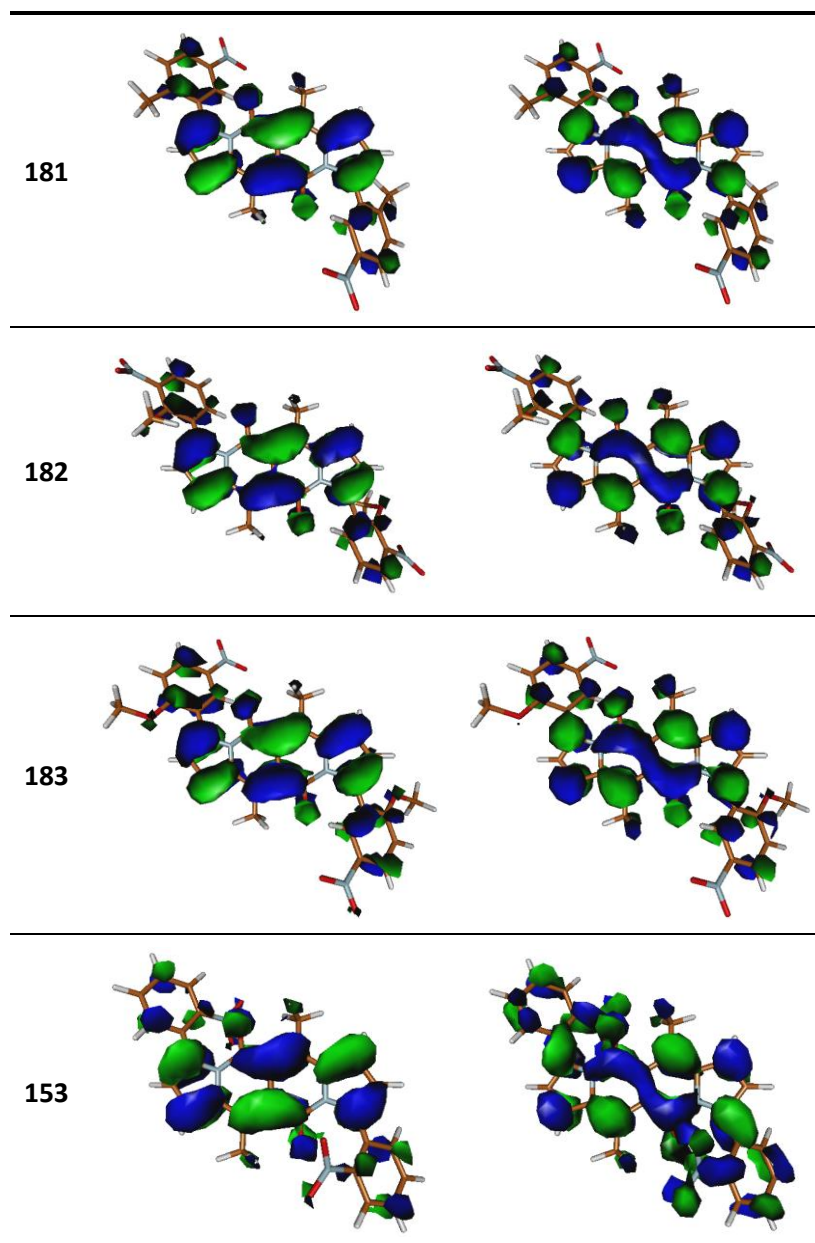


Tabela 28. Dane dotyczące pochodnych DPND otrzymane metodami obliczeniowymi.

Związek	ΔE^{wert} /eV ^a	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{teor}}$ /nm ^b	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{eksp}}$ /nm ^c	$f_{\text{abs}}^{\text{d}}$	E_i/eV^{e}	$\lambda_{\text{em}}^{\text{teor}}$ /nm ^f	$\lambda_{\text{em}}^{\text{eksp}}$ /nm ^g	f_{em}^{h}
149	2.34	530.7	557	0.8515	1.99	622.7	564	0.9071
177	2.41	515.2	529	0.7647	2.03	611.1	531	0.8455
178	2.24	552.1	547	0.8770	1.91	648.6	597	0.9423
179	2.41	513.9	541	0.7630	2.09	594.0	573	0.8101
180	2.53	489.1	522	0.6374	2.14	578.8	554	0.7639

181	2.46	503.2	522	0.6723	2.09	592.1	556	0.7066
182	2.36	525.6	528	0.7645	2.06	600.8	572	0.7955
183	2.36	524.9	532	0.7190	2.08	597.1	571	0.7795
153	2.29	541.4	545	0.5729	1.84	673.2	-	0.5329

^a Wertykalne energie wzbudzeń obliczone dla zoptymalizowanej geometrii stanu podstawowego. ^b Długość fali absorpcji otrzymana metodami teoretycznymi. ^c Długość fali absorpcji otrzymana eksperymentalnie dla roztworów w dichlorometanie. ^d Siła oscylatora dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1$. ^e Energia fluorescencji. ^f Długość fali emisji otrzymana metodami teoretycznymi. ^g Długość fali emisji otrzymana eksperymentalnie dla roztworów w dichlorometanie. ^h Siła oscylatora dla przejścia $S_1 \rightarrow S_0$.

Dla wszystkich pochodnych wyznaczyłem podstawowe właściwości elektrochemiczne za pomocą woltamperometrii cyklicznej (Tabela 29). Woltamperogramy zarejestrowane dla bis(nitroarylo)dipirolonaftyrydynodionów sugerują, że rozważane związki ulegają dwóm odwracalnym procesom redukcji oraz procesowi/procesom utleniania, które są *quasi*-odwracalne lub nieodwracalne. Pierwszy proces redukcji odpowiada transferowi elektronów do grupy nitrowej, natomiast drugi odpowiada redukcji rdzenia DPND. Najłatwiej redukcji powinien ulegać związek **149**. Podobną tendencję do redukcji przejawia pochodna **153**, z grupami nitrowymi z pozycjach *orto* względem rdzenia. Zmiana pozycji grupy nitrowej z *para* na *meta* powoduje, że związek **179** ulega redukcji ciężiej niż pochodna **149**. Wprowadzenie dodatkowych grup metylowych generalnie zmniejsza powinowactwo grupy nitrowej do elektronu. Pomimo, że grupa metoksylova ma większy charakter elektronodonorowy niż grupa metylowa (powinna jeszcze bardziej zmniejszać powinowactwo do elektronu grupy nitrowej), potencjały redukcji wyznaczone dla analogów różniących się właśnie tymi grupami są podobne. Podczas gdy obecność grup nitrowych ma marginalny wpływ na wartość E_{HOMO} , to wartość E_{LUMO} jest wyraźnie niższa niż typowa wartość notowana dla innych pochodnych dipirolonaftyrydynodionów (~ -3.3 eV).

Tabela 29. Dane elektrochemiczne wyznaczone za pomocą woltamperometrii cyklicznej dla pochodnych **149**, **153** oraz **177-183**.

Związek	Redukcja		Utlenianie			$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{CV}}/\text{eV}$
	$E_{1/2}^{\text{red2}}/\text{V}$	$E_{1/2}^{\text{red1}}/\text{V}$	$E_{\text{pa}}^{\text{utl1}}/\text{V}$	$E_{\text{pc}}^{\text{utl1}}/\text{V}$	$E_{\text{pa}}^{\text{utl2}}/\text{V}$			
149	-1.221	-0.891	+1.316	-	-	-5.55	-3.56	1.99
177	-1.211	-0.993	+1.374	+1.230	+1.474	-5.56	-3.44	2.12
178	-1.203	-0.965	+1.307	+1.177	+1.403	-5.49	-3.44	2.05
179	-1.168	-0.948	+1.343	-	-	-5.53	-3.47	2.06
180	-1.175	-1.036	+1.138	-	-	-5.54	-3.50	2.05

181	-1.184	-1.038	+1.329	-	+1.457	-5.50	-3.40	2.10
182	-1.272	-1.027	+1.317	+1.193	+1.431	-5.51	-3.38	2.13
183	-1.256	-1.052	+1.251	-	+1.373	-5.51	-3.43	2.07
153	-1.058	-0.905	+1.375	+1.193	-	-5.52	-3.52	2.00

9.7. Od dipirolonaftyrydynodionów do policyklicznych węglowodorów aromatycznych

9.7.1. π -Rozszerzone analogi pirymidopirymidoindolizynoindolizyn (PPII)

Wzrost zainteresowania policyklicznymi węglowodorami aromatycznymi (PWA) wynika zarówno z chęci zbadania relacji pomiędzy ich strukturą a właściwościami, jak również ze wzrostu znaczenia tych związków w nowoczesnych dziedzinach technologii takich jak fotonika i elektronika molekularna.¹⁹¹ Niebagatelne znaczenie ma również poszukiwanie nowych materiałów fluorescencyjnych oraz zainteresowanie grafenem, fullerenami i nanorurkami.¹⁹²

W 2013 roku grupa Hiroshiego Shinokubo z Japonii opracowała metodę syntezy związków heterocyklicznych¹⁹³ złożonych ze skondensowanego pierścienia pirydyny oraz szkieletu perylenobisimidu (Schemat 39, a). Barwniki te (**194**) zostały otrzymane zgodnie ze strategią syntetyczną, która składa się z następujących etapów: (1) bezpośrednie monoborylowanie szkieletu perylenobisimidu;¹⁹⁴ (2) reakcja Suzukiego-Miyaury; (3) wewnątrzcząsteczkowa kondensacja katalizowana kwasem solnym. Później ten sam zespół zastosował opracowaną metodologię w syntezie azotowych analogów policyklicznych węglowodorów aromatycznych typu **196** (Schemat 39, b).^{193b} Co ciekawe, pigmenty typu **196** znane są już od początku XX wieku i były stosowane jako składniki tuszu do drukarek.¹⁹⁵

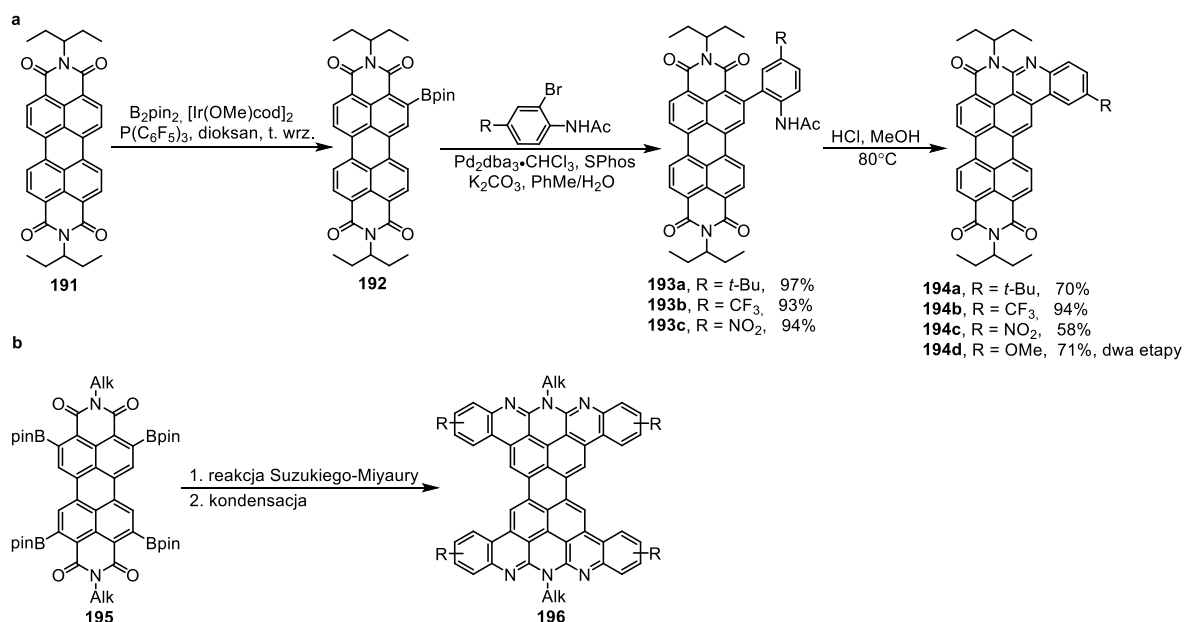
¹⁹¹ (a) K. Takimiya, T. Jigami, M. Kawashima, M. Kodani, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4218. (b) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.

¹⁹² Y. Segawa, H. Ito, K. Itami, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15002.

¹⁹³ (a) S. Ito, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Org. Lett.* **2013**, 3110. (b) S. Ito, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1309.

¹⁹⁴ T. Teraoka, S. Hiroto, H. Shinokubo, *Org. Lett.* **2011**, 2532.

¹⁹⁵ O. Hinsberg, E. Schwantes, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 4039.



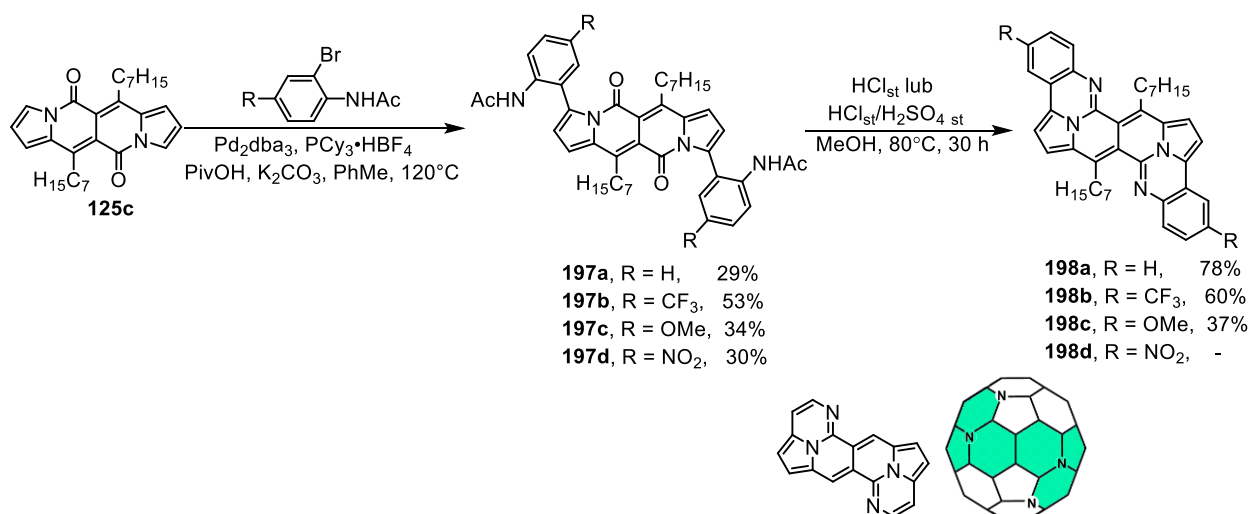
Schemat 39. Przykłady wewnątrzcząsteczkowej kondensacji w obrębie szkieletu perylenobisimidu.

Z punktu widzenia właściwości fotofizycznych, autorzy nie zaobserwowali różnic w kształcie i położeniu długofalowych pasm absorpcji dla związków **194b** oraz **194c** w porównaniu do pasma absorpcji wyznaczonego dla podstawowego perylenobisimidu (**191**), podczas gdy długofalowe pasma absorpcji barwników **194a** oraz **194d** były poszerzone oraz przesunięte batochromowo. Ponadto, dla związków z grupami *t*-Bu oraz OMe pasma fluorescencji były również poszerzone i jednocześnie te pochodne charakteryzowały się mniejszymi wydajnościami kwantowymi fluorescencji, co może sugerować obecność stanów o charakterze ICT.

Zainspirowany powyższymi pracami, zastanawiałem się czy tego typu kondensacja może zostać przeprowadzona w obrębie szkieletu dipirolonaftyrydynodionu biorąc pod uwagę fakt, że elektrofilowy charakter atomu węgla grupy karbonylowej jest zmniejszony wskutek obecności pierścieni pirolu. Należy podkreślić, że wszystkie dostępne metody modyfikacji rdzenia DPND opierały się na reaktywności pierścieni pirolowych, natomiast reaktywność grup karbonylowych w obrębie rdzenia nadal pozostawała *terra incognita*.

Odpowiednie substraty **197a-d** otrzymałem za pomocą reakcji bezpośredniego arylowania **125c** z relatywnie dobrymi wydajnościami, biorąc pod uwagę obecność zawady sterycznej w strukturze bromoarenów (Schemat 40). Następnie przeprowadziłem szereg reakcji wewnątrzcząsteczkowej kondensacji. Początkowe warunki dla reakcji modelowej były następujące: związek **197a** (0.7 mmol), stężony kwas solny (1 mL), 40 mL metanolu. W tych

warunkach reakcja kondensacji nie przebiegała do końca, tzn. analiza TLC wskazywała na obecność produktu i półproduktu w stosunku ok. 1:1 po 30 h ogrzewania, a sytuacja ta nie zmieniła się w trakcie dalszego ogrzewania mieszaniny reakcyjnej. Zwiększenie ilości stężonego kwasu solnego (3 mL) pozwoliło na otrzymanie podwójnie skondensowanego związku **198a** z bardzo dobrą wydajnością - 78%. Zastosowanie tych samych warunków w przypadku pochodnej zawierającej grupy CF_3 prowadziło do produktu **198b** z jedynie 20% wydajnością. Nukleofilowość atomu azotu grupy aminowej powstałej w reakcji hydrolizy ugrupowania acetanilidowego jest zmniejszona poprzez obecność grupy elektronoakceptorowej (CF_3). Przyjmując ten fakt jako prawdopodobną przyczynę niskiej wydajności, postanowiłem dodać do mieszaniny reakcyjnej kwasu, który jest mocniejszy niż stężony kwas solny i jednocześnie jest silnie higroskopijny (będzie silniej wiązał wydzielającą się w trakcie reakcji wodę). Ogrzewanie związku **198b** w metanolu, w obecności 3 mL stężonego kwasu solnego oraz 1 mL stężonego kwasu siarkowego(VI) doprowadziło do podwyższenia wydajności otrzymywania produktu **198b** do 60%. W przypadku substratu zawierającego grupy metoksyłowe (**198c**), produkt podwójnej wewnątrzcząsteczkowej kondensacji otrzymałem z wydajnością 37% stosując 3 mL stężonego kwasu solnego. Większa ilość tegoż kwasu (4 mL) powodowała rozpad produktu w trakcie ogrzewania mieszaniny reakcyjnej, natomiast użycie mniejszej ilości prowadziło do niecałkowitego przereagowania substratu. W przypadku substratu z silnie dezaktywującą grupą nitrową reaktywność grupy



Pyrimido[6,1,2-*cd*]Pyrimido[6',1',2':3,4,5]Indolizyno[7,6-*fj*]Indolizyna (PPII)

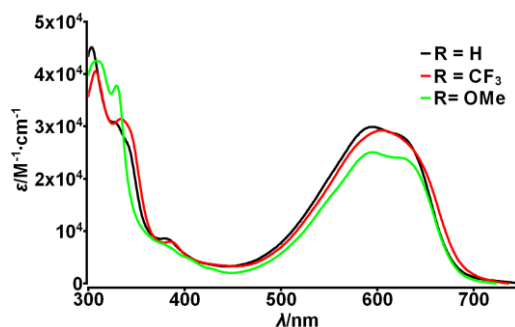
Schemat 40. Góra: strategia syntetyczna prowadząca do π -rozszerzonych analogów PPII. Dół: struktura szkieletu PPII oraz jej dopasowanie do siatki fulerenu C_{60} .

aminowej w reakcji kondensacji była na tyle niska, że reakcja wewnątrzcząsteczkowej kondensacji praktycznie nie zachodziła w ogóle. W zależności od ilości kwasu, obserwowałem bardzo niski stopień przereagowania substratu, lub wręcz całkowity rozkład substratu.

Następnie, substraty **197a-d** oraz związki należące do serii PPII scharakteryzowałem za pomocą spektroskopii UV-VIS (Tabela 30, Wykres 24) oraz woltamperometrii cyklicznej (CV) (Tabela 31). Położenie głównego pasma absorpcji dla związków **197a-d** mieści się w zakresie 520 - 540 nm, a położenie tego maksimum praktycznie nie zależy od zmian w polarności rozpuszczalnika. Wyznaczone wartości λ_{abs} są podobne jak dla bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów otrzymanych wcześniej (Rozdział 9.4), co sugeruje silny wpływ acetamidowej (NHAc) zawady sterycznej na stopień sprzężenia pomiędzy *para*-podstawionymi grupami aryłowymi oraz rdzeniem DPND. Wartości ϵ są porównywalne z wartością wyznaczoną dla podstawowego szkieletu DPND (**125c**). Substraty **197a-d** emitują pomarańczowe lub czerwone światło, tzn. w zakresie 577-628 nm. Dla pochodnych zawierających podstawniki takie jak H, CF₃, NO₂, obliczone wartości wydajności kwantowej fluorescencji oscylują wokół 50% - podobnie jak dla większości bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów (Rozdział 9.4). W przypadku pochodnej z grupami OMe na peryferiach (we wszystkich rozważanych rozpuszczalnikach) oraz z grupami NO₂ na peryferiach (w DMSO) obliczone wartości Φ_{fl} są niskie, co może sugerować że singletowy stan wzbudzony w tych przypadkach może mieć charakter mieszany typu CT-LE, przez co może charakteryzować się niską siłą oscylatora.¹⁹⁶

Na podstawie danych zebranych w Tabeli 30 można wnioskować, że charakter grup znajdujących się na peryferiach w związkach należących do serii PPII ma marginalny wpływ na właściwości fotofizyczne tychże barwników zarówno w toluenie, jak i dichlorometanie (dane dla DMSO nie zostały wyznaczone z powodu złej rozpuszczalności barwników). Główne pasmo absorpcji składa się z dwóch maksimum lokalnych, choć w przypadku molekuł **198a** oraz **198d** z otrzymanego widma nie można odczytać dokładnego położenia maksimum lokalnego o niższej energii. Wartości ϵ wyznaczone dla pochodnych **198a** oraz **198b** są porównywalne z tą wyznaczoną dla rdzenia DPND, natomiast dla pochodnej **198c** (OMe) otrzymane wartości są minimalnie mniejsze.

¹⁹⁶ R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3078.



Wykres 24. Wykresy absorpcji związków **198a-c** na bazie szkieletu PPII.

Tabela 30. Właściwości fotofizyczne bis(acetamidoarylo)dipirolonaftrydynodionów (**197a-d**) oraz barwników o szkielecie PPII (**198a-c**).

Związek	Rozpuszczalnik	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$10^{-4} \cdot \epsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\Delta S S / \text{cm}^{-1 \text{a}}$	Φ_{fl}
125c^e	CH ₂ Cl ₂	504	2.9	528	900	0.71
	PhMe	527	2.6	595	2200	0.47 ^b
197a	CH ₂ Cl ₂	526	3.0	594	2200	0.56 ^b
	DMSO	539	2.6	609	2100	0.48 ^b
197b	PhMe	524	2.8	584	2000	0.44 ^b
	CH ₂ Cl ₂	521	2.9	580	2000	0.55 ^b
	DMSO	538	2.9	601	2000	0.51 ^b
	PhMe	530	2.9	605	2300	0.07 ^b
197c	CH ₂ Cl ₂	529	3.1	602	2300	0.06 ^b
	DMSO	540	2.7	628	2600	0.03 ^b
197d	PhMe	524	2.0	582	1900	0.47 ^b
	CH ₂ Cl ₂	519	2.7	577	1900	0.51 ^b
	DMSO	537	2.5	599	1900	0.04 ^b
	PhMe	597	3.0	~682	- ^d	0.00056 ^c
198a	CH ₂ Cl ₂	594	3.0	~698	- ^d	0.00045 ^c
	PhMe	607	2.7	-	-	0
198b	CH ₂ Cl ₂	603	2.9	-	-	0
	PhMe	596	2.2	~683	- ^d	0.00178 ^c
198c	CH ₂ Cl ₂	595	2.5	~692	- ^d	0.00119 ^c

^a Przesunięcie Stokes'a. ^b Sulforodamina 101 jako odnośnik ($\Phi_{\text{fl}} = 0.95$ w etanolu). ^c Fiolet krezyłowy jako odnośnik ($\Phi_{\text{fl}} = 0.54$ w metanolu). ^d Nie wyznaczono powodu dużej niepewności pomiarowej wyznaczania maksimum emisji. ^e Dane zaczerpnięte z Tabeli 6.²

W porównaniu do większości otrzymanych innych pochodnych zawierających szkielet DPND, związki z serii PPII wykazują bardzo niskie wydajność kwantowej fluorescencji, niższe niż w przypadku π -rozszerzonych pochodnych z łącznikami aryloetenowymi (Rozdział 9.2). Pomijając kwestię dokładności pomiaru, dla związku **198b** z grupami CF₃ na peryferiach

fluorescencja była poza limitem detekcji. Maksima pasm emisji położone są w granicach ok. 680-690 nm.

Dla związków **197a-d** oraz **198a-c** wykonałem pomiary elektrochemiczne, a otrzymane wyniki zebrane są w Tabeli 31. Bis(arylo)dirpirolonaftyrydynodiony **197a-d** ulegają szeregowi reakcji redukcji w warunkach pomiaru, co prawdopodobnie związane jest z obecnością labilnego ugrupowania acetamidowego. Związki te również ulegają procesom utleniania w badanym zakresie potencjałów w dichlorometanie. Na podstawie otrzymanych krzywych można stwierdzić, że wszystkie procesy którym ulegają związki **197a-d** są procesami *quasi*-odwracalnymi lub nieodwracalnymi. Wyznaczone wartości E_{HOMO} odpowiadają wartościom wyznaczonym wcześniej dla bis(arylo)dirpirolonaftyrydynodionów **158** oraz **159** zawierających grupy metoksymetylową lub metoksyłową na peryferiach, natomiast wartości E_{LUMO} są typowe dla pochodnych DPND, tzn. leżą poniżej -3 eV.

Wśród wszystkich związków z serii PPII, związek **198b** ulega redukcji najłatwiej. **198a** w badanym zakresie potencjałów ulega dwóm odwracalnym reakcjom utleniania. W przypadku molekuł **198b-c** nie podjąłem próby określenia odwracalności procesów utleniania, ponieważ otrzymane krzywe voltamperometryczne są zbyt poszerzone wskutek słabej rozpuszczalności badanych związków. Można jednak stwierdzić, że związek z grupami OMe na peryferiach bardzo łatwo ulega utlenianiu oraz że po pierwszej reakcji utleniania zachodzą skomplikowane procesy elektrochemiczne, prawdopodobnie prowadzące do rozpadu molekuly. Otrzymane wartości E_{HOMO} są wysokie (< -5.0 eV) i są podobne do wartości otrzymanych dla pochodnych DPND z Rozdziału 9.5, co świadczy o tym że wiązanie ugrupowanie iminowe w obrębie szkieletu PPII słabiej kompensuje wysoką gęstość elektronową pochodzącą od pierścieni pirolu, niż grupa karbonyłowa. Najbardziej ciekawym spostrzeżeniem jest to, że wartości E_{LUMO} dla **198a** oraz **198c** leżą powyżej -3.0 eV, podczas gdy wszystkie wartości wyznaczone do tej pory dla pochodnych dipirolonaftyrydynodionu są niższe niż -3.0 eV. Wartości przerwy energetycznej dla pochodnych PPII są niższe o ok. 0.2 - 0.3 eV w stosunku do pochodnych **198a-d**.

W toku badań przeprowadziłem również obliczenia teoretyczne, aby wyjaśnić naturę ekstremalnie niskich wydajności kwantowych fluorescencji otrzymanych dla serii związków o szkielecie PPII. Związki z tej serii mogą być rozpatrywane teoretycznie w trzech (oprócz symetrii C_1) różnych symetriach: C_{2h} , C_i , C_2 . Rozważając dwa skrajne przypadki z tej serii, czyli

Tabela 31. Dane elektrochemiczne uzyskane za pomocą woltamperometrii cyklicznej dla bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów **197a-d** oraz dla π -rozszerzonych pochodnych PPII (**198a-c**).

Związek	Redukcja		Utlenianie			E_{HOMO} /eV	E_{LUMO} /eV	E_{g}^{CV} /eV
	$E_{\text{pc}}^{\text{red2}}$ /V	$E_{\text{pc}}^{\text{red1}}$ /V	$E_{\text{pa}}^{\text{utl1}}$ /V	$E_{\text{pc}}^{\text{utl1}}$ /V	$E_{\text{pa}}^{\text{utl2}}$ /V			
197a	-1.258	-1.006	+0.978	-	+1.581	-5.18	-3.24	1.94
197b	-1.470	-1.170	+1.084	-	-	-5.26	-3.44	1.82
197c	-1.566	-1.268	+1.017	-	-	-5.20	-3.23	1.96
197d	-	-1.080	+1.147	-	-	-5.33	-3.46	1.87

	$E_{1/2}^{\text{red1}}$ /V	$E_{\text{pa}}^{\text{utl1}}$ /V	$E_{\text{pc}}^{\text{utl1}}$ /V	$E_{\text{pa}}^{\text{utl2}}$ /V	$E_{\text{pa}}^{\text{utl2}}$ /V	E_{HOMO} /eV	E_{LUMO} /eV	E_{g}^{CV} /eV
198a	-1.517	+0.725 ^a		+0.636 ^a		-4.61	-2.90	1.71
198b	-1.352	+0.643	+0.555	+0.841	+0.716	-4.83	-3.20	1.62
198c	-1.598	+0.275	+0.192	+0.649	+0.481	-4.50	-2.81	1.69

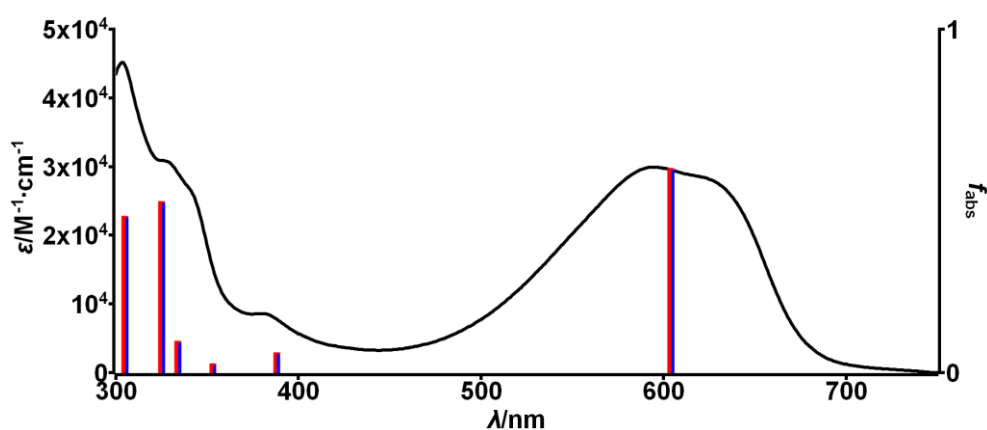
^aPodano odpowiednie wartości $E_{1/2}^{\text{utl}}$.

C_{2h} oraz C_2 wykazałem, że stany podstawowe molekuly **198a** w rozważanych symetriach są praktycznie izoenergetyczne.¹⁹⁷ Ponadto, obliczone energie wertykalne są praktycznie identyczne dla obu symetrii (Wykres 25), dlatego też w dalszych obliczeniach molekuly z serii PPII rozważałem wyłącznie w symetrii wyższej - C_{2h} . Podczas tych rozważań, dłuższe łańcuchy alkilowe zastąpiłem grupami metylowymi. Analiza wertykalnych energii wzbudzenia (Tabela 32) dowiodła, że dla pochodnych **198a** oraz **198c** wzbudzenie $S_0 \rightarrow S_1$ charakteryzuje się wysoką wartością siły oscylatora oraz dominującym udziałem przejścia typu $\text{HOMO}(B_g) \rightarrow \text{LUMO}(A_u)$. W przypadku obydwu struktur, wzbudzenia do wyższych stanów wzbudzonych są mało prawdopodobne (niskie wartości f_{abs} dla przejść $S_0 \rightarrow S_n$, gdzie $1 < n \leq 5$). Należy zaznaczyć, że przejście $S_0 \rightarrow S_2$ (opisywane przez $\text{HOMO}(B_g) \rightarrow \text{LUMO}+1(B_g)$) jest zgodnie z regułą Laporte'a¹⁹⁸ zabronione ze względu na symetrię, a jednocześnie poziom S_2 jest praktycznie izoenergetyczny z poziomem S_1 . Z powodu bliskości tych poziomów w skali energetycznej następuje wymieszanie się poziomów wibracyjnych obu stanów wzbudzonych.

¹⁹⁷ Różnica energii pomiędzy stanami podstawowymi o geometrii C_2 oraz C_{2h} wynosi $6.84 \cdot 10^{-7}$ eV ($2.97 \cdot 10^{-8}$ kcal·mol⁻¹) (DFT, B3-LYP, cc-pVDZ).

¹⁹⁸ Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*; PWN: Warszawa, **1975**; 157.

Ponadto, zgodnie z prawem przerwy energetycznej¹⁹⁹ następuje wymieszanie się poziomów wibracyjnych stanów S_0 oraz S_1 , co oznacza że możliwa jest deekscytacja stanu wzbudzonego poprzez bezpromienistą relaksację wibracyjną. Istnieją zatem warunki sprzyjające bezpromienistej relaksacji najniższego, singletowego stanu wzbudzonego. Tymczasem w przypadku molekuly z grupami CF_3 na peryferiach, przejście $S_0 \rightarrow S_1$ ($HOMO(B_g) \rightarrow LUMO+1(B_g)$) jest całkowicie zabronione ze względu na symetrię, natomiast $S_0 \rightarrow S_2$ ($HOMO(B_g) \rightarrow LUMO(A_u)$) jest silnie dozwolone. Podobnie jak poprzednio, stany te leżą blisko siebie w skali energetycznej ($\Delta E(S_2-S_1) = 0.08$ eV). Po wzbudzeniu molekuly do stanu S_2 następuje szybka relaksacja wibracyjna do S_1 , a następnie konwersja wewnętrzna (IC) (ponieważ przejście $S_1 \rightarrow S_0$ jest zabronione), dlatego też dla związku **198b** obserwujemy zerową wartość Φ_{fl} . W tym miejscu muszę wspomnieć, że znane są w literaturze przykłady związków (np. pochodne azulenu),²⁰⁰ w których stan S_1 jest ciemny, a emisja promienista zachodzi ze stanu S_2 , czyli niezgodnie z regułą Kashy.²⁰¹ Warunkiem koniecznym do wystąpienia takiej sytuacji jest spora przerwa energetyczna pomiędzy ciemnym stanem S_1 oraz stanem S_2 (ma to zapobiegać wydajnej relaksacji wibracyjnej), co nie jest spełnione w przypadku związku **198b**.



Wykres 25. Porównanie otrzymanych eksperymentalnie oraz teoretycznie widm absorpcji (C_2 – kolor czerwony, C_{2h} – kolor niebieski) dla barwnika **198a**.

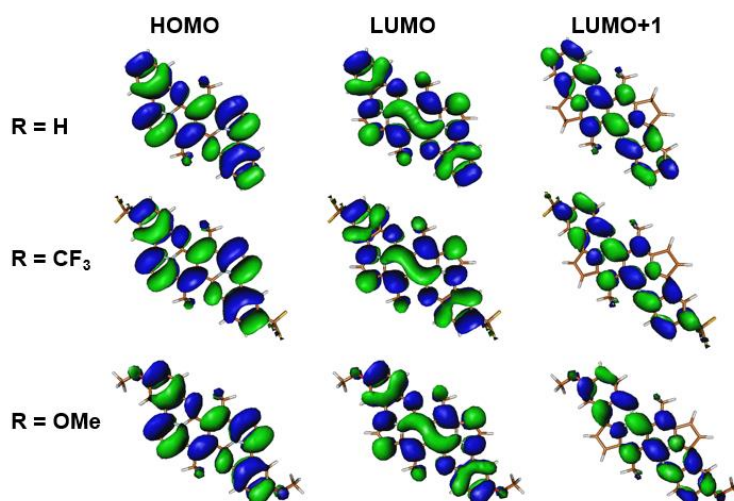
Przeprowadzone obliczenia dowiodły również, że podczas przejścia $HOMO \rightarrow LUMO$ nie następuje znaczna zmiana w rozkładzie gęstości elektronowej w przypadku wszystkich

¹⁹⁹ A. Tramer, C. Jungen, F. Lahmani, *Energy Dissipation in Molecular Systems*; Springer: Berlin, **2005**; 116–117.

²⁰⁰ A. P. Demchenko, V. I. Tomin, P.-T. Chou, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13353.

²⁰¹ Reguła Kashy mówi, że emisja promienista zachodzi wyłącznie z najniższego stanu wzbudzonego o danej multipletowości.

rozważanych podstawników (Rysunek 30). W przypadku związku z grupami CF₃ na peryferiach, przejście S₀ → S₁ jest opisywane przez dominujący udział przejścia typu HOMO → LUMO+1, gdzie gęstość elektronowa na orbitalu LUMO+1 jest rozłożona wzdłuż osi łączącej pierścienie arylowe, natomiast jest znikoma w pozycjach β-pirolowych.



Rysunek 30. Kształty wybranych orbitali molekularnych dla serii związków o szkielecie PPII wyznaczone za pomocą metod teoretycznych (symetria C_{2h}, B3-LYP, cc-pVDZ). Dłuższe łańcuchy alkilowe zostały zastąpione grupami metylowymi w celu przyspieszenia obliczeń.

Tabela 32. Energie wertykalne wzbudzeń, teoretyczne długości fali absorpcji, siły oscylatora oraz udział orbitali dla stanów singletowych o najniższej energii (symetria C_{2h}, B3-LYP, aug-cc-pVDZ).

Związek	Stan (Symetria)	$\Delta E^{wert}/\text{eV}$	$\lambda_{abs}^{teor}/\text{nm}$	f_{abs}	Udział orbitali
198a	S ₀	0	-	-	-
	S ₁ (B _u)	2.05	603.9	0.5811	HOMO → LUMO (96.6)
	S ₂ (A _g)	2.06	602.3	0.0000	HOMO → LUMO+1 (99.2)
	S ₃ (A _g)	3.08	402.5	0.0000	HOMO → LUMO (86.1)
	S ₄ (B _u)	3.19	387.8	0.0484	HOMO → LUMO+3 (86.7)
	S ₅ (A _g)	3.20	386.8	0.0000	HOMO-2 → LUMO (6.4); HOMO-1 → LUMO (90.3)
198b	S ₀	0	-	-	-
	S ₁ (A _g)	1.96	631.3	0.0000	HOMO → LUMO+1 (99.1)
	S ₂ (B _u)	2.04	607.2	0.6310	HOMO → LUMO (96.4)
	S ₃ (B _u)	3.05	406.9	0.0417	HOMO → LUMO+3 (92.3)
	S ₄ (A _g)	3.06	405.5	0.0000	HOMO → LUMO+2 (85.8); HOMO-1 → LUMO+3 (7.8)
	S ₅ (A _g)	3.20	387.3	0.0000	HOMO-1 → LUMO+3 (85.8); HOMO → LUMO+2 (7.1)
198c	S ₀	0	-	-	-

$S_1 (B_u)$	2.03	611.9	0.6388	HOMO \rightarrow LUMO (96.8)
$S_2 (A_g)$	2.05	604.6	0.0000	HOMO \rightarrow LUMO+1 (99.4)
$S_3 (A_g)$	2.99	414.7	0.0000	HOMO \rightarrow LUMO+2 (84.2); HOMO-1 \rightarrow LUMO (13.0)
$S_4 (B_u)$	3.10	400.0	0.0688	HOMO \rightarrow LUMO+3 (96.8)
$S_5 (A_g)$	3.29	376.7	0.0000	HOMO-2 \rightarrow LUMO (63.5); HOMO-1 \rightarrow LUMO (32.1)

Deaktywacja singletowych stanów wzbudzonych danej molekuly może również przebiegać poprzez przejście międzysystemowe. Za pomocą metod teoretycznych wyznaczyłem położenie stanów trypletowych dla **198a-c** (Tabela 33). Dla wszystkich rozważanych molekuł, najbliższe stanów S_1 oraz S_2 w skali energetycznej leżą stany T_2 oraz T_3 , oba o symetrii A_g . Wyznaczona różnica energetyczna pomiędzy energiami adiabatycznymi (zoptymalizowanymi) stanów S_1 , a energiami stanów trypletowych jest zbyt duża w przypadku związków **198a** oraz **198c** ($|\Delta E(S_1-T_2)| > 0.1$ eV), aby przejście międzysystemowe można było rozważać jako główną przyczynę deekscytacji singletowego stanu wzbudzonego. Natomiast w przypadku związku **198b**, różnica $|\Delta E(S_1-T_2)|$ jest mniejsza niż 0.1 eV, czyli teoretycznie możliwe jest deekscytacja tego stanu wskutek przejścia międzysystemowego. Oba rozważane stany, tzn. S_1 oraz T_2 wykazują charakter $\pi\pi^*$. Zgodnie z regułą El-Sayedą,²⁰² przejście typu $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ jest zabronione ze względu na słabe sprzężenie spinowo-orbitalne, a więc i w tym wypadku przejście międzysystemowe nie może być główną przyczyną deekscytacji wzbudzonego stanu singletowego.

Tabela 33. Dane dotyczące π -rozszerzonych pochodnych PPII otrzymane metodami obliczeniowymi (symetria C_{2h} , B3LYP, cc-pVDZ).

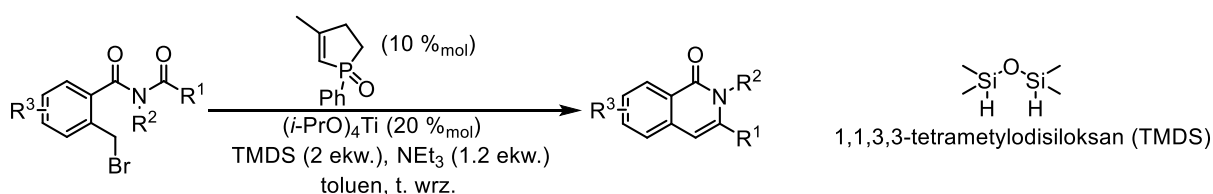
Związek	$E(S_1)$ /eV ^a	E_f /eV ^b	λ_{em}^{teor} /nm ^c	f_{em}^d	$E(T_2)$ /eV ^e	$E(T_3)$ /eV ^e	$ \Delta E(S_1-T_2) $ /eV ^f	$ \Delta E(S_1-T_3) $ /eV ^f
198a	1.99	1.87	662.1	0.5629	1.68	2.68	0.31	0.69
198b	1.71	1.44	858.9	0.0000	1.62	2.60	0.09	0.98
198c	1.99	1.84	674.2	0.6146	1.67	2.64	0.32	0.65

^aEnergia adiabatyczna (zoptymalizowana) stanu S_1 . ^bEnergia fluorescencji. ^cDługość fali emisji otrzymana metodami teoretycznymi. ^dSiła oscylatora dla przejścia $S_1 \rightarrow S_0$. ^eEnergie stanów trypletowych T_2 oraz T_3 . ^fRóżnica energii pomiędzy położeniem stanu S_1 , a położeniem stanu T_2 lub T_3 .

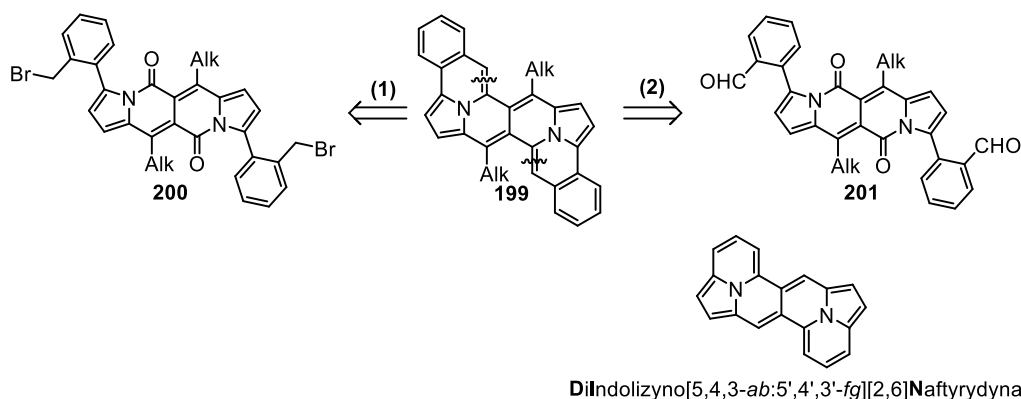
²⁰² (a) M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834. (b) M. Baba, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9514.

9.7.2. Próby syntezy C-analogu PPII – diindolizynonaftyrydyny (DIN)

W trakcie prac nad syntezą związków o szkielecie pirymidopirymidoindolizynoindolizyny (PPII) w literaturze pojawiła się publikacja na temat wewnątrzcząsteczkowego wariantu reakcji Wittiga, w której uczestniczy wiązanie C=O typu amidowego (Schemat 41).²⁰³ W metodzie tej, sól fosfoniowa tworzy się *in situ*, a sama fosfina jest stosowana w ilości katalitycznej. Na początku cyklu katalitycznego tlenek fosfiny jest redukowany do fosfiny, ta tworzy sól fosfoniową, która ulega wewnątrzcząsteczkowej reakcji Wittiga. Utworzony w ten sposób jako produkt uboczny tlenek fosfiny jest redukowany z powrotem do fosfiny przez 1,1,3,3-tetrametylodisiloksan (TMDS) i cykl katalityczny jest powtarzany. Zastosowanie tego typu reakcji dla hipotetycznego związku ze szkieletem DPND, zawierającego grupy bromometylowe (**200**) może prowadzić do C-analogu PPII (Schemat 42), czyli π -rozszerzonej pochodnej diindolizynonaftyrydyny (**199**) (strategia 1). Zaprojektowany szkielet może zostać również potencjalnie otrzymany w reakcji McMurry'ego²⁰⁴ wykorzystując bis(formyloarylo)dipironaftyrydynodion **201** (strategia 2).



Schemat 41. Idea katalitycznej reakcji Wittiga.²⁰³

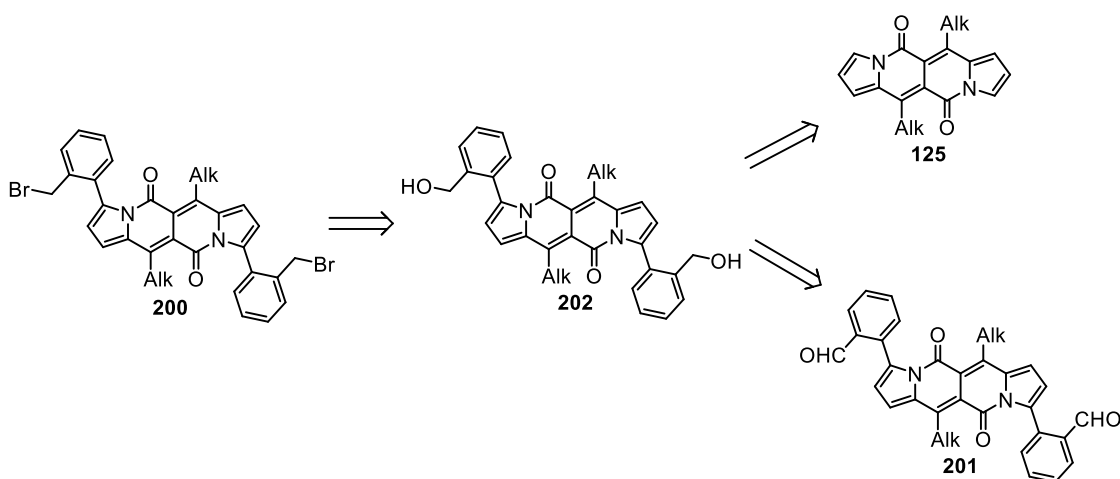


Schemat 42. Analiza retrosyntetyczna dla C-analogu PPII.

²⁰³ L. Wang, M. Sun, M.-W. Ding, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2568.

²⁰⁴ J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708.

Związek **200** mógłby zostać otrzymany z **202** poprzez reakcję z np. PBr_3 . Sądziłem, że pochodną **202** można potencjalnie otrzymać poprzez metodę bezpośredniego arylowania stosując 2-(hydroksymetylo)bromobenzen lub poprzez redukcję **201** (Schemat 43), którego synteza opiera się również na reakcji bezpośredniego arylowania rdzenia DPND (**125c**) 2-bromobenzaldehydem.

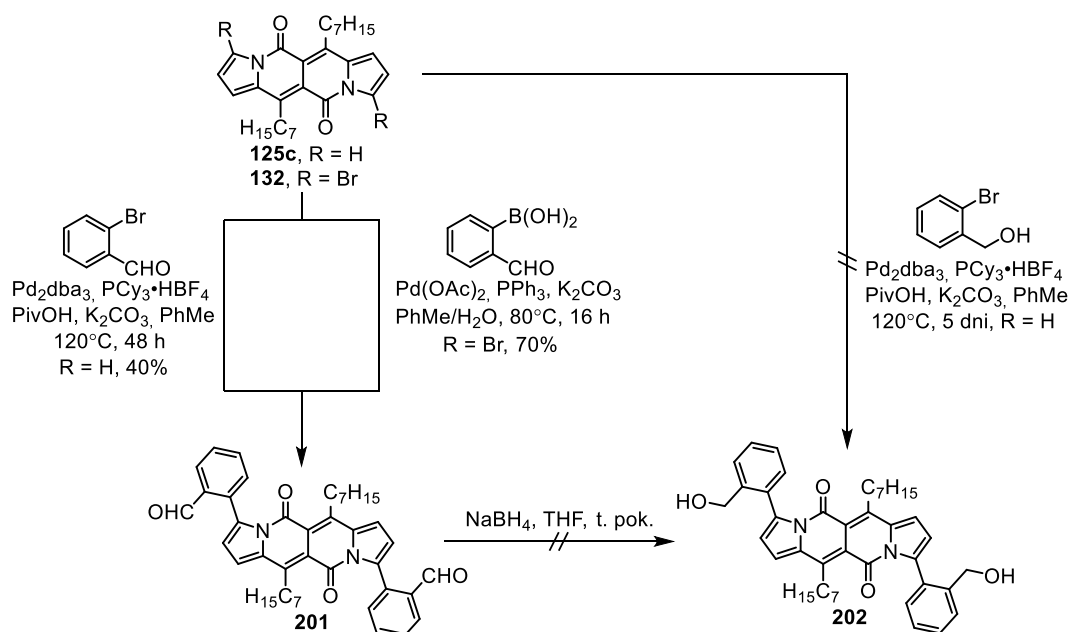


Schemat 43. Analiza retrosyntetyczna dla związku **200**.

Związek zawierający grupy formylowe (**201**) otrzymałem dwoma sposobami (Schemat 44). Pierwsza z nich opierała się na reakcji bezpośredniego arylowania rdzenia DPND 2-bromobenzaldehydem, a docelowy barwnik otrzymałem z wydajnością 40%. Druga metoda polegała na przeprowadzeniu reakcji Suzukiego-Miyaura bromowanej pochodnej DPND (**132**) z kwasem 2-formylofenyloboronowym. Stosując tego typu sprzężenie otrzymałem związek **201** z wydajnością 70%. Następnie, przeprowadziłem reakcję redukcji związku **201** wobec NaBH_4 jako odczynnika redukującego. Niestety, zarówno użycie równomolowej ilości (2 ekwiwalenty anionów wodorkowych na 1 ekwiwalent grupy formylowej), jak i 0.5 ekwiwalenta NaBH_4 (1 ekwiwalent anionów wodorkowych na 1 ekwiwalent grupy formylowej) prowadziło do otrzymania przezroczystego, żółtego roztworu, co oznaczało że barwnik **201** uległ całkowitemu rozpadowi.²⁰⁵ Analiza TLC mieszaniny reakcyjnej nie wykazała obecności choćby śladów czerwonego barwnika. Próba syntezy związku **202** metodą bezpośredniego arylowania stosując 2-(hydroksymetylo)bromobenzen również nie powiodła się (Schemat 44). Podejrzewam, że grupa hydroksymetylowa znajdująca się w pozycji *orto* do atomu bromu wykazuje dobre właściwości kompleksujące, tzn. koordynuje do centrum metalicznego

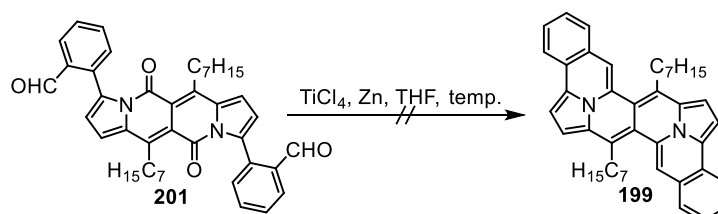
²⁰⁵ Roztwór substratu **201** w THF posiada różowoczerwoną barwę.

kompleksu powstałego w wyniku oksydatywnej addycji katalizatora palladowego w wiązanie C-Br, blokując w ten sposób cykl katalityczny.



Schemat 44. Próby syntezy związku 202.

Zaprojektowaną cząsteczkę **199** próbowałem również otrzymać w reakcji McMurry'ego stosując **201** jako substrat (Schemat 45), przy czym zastosowałem typowe warunki dla tego rodzaju reakcji. Po 2 godzinach ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika zaobserwowałem jedynie obecność produktów rozkładu. Obniżenie temperatury prowadzenia reakcji do ok. $50/60^\circ\text{C}$ nie pomogło, przy czym należy pamiętać że temperatura nie może być zbyt niska z powodu niższej rozpuszczalności barwnika w THF. Ze względu na obecność dwóch pierścieni pirolu, których duża gęstość elektronowa nie jest niwelowana przez grupy elektronoakceptorowe, zaprojektowany barwnik powinien wykazywać wysoką wartość poziomu HOMO, a co za tym idzie może być po prostu wysoce niestabilny.



Schemat 45. Próba syntezy diindolizynonaftyrydyny **199** poprzez reakcję McMurry'ego.

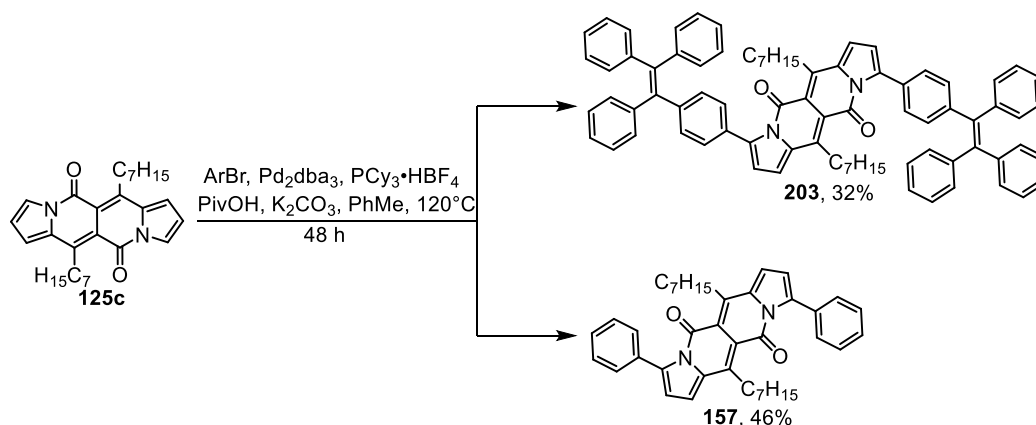
9.8. Fluorescencja dipirolonaftyrydynodionów w ciele stałym

Analiza rentgenograficzna przeprowadzona dla związku **125f** (Rozdział 8.2.2) wykazała,² że oprócz oddziaływań typu C-H...O, za upakowanie w kryształach odpowiadają silne oddziaływania typu π - π o zasięgu ok. 3.54 Å. Występowanie tego typu oddziaływań w kryształach powoduje aktywację różnego rodzaju kanałów bezpromienistej relaksacji stanu wzbudzonego, a w konsekwencji dany związek organiczny nie wykazuje fluorescencji w ciele stałym.^{171a,206} Istotnie, związek **125f** nie wykazuje emisji w ciele stałym, a zatem można go zakwalifikować jako molekułę typu ACQ (ang. *aggregation-caused quenching*, Rozdział 9.5). Najpopularniejszą, a zarazem bardzo efektywną metodą indukowania fluorescencji w ciele stałym lub agregatach jest wprowadzenie jednostek tetrafenyloetyleny (TPE) do różnego rodzaju szkieletów organicznych.²⁰⁷ Aby przekształcić **125f** – związek typu ACQ w związek typu AIE (ang. *aggregation-induced emission*), wykazujący fluorescencję w ciele stałym postanowiłem wprowadzić jednostki TPE w pozycje 3 i 9 szkieletu DPND. Najprostszą metodą prowadzącą do takiej pochodnej będzie reakcja bezpośredniego arylowania pomiędzy rdzeniem DPND, a bromkiem aryłu będącym pochodną TPE.²⁰⁸ Docelowy związek **203** otrzymałem z wydajnością 32% (Schemat 46). Co więcej, chcąc sprawdzić jaka jest rola pierścieni arylowych pomiędzy trifenyloetylenową, a rdzeniem DPND, postanowiłem powtórzyć syntezę związku **157**. Tym razem, zastosowanie długiej kolumny grawitacyjnej oraz eluentu składającego się z cykloheksanu i dichlorometanu w stosunku objętościowym 2:1 doprowadziło do otrzymania związku **157** z bardzo dobrą wydajnością - 46%. Myślę, że niebagatelne znaczenie dla sukcesu tej reakcji miało użycie świeżego żelu krzemionkowego (w przypadku opisanym w Rozdziale 9.4 użyty żel krzemionkowy pochodził z dna beczki, a zatem miał długi kontakt z powietrzem, dzięki czemu mogły ulec zmianie właściwości żelu).

²⁰⁶ B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, Londyn, 1970.

²⁰⁷ (a) Q. Zhao, S. Zhang, Y. Liu, J. Mei, S. Chen, P. Lu, A. Qin, Y. Ma, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 7387. (b) N.-H. Xie, C. Li, J.-X. Liu, W.-L. Gong, B. Z. Tang, G. Li, M.-Q. Zhu, *Chem. Commun.* **2016**, 5808. (c) Q. Zhao, X. A. Zhang, Q. Wei, J. Wang, X. Y. Shen, A. Qin, J. Zhi Sun, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2012**, 11671. (d) A. Qin, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 182.

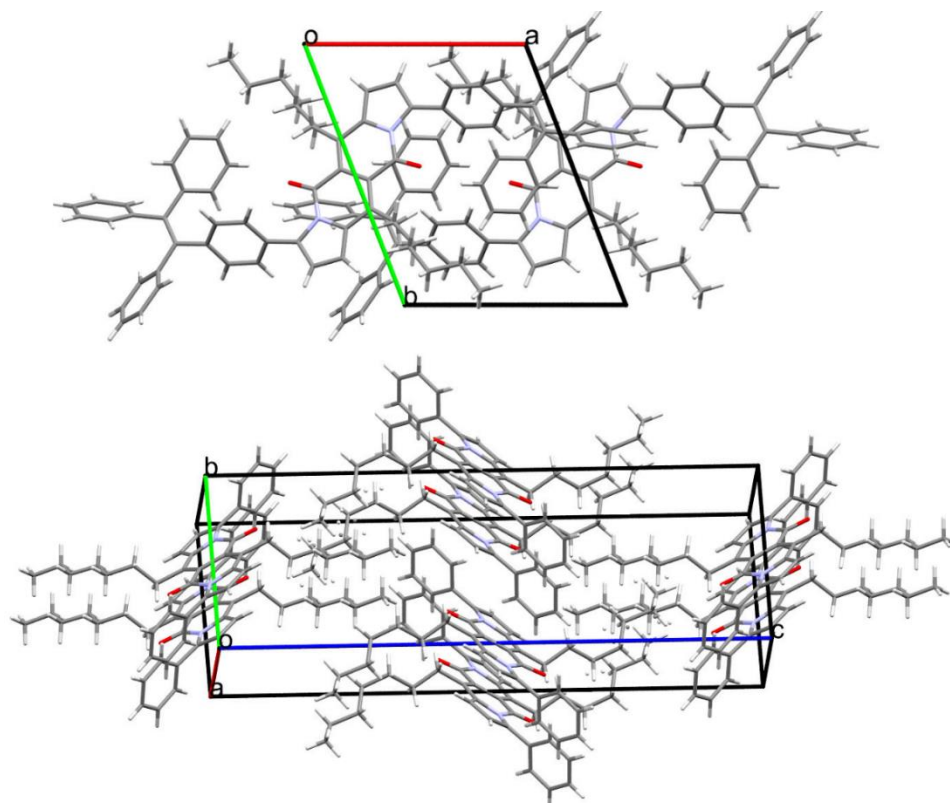
²⁰⁸ X. Zhang, Z. Chi, H. Li, B. Xu, X. Li, S. Liu, Y. Zhang, J. Xu, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 1788.



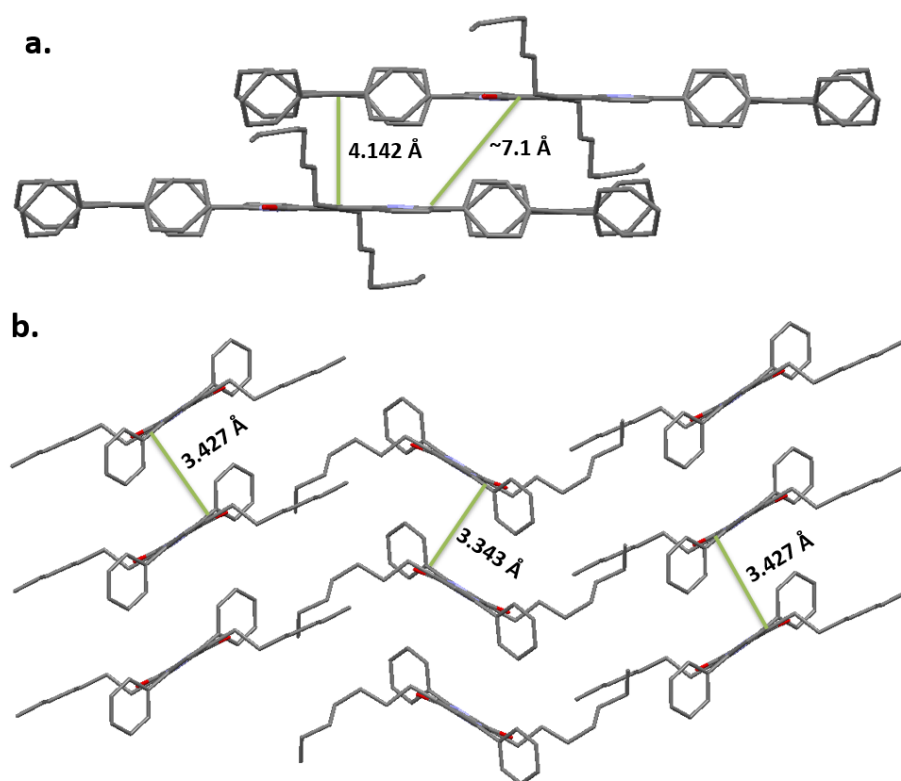
Schemat 46. Otrzymywanie pochodnych **203** oraz **157**.

Pomiar rentgenograficzny kryształu związku **203** wyhodowanego przeze mnie został przeprowadzony przy użyciu synchrotronu znajdującego się w zasobach Lawrence Berkeley National Laboratory, natomiast odpowiedni kryształ związku **157** został wyhodowany oraz poddany pomiarowi na Tajwanie, w grupie prof. Pi-Tai Chou. Związki **203** oraz **157** krystalizują w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1, a komórka elementarna składa się odpowiednio z jednej lub dwóch cząsteczek chromoforu (Rysunek 31). Rdzeń DPND generalnie wykazuje geometrię bliską płaskiej - odchylenie od płaszczyzny mierzone jako kąt dwuścienny pomiędzy centralną częścią rdzenia, a dwoma skrajnymi atomami w obrębie rdzenia pirolu wynosi 5.7 oraz 4.0° dla odpowiednio **203** oraz **157**. Związek **157** krystalizuje w postaci nieskończonych kolumn, w których można zidentyfikować dwie różne odległości pomiędzy typu π - π sąsiednimi molekułami: 3.34 oraz 3.43 Å (Rysunek 32, b), a kolumny te układają się naprzemiennie. W obrębie każdego z dwóch rodzajów kolumn, można wyróżnić również oddziaływania typu $C_{aryl}-H \cdots O$ o długości 2.69 oraz 2.66 Å (Rysunek 33).

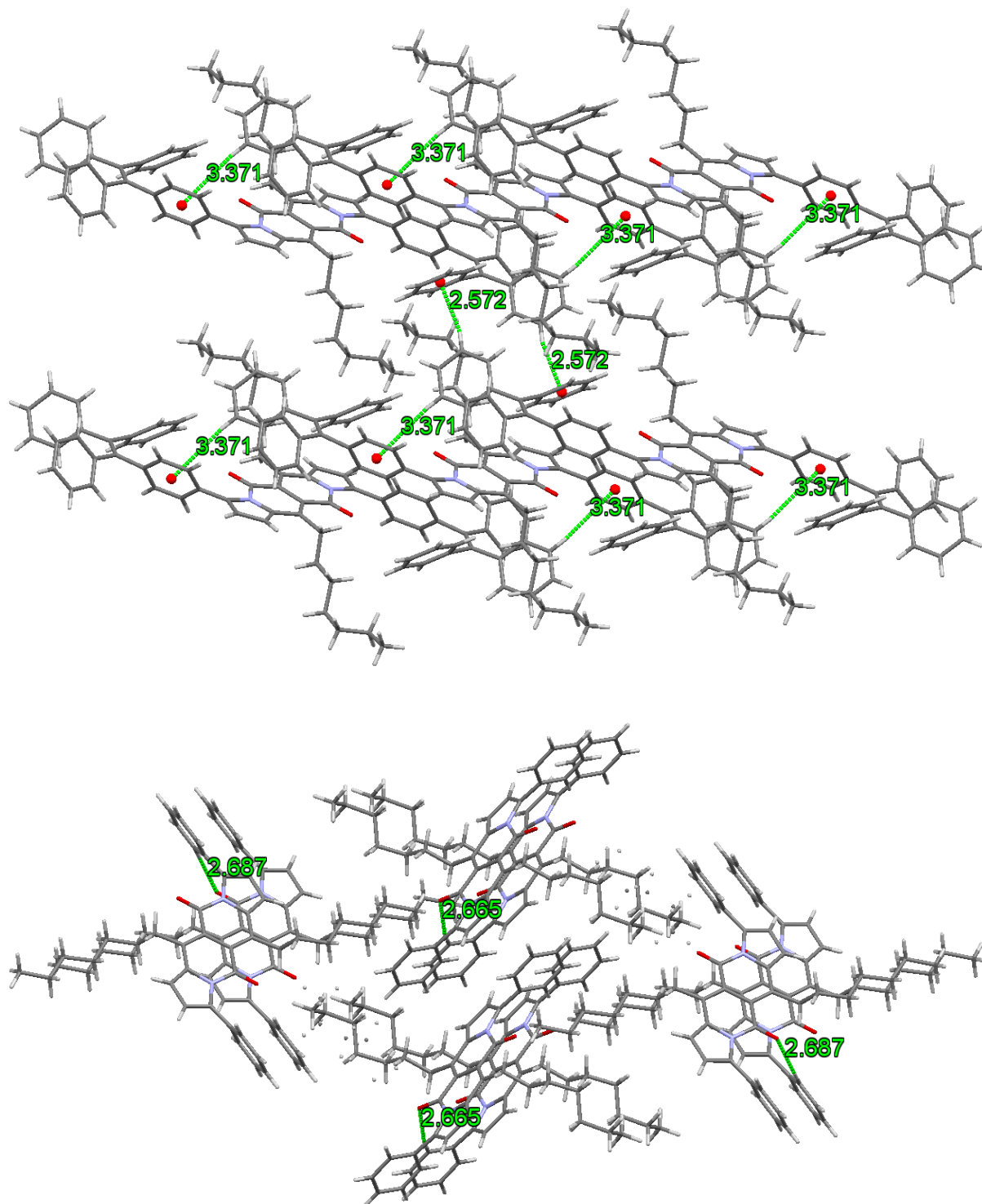
W przeciwieństwie do związku **157**, każdy rdzeń DPND w kryształach związku **203** jest położony pomiędzy dwoma ugrupowaniami TPE, a odległość rdzenia oraz jednostki TPE wynosi ok. 4.14 Å (Rysunek 32). Prawie płaskie rdzenie DPND w kryształach związku **203** są oddalone od siebie o ok. 7.1 Å, co sugeruje brak oddziaływań typu π - π , a więc związek ten powinien wykazywać raczej wysoką wydajność kwantową fluorescencji w ciele stałym. Swobodne rotacje oraz drgania pierścieni fenyłowych w obrębie jednostek TPE powinny być również zahamowane wskutek obecności oddziaływań $C-H \cdots \pi$ pomiędzy oraz wzdłuż kolumn (Rysunek 33).



Rysunek 31. Upakowanie w kryształach związku (a) **203** (CCDC 1870308) oraz (b) **157** (CCDC 1871705).



Rysunek 32. Odległości pomiędzy sąsiednimi molekułami w sieci krystalicznej związku (a) **203** oraz (b) **157**. Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości.



Rysunek 33. Oddziaływania typu C-H...O w sieci krystalicznej związku **203** (góra) oraz **157** (dół).

Właściwości fotofizyczne dla otrzymanych związków (Tabela 34, Wykresy 26 i 27) zostały zbadane w grupie prof. Pi-Tai Chou na Tajwanie. Wprowadzenie pierścieni fenyłowych w pozycje 3 oraz 9 rdzenia dipirolonaftyrydynodionu wywołuje batochromowe przesunięcie maksimów pasm absorpcji oraz emisji względem **125c** o odpowiednio 32 oraz 71 nm.

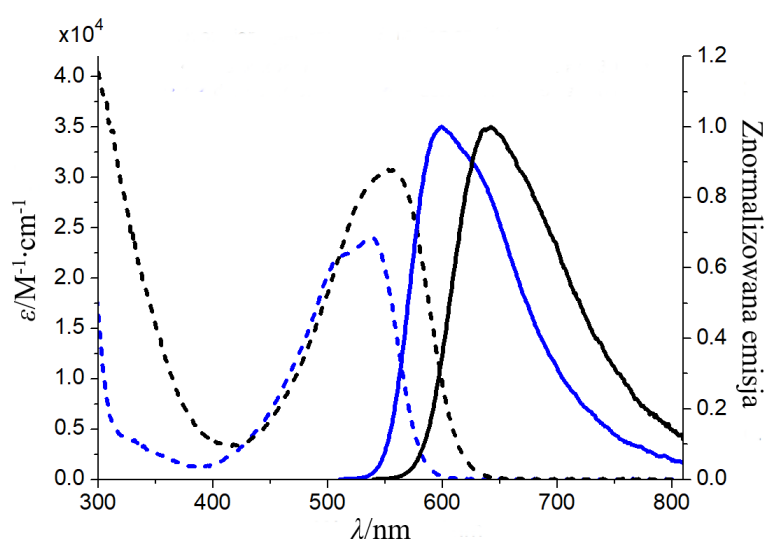
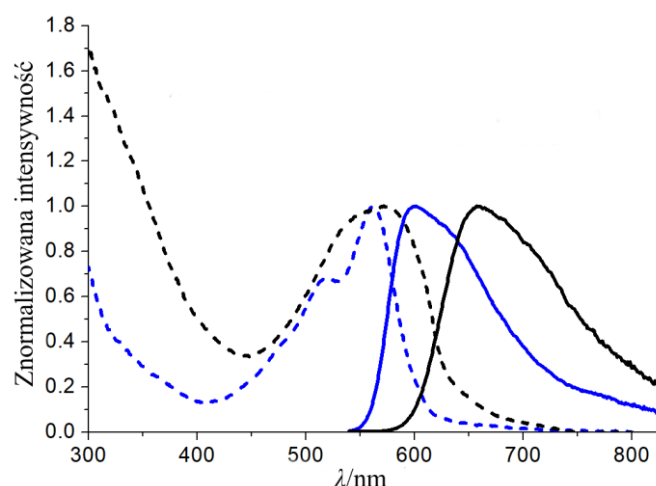
Zwiększone przesunięcie Stokes'a ma związek z obecnością rotujących pierścieni fenylowych, które są powodem większych różnic w geometrii stanu podstawowego oraz wzbudzonego. Związek **157** wykazuje bardzo wysoką, jak na obecność rotujących ugrupowań, wartość Φ_{fl} – 0.71, czyli taką samą jak najwyższa wartość zmierzona do tej pory dla związku o szkielecie DPND. W tym miejscu trzeba jednak zaznaczyć, że pomiar fluorescencji związku **125c** oraz **157** zostały wykonane dwoma innymi metodami, a metoda pomiaru wobec odnośnika obarczona jest błędem rzędu 10%. Związek **203**, którego układ chromoforowy odpowiada formalnie układowi związku **157** rozszerzonemu przez dwie jednostki trifenyloetyleny wykazuje niższą wartość wydajności kwantowej fluorescencji (0.45), ale jednak wartość ta jak na związek zawierający dwie jednostki TPE jest bardzo wysoka. Niższa wartość w przypadku **203** spowodowana jest obecnością dodatkowych ugrupowań rotujących, dzięki czemu energia stanu wzbudzonego jest efektywniej wytracana poprzez rotację pierścieni fenylowych w obrębie tych ugrupowań. Jednocześnie, przy „przejściu” **157** → **203** zaobserwowałem dalsze batochromowe przesunięcie maksimów pasm absorpcji oraz emisji o odpowiednio 17 oraz 45 nm. Pasma absorpcji oraz emisji wyznaczone dla ciała stałego są przesunięte w stronę niższych energii i ma to związek z występowaniem silniejszych oddziaływań pomiędzy molekułami w sieci krystalicznej. Dla obu związków wyznaczono porównywalne, a zarazem zaskakująco niskie wartości Φ_{fl} wyznaczone dla ciał stałych (0.12 oraz 0.15, dla odpowiednio **203** oraz **157**). Różnice w wartościach Φ_{fl} pomiędzy roztworem a ciałem stałym dla poszczególnych pochodnych znajdują swoje odzwierciedlenie w znacząco krótszych czasach życia fluorescencji. W odróżnieniu od typowych związków wykazujących efekt AIE, dla molekuł **203** oraz **157** wartość stałej szybkości procesów promienistych (k_r) jest niższa dla ciała stałego w porównaniu z roztworem. Ponadto, tylko w przypadku roztworu związku **157** w dichlorometanie stała szybkości procesów promienistych jest wyższa od stałej szybkości procesów bezpromienistych (k_{nr}).

Aby głębiej zbadać jakim typem molekuł są związki **203** oraz **157**, przeprowadziłem pomiary intensywności emisji w mieszaninach THF/woda (Wykres 28). W przypadku związku **125c** (Wykres 28, a,b), dla układów w których $f_w < 80\%$, rdzeń DPND wykazuje zieloną fluorescencję, a intensywność fluorescencji maleje wraz ze wzrostem ilości wody, tzn. kiedy

Tabela 34. Właściwości fotofizyczne związków **203** oraz **157** zmierzone dla roztworów w dichlorometanie oraz ciała stałego.

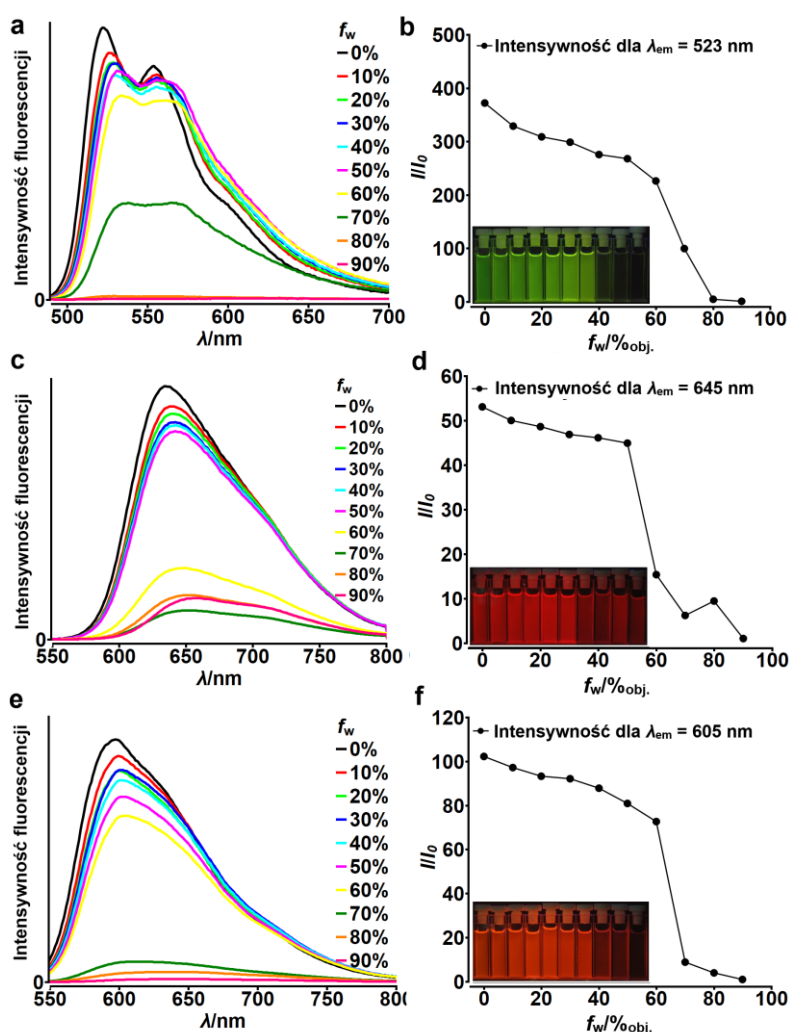
Związek	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$10^{-4} \cdot \epsilon$ $/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\Delta SS/\text{cm}^{-1\text{a}}$	Φ_{fl}	τ/ns	$10^{-8} \cdot k_{\text{r}}$ $/\text{s}^{-1}$	$10^{-8} \cdot k_{\text{nr}}$ $/\text{s}^{-1}$
125c^b	CH_2Cl_2	504	2.9	528	900	0.71 ^c	-	-
203	CH_2Cl_2	553	3.1	644	2600	0.45 ^d	2.4	1.9
	ciało stałe	574	-	659	2200	0.12 ^d	1.3	0.9
157	CH_2Cl_2	536	2.4	599	2000	0.71 ^d	4.0	1.8
	ciało stałe	562	-	601	1200	0.15 ^d	1.1	1.4

^aZaczerpnięto z Tabeli 6.² ^bRodamina 6G jako odnośnik ($\Phi_{\text{fl}} = 0.94$ w etanolu). ^cWyznaczono za pomocą metody sfery zintegrowanej.

**Wykres 26.** Wykresy absorpcji (linia przerywana) oraz emisji (linia ciągła) barwników **203** (czarny) oraz **157** (niebieski) w dichlorometanie.**Wykres 27.** Wykresy absorpcji (linia przerywana) oraz emisji (linia ciągła) barwników **203** (czarny) oraz **157** (niebieski) w ciele stałym.

$f_w > 80\%$ fluorescencja zanika całkowicie, co potwierdza charakter ACQ rdzenia DPND. Pomimo obecności dwóch pierścieni rotujących w pochodnej **157**, intensywność fluorescencji spada

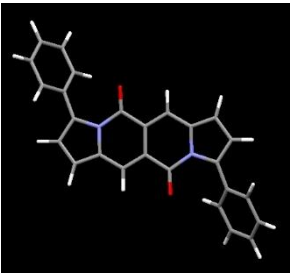

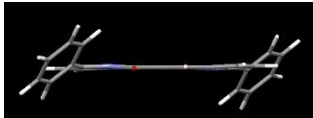
drastycznie dopiero dla $f_w = 60\%$, a następnie sukcesywnie spada, a zatem związek ten również trzeba zakwalifikować jako związek typu ACQ (Wykres 28, e, f). W przypadku związku **203** (Wykres 28, b,c), duży spadek intensywności fluorescencji zaobserwowałem dla $f_w = 60-70\%$, jednak pochodna ta jako jedyna wykazywała słabe wzmocnienie intensywności fluorescencji dla $f_w = 80\%$, czyli związek ten wykazuje charakter ACQ/AIE z przewagą ACQ.



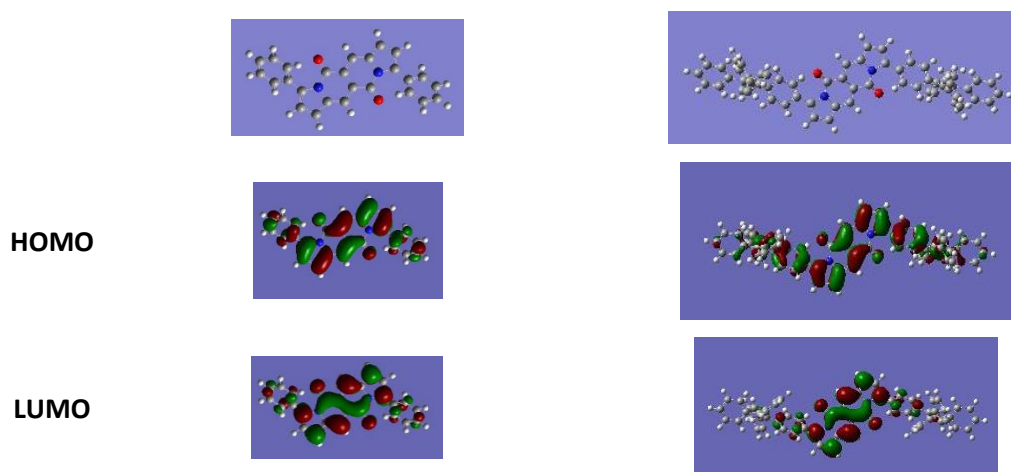
Wykres 28. Wykresy fluorescencji dla związków **125c** (a) **203** (c) oraz **157** (e) wyznaczone dla mieszanin THF/woda o zmiennych proporcjach. Zależność intensywności fluorescencji od ilości frakcji wodnej dla **125c** (b) **203** (d) oraz **157** (f). Stężenie związków w każdej mieszaninie wynosiło ok. 10 μM .

Jedyną szansą, by wyjaśnić powyższe spostrzeżenia były obliczenia teoretyczne, które zostały przeprowadzone przez dr Irenę Deperasińską z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie. Obliczenia przeprowadzone dla **125c**, **203** oraz **157** w fazie gazowej (Tabela 35) są odzwierciedleniem obliczeń dotyczących bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów, przedstawionych w Rozdziale 9.4. Dla związków **203** oraz **157** w obu symetriach obliczenia

Tabela 35. Wyniki obliczeń przeprowadzonych dla związków **125c**, **203** oraz **157** w fazie gazowej.

Związek ^a	Symetria	$\alpha/^\circ$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{teor}}/\text{nm}$	f_{abs}	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$
S₀						
TPE-DPND (203)	C _i	43.5	628.1	1.0117	-4.99	-2.80
	C ₂	43.5	624.3	1.0329	-4.99	-2.90
Ar-DPND (157)	C _i	45.4	543.9	0.7806	-5.19	-2.82
	C ₂	44.7	543.7	0.7875	-5.18	-2.82
DPND	C _i	-	471.3	0.4560	-5.53	-2.89
S₁						
Związek ^a	Symetria	$\alpha/^\circ$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{teor}}/\text{nm}$	f_{em}		
TPE-DPND (203)	C _i	34.0	705.5	1.2437		
	C ₂	35.1	702.6	1.0810		
Ar-DPND (157)	C _i	35.9	599.5	0.8421		
	C ₂	35.4	598.4	0.8458		
DPND	C _i	-	510.9	0.4586		

^aDłuższe łańcuchy alkilowe zostały zastąpione wodorem.

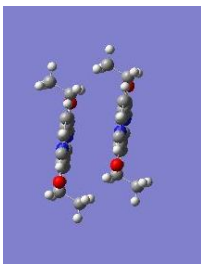
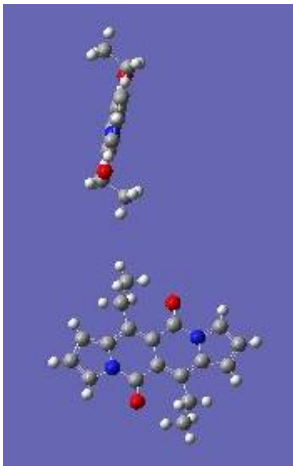
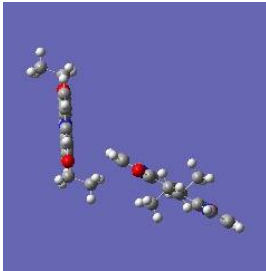
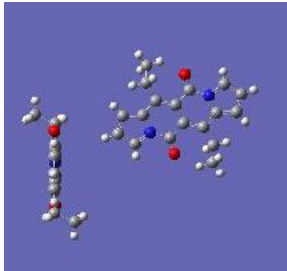


Rysunek 34. Kształty orbitali HOMO oraz LUMO dla związków **203** i **157** obliczone metodami teoretycznymi. przewidywały wystąpienie silnej absorpcji do stanu S₁ oraz silnej emisji z pierwszego stanu singletowego ($f > 0.7$). Orbital HOMO dla pochodnej TPE jest zlokalizowany w większej części na rdzeniu DPND oraz pierścieniach arylowych należących do TPE, przyłączonych do rdzenia w pozycjach 3 oraz 9, natomiast orbital LUMO położony jest tylko w obrębie rdzenia (Rysunek 34). Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku związku **157**. Wysoka wartość wydajności kwantowej fluorescencji w przypadku pochodnej **203** oraz rozkład gęstości orbitali HOMO i LUMO sugerują, że układ ten należy traktować jako 3,9-bis(fenyl)dipirrolonaftyrydion

rozszerzony dwoma jednostkami trifenyloetylenowymi, zamiast rdzenia DPND rozszerzonego jednostkami TPE.²⁰⁹

Jednak dużo ważniejsze z punktu widzenia wyjaśnienia niskiej wartości wydajności kwantowej fluorescencji w ciele stałym związku **203** okazały się obliczenia typu ONIOM.²¹⁰ W tym przypadku obliczenia przeprowadza się dla dimerów (lub większych merów, lecz jest to automatycznie obarczone dłuższym czasem obliczeń) danego związku, „wyzolowanych” ze struktury krystalicznej uzyskanej za pomocą rentgenografii strukturalnej. Ze struktury krystalicznej **125c** można wyizolować cztery rodzaje dimerów (Tabela 36). Wszystkie dimery charakteryzują się bardzo niskimi siłami oscylatora ($f < 0.08$) dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1$, a zatem $S_1 \rightarrow S_0$ również będzie miało bardzo niską siłę oscylatora, ponieważ większość zaabsorbowanej energii będzie wytracana na drodze relaksacji wibracyjnej, a zatem emisja będzie słaba. Co więcej, dla dwóch rodzajów dimerów przejście $S_0 \rightarrow S_1$ ma silnie zaznaczony charakter ICT, to znaczy występuje duża zmiana momentu dipolowego podczas wzbudzenia. Stan ICT jest stabilizowany przez polarne środowisko, a zatem podczas dodawania polarnego rozpuszczalnika do roztworu barwnika w THF udział stanu ICT jest coraz większy.

Tabela 36. Energie oraz siły oscylatora dla przejść w obrębie dimerów **125c** (B3-LYP/6-31G(d,p)).

			
550.7 nm	482.4 nm	510.3 nm	489.3 nm
$f = 0.0025$	$f = 0.0002$	$f = 0.0076$	$f = 0.0000$
$\mu(S_0) = 0$	$\mu(S_0) = 0.1$	$\mu(S_0) = 0.3$	$\mu(S_0) = 0.2$
$\mu(S_1) = 0$	$\mu(S_1) = 0.1$	$\mu(S_1) = 36$	$\mu(S_1) = 57$
monomer - 450.9 nm $f = 0.4239$ $\mu(S_0) = 0$ $\mu(S_1) = 0$			

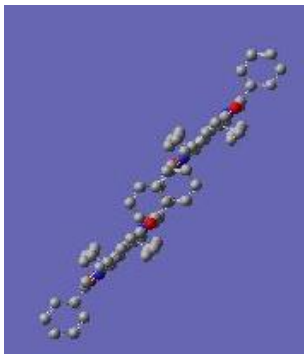
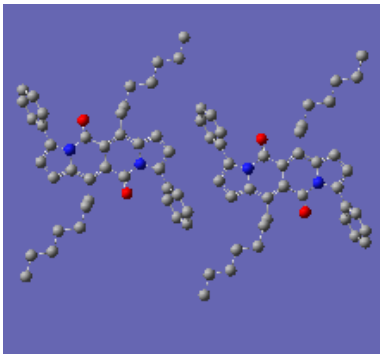
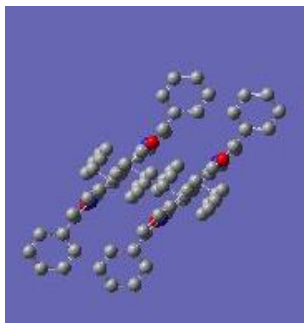
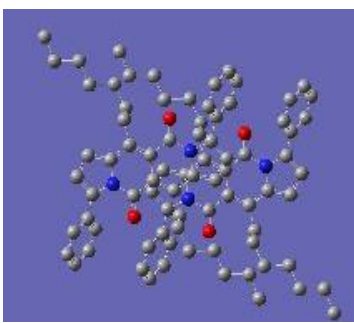
²⁰⁹ X. Y. Shen, Y. J. Wang, H. Zhang, A. Qin, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2014**, 8747.

²¹⁰ L. W. Chung, W. M. C. Sameera, R. Ramozzi, A. J. Page, M. Hatanaka, G. P. Petrova, T. V. Harris, X. Li, Z. Ke, F. Liu, H.-B. Li, L. Ding, K. Morokuma, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 5678.

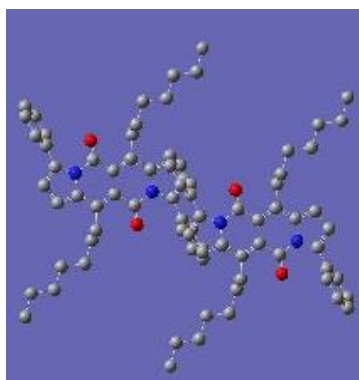
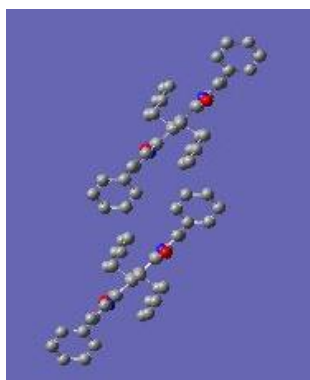
Sytuacja nie zmienia się, gdy obliczeniom podda się cztery rodzaje dimerów wyizolowanych z kryształu związku **157** (Tabela 37). Dla wszystkich dimerów wzbudzenie do pierwszego stanu singletowego ma bardzo niską siłę oscylatora, a dopiero wzbudzenie do wyższego poziomu wzbudzonego o symetrii A_u można rozważać jako dominujące.

Finalnie, obliczenia przeprowadzone dla trzech rodzajów dimerów wyizolowanych z kryształu związku **203** wykazały (Tabela 38), że tylko dla jednego z nich (dimer B) przejście $S_0 \rightarrow S_1$ charakteryzuje się wysoką siłą oscylatora (można go zakwalifikować jako agregat typu J^{211}), natomiast dla pozostałych dwóch typów dimerów (A i C, Tabela 38) wyznaczono bardzo niską siłę oscylatora dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1$. Zatem należy się spodziewać słabej fluorescencji, jako że dimery te zostały zakwalifikowane jako agregaty typu H . Niemniej jednak, jako efekt makroskopowy obserwuje się niską wydajność kwantową fluorescencji związku **203**.

Tabela 37. Energie oraz siły oscylatora dla przejść w obrębie dimerów **157** (B3-LYP/6-31G(d,p)).

		$S_1(A_u)$ 516.34 nm $f = 0.1395$ $S_2(A_g)$ 515.19 nm $f = 0.0000$ $S_3(A_u)$ 501.45 nm $f = 1.3115$ $S_4(A_g)$ 485.94 nm $f = 0.0000$
		$S_1(A_g)$ 576.11 nm $f = 0.0000$ $S_2(A_u)$ 573.68 nm $f = 0.0156$ $S_3(A_g)$ 509.96 nm $f = 0.0000$ $S_4(A_u)$ 489.10 nm $f = 1.0334$

²¹¹ F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376.

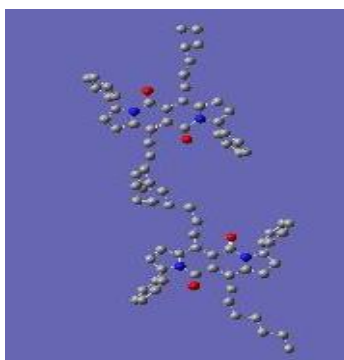


$S_1(A_u)$ 523.32 nm $f = 0.0014$

$S_2(A_g)$ 523.31 nm $f = 0.0000$

$S_3(A_u)$ 499.93 nm $f = 1.2839$

$S_4(A_g)$ 490.62 nm $f = 0.0000$



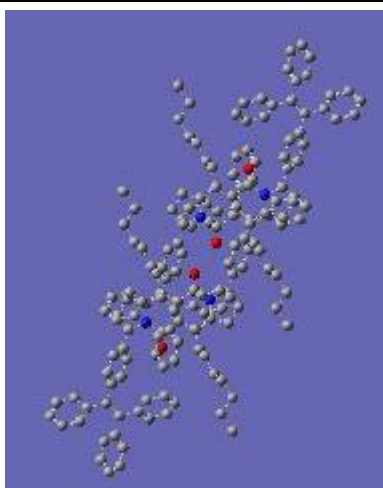
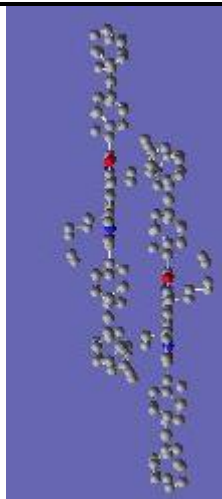
$S_1(A_g)$ 502.97 nm $f = 0.0000$

$S_2(A_u)$ 493.62 nm $f = 0.1916$

$S_3(A_g)$ 493.08 nm $f = 0.0000$

$S_4(A_u)$ 487.98 nm $f = 0.9785$

Tabela 38. Energie oraz siły oscylatora dla przejść w obrębie dimerów **203** (B3-LYP/6-31G(d,p)).



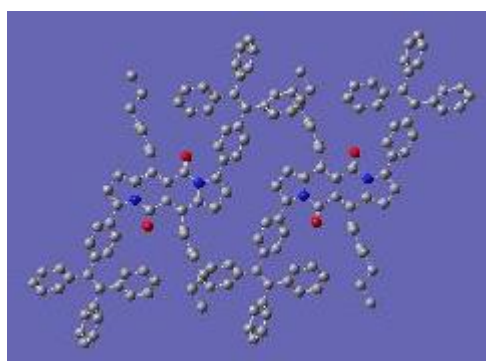
$S_1(A_g)$ 587.28 nm $f = 0.0000$

$S_2(A_u)$ 585.35 nm $f = 0.0313$

$S_3(A_g)$ 561.28 nm $f = 0.0000$

$S_4(A_u)$ 557.15 nm $f = 0.7373$

A



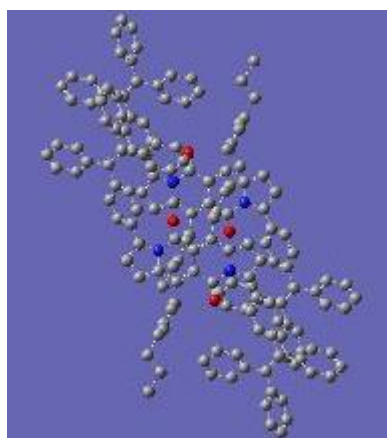
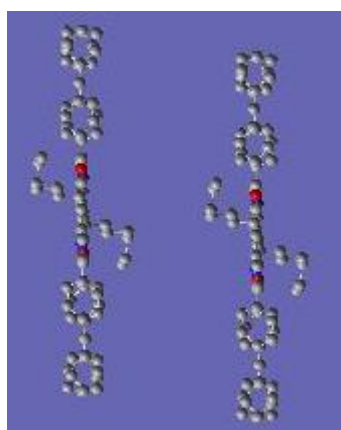
$S_1(A_u)$ 549.15 nm $f = 1.0472$

$S_2(A_g)$ 544.04 nm $f = 0.0000$

$S_3(A_u)$ 537.60 nm $f = 0.0009$

$S_4(A_g)$ 537.50 nm $f = 0.0000$

B



$S_1(A_g)$ 554.43 nm $f = 0.0000$

$S_2(A_g)$ 550.70 nm $f = 0.8421$

$S_3(A_g)$ 532.69 nm $f = 0.0000$

$S_4(A_u)$ 532.69 nm $f = 0.0000$

C

Właściwości elektrochemiczne otrzymanych związków zbadałem za pomocą woltamperometrii cyklicznej (Tabela 39). Oba rozważane związki wykazują podobny kształt krzywej woltamperometrycznej, tzn. krzywa składa się z jednego, odwracalnego procesu redukcji, po którym następuje drugi, *quasi*-odwracalny proces redukcji. Ponadto, krzywe obu związków składają się z dwóch *quasi*-odwracalnych, następujących po sobie procesów utleniania. Wprowadzenie w pozycje 3 oraz 9 pierścieni fenylowych lub jednostek TPE nie powoduje zmian w wartościach pierwszych potencjałów redukcji, a co za tym idzie **125c**, **203** oraz **157** wykazują tę samą wartość E_{LUMO} . Związek **203** jest bardziej podatny na utlenianie oraz wykazuje niższą wartość E_g^{CV} , co jest zgodne z pomiarami optycznymi.

Tabela 39. Właściwości elektrochemiczne związków **203** oraz **157**.

Związek	Redukcja			Utlenianie		$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{CV}}/\text{eV}$	
	E^{red2}/V	E^{red1}/V	$E_{1/2}^{\text{red1}}/\text{V}$	E^{utl1}/V	E^{utl2}/V				
125c^a	-	-	-	-	-	-	-3.30	-	
203	E_{pa}	-1.482	-1.034	-1.080	+1.071	+1.207	-5.30	-3.30	2.00
	E_{pc}	-1.582	-1.127		+0.985	+1.122			
157	E_{pa}	-	-1.033	-1.080	+1.189	+1.284	-5.36	-3.30	2.06
	E_{pc}	-1.620	-1.128		+1.044	-			

^a Zaczepnięto z Tabeli 6.²

10. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ciągu dwóch lat od pojawienia się w literaturze pierwszej pracy na temat syntezy i właściwości fotofizycznych dipirolonaftyrydynodionów, znacznie rozbudowałem chemię tych nowych czteropierścieniowych związków heterocyklicznych. Przede wszystkim, osiągnąłem podstawowe cele jakie sobie postawiłem, tzn. zbadałem reaktywność rdzenia dipirolonaftyrydynodionu w reakcjach takich jak bezpośrednie arylowanie, bezpośrednie borylowanie, reakcja kondensacji z udziałem grup karbonylowych typu amidowego, sprzężanie Mizorokiego-Hecka czy Buchwalda-Hartwiga. Większość wymienionych powyżej przemian pozwoliła na uzyskanie dostępu do szerokiej gamy nieznanych wcześniej związków heterocyklicznych o π -rozszerzonej powierzchni. Dokładna analiza danych fotofizycznych wyznaczonych dla tych układów pozwoliła na uzyskanie odpowiedzi, jak sposób rozszerzenia chromoforu rdzenia dipirolonaftyrydynodionu determinuje daną właściwość cząsteczki. Podczas wykonywania niniejszej pracy oba wyznaczone cele naturalnie się przeplatały.

W pierwszej części pracy (Rozdział 9.2) opracowałem warunki reakcji Mizorokiego-Hecka, które pozwoliły na otrzymanie trzech nowych barwników zawierających łączniki etenowe pomiędzy rdzeniem DPND, a podstawionymi pierścieniami benzenowymi na peryferiach cząsteczki. Są to związki o intensywnym, niebieskim kolorze w roztworze (molowe współczynniki absorpcji osiągają wartości ponad 50000 jednostek), wykazujące bardzo niskie wartości wydajności kwantowej fluorescencji ($\Phi_{fl} < 0.05$). We współpracy z prof. Kamadą z Japonii wykazałem że otrzymane barwniki, zwłaszcza te zawierające grupy elektronoakceptorowe na peryferiach, charakteryzują się imponującymi wartościami przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową (σ_2 do 5180 GM), co przy stosunkowo małej masie szkieletu odpowiedzialnego za odpowiedź dwufotonową oznacza, że kluczowy współczynnik brany pod uwagę przy projektowaniu wydajnych materiałów dwufotonowych również osiąga wysokie wartości (σ_2/M do 9.8 GM·g⁻¹).

Kolejnym celem syntetycznym jaki sobie postawiłem, było opracowanie warunków reakcji bezpośredniego arylowania szkieletu DPND (Rozdział 9.4). Opracowane warunki (Pd₂dba₃, PCy₃·HBF₄, PivOH, K₂CO₃, toluen) pozwalają na otrzymanie szerokiej gamy bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów, omijając reakcje sprzężania typu Suzukiego-Miyaury czy Stillego, które wymagają prefunkcjonalizowanych substratów. Otrzymane barwniki o

symetrycznej strukturze emitują w zakresie czerwonym lub podczerwonym (581-736 nm) ze średnimi lub dobrymi wartościami Φ_{fl} , pomimo obecności rotujących pierścieni arenowych. Odpowiednie pochodne zawierające pierścienie benzenowe podstawione w pozycjach *orto* względem rdzenia wykazują większe wartości Φ_{fl} , niż ich *para* analogi. Konfrontacja danych optycznych, elektrochemicznych oraz obliczeń teoretycznych doprowadziła do wniosku, że **rdzeń dipirolonaftyrydynodionu wykazuje charakter elektronoakceptorowy**, tzn. wprowadzenie podstawników elektronodonorowych na peryferiach wywołuje największą zmianę właściwości optoelektronicznych. Ponadto zauważyłem, że pochodna z grupami nitrowymi na peryferiach (**149**) dosyć mocno emituje światło czerwone ($\lambda_{em} = 611$ nm, $\Phi_{fl} = 0.46$) w relatywnie polarnym rozpuszczalniku - dichlorometanie. Te dwa spostrzeżenia nakreśliły dalszy kierunek moim badań.

Mając na uwadze elektrono-akceptorowy charakter rdzenia, opracowałem warunki reakcji Buchwalda-Hartwiga, a następnie otrzymałem sześć pochodnych DPND stosując morfolinę lub różnie podstawione bis(arylo)aminy w celu dywersyfikacji właściwości optycznych (Rozdział 9.5). Otrzymane pochodne absorbują w zakresie czerwonym oraz emitują w zakresie czerwonym/podczerwonym spektrum. We współpracy z dr. D. H. Friese z Niemiec, wykazałem że dzięki bardziej zaznaczonej alteracji wiązań w obrębie rdzenia DPND oraz wzrostem charakteru ICT stanu wzbudzonego w miarę wzrostu polarności rozpuszczalnika, pochodne te wykazują solwatofluorochromizm. Jest to pierwszy przypadek występowania tego zjawiska w przypadku pochodnych dipirolonaftyrydynodionu, a jego występowanie potwierdziłem poprzez uzyskanie pozytywnej korelacji pomiędzy przesunięciem Stokes'a, a parametrami Δf oraz $E_T(30)$. Bogaty w elektrony charakter otrzymanych barwników znalazł swoje odzwierciedlenie w dosyć wysokich wartościach E_{HOMO} (~ -4.7 eV).

Zainspirowany silną fluorescencją DPND zawierających grupy NO_2 , wykorzystując opracowane wcześniej warunki reakcji bezpośredniego arylowania otrzymałem siedem nowych bis(nitroarylo)dipirolonaftyrydynodionów (Rozdział 9.6), które różniły się pozycją grupy nitrowej względem rdzenia DPND, jak i względem zawady sterycznej. Związki te emitują w zakresie pomarańczowym lub czerwonym w *o*-dichlorobenzenie oraz dichlorometanie, natomiast w nitrometanie wartości Φ_{fl} drastycznie spadają, nawet poniżej limitu detekcji. Za jeden ze swoich największych sukcesów uważam zaprojektowanie pochodnej z grupą nitrową

w pozycji *meta* względem rdzenia DPND, oraz zawadą steryczną w postaci grupy metylowej w pozycji *orto* względem rdzenia oraz grupy nitrowej, która wykazuje bezprecedensową wartość $\Phi_{\text{fl}} = 0.94$ w relatywnie polarnym rozpuszczalniku - dichlorometanie. Osobiście uważam to za swoje największe osiągnięcie, ponieważ z jednej strony otwiera ono drogę do pełnego zrozumienia fluorescencji nitrowych związków aromatycznych, a jednocześnie jest początkiem nowej koncepcji w opracowaniu bardzo trwałych fluoroforów organicznych. Inne pochodne (z grupami nitrowymi w pozycjach *para* oraz *meta* względem rdzenia) również emitują dosyć silnie - $\Phi_{\text{fl}} \sim 0.5-0.6$, podczas gdy emisja związku z grupami NO_2 w pozycjach *orto* względem rdzenia jest poniżej limitu detekcji. Umieszczenie grup nitrowych na podstawnikach fenylowych spowodowało stabilizację poziomu LUMO, tzn. zanotowałem niższe wartości poziomów E_{LUMO} (~ -3.5 eV), niż dla typowych bis(arylo)dipirolonaftyrydynodionów.

Rozważając reaktywność rdzenia dipirolonaftyrydynodionu nie należy zapominać o funkcjach karbonylowych typu amidowego. Wykorzystując reakcję bezpośredniego arylowania oraz elektrofilowy charakter węgla karbonylowego otrzymałem trzy nowe, azotowe analogi policyklicznych węglowodorów aromatycznych - π -rozszerzone pirymidopirymidoindolizynoindolizyny (PPII) (Rozdział 9.7.1). Barwniki te charakteryzują się niebieską barwą w roztworze ($\lambda_{\text{abs}} \sim 600$ nm) oraz niskimi wydajnościami kwantowymi fluorescencji. Na podstawie obliczeń teoretycznych, niskie wartości Φ_{fl} powiązałem z bezpromienistą dysypacją energii wzbudzonego stanu singletowego poprzez kombinację relaksacji wibracyjnej i konwersji wewnętrznej. W odróżnieniu od pozostałych podstawionych i π -rozszerzonych pochodnych dipirolonaftyrydynodionu, pochodne PPII charakteryzują się wysoką wartością $E_{\text{LUMO}} > -3.0$ eV oraz wysoką wartością E_{HOMO} (porównywalną do barwników bogatych w elektrony otrzymanych w Rozdziale 9.5).

W celu indukcji fluorescencji w ciele stałym, otrzymałem pochodną dipirolonaftyrydynodionu zawierającą ugrupowania tetrafenyluetylenowe (TPE) o strukturze śmigła (Rozdział 9.8). W większości znanych przypadków literaturowych, wprowadzenie jednostki TPE do struktury barwnika o typowym charakterze ACQ powoduje pojawienie się silnej emisji w ciele stałym i jednocześnie wygaszenie fluorescencji w roztworze. Bis(tetrafenyluetyleno)dipirolonaftyrydynodion niespodziewanie wykazuje dosyć silną, czerwoną emisję w roztworze oraz słabą w ciele stałym. We współpracy z dr. Ireną Deperasińską z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie wykazałem, że jednostka TPE, a także inne

tz. AIE-geeny nie są magicznymi ugrupowaniami, a fluorescencja w ciele stałym jest wynikiem jedynie korzystnego upakowania związku w kryształ, tzn. obecności tzw. *J*-agregatów w strukturze krystalicznej. W strukturze badanego TPE-DPND przeważają niefluorescencyjne *H*-agregaty wobec fluorescencyjnych agregatów typu *J*, dzięki czemu pochodna ta jest słabym emiterem światła czerwonego w ciele stałym.

Podsumowując moje badania przekształciły dipirolonaftyrydynodiony z ciekawostki jaką były w roku 2016 w obiecującą i prężnie rozwijającą się klasę barwników funkcjonalnych mogącą znaleźć zastosowania w szeroko pojętej elektronice i fotonice organicznej. Pomimo wzbogacenia chemii dipirolonaftyrydynodionu oraz poszerzenia wiedzy na temat tego nowego, sprzężonego krzyżowo rdzenia nadal pozostaje wiele pytań oraz wyzwań, takich jak podwyższenie wydajności któregośkolwiek z etapów syntezy rdzenia DPND, czy opracowanie selektywnej metody funkcjonalizacji szkieletu dipirolonaftyrydynodionu w pozycjach innych niż 3 oraz 9.

11. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

11.1. Uwagi ogólne

Związki dostępne handlowo użyto bez wcześniejszego oczyszczania, chyba że zostało to zaznaczone. Rozpuszczalniki organiczne stosowane w przedstawionych poniżej procedurach oczyszczano zgodnie z ogólnie przyjętymi, opisanymi w literaturze metodami.²¹² Reakcje z udziałem związków i odczynników wrażliwych na wilgoć lub tlen prowadzono w atmosferze argonu. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej, wykonywanej na gotowych płytkach z folii aluminiowej pokrytych żelem krzemionkowym (Silica gel 60 F254, Merck) lub tlenkiem glinu (Aluminiumoxid 60 F254 Neutral, Merck). Do detekcji związków na płytkach TLC używano głównie naświetlania lampą UV. Do rozdzielenia substancji metodą chromatografii kolumnowej stosowano żel krzemionkowy Kieselgel 60 (Merck).

Strukturę i czystość otrzymanych związków potwierdzano za pomocą widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS oraz poprzez analizę elementarną. Widma NMR zostały zarejestrowane na spektrometrach Varian 500 MHz, Varian 600 MHz oraz Bruker 500 MHz. Jeśli nie zaznaczono inaczej, widmo magnetycznego rezonansu jądrowego wykonano w temperaturze pokojowej. Przesunięcia chemiczne podawano w częściach na milion (ppm) w skali δ , a stałe sprzężenia J w hercach. W opisie widm ^1H NMR użyto następujących skrótów: s - singlet, d – dublet, dd – dublet dubletów, t – tryplet, q – kwintet, m – multiplet.

Widma absorpcyjne UV-Vis zmierzono na spektrometrze Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS w rozpuszczalniku podanym przy opisie każdego związku. Widma fluorescencyjne wykonano na spektrometrze fluorescencyjnym F-7000.

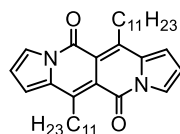
Widma masowe zostały otrzymane z zastosowaniem metod jonizacji: elektrorozpylanie (ang. *electrospray ionization*, ESI) oraz desorpcja laserowa wspomagana matrycą (ang. *matrix-assisted laser desorption ionisation*, MALDI).

Temperatury topnienia związków krystalicznych zmierzyłem na aparacie EZ-Melt SRS Stanford Research Systems.

²¹² W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th edition, Butterworth-Heinemann.

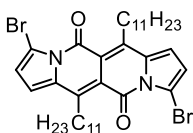
11.2. Procedury syntetyczne

6,12-Diundecylo-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (**2**).



Związek **128** (1.08 g, 5 mmol, 1.0 ekw.) rozpuszczono w 30 mL suchego dichlorometanu w atmosferze argonu, a następnie roztwór ochłodzono do temperatury 0°C. Do roztworu dodano: bezwodnik trifluorooctowy (12.6 g, 60 mmol, 8.3 mL, 12.0 ekw.), kwas trifluoroctowy (3.42 g, 30 mmol, 2.3 mL, 6.0 ekw.) oraz kwas dodekanowy (6.0 g, 30 mmol, 6.0 ekw.). Reakcję prowadzono początkowo przez 10 min w temperaturze 0°C oraz przez 3 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną wylano do zlewki zawierającej 50 mL nasyconego roztworu NaHCO₃ i mieszano do momentu, gdy gaz przestanie się wydzielać. Następnie warstwy oddzielono w rozdzielaczu, a fazę wodną ekstrahowano chloroformem trzykrotnie. Połączone fazy organiczne przemyto wodą i suszono bezwodnym MgSO₄. Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując układ *n*-heksan : dichlorometan 2:1 jako eluent, a otrzymane ciało stałe rekrytalizowano z octanu etylu. Związek **2** (653.8 mg, 24% wydajności) otrzymano w postaci czerwonego ciała stałego. *R_f* = 0.44 (SiO₂, *n*-heksan/DCM, 2:1). T.t. 99 - 101 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.84 (dd, 2H, *J*₁ = 3.2 Hz, *J*₂ = 1.2 Hz), 6.87 (dd, 2H, *J*₁ = 3.6 Hz, *J*₂ = 1.2 Hz), 6.54 (t, 2H, *J* = 3.6 Hz), 3.30-3.26 (m, 4H), 1.71-1.65 (m, 4H), 1.56-1.49 (m, 4H), 1.39-1.27 (m, 28H), 0.88 (t, 6H, *J* = 7.2 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 158.4, 145.5, 133.2, 122.5, 116.5, 115.4, 114.4, 31.9, 31.1, 30.4, 30.3, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.3, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla C₃₆H₅₂N₂O₂ 544.4029 [M⁺], znaleziono 544.4020.

3,9-Dibromo-6,12-diundecylo-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (**3**).



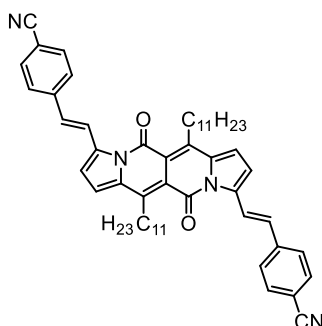
Do mieszanego się roztworu związku **136** (545 mg, 1 mmol, 1.0 ekw.) w 15 mL chloroformu dodano świeżo przekrytalizowany NBS (374 mg, 2.1 mmol, 2.1 kw.), a otrzymaną mieszaninę zabezpieczono przed dostępem światła i mieszano w temperaturze pokojowej przez 16 h. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną rozcieńczono chloroformem, otrzymany roztwór organiczny

przemyto trzykrotnie wodą i suszono bezwodnym MgSO_4 . Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , *n*-heksan : CH_2Cl_2 , 2:1) i rekrytalizowano z octanu etylu. Związek **137** (386 mg, 55%) otrzymano w postaci ciemnobrązowych kryształów. $R_f = 0.55$ (SiO_2 , *n*-heksan/ CH_2Cl_2 , 2:1). T.t. 125 - 127°C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 6.81 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 6.58 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 3.19-3.15 (m, 4H), 1.70-1.63 (m, 4H), 1.54-1.47 (m, 4H), 1.36-1.27 (m, 28H), 0.88 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 158.8, 143.3, 134.9, 120.5, 115.8, 115.3, 106.5, 31.9, 30.2, 30.2, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.3, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ 700.2239 [M^+], znaleziono 700.2236.

Procedura ogólna reakcji Mizorokiego-Hecka:

W kolbie Schlenka o pojemności 25 mL umieszczono: **137** (0.1 mmol, 70.2 mg, 1.0 ekw.), octan palladu(II) (2.2 mg, 0.01 mmol, 10%_{mol}), $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (6.1 mg, 0.02 mmol, 20%_{mol}). Kolbę odgazowano i wypełniono argonem trzykrotnie, po czym dodano 6 mL suchego i odgazowanego DMF, (*i*-Pr) $_2\text{NEt}$ (DIPEA) (0.1 mL) oraz styren (0.4 mmol, 4.0 ekw.). Kolbę ponownie trzykrotnie odgazowano i wypełniono argonem, a otrzymaną mieszaninę mieszano w temperaturze 90°C przez 24 h. Po tym czasie kolbę ochłodzono do temperatury pokojowej, rozpuszczalnik odparowano. Pozostałe czynności opisano poniżej.

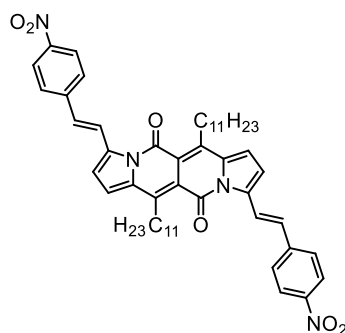
3,9-Bis((*E*)-4-cyjanostyrylo)-6,12-diundecylo-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (**138a**).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji Mizorokiego-Hecka stosując 4-cyjanostyren (51.7 mg, 51.7 μL , 0.4 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując gradient rozpuszczalników (SiO_2 , *n*-heksan : CH_2Cl_2 , 1:1 do 1:2), a pozostałość po kolumnie rekrytalizowano poprzez powolne dodawanie metanolu do roztworu barwnika w minimalnej ilości chloroformu. Wydajność: 44.7 mg (56%). $R_f = 0.37$ (SiO_2 , *n*-heksan/ CH_2Cl_2 , 1:2). T.t. 321 - 323°C. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.50 (d, 2H, $J = 13.2$ Hz), 7.63 (m, 8H), 7.06

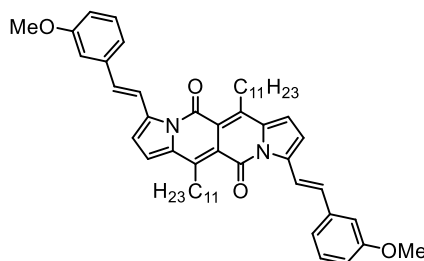
(d, 2H, $J = 16.4$ Hz), 6.95 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 6.91 (d, 2H, $J = 4.1$ Hz), 3.27-3.24 (m, 4H), 1.71-1.68 (m, 4H), 1.58-1.53 (m, 4H), 1.42-1.40 (m, 4H), 1.32-1.27 (m, 24H), 0.88 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 160.7, 143.3, 141.7, 138.9, 135.5, 132.5, 128.9, 127.1, 123.4, 119.0, 116.7, 115.8, 114.9, 110.7, 31.9, 30.7, 30.5, 30.3, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2$ 798.4873 [M^+], znaleziono 798.4851.

3,9-Bis((*E*)-4-nitrostyrylo)-6,12-diundecylo-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydyno-5,11-dion (138b).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji Mizorokiego-Hecka stosując 4-nitrostyren (59.7 mg, 51.3 μL , 0.4 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , cykloheksan : CH_2Cl_2 , 2:3), a pozostałość po kolumnie rekrytalizowano dwukrotnie z toluenu. Wydajność: 15.1 mg (18%). $R_f = 0.47$ (SiO_2 , cykloheksan/ CH_2Cl_2 , 2:3). T.t. $> 400^\circ\text{C}$. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 50°C) δ 8.55 (d, 2H, $J = 16.5$ Hz), 8.22 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.66 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.10 (d, 2H, $J = 16.5$ Hz), 6.97 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.92 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 3.30-3.26 (m, 4H), 1.75-1.70 (m, 4H), 1.60-1.54 (m, 4H), 1.47-1.41 (m, 4H), 1.34-1.26 (m, 24H), 0.87 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 50°C) δ 160.7, 147.0, 143.7, 143.4, 138.8, 135.7, 128.4, 127.0, 124.2, 124.1, 116.6, 116.0, 115.0, 31.8, 30.6, 30.4, 30.2, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 22.6, 13.9. HRMS (EI) obliczono dla $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_6$ 838.4669 [M^+], znaleziono 838.4640.

3,9-Bis((*E*)-3-metoksystyrylo)-6,12-diundecylo-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydyno-5,11-dion (138c).

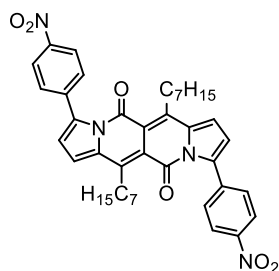


Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji Mizorokiego-Hecka stosując 3-metoksystyren (53.7 mg, 55.5 μ L, 0.4 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, cycloheksan : CH₂Cl₂, 3:2). Do pozostałości po kolumnie dodano methanol, kryształy odsączono przemywano metanolem aż do zaniku zabarwienia metanolu. Wydajność: 41.3 mg (51%). R_f = 0.32 (SiO₂, cycloheksan/CH₂Cl₂, 3:2). T.t. 173 - 175°C. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.35 (d, 2H, J = 13.2 Hz), 7.30 (t, 2H, J = 6.0 Hz), 7.17 (d, 2H, J = 6.0 Hz), 7.08 (m, 4H), 6.92 (m, 4H), 6.84 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 3.85 (s, 6H), 3.27-3.24 (m, 4H), 1.70 (m, 4H), 1.57-1.54 (m, 4H), 1.42-1.28 (m, 28H), 0.88 (t, 6H, J = 5.6 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂) δ 171.9, 161.3, 160.5, 143.1, 140.0, 139.2, 135.4, 131.2, 130.0, 120.8, 119.7, 116.8, 115.9, 114.3, 113.9, 112.5, 55.6, 32.3, 31.0, 30.9, 30.7, 30.1, 30.1, 29.9, 29.8, 23.1, 14.3. HRMS (EI) obliczono dla C₅₄H₆₈N₂O₄ 808.5179 [M⁺], znaleziono 808.5165.

Procedura ogólna reakcji bezpośredniego arylowania:

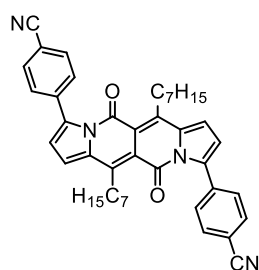
W kolbie Schlenka o pojemności 25 mL umieszczono: **125c** (0.05 mmol, 22.0 mg, 1.0 ekw.), tris(dibenzylidenoaceton)dipallad(0) (4.7 mg, 0.005 mmol, 10%_{mol}), PCy₃·HBF₄ (3.7 mg, 0.01 mmol, 20%_{mol}), kwas piwailowy (3.1 mg, 0.03 mmol, 60%_{mol}), K₂CO₃ (27.6 mg, 0.2 mmol, 4.0 ekw.) i halogenek aryłu w postaci stałej (0.135 mmol, 2.7 ekw.). Kolbę odgazowano i wypełniono argonem trzykrotnie, następnie dodano halogenek aryłu (jeśli w postaci ciekłej) (0.135 mmol, 2.7 eq) oraz bezwodny i odgazowany toluen (1 mL). Kolbę ponownie odgazowano i wypełniono argonem trzykrotnie, a następnie ogrzewano w 120°C przez 48-72 h. Po tym czasie kolbę ochłodzono do temperatury pokojowej, ekstrahowano trzykrotnie dichlorometanem (3 x 20 mL), a połączone frakcje organiczne suszono bezwodnym MgSO₄. Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej. W razie potrzeby, związki mogą być rekrytalizowane z *n*-heksanu poprzez utrzymywanie roztworu związku w minimalnej ilości rozpuszczalnika nad bezwodnym lodem i odsączenie kryształów.

6,12-Diheptylo-3,9-bis(4-nitrofenylo)-5H,11H-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (149).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 4-bromonitrobenzen (23.4 mg, 0.135 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, heksany : CH₂Cl₂, 1:1), rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość rekrytalizowano z toluenu. Wydajność: 21.9 mg (65%). R_f = 0.30 (SiO₂, cykloheksan/CH₂Cl₂, 1:1). T.t. 292 - 294°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.26 (d, 4H, J = 8.5 Hz), 7.62 (d, 4H, J = 7.2 Hz), 6.94 (d, 2H, J = 4.0 Hz), 6.64 (d, 2H, J = 3.5 Hz), 3.22-3.20 (m, 4H), 1.68-1.62 (m, 4H), 1.50-1.44 (m, 4H), 1.37-1.25 (m, 12H), 0.87 (t, 6H, J = 6.5 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 159.3, 147.0, 144.4, 139.2, 137.5, 136.2, 129.3, 123.0, 119.8, 116.1, 116.1, 31.8, 30.6, 30.4, 30.1, 29.1, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla C₄₀H₄₂N₄O₆ 674.3104 [M⁺], znaleziono 674.3073.

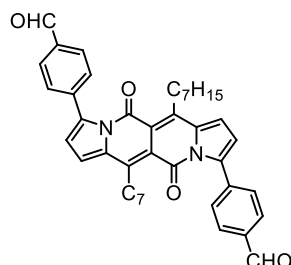
4,4'-(6,12-Diheptylo-5,11-dioxo-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydyno-3,9-diyl)dibenzonitryl (150).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 4-bromobenzonitryl (24.6 mg, 0.135 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, heksany : CH₂Cl₂, 1:3), rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość rekrytalizowano poprzez powolne dodawanie metanolu do gorącego roztworu barwnika w minimalnej ilości chloroformu. Wydajność: 21.9 mg (69%). R_f = 0.42 (SiO₂, heksany/CH₂Cl₂, 1:3). T.t. 264 - 266°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.68 (d, 4H, J = 8.5 Hz), 7.56 (d, 4H, J = 8.5 Hz), 6.92 (d, 2H, J = 3.5 Hz), 6.59 (d, 2H, J = 4.0 Hz), 3.20-3.17 (m, 4H), 1.71-1.67 (m, 4H), 1.50-1.44 (m, 4H), 1.37-1.29 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, J = 6.5 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 159.4, 144.2, 137.9, 137.3, 136.0, 131.4, 129.2, 119.5, 118.9, 116.0, 115.9, 111.2, 31.8, 30.5, 30.4,

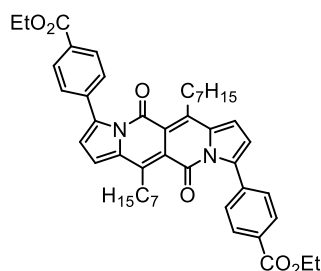
30.1, 29.1, 22.7, 14.1. HRMS (ESI) obliczono dla $C_{42}H_{43}N_4O_2$ 635.3386 $[M+H^+]$, znaleziono 635.3383.

4,4'-(6,12-Diheptylo-5,11-dioekso-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-3,9-diylo)dibenzaldehyd (151).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 4-bromobenzaldehyd (25.0 mg, 0.135 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , czysty CH_2Cl_2). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość wysuszono. Wydajność: 16.0 mg (50%). $R_f = 0.28$ (SiO_2 , CH_2Cl_2). T.t. 215 - 217°C. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 10.07 (s, 2H), 7.91 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 7.64 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 6.92 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.63 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 3.22-3.19 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 4H), 1.50-1.44 (m, 4H), 1.37-1.28 (m, 12H), 0.87 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 191.8, 159.5, 144.0, 138.7, 138.5, 136.1, 135.3, 129.1, 129.0, 119.4, 116.0, 115.9, 31.8, 30.5, 30.2, 29.1, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla $C_{42}H_{44}N_2O_4$ 640.3301 $[M^+]$, znaleziono 640.3301.

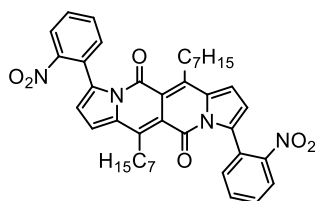
4,4'-(6,12-Diheptylo-5,11-dioekso-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-3,9-diylo)dibenzoesan dietylu (152).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 4-bromobenzoesan etylo (30.9 mg, 22.0 μL , 0.135 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , heksany : CH_2Cl_2 , 1:9). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość wysuszono. Wydajność: 22.2 mg (61%). $R_f = 0.54$ (SiO_2 , heksany/ CH_2Cl_2 , 1:9). T.t. 192 - 194°C. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 8.07 (d, 4H, $J = 7.8$ Hz), 7.53 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz), 6.88

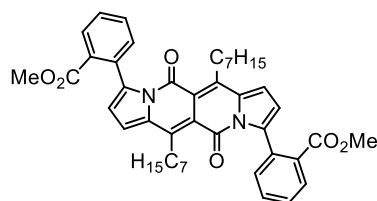
(d, 2H, $J = 3.6$ Hz), 6.57 (d, 2H, $J = 4.2$ Hz), 4.40 (q, 4H, $J = 6.6$ Hz), 3.20-3.17 (m, 4H), 1.68-1.62 (m, 4H), 1.48-1.40 (m, 4H+6H z grupy OEt), 1.35-1.25 (m, 12H), 0.87 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 166.4, 159.5, 143.8, 138.9, 137.2, 135.8, 129.5, 128.9, 128.5, 119.0, 115.9, 115.7, 60.9, 31.8, 30.5, 30.1, 29.1, 22.7, 14.4, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_6$ 728.3825 [M^+], znaleziono 728.3831.

6,12-Diheptylo-3,9-bis(2-nitrofenylo)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydyno-5,11-dion (153).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 2-bromonitrobenzen (27.3 mg, 0.135 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , CH_2Cl_2 : heksany, 1:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość wysuszono. Wydajność: 6.4 mg (18%). $R_f = 0.32$ (SiO_2 , CH_2Cl_2 /heksany, 1:1). T.t. 188 - 190°C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.20 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.66 (t, 2H, $J = 7.5$ Hz), 7.57-7.51 (m, 4H), 6.90 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 6.50 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 3.24-2.97 (szeroki m, 4H), 1.57-1.54 (m, 4H), 1.43-1.40 (m, 4H), 1.33-1.28 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 148.1, 135.0, 134.8, 132.9, 131.9, 129.3, 128.9, 128.9, 124.4, 117.9, 115.6, 115.4, 31.8, 30.5, 30.2, 30.2, 28.9, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6$ 674.3104 [M^+], znaleziono 674.3077.

Dimetylo 2,2'-(6,12-diheptylo-5,11-dioekso-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydyno-3,9-diylo)dibenzoesanodion (154).

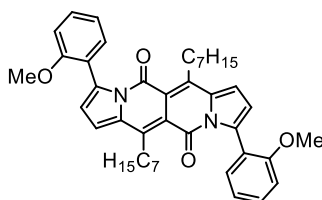


Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 2-bromobenzoesan metylu²¹³ (29.0 mg, 18.9 μL , 0.135 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą

²¹³ B.Hatano, K. Miyoshi, H. Sato, T. Ito, T. Ogata, T. Kijima, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5399.

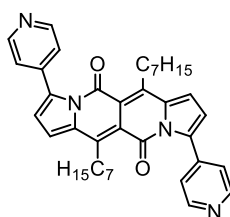
chromatografii kolumnowej (SiO₂, heksany : CH₂Cl₂, 1:2). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość wysuszono. Wydajność: 15.3 mg (45%). T.t. 161 - 162°C. R_f = 0.47 (SiO₂, heksany/CH₂Cl₂, 1:2). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.06 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 7.56 (t, 2H, J = 6.0 Hz), 7.46 (t, 2H, J = 8.0 Hz), 7.42 (d, 2H, J = 7.0 Hz), 6.86 (d, 2H, J = 4.0 Hz), 6.40 (d, 2H, J = 2.8 Hz), 3.70 (s, 6H), 3.30-2.94 (szeroki m, 4H), 1.58-1.53 (szeroki s, 4H), 1.42-1.38 (m, 4H), 1.33-1.27 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, J = 7.0 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 167.0, 159.4, 138.5., 135.0, 134.4, 131.6, 130.7, 130.4, 129.9, 128.0, 117.1, 115.2, 52.0, 31.8, 30.4, 30.2, 30.1, 30.1, 28.9, 22.7, 14.1. HRMS (ESI) obliczono dla C₄₄H₄₉N₂O₆ 701.3591 [M+H⁺], znaleziono 701.3574.

6,12-Diheptylo-3,9-bis(2-metoksyfenilo)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydyno-5,11-dion (155).



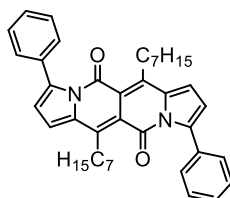
Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 2-bromoanizol (25.2 mg, 16.8 μL, 0.135 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, heksany : CH₂Cl₂, 1:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość wysuszono. Wydajność: 17.8 mg (55%). R_f = 0.39 (SiO₂, heksany/CH₂Cl₂, 1:1). T.t. 143 - 145°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.36 (m, 4H), 7.02 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 6.92 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 6.82 (d, 2H, J = 3.5 Hz), 6.44 (d, 2H, J = 4.0 Hz), 3.77 (s, 6H), 3.15-3.12 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 4H), 1.46-1.40 (m, 4H), 1.34-1.26 (m, 12H), 0.87 (t, 6H, J = 7.0 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 159.5, 157.3, 142.6, 135.9, 134.7, 129.6, 129.5, 123.3, 120.3, 117.3, 116.1, 114.6, 110.2, 55.3, 31.9, 30.4, 30.3, 30.2, 29.1, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla C₄₂H₄₈N₂O₄ 644.3614 [M⁺], znaleziono 644.3611.

6,12-Diheptylo-3,9-di(piryd-4-yl)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydyno-5,11-dion (156).



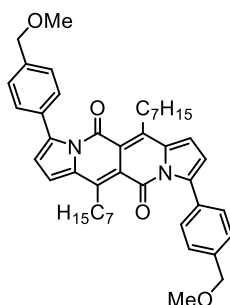
Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując chlorowodorek 4-bromopirydyniowy (48.6 mg, 0.135 mmol) oraz dodatkową ilość K_2CO_3 (41.4 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , CH_2Cl_2 : metanol, 95:5). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość wysuszono. Wydajność: 15.9 mg (54%). $R_f = 0.45$ (SiO_2 , $CH_2Cl_2/MeOH$, 95:5). T.t. 169 - 170°C. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 8.64 (d, 4H, $J = 5.4$ Hz), 7.37 (dd, 4H, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 4.2$ Hz), 6.92 (d, 2H, $J = 4.2$ Hz), 6.64 (d, 2H, $J = 3.6$ Hz), 3.22-3.19 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 4H), 1.50-1.45 (m, 4H), 1.37-1.29 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, $J = 6.6$ Hz). ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 159.3, 149.2, 144.2, 140.3, 137.0, 136.2, 123.0, 119.6, 116.1, 115.9, 31.8, 30.6, 30.4, 30.1, 29.1, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla $C_{38}H_{42}N_4O_2$ 586.3308 [M^+], znaleziono 586.3292.

6,12-Diheptylo-3,9-difenylo-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-5,11-dion (157).



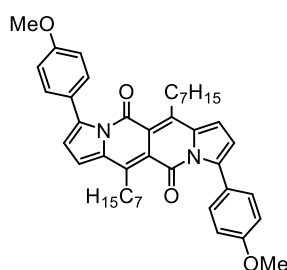
Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol, 1 ekw.) oraz bromobenzen (42.4 mg, 0.27 mmol, 28.4 μ L, 2.7 ekw.). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , cykloheksan : CH_2Cl_2 , 2:1). Pozostałość po kolumnie strącono ponownie z mieszaniny CH_2Cl_2 /metanol i wysuszono. Wydajność: 27.0 mg (46%). $R_f = 0.43$ (SiO_2 , cykloheksan/ CH_2Cl_2 , 2:1). T.t. 190 - 191°C. 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.50 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H), 7.43-7.37 (m, 6H), 6.92 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 6.54 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H), 3.23-3.20 (m, 4H), 1.70-1.64 (m, 4H), 1.51-1.45 (m, 4H), 1.39-1.31 (m, 12H), 0.90 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 159.7, 143.3, 139.8, 135.3, 133.3, 128.7, 127.7, 127.5, 118.2, 115.7, 115.5, 31.8, 30.5, 30.3, 30.2, 29.2, 22.7, 13.8. HRMS (EI) obliczono dla $C_{40}H_{44}N_2O_2$ 584.3403 [M^+], znaleziono 584.3395.

6,12-Diheptylo-3,9-bis(4-(metoksymetylo)fenylo)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-5,11-dion (158).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 1-bromo-4-(metoksymetylo)benzen (23.4 mg, 19.4 μ L, 0.135 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , czysty CH_2Cl_2). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość wysuszono. Wydajność: 13.4 mg (40%). T.t. 157 - 159°C (rozkład). $R_f = 0.32$ (SiO_2 , CH_2Cl_2). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.47 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 7.36 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 6.85 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.50 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 4.52 (s, 4H), 3.45 (s, 6H), 3.21-3.18 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 4H), 1.49-1.43 (m, 4H), 1.37-1.25 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.7, 143.3, 139.8, 137.9, 135.3, 132.3, 128.7, 126.9, 118.2, 115.8, 115.5, 74.5, 58.3, 31.8, 30.5, 30.2, 29.7, 29.2, 22.7, 14.1. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_4$ 673.4005 [$\text{M}+\text{H}^+$], znaleziono 673.3992.

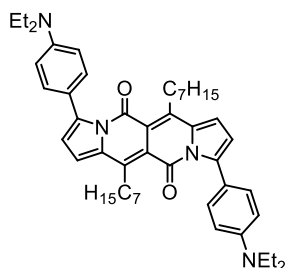
6,12-Diheptylo-3,9-bis(4-metoksyfenilo)-5H,11H-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (159).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 4-bromoanizol (25.2 mg, 16.9 μ L, 0.135 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , heksany : CH_2Cl_2 , 1:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość wysuszono. Wydajność: 20.6 mg (64%). $R_f = 0.24$ (SiO_2 , heksany/ CH_2Cl_2 , 1:1). T.t. 184 - 186°C (rozkład). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.42 (dd, 4H, $J_1 = 2.0$ Hz, $J_2 = 6.5$ Hz), 6.93 (dd, 4H, $J_1 = 2.0$ Hz, $J_2 = 7.0$ Hz), 6.84 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.45 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 3.87 (s, 6H), 3.22-3.18 (m, 4H), 1.70-1.64 (m, 4H), 1.49-1.43 (m, 4H), 1.37-1.29 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.9, 159.4, 143.1, 140.0, 135.0, 130.0, 125.6, 117.6, 115.6, 115.4, 113.2,

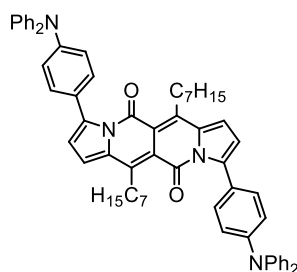
55.3, 31.8, 30.6, 30.3, 30.2, 29.2, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla $C_{42}H_{48}N_2O_4$ 644.3614 $[M^+]$, znaleziono 644.3592.

3,9-Bis(4-(dietyloamino)fenylo)-6,12-diheptylo-5*H*,11*H*-dipirololo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (160).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 4-bromo-*N,N*-dietyloanilinę (34.2 mg, 0.15 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , CH_2Cl_2 : heksany, 1:1 do 3:2). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość wysuszono. Wydajność: 5.0 mg (16%). T.t. 187 - 187°C (rozkład). $R_f = 0.17$ (SiO_2 , CH_2Cl_2 :heksany). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.36 (d, 4H, $J = 9.0$ Hz), 6.83 (d, 2H, $J = 2.5$ Hz), 6.67 (d, 4H, $J = 9.0$ Hz), 6.43 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 3.41 (q, 8H, $J = 7.0$ Hz), 3.24-3.21 (m, 4H), 1.72-1.66 (m, 4H), 1.51-1.45 (m, 4H), 1.39-1.20 (m, 12H), 1.21 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz), 0.88 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 160.2, 147.4, 142.1, 141.2, 134.8, 129.9, 119.6, 116.3, 115.4, 115.3, 110.4, 44.3, 31.9, 30.8, 30.3, 29.3, 22.7, 14.1, 12.7. HRMS (EI) obliczono dla $C_{48}H_{62}N_4O_2$ 726.4873 $[M^+]$, znaleziono 726.4875.

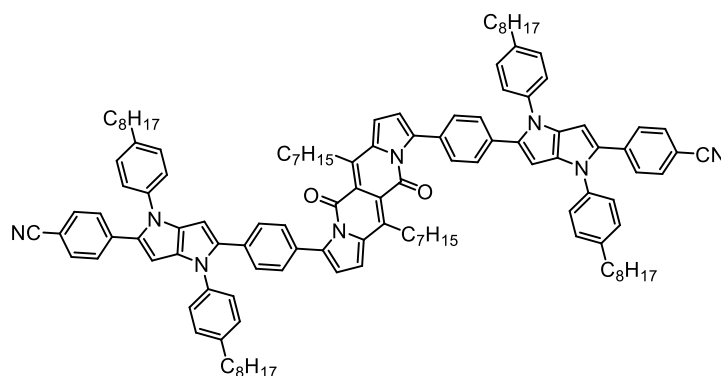
3,9-Bis(4-(difenylamino)fenylo)-6,12-diheptylo-5*H*,11*H*-dipirololo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (161).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując 4-bromo-*N,N*-difenylanilinę (43.7 mg, 0.135 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , CH_2Cl_2 : heksany, 1:2 do 2:3). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość wysuszono. Wydajność: 16.7 mg (36%). T.t. 269 - 271°C. $R_f = 0.16$ (SiO_2 , CH_2Cl_2 /heksany, 1:2).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.34 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.30-7.25 (m, 8H), 7.20-7.18 (m, 8H), 7.07-7.04 (m, 8H), 6.85 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.50 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 3.21-3.18 (m, 4H), 1.70-1.64 (m, 4H), 1.50-1.43 (m, 4H), 1.35-1.26 (m, 12H), 0.85 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.9, 147.4, 142.9, 140.1, 135.2, 129.4, 129.3, 126.3, 125.0, 123.3, 121.5, 117.7, 115.6, 31.9, 30.6, 30.4, 30.2, 29.1, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla $\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2$ 918.4873 [M^+], znaleziono 918.4787.

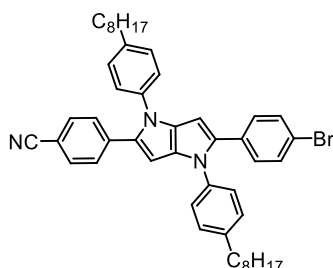
4,4'-(((6,12-Diheptylo-5,11-dioksa-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-3,9-diylo)bis(4,1-fenyleno))bis(1,4-bis(4-oktylofenylo)-1,4-dihidropiolo[3,2-b]piro-5,2-diylo))dibenzonitryl (162).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (21.6 mg, 0.05 mmol) oraz bromek arylowy o rdzeniu pirolo[3,2-*b*]pirolu (procedura otrzymywania tego bromku opisana jest poniżej) (81.2 mg, 0.11 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , CH_2Cl_2 : heksany, 1:1). Następnie rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość po kolumnie dwukrotnie ogrzewano do wrzenia w MeCN oraz odsączano. Otrzymane kryształy rekrytalizowano z mieszaniny $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$. Wydajność: 13.1 mg (15%). $R_f = 0.40$ (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{heksany}$, 1:1). T.t. 153 - 154 °C (rozkład). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 60°C) δ 6.99-6.94 (m, 8H), 6.88 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 6.65-6.63 (m, 8H), 6.60-6.55 (m, 8H), 6.15 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.04 (s, 2H), 6.00 (s, 2H), 5.83 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 2.82-2.79 (m, 4H), 2.12-2.08 (m, 8H), 1.34-1.31 (m, 4H), 1.18-1.12 (m, 8H), 1.06-1.01 (m, 4H), 0.90-0.83 (m, 52H), 0.51-0.44 (m, 18H). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ 159.2, 142.8, 140.9, 140.7, 140.1, 138.0, 137.7, 137.7, 137.2, 135.3, 134.2, 133.8, 133.0, 132.8, 131.6, 131.2, 129.2, 129.2, 128.9, 125.5, 125.3, 118.8, 118.0, 115.7, 115.3, 108.9, 96.8, 95.2, 35.5, 35.4, 31.9, 31.9, 31.9, 31.4, 31.4, 30.6, 30.3, 29.5, 29.3, 29.3, 29.3, 29.3, 22.8, 22.7, 22.7, 14.0, 14.0, 14.0. HRMS (MALDI-TOF)

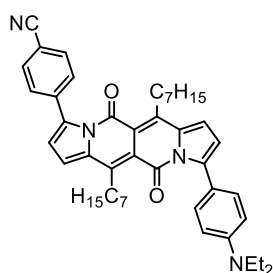
obliczono dla $C_{122}H_{139}N_8O_2$ 1748.1021 $[M+H]^+$, znaleziono 1748.0973. **Uwaga:** cztery brakujące protony aromatyczne nakładają się z sygnałem resztkowym C_6D_6 .

4-(5-(4-Bromofenylo)-1,4-bis(4-oktylofenylo)-1,4-dihydropirololo[3,2-*b*]piro-2-ylo)benzonitryl.



Związek otrzymano zgodnie z procedurą dostępną w literaturze.²¹⁴ $R_f = 0.38$ (SiO_2 , toluen/heksany, 1:1). T.t. 212 - 215°C (rozkład). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.44 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.33 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.25 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.15 (m, 8H), 7.07 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 6.48 (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 2.62 (m, 4H), 1.63 (m, 4H), 1.30 (m, 20H), 0.89 (m, 6H). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6) δ 141.3, 141.1, 138.0, 137.1, 137.0, 136.1, 133.8, 133.5, 132.3, 132.1, 131.9, 131.3, 129.5, 129.3, 129.2, 127.6, 125.1, 125.1, 120.4, 119.3, 108.6, 96.2, 94.3, 35.5, 31.9, 31.3, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla $C_{47}H_{52}N_3Br$ 737.3345 $[M]^+$, znaleziono 737.3332.

4-(9-(4-(Dietylamino)fenylo)-6,12-diheptylo-5,11-diokso-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydyn-3-ylo)benzonitryl (164).



W kolbie Schlenka o pojemności 50 mL umieszczono: **125c** (0.4 mmol, 173.2 mg, 2.0 ekw.), 4-bromo-*N,N*-dietyloanilina (0.2 mmol, 45.6 mg, 1.0 ekw.), tris(dibenzylidenoaceton)dipallad(0) (9.4 mg, 0.01 mmol, 5%_{mol}), $PCy_3 \cdot HBF_4$ (7.4 mg, 0.02 mmol, 10%_{mol}), kwas piwailowy (6.2 mg, 0.06 mmol, 30%_{mol}), K_2CO_3 (41.5 mg, 0.2 mmol, 2.0 ekw.) oraz bezwodny, odgazowany toluen

²¹⁴ R. Orłowski, M. Banasiewicz, G. Clermont, F. Castet, R. Nazir, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 23724.

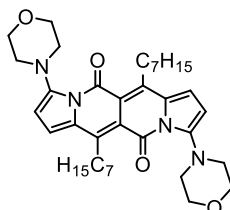
(10 mL). Następnie, mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze 120°C przez 72 h. Po upływie wspomnianego czasu mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, CH₂Cl₂ : heksany, 1:1). W wyniku chromatografii otrzymano: **125c** (117.6 mg, 0.27 mmol, 68%), **163** (45.8 mg, ~61%, R_f = 0.57) oraz **160** (5.7 mg, 6%, R_f = 0.31). Z powodu zbyt dobrej rozpuszczalności związku **163** w typowych rozpuszczalnikach organicznych, product monoarylowania wprowadzono w następną reakcję arylowania bez dalszego oczyszczania (obecność związku **163** w otrzymanej frakcji potwierdzono za pomocą spektrometrii mas wysokiej rozdzielczości – HRMS (ESI) obliczono dla C₃₈H₅₀N₃O₂ 580.3903 [M+H⁺], znaleziono 580.3898). W kolbie Schlenka o pojemności 25 mL umieszczono: **163** (~0.079 mmol, 45.8 mg, 1.0 ekw.), 4-bromobenzonitryl (0.1 mmol, 18.0 mg, ~1.25 ekw.), tris(dibenzylidenoaceton)dipallad(0) (3.6 mg, 0.0039 mmol, 5%_{mol}), PCy₃·HBF₄ (2.9 mg, 0.0079 mmol, 10%_{mol}), kwas piwailowy (2.4 mg, 0.023 mmol, 30%_{mol}), K₂CO₃ (27.6 mg, 0.2 mmol, 2.0 ekw.) oraz bezwodny, odgazowany toluen (1.5 mL). Zawartość kolby mieszano w temperaturze 120°C przez 24 h. Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, CH₂Cl₂ : *n*-heksan, 2:1). Pozostałość po kolumnie rekrystalizowano z cykloheksanu, kryształy odsączono i wysuszono. Wydajność: 28.5 mg (33%, dwa etapy). T.t. 204 - 206°C. R_f = 0.46 (SiO₂, CH₂Cl₂/*n*-heksan, 2:1). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ 7.53 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 7.12-7.08 (m, 4H), 6.63 (d, 1H, J = 4.0 Hz), 6.57 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 6.51 (d, 1H, J = 4.0 Hz), 6.35 (d, 1H, J = 4.0 Hz), 6.12 (d, 1H, J = 4.0 Hz), 3.27-3.19 (m, 4H), 2.99-2.95 (m, 4H), 1.81-1.72 (m, 4H), 1.50-1.46 (m, 4H), 1.34-1.22 (m, 12H), 0.90-0.87 (m, 12H). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆) δ 159.9, 159.3, 148.0, 144.8, 143.4, 141.4, 137.7, 137.3, 136.4, 134.8, 131.1, 130.8, 129.5, 120.2, 119.0, 118.9, 117.4, 117.3, 117.3, 114.3, 114.2, 111.4, 110.9, 44.3, 33.2, 32.1, 31.0, 30.9, 30.9, 30.8, 30.7, 30.6, 29.6, 29.5, 23.1, 23.1, 14.4, 14.3, 12.7. HRMS (ESI) obliczono dla C₄₅H₅₃N₄O₂ 681.4169 [M+H⁺], znaleziono 681.4169.

Ogólna procedura reakcji Buchwalda-Hartwiga:

W kolbie Schlenka o pojemności 25 mL umieszczono: **132** (0.05 mmola, 1.0 ekw., 30.0 mg), Pd₂dba₃ (4.2 mg, 0.02 mmol, 10%_{mol}), SPhos (4.0 mg, 0.04 mmol, 20%_{mol}), Cs₂CO₃ (65.2 mg, 0.2 mmol, 4.0 ekw.) oraz aminę (jeśli jest ciałem stałym) (0.15 mmol, 3 ekw.). Kolbę odgazowano i wypełniono argonem trzykrotnie. W przypadku morfoliny (0.2 mmol, 4 ekw.), należy ją dodać na tym etapie, a następnie bezwodny i odgazowany toluen (1 mL). Kolbę szczelnie zamknięto,

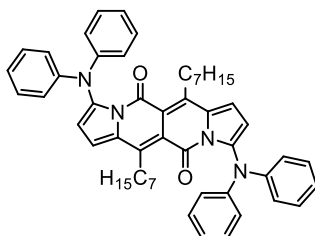
odgazowano i wypełniono argone trzykrotnie i mieszano w 110°C przez około 72 h. Po tym czasie, kolbę ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano 5 mL dichlorometanu. Otrzymany roztwór przesączono przez Celit, a rozpuszczalniki odparowano. Pozostałe czynności opisano poniżej.

6,12-Diheptylo-3,9-dimorfolino-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (168).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji Buchwalda-Hartwiga stosując morfolinę (17.4 mg, 17.2 μ L, 0.2 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , CH_2Cl_2 : metanol, 98:2). W razie potrzeby, związek może zostać oczyszczony poprzez krystalizację z *n*-heksanu. Wydajność: 17.5 mg (55%). $R_f = 0.34$ (SiO_2 , CH_2Cl_2 /metanol, 98:2). T.t. 172 - 174°C (rozkład). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ 6.59 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 5.57 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 3.78 (t, 8H, $J = 4.5$ Hz), 3.32-3.29 (m, 4H), 2.91 (t, 8H, $J = 4.5$ Hz), 1.86-1.81 (m, 4H), 1.63-1.57 (m, 4H), 1.43-1.33 (m, 12H), 0.93 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6) δ 159.5, 149.8, 141.2, 130.4, 114.7, 114.6, 100.5, 66.5, 52.7, 32.3, 31.1, 30.7, 30.5, 29.5, 23.1, 14.4. HRMS (EI) obliczono dla $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_4$ 602.3832 [M^+], znaleziono 602.3823. Analiza elementarna: obliczono dla $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 71.73; H, 8.36; N, 9.29. Znaleziono: C, 71.53; H, 8.19; N, 9.04.

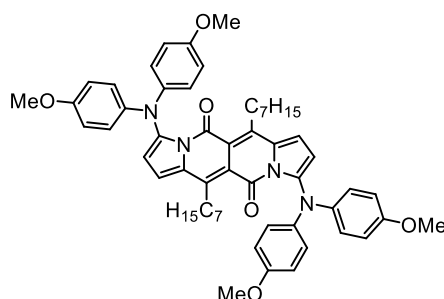
3,9-Bis(difenyloamino)-6,12-diheptylo-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (169).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji Buchwalda-Hartwiga stosując bis(fenylo)aminyę (25.4 mg, 0.15 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , CH_2Cl_2 : heksany, 1:2). W razie potrzeby, związek może zostać oczyszczony poprzez

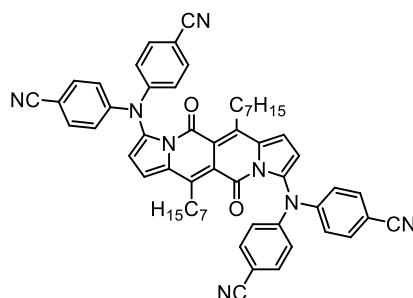
krystalizację z *n*-pentanu. Wydajność: 14.6 mg (33%). $R_f = 0.48$ (SiO_2 , heksany/ CH_2Cl_2 , 2:1). T.t. 162 - 164°C (rozkład). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6) δ 7.07 (t, 8H, $J = 7.5$ Hz), 6.87 (t, 4H, $J = 7.0$ Hz), 6.43 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.00 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 2.96-2.92 (m, 4H), 1.56-1.53 (m, 4H), 1.40-1.30 (m, 16H), 0.93 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, C_6D_6) δ 157.8, 146.6, 141.1, 140.2, 130.8, 128.9, 122.7, 122.2, 115.3, 113.6, 111.7, 32.0, 30.4, 29.7, 29.0, 22.8, 14.0. HRMS (EI) obliczono dla $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2$ 766.4247 [M^+], znaleziono 766.4243. **Uwaga:** osiem brakujących protonów aromatycznych pokrywa się z sygnałem resztkowym pochodzącym od C_6D_6 .

3,9-Bis(bis(4-metoksyfenylo)amino)-6,12-diheptylo-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (170).



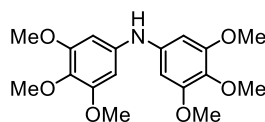
Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji Buchwalda-Hartwiga stosując bis(4-metoksyfenylo)aminę (34.5 mg, 0.15 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , CH_2Cl_2 : heksany, 2:1). Pozostałość po kolumnie ogrzewano przez minutę w minimalnej ilości metanolu w temperaturze wrzenia, następnie krysztaly produktu odsączono na gorąco, przemyto zimnym metanolem i wysuszono. Wydajność: 22.2 mg (50%). $R_f = 0.41$ (SiO_2 , CH_2Cl_2 /heksany, 2:1). T.t. 119 - 120°C. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6) δ 7.11 (d, 8H, $J = 9.0$ Hz), 6.71 (d, 8H, $J = 8.5$ Hz), 6.54 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 6.03 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 3.31 (s, 12H), 3.04-3.01 (m, 4H), 1.65-1.62 (m, 4H), 1.45-1.43 (m, 4H), 1.38-1.33 (m, 12H), 0.94 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, C_6D_6) δ 158.0, 155.9, 141.9, 140.6, 140.3, 130.3, 123.8, 114.9, 114.4, 113.8, 109.7, 54.6, 32.1, 30.5, 30.4, 29.7, 29.0, 22.8, 14.1. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{56}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_6$ 887.4748 [$\text{M}+\text{H}^+$], znaleziono 887.4729. Analiza elementarna: Obliczono dla $\text{C}_{56}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_6$: C, 75.82; H, 7.04; N, 6.32. Znaleziono: C, 75.67; H, 7.18; N, 6.14.

3,9-Bis(bis(4-cyjanofenylo)amino)-6,12-diheptylo-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (171).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji Buchwalda-Hartwiga stosując bis(4-cyjanofenilo)aminę²¹⁵ (32.9 mg, 0.15 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej stosując gradient rozpuszczalników (SiO₂, CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂ : metanol, 98:2). Pozostałość po kolumnie ogrzewano we wrzącym metoanolu przez 5 minut, a następnie kryształy odsączono na gorąco, przemyto gorącym metanolem i wysuszono. Wydajność: 11.1 mg (25%). *R_f* = 0.67 (SiO₂, CH₂Cl₂). T.t. 261 - 263°C. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 60°C) δ 6.98-6.96 (m, 8H), 6.63-6.61 (m, 8H), 6.37 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 5.78 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 2.87-2.84 (m, 4H), 1.35-1.27 (m, 20H), 0.90 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆, 60°C) δ 157.6, 148.0, 142.9, 136.8, 132.9, 131.7, 121.4, 117.9, 115.5, 114.0, 113.5, 107.2, 31.8, 30.3, 30.1, 29.6, 28.9, 22.6, 13.8. HRMS (EI) obliczono dla C₅₆H₅₀N₈O₂ 866.4057 [M⁺], znaleziono 866.4035.

Bis(3,4,5-trimetoksyfenilo)amina

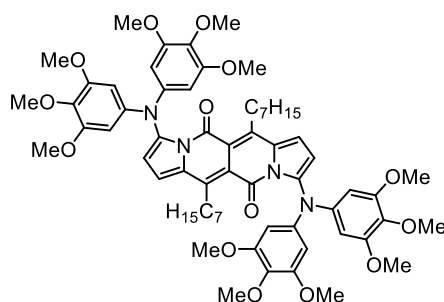


W kolbie Schlenka o pojemności 50 mL umieszczono: 5-bromo-1,2,3-trimetoksybenzen (2.25 g, 9.10 mmol), 3,4,5-trimetoksyanilinę (2.00 g, 10.0 mmol), RuPhos Pd G3 (20.0 mg, 0.024 mmol), BrettPhos (16.0 mg, 0.030 mmol), Cs₂CO₃ (4.45 g, 13.65 mmol). Następnie dodano bezwodny, odgazowany toluen (10 mL). Kolbę odgazowano i wypełniono argonem trzykrotnie, po czym reakcję prowadzono w temperaturze 120°C przez noc. Po tym czasie kolbę ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość strącono poprzez dodanie eteru dietylowego, a powstały osad odsączono, rekrytalizowano z *i*-PrOH i suszono na powietrzu otrzymując 2.70 g (85%) produktu w postaci kremowych kryształów. T.t. 142 - 143°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 6.30 (s, 4H), 5.55 (s, 1H), 3.81 (s, 6H), 3.80 (s, 12H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 153.9, 139.6, 132.6, 95.7, 61.0, 56.0. HRMS (ESI)

²¹⁵ R. Orłowski, M. Banasiewicz, G. Clermont, F. Castet, R. Nazir, M. Blanchard-Desce, D. T. Gryko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 23724.

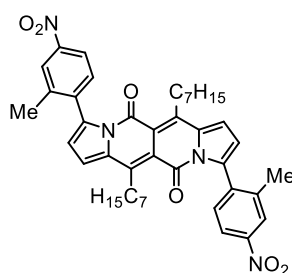
obliczono dla $C_{18}H_{23}NO_6Na$ 372.1423 [$M+Na^+$], znaleziono 372.1415. Analiza elementarna: obliczono dla $C_{18}H_{23}NO_6$: C, 61.88; H, 6.64; N, 4.01. Znaleziono: C, 61.97; H, 6.65; N, 4.01.

3,9-Bis(bis(3,4,5-trimetoksyfenylo)amino)-6,12-diheptylo-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-5,11-dion (172).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji Buchwalda-Hartwiga stosując bis(3,4,5-trimetoksyfenylo)aminę (52.5 mg, 0.15 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , CH_2Cl_2 : metanol, 98:2). Pozostałość po kolumnie ogrzewano w temperaturze wrzenia metanolu przez 5 min, kryształy związku docelowego odsączono, przemyto gorącym metanolem i wysuszono. Wydajność: 28.7 mg (51%). R_f = 0.56 (SiO_2 , CH_2Cl_2 /metanol, 98:2). T.t. 186 - 188°C. 1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ 6.63 (s, 8H), 6.59 (d, 2H, J = 4.0 Hz), 6.21 (d, 2H, J = 4.0 Hz), 3.86 (s, 12H), 3.29 (s, 24H), 3.05-3.02 (m, 4H), 1.70-1.64 (m, 4H), 1.49-1.43 (m, 4H), 1.39-1.28 (m, 12H), 0.92 (t, 6H, J = 7.5 Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_6) δ 158.5, 154.6, 142.9, 141.3, 141.1, 130.9, 115.5, 114.4, 111.1, 101.7, 60.7, 55.9, 32.4, 31.0, 30.8, 30.3, 29.4, 23.0, 14.4. HRMS (ESI) obliczono dla $C_{64}H_{78}N_4O_{14}Na$ 1149.5412 [$M+Na^+$], znaleziono 1149.5386. Analiza elementarna: obliczono dla $C_{64}H_{78}N_4O_{14}$: C, 68.19; H, 6.97; N, 4.97. Znaleziono: C, 67.97; H, 6.81; N, 4.78.

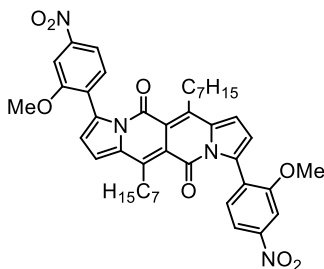
6,12-Diheptylo-3,9-bis(2-metylo-4-nitrofenylo)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-5,11-dion (177).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz 1-bromo-2-metylo-4-nitrobenzen (64.8 mg, 3.0 mmol). Produkt

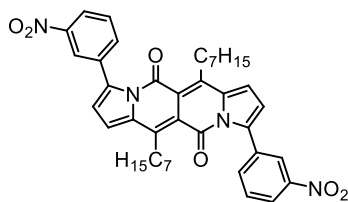
oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, heksany : CH₂Cl₂, 1:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość rekrytalizowano z mieszaniny CH₂Cl₂/metanol i wysuszono. Wydajność: 33.7 mg (48%). R_f = 0.25 (SiO₂, heksany/CH₂Cl₂, 1:1). T.t. 244 - 245°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.92 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.51 (s, 2H), 7.37 (t, 2H, J = 5.5 Hz), 6.90 (d, 2H, J = 3.5 Hz), 6.43 (d, 2H, J = 4.0 Hz), 3.24-3.05 (szeroki m, 4H), 2.33 (s, 6H), 1.61-1.59 (m, 4H), 1.46-1.40 (m, 4H), 1.32-1.26 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, J = 7.0 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 159.0, 147.5, 144.6, 140.6, 139.1, 136.2, 134.7, 130.0, 124.4, 120.6, 118.1, 115.6, 115.5, 31.7, 30.5, 30.0, 29.0, 22.6, 20.3, 14.0. HRMS (EI) obliczono dla C₄₂H₄₆N₄O₆ 702.3417 [M⁺], znaleziono 702.3441.

6,12-Diheptylo-3,9-bis(2-metoksy-4-nitrofenylo)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-5,11-dion (178).



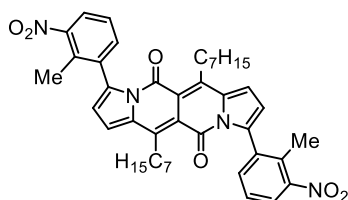
Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz 1-bromo-2-metoksy-4-nitrobenzen (69.6 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, heksany : CH₂Cl₂, 2:3). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość ogrzewano w cykloheksanie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 3 minuty, kryształki odsączono i wysuszono. Wydajność: 41.0 mg (56%). R_f = 0.36 (SiO₂, heksany/CH₂Cl₂, 2:3). T.t. 205 - 206°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 7.77 (s, 2H), 7.48 (t, 2H, J = 8.0 Hz), 6.89 (d, 2H, J = 2.0 Hz), 6.53 (d, 2H, J = 3.0 Hz), 3.87 (s, 6H), 3.14-3.11 (m, 4H), 1.64-1.62 (m, 4H), 1.44-1.41 (m, 4H), 1.31-1.27 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, J = 7.0 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 159.2, 157.7, 148.7, 143.6, 135.4, 133.5, 130.0, 129.6, 118.5, 116.2, 115.8, 115.3, 105.3, 56.0, 31.8, 30.4, 30.2, 29.1, 26.9, 22.7, 14.0. HRMS (EI) obliczono dla C₄₂H₄₆N₄O₈ 734.3316 [M⁺], znaleziono 734.3320.

6,12-Diheptylo-3,9-bis(3-nitrofenylo)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-5,11-dion (179).

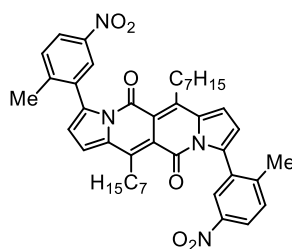


Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz 1-bromo-3-nitrobenzen (60.6 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, heksany : CH₂Cl₂, 1:2). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość rekrytalizowano z acetonitrylu i wysuszono. Wydajność: 34.0 mg (50%). *R_f* = 0.69 (SiO₂, heksany/CH₂Cl₂, 1:2). T.t. 208 - 209°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.35 (s, 2H), 8.22 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.80 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.57 (t, 2H, *J* = 8.0 Hz), 6.93 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 6.62 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 3.21-3.18 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 4H), 1.48-1.43 (m, 4H), 1.36-1.27 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, *J* = 6.5 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 159.5, 147.6, 144.4, 137.2, 135.8, 134.4, 134.4, 128.4, 123.7, 122.6, 119.2, 115.9, 115.8, 31.8, 30.6, 30.4, 30.1, 29.0, 22.6, 14.0. HRMS (EI) obliczono dla C₄₀H₄₂N₄O₆ 674.3104 [M⁺], znaleziono 674.3086.

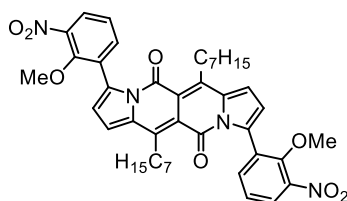
6,12-Diheptylo-3,9-bis(2-metylo-3-nitrofenylo)-5H,11H-dipyrrolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-5,11-dion (180).



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz 1-bromo-2-metylo-3-nitrobenzen (64.8 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, heksany : CH₂Cl₂, 1:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość rekrytalizowano z mieszaniny CH₂Cl₂/metanol i wysuszono. Wydajność: 41.7 mg (59%). *R_f* = 0.31 (SiO₂, heksany/CH₂Cl₂, 1:1). T.t. 232 - 234°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.92 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.51 (szeroki s, 2H), 7.37 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 6.90 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 6.43 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 3.24-3.05 (szeroki m, 4H), 2.33 (s, 6H), 1.61-1.59 (m, 4H), 1.46-1.40 (m, 4H), 1.32-1.26 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 158.9, 150.2, 144.5, 137.1, 136.2, 134.5, 133.4, 132.6, 125.9, 124.1, 118.2, 115.4, 115.4, 31.7, 30.5, 30.4, 30.1, 29.0, 22.6, 17.1, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla C₄₂H₄₆N₄O₆ 702.3417 [M⁺], znaleziono 702.3426.

6,12-Diheptylo-3,9-bis(2-metylo-5-nitrofenylo)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-5,11-dion (181).

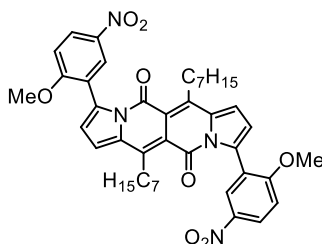
Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz 2-bromo-1-metylo-4-nitrobenzen (64.8 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, heksany : CH₂Cl₂, 1:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość ogrzewano w acetonitrylu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 3 minuty, kryształy odsączono i wysuszono. Wydajność: 31.0 mg (44%). *R_f* = 0.28 (SiO₂, heksany/CH₂Cl₂, 1:1). T.t. 238 - 240°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.19-8.15 (m, 4H), 7.37 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 6.91 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 6.46 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 3.16-3.12 (m, 4H), 2.29 (s, 6H), 1.63-1.57 (m, 4H), 1.44-1.38 (m, 4H), 1.33-1.21 (m, 12H), 0.87 (t, 6H, *J* = 6.5 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 159.0, 145.8, 145.4, 144.6, 135.9, 135.2, 134.6, 130.2, 124.3, 123.1, 118.2, 115.5, 115.5, 31.7, 30.5, 30.4, 30.1, 29.0, 22.6, 20.5, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla C₄₂H₄₆N₄O₆ 702.3417 [M⁺], znaleziono 702.3416.

6,12-Diheptylo-3,9-bis(2-metoksy-3-nitrofenylo)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-5,11-dion (182).

Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz 1-bromo-2-metoksy-3-nitrobenzen (69.6 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, cykloheksan : CH₂Cl₂, 2:3). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość przemyto *n*-pentanem i wysuszono. Wydajność: 15.8 mg (21%). *R_f* = 0.28 (SiO₂, cykloheksan/CH₂Cl₂, 2:3). T.t. 169 - 170°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.83 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (d, 2H, *J* = 6.5 Hz), 7.23 (m, 2H + sygnał resztkowy CDCl₃), 6.89 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 6.57 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 3.60 (s, 6H), 3.16-3.13 (m, 4H), 1.66-1.60 (m,

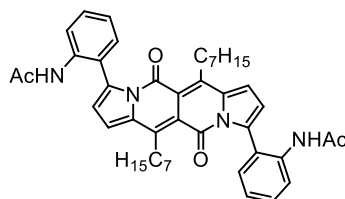
4H), 1.45-1.39 (m, 4H), 1.33-1.27 (m, 12H), 0.87 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 159.2, 151.5, 143.9, 143.9, 135.2, 134.3, 132.6, 130.3, 124.9, 123.1, 118.4, 116.0, 115.2, 61.9, 31.8, 30.5, 30.4, 30.1, 29.0, 22.6, 14.1. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}$ 757.3213 $[\text{M}+\text{Na}^+]$, znaleziono 757.3229.

6,12-Diheptylo-3,9-bis(2-metoksy-5-nitrofenylo)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-5,11-dion (183).



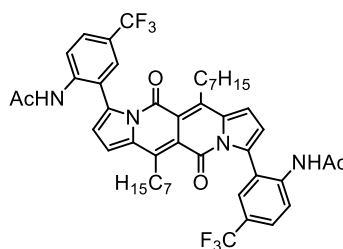
Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz 2-bromo-1-metoksy-4-nitrobenzen (69.6 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , heksany : CH_2Cl_2 , 1:2). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość ogrzano w minimalnej ilości toluenu do wrzenia, pozostawiono w lodówce na noc, kryształy odsączono, przemyto *n*-pentanem i wysuszono. Wydajność: 40.7 mg (55%). $R_f = 0.46$ (SiO_2 , heksany/ CH_2Cl_2 , 1:2). T.t. 270 - 271°C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.33 (dd, 2H, $J_1 = 2.5$ Hz, $J_2 = 9.0$ Hz), 8.25 (d, 2H, $J = 2.5$ Hz), 6.99 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 6.89 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.54 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 3.88 (s, 6H), 3.14-3.11 (m, 4H), 1.66-1.61 (m, 4H), 1.45-1.41 (m, 4H), 1.30-1.27 (m, 12H), 0.87 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 162.5, 159.1, 143.6, 141.2, 135.1, 133.3, 125.8, 125.3, 124.4, 118.2, 116.0, 115.1, 109.8, 56.1, 31.7, 30.4, 30.2, 30.1, 28.9, 22.6, 13.9. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8\text{Na}$ 757.3213 $[\text{M}+\text{Na}^+]$, znaleziono 757.3209.

***N,N'*-((6,12-Diheptylo-5,11-dioekso-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-3,9-diylo)bis(2,1-fenyleno))diacetamid (197a).**



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz *N*-(2-bromofenilo)acetamid²¹⁶ (64.2 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, octan etylu : heksany, 1:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość rekrytalizowano z acetonitrylu i wysuszono. Wydajność: 20.5 mg (29%). *R_f* = 0.17 (SiO₂, octan etylu/heksany, 1:1). T.t. 208 - 209°C. ¹H NMR (500 MHz, aceton-d₆) δ 8.49 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.37 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz), 7.30 (d, 2H, *J* = 7.0 Hz), 7.14 (m, 2H), 7.12 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 6.58 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 3.15-3.12 (m, 4H), 1.91 (s, 6H), 1.65-1.61 (m, 4H), 1.47-1.41 (m, 4H), 1.36-1.27 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz). Nie zarejestrowano widma ¹³C NMR z powodu złej rozpuszczalności. HRMS (ESI) obliczono dla C₄₄H₅₀N₄O₄Na 721.3730 [M+Na⁺], znaleziono 721.3710.

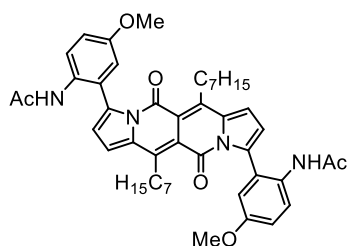
***N,N'*-((6,12-Diheptylo-5,11-dioekso-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-3,9-diylo)bis(4-(trifluorometylo)-2,1-fenyleno))diacetamid (197b).**



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz *N*-(2-bromo-4-(trifluorometylo)fenylo)acetamid²¹⁵ (84.6 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, octan etylu : heksany, 1:1 do 3:2). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość rekrytalizowano z cykloheksanu i wysuszono. Wydajność: 44.7 mg (53%). *R_f* = 0.28 (SiO₂, octan etylu/heksany, 1:1). T.t. 219 - 220°C (rozkład). ¹H NMR (500 MHz, aceton-d₆) δ 8.81 (s, 2H), 8.46 (szeroki s, 2H), 7.71 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.62 (s, 2H), 7.17 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 6.73 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 3.24-3.18 (m, 4H), 1.96 (s, 6H), 1.65-1.62 (m, 4H), 1.47-1.41 (m, 4H), 1.35-1.27 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, aceton-d₆) δ 168.2, 168.1, 158.9, 143.7, 140.7, 140.6, 135.2, 133.5, 127.4, 127.4, 125.3, 125.3, 124.5 (q, *J*(C, F) = 274.5 Hz), 124.1 (q, *J*(C, F) = 35.7 Hz), 119.4, 116.1, 116.0, 115.6, 31.6, 30.2, 30.1, 29.8, 23.4, 23.3, 22.4, 13.4. HRMS (ESI) obliczono dla C₄₆H₄₈N₄O₄F₆Na 857.3477 [M+Na⁺], znaleziono 857.3471.

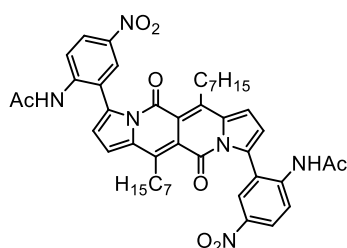
²¹⁶ W. C. P. Tsang, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14560.

***N,N'*-((6,12-Diheptylo-5,11-dioekso-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-3,9-diyllo)bis(4-metoksy-2,1-fenyleno))diacetamid (197c).**



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz *N*-(2-bromo-4-metoksyfenylo)acetamid²¹⁵ (73.2 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, octan etylu : heksany, 2:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość zawieszono we wrzącym cykloheksanie, ochłodzono, kryształy odsączono i wysuszono. Wydajność: 25.6 mg (34%). *R_f* = 0.31 (SiO₂, octan etylu/heksany, 2:1). T.t. 190 - 191°C. ¹H NMR (500 MHz, aceton-d₆) δ 8.24 (s, 2H), 7.86 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.17 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 6.95 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 6.87 (s, 2H), 6.73 (d, 2H, *J* = 3.5 Hz), 3.80 (s, 6H), 3.22-3.18 (szeroki s, 4H), 1.85 (s, 6H), 1.63-1.61 (m, 4H), 1.45-1.42 (m, 4H), 1.34-1.26 (m, 12H), 0.86 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, aceton-d₆) δ 168.3, 159.8, 156.6, 144.2, 136.6, 135.6, 131.0, 128.5, 125.8, 125.8, 119.6, 116.8, 116.3, 115.9, 114.7, 32.5, 31.2, 30.9, 30.8, 23.8, 23.3, 14.3. HRMS (ESI) obliczono dla C₄₆H₅₄N₄O₆Na 781.3941 [M+Na⁺], znaleziono 781.3934.

***N,N'*-((6,12-Diheptylo-5,11-dioekso-5*H*,11*H*-dipirolo[1,2-*b*:1',2'-*g*][2,6]naftyrydino-3,9-diyllo)bis(4-nitro-2,1-fenyleno))diacetamid (197d).**



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol) oraz *N*-(2-bromo-4-nitrofenylo)acetamid²¹⁷ (77.7 mg, 0.3 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, octan etylu : heksany, 2:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość ogrzewano we wrzącym cykloheksanie przez 5

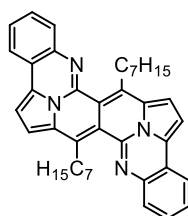
²¹⁷ J. M. Cary, J. S. Moore, *Org. Lett.* **2002**, 4663.

minut, kryształy odsączono i wysuszono. Wydajność: 24.6 mg (31%). $R_f = 0.66$ (SiO_2 , octan etylu/heksany, 2:1). T.t. 231 - 232°C. ^1H NMR (500 MHz, aceton- d_6) δ 9.02 (szeroki s, 2H), 8.58 (dd, 2H, $J_1 = 4.0$ Hz, $J_2 = 9.5$ Hz), 8.28 (dd, 2H, $J_1 = 2.5$ Hz, $J_2 = 9.5$ Hz), 8.17 (s, 2H), 7.20 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 6.80 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 3.27-3.11 (m, 4H), 1.99 (s, 6H), 1.65-1.62 (m, 4H), 1.46-1.40 (m, 4H), 1.34-1.20 (m, 12H), 0.85 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, aceton- d_6) δ 168.6, 168.5, 158.9, 144.0, 143.4, 143.3, 142.4, 135.4, 132.5, 125.8, 125.1, 125.0, 123.9, 121.0, 120.9, 119.7, 116.3, 115.7, 31.6, 30.1, 30.1, 29.8, 23.6, 23.5, 22.4, 13.4. HRMS (ESI) obliczono dla $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_8\text{Na}$ 811.3431 [$\text{M}+\text{Na}^+$], znaleziono 811.3416.

Procedura ogólna otrzymywania π -rozszerzonych analogów pirymidopirymidoindolizynoindolizyn (PPII):

W okrągłodennej kolbie ciśnieniowej o pojemności 100 mL umieszczono: bis(acetanilidoarylo)dipirolonaftyrydynodion (0.07 mmol), 40 mL metanolu oraz stężony kwas solny lub mieszaninę stężonego kwasu solnego/stężonego kwasu siarkowego. Kolbę szczelnie zamknięto i ogrzewano w temperaturze 80°C przez 30 h. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną ochłodzono, a następnie dodawano powoli do zlewki zawierającej w przybliżeniu 1.1 ekwiwalenta NaOH (względem liczby moli protonów dodanych w postaci kwasów mineralnych) rozpuszczonego w około 100 mL wody destylowanej. Następnie, otrzymaną zawiesinę odsączono, a otrzymany osad przemyto małą ilością zimnego metanolu. Osad z bibuły przeniesiono do kolby 100 mL poprzez przemywanie wrzącym toluenem, do tak powstałego gorącego roztworu dodano celitu, a toluen odparowano. Dalsze postępowanie opisano poniżej.

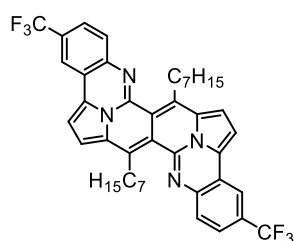
Związek 198a.



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą stosując **197a** (48.9 mg, 0.07 mmol) oraz 3 mL stężonego kwasu solnego. Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , cykloheksan : CH_2Cl_2 , 2:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość zawieszono we wrzącym octanie etylu, kryształy odsączono i wysuszono. Wydajność: 31.6 mg (78%). $R_f = 0.59$

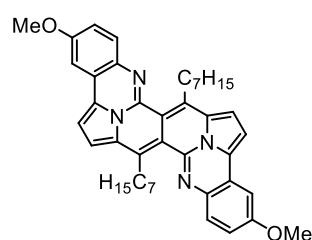
(SiO₂, cykloheksan/CH₂Cl₂, 2:1). T.t. 247 - 248°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.61 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.45 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.30-7.21 (m, 4H+sygnał resztkowy CDCl₃), 6.74 (m, 4H), 3.24-3.21 (m, 4H), 1.79-1.73 (m, 4H), 1.62-1.56 (m, 4H), 1.48-1.36 (m, 12H), 0.92 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 50°C) δ 142.9, 135.7, 128.4, 127.9, 126.9, 121.6, 121.4, 112.1, 102.6, 32.0, 30.5, 30.3, 29.3, 22.6, 14.0. HRMS (EI) obliczono dla C₄₀H₄₂N₄ 578.3409 [M⁺], znaleziono 578.3409.

Związek 198b.



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą stosując **197b** (58.4 mg, 0.07 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, cykloheksan : CH₂Cl₂, 2:1). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość zawieszono we wrzącym octanie etylu, kryształy odsączono i wysuszono. Wydajność: 30.0 mg (60%). *R_f* = 0.48 (SiO₂, cykloheksan/CH₂Cl₂, 2:1). T.t. 211 - 213°C. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₄, 85°C) δ 7.81 (s, 2H), 7.49 (t, 4H, *J* = 7.0 Hz), 6.84 (d, 2H, *J* = 3.0 Hz), 6.82 (d, 2H, *J* = 3.0 Hz), 3.25-3.23 (m, 4H), 1.79-1.74 (m, 4H), 1.49-1.47 (m, 8H), 1.41-1.38 (m, 8H), 0.96 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz). Nie zarejestrowano widma ¹³C NMR z powodu złej rozpuszczalności. HRMS (EI) obliczono dla C₄₂H₄₀N₄F₆ 714.3157 [M⁺], znaleziono 714.3152.

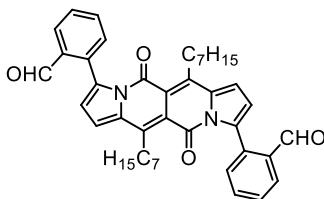
Związek 198c.



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą stosując **197c** (53.1 mg, 0.07 mmol). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, cykloheksan : CH₂Cl₂, 3:2). Rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość zawieszono we wrzącym octanie etylu, kryształy odsączono i wysuszono. Wydajność: 16.4 mg (37%). *R_f* = 0.56 (SiO₂, cykloheksan/CH₂Cl₂, 3:2). T.t. 190 - 192°C (rozkład). ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₄, 100°C) δ 7.45 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.08 (s,

2H), 7.00-6.74 (szeroki m, 6H), 3.93 (s, 6H), 3.28-3.24 (m, 4H), 1.82-1.78 (m, 4H), 1.65-1.61 (m, 4H), 1.51-1.49 (m, 6H), 1.43-1.40 (m, 6H), 0.96 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz). Nie zarejestrowano widma ^{13}C NMR z powodu złej rozpuszczalności. HRMS (EI) obliczono dla $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$ 638.3621 [M^+], znaleziono 638.3622.

2,2'-(6,12-Diheptylo-5,11-dioksa-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-3,9-diylo)dibenzaldehyd (201).

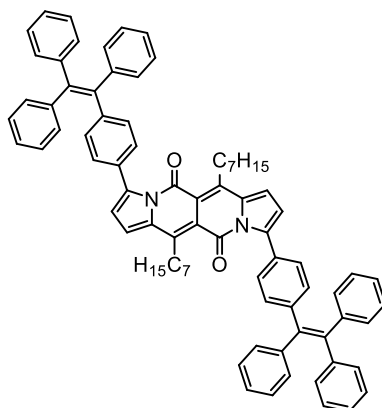


Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol, 1 ekw.) oraz 2-bromobenzaldehyd (49.9 mg, 0.27 mmol, 31.5 μL , 2.7 ekw.). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO_2 , heksany : CH_2Cl_2 , 2:3). Pozostałość po kolumnie strącono ponownie z mieszaniny CH_2Cl_2 /metanol i wysuszono. Wydajność: 25.6 mg (40%). $R_f = 0.40$ (SiO_2 , heksany/ CH_2Cl_2 , 2:3). T.t. 165 - 167°C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 9.98 (s, 2H), 7.99 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz), 7.60 (t, 2H, $J = 6.5$ Hz), 7.48 (t, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.12 (d, 2H, $J = 7.0$ Hz), 7.12 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 6.49 (d, 2H, $J = 3.5$ Hz), 3.30-2.94 (szeroki m, 4H), 1.60-1.54 (m, 4H), 1.43-1.39 (m, 4H), 1.37-1.29 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 169.0, 159.8, 136.5., 134.0, 133.1, 132.7, 131.9, 130.2, 130.1, 129.0, 116.1, 115.4, 31.8, 30.4, 30.2, 30.4, 29.0, 22.7, 14.1. HRMS (EI) obliczono dla $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4$ 640.3301 [M^+], znaleziono 640.3292.

Reakcja Suzukiego pochodnej **132** (0.1 mmol) oraz kwasu 2-formylofenyloboronowego (0.3 mmol) została przeprowadzona zgodnie z procedurą literaturową.²¹⁸

6,12-Diheptylo-3,9-bis(4-(1,2,2-trifenylowinilo)fenylo)-5H,11H-dipirolo[1,2-b:1',2'-g][2,6]naftyrydino-5,11-dion (203).

²¹⁸ M. Krzeszewski, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2893.



Otrzymano zgodnie z ogólną procedurą reakcji bezpośredniego arylowania stosując **125c** (43.3 mg, 0.1 mmol, 1 ekw.) oraz bromotetrafenyloetylen (111.2 mg, 0.27 mmol, 2.7 ekw.). Produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (SiO₂, cykloheksan : CH₂Cl₂, 2:1). Pozostałość po kolumnie ogrzano w minimalnej ilości cykloheksanu do wrzenia, pozostawiono w lodówce na noc, odsączono, przemyto *n*-pentanem i wysuszono. Wydajność: 35.0 mg (32%). *R_f* = 0.31 (SiO₂, cykloheksan/CH₂Cl₂, 2:1). T.t. 247 - 248°C. ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.19-7.11 (m, 26H), 7.07-7.03 (m, 8H), 6.87 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.50 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H), 3.17-3.15 (m, 4H), 1.66-1.61 (m, 4H), 1.49-1.43 (m, 4H), 1.38-1.28 (m, 12H), 0.90 ppm (t, 6H, *J* = 6.6 Hz). ¹³C NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ 159.6, 143.8, 143.7, 143.7, 143.1, 143.0, 141.4, 140.6, 139.7, 135.5, 131.3, 131.1, 131.1, 130.3, 127.8, 127.7, 127.7, 127.6, 126.5, 126.4, 126.3, 118.2, 115.7, 115.4, 31.9, 30.6, 30.3, 30.2, 29.2, 22.7, 13.9. HRMS (ESI) obliczono dla C₈₀H₇₂N₂O₂Na 1115.5491 [M+Na⁺], znaleziono 1115.5497. Analiza elementarna: obliczono dla C₈₀H₇₂N₂O₂: C, 87.87; H, 6.64; N, 2.56. Znaleziono: C, 87.75; H, 6.78; N, 2.37.

11.3. Informacje uzupełniające

Tabela 40. Wertykalne energie wzbudzeń (ΔE^{wert}), długości fali absorpcji (λ_{abs}) oraz siły oscylatora (f_{abs}) dla pięciu najniższych stanów singletowych dla pochodnych dipirolonaftyrydynodionu **DPND- α -R** (B3-LYP/aug-cc-pVDZ).

<i>Symetria: C₂</i>				
Związek	Stan	$\Delta E^{\text{wert}}/\text{eV}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{teor}}/\lambda_{\text{abs}}^{\text{eksp}}/\text{nm}$	f_{abs}
DPND-α-CN	S ₀	0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	2.28	542.5/543	0.8155
	S ₂ ($\pi\pi^*$)	2.71	456.7/-	0.0003
	S ₃ ($n\pi^*$)	3.26	380.1/-	0.0004
	S ₄ ($\pi\pi^*$)	3.36	368.7/-	0.0246
	S ₅ ($\pi\pi^*$)	3.42	362.8/-	0.0000
DPND-α-Me	S ₀	0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	2.26	547.8/542	0.7446
	S ₂ ($\pi\pi^*$)	2.63	471.9/-	0.0016
	S ₃ ($n\pi^*$)	3.26	379.8/-	0.0003
	S ₄ ($n\pi^*$)	3.27	378.6/-	0.0479
	S ₅ ($\pi\pi^*$)	3.35	370.1/-	0.0000
DPND-α-H	S ₀	0.0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	2.30	539.3/-	0.6998
	S ₂ ($\pi\pi^*$)	2.68	462.1/-	0.0014
	S ₃ ($n\pi^*$)	3.26	379.7/-	0.0003
	S ₄ ($\pi\pi^*$)	3.35	370.4/-	0.0339
	S ₅ ($\pi\pi^*$)	3.38	367.1/-	0.0000
DPND-α-OMe	S ₀	0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	2.20	564.0/550	0.7867
	S ₂ ($\pi\pi^*$)	2.52	491.1/-	0.0006
	S ₃ ($\pi\pi^*$)	3.13	396.3/-	0.0659
	S ₄ ($n\pi^*$)	3.27	379.3	0.0000
	S ₅ ($\pi\pi^*$)	3.31	374.7/-	0.0000
DPND-α-NMe₂	S ₀	0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	1.98	626.1/615	0.8343
	S ₂ ($n\pi^*$)	2.22	557.9/-	0.0001
	S ₃ ($\pi\pi^*$)	2.81	441.2/424	0.1222
	S ₄ ($\pi\pi^*$)	3.13	396.3/-	0.0000
	S ₅ ($\pi\pi^*$)	3.19	388.0/-	0.0000
DPND-β-NMe₂	S ₀	0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	1.94	639.1/-	0.0000
	S ₂ ($\pi\pi^*$)	2.06	601.6/-	0.0721

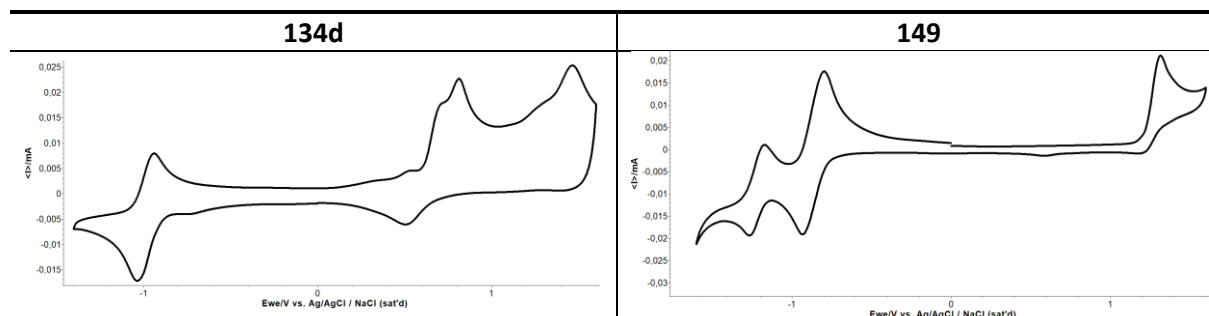
	S ₃ ($\pi\pi^*$)	2.62	472.4/-	0.6557
	S ₄ ($\pi\pi^*$)	3.16	391.7/-	0.0000
	S ₅ ($\pi\pi^*$)	3.39	365.8/-	0.0005
DPND- γ -NMe ₂	S ₀	0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	2.14	579.4	0.8561
	S ₂ ($\pi\pi^*$)	2.39	517.8	0.0006
	S ₃ ($\pi\pi^*$)	2.72	456.0	0.1186
	S ₄ ($\pi\pi^*$)	3.05	406.0/-	0.0000
	S ₅ ($\pi\pi^*$)	3.23	383.3	0.0000
DPND- α,γ -NMe ₂	S ₀	0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	1.97	631	0.8440
	S ₂ ($\pi\pi^*$)	2.25	552	0.0001
	S ₃ ($\pi\pi^*$)	2.44	509	0.3419
	S ₄ ($\pi\pi^*$)	2.52	492	0.0004
	S ₅ ($\pi\pi^*$)	2.89	429	0.0387

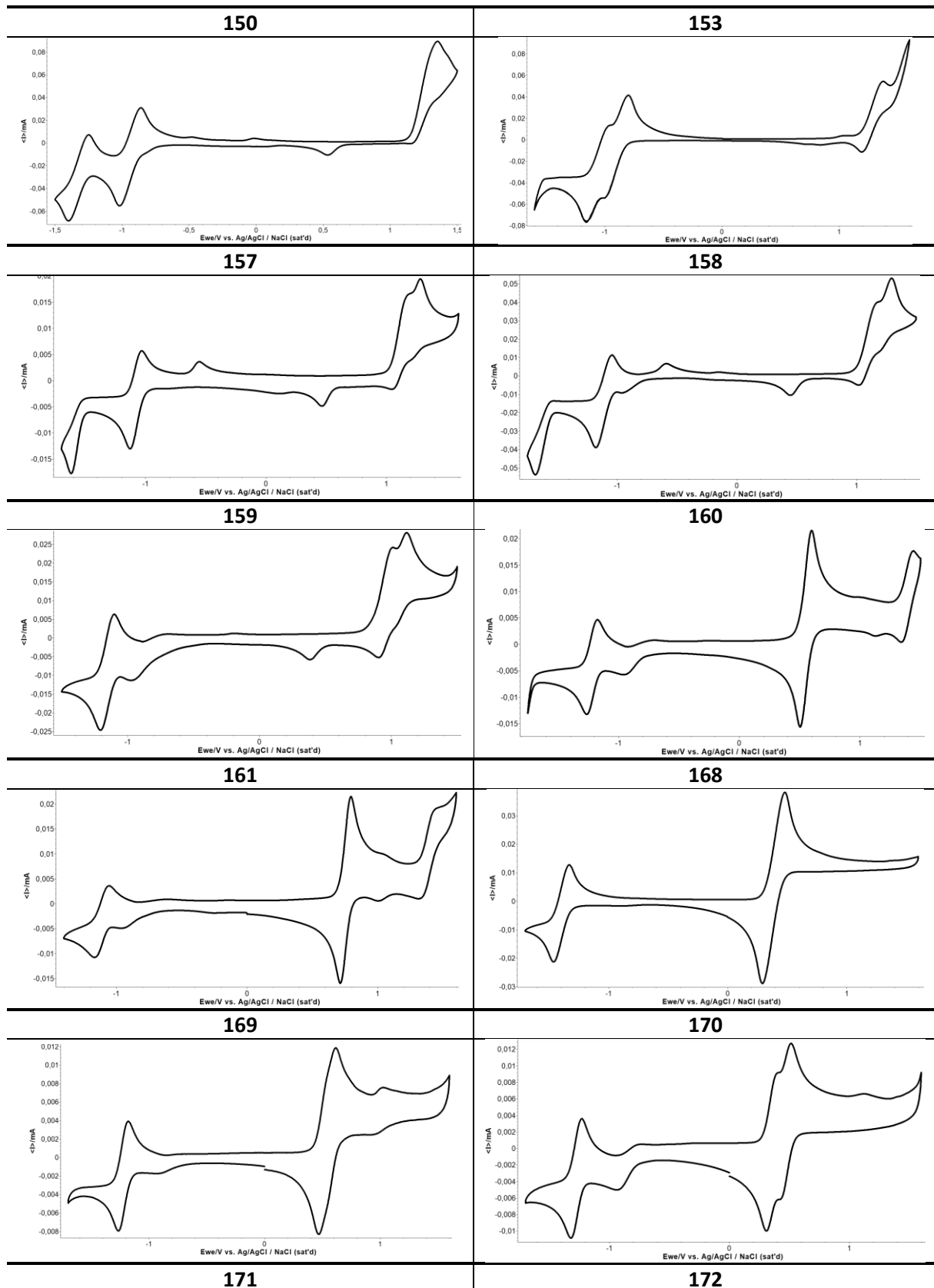
Symetria: C_i

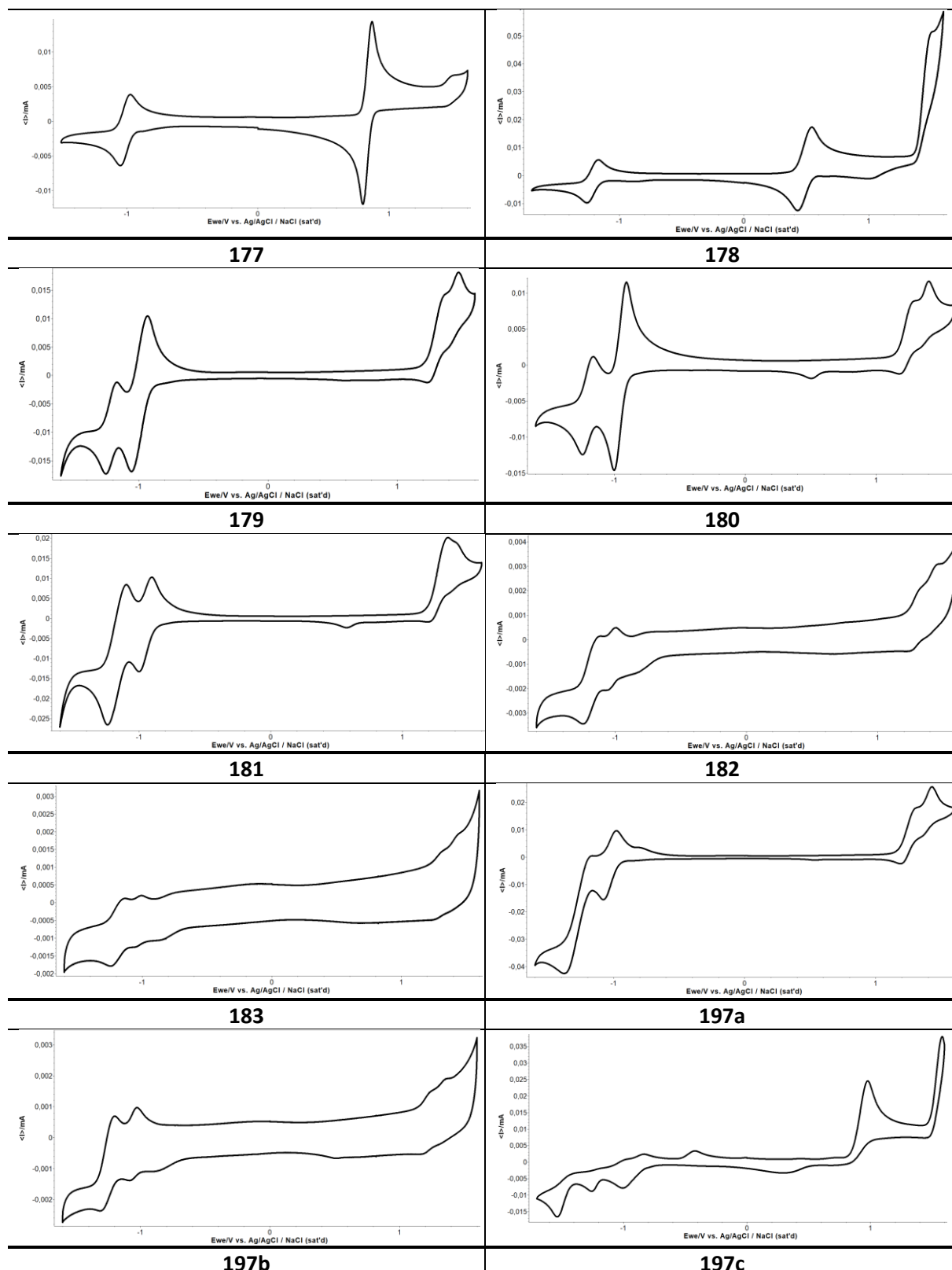
Związek	Stan	$\Delta E^{\text{wert}}/\text{eV}$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{teor}}/\lambda_{\text{abs}}^{\text{eksp}}/\text{nm}$	f_{abs}
DPND- α -CN	S ₀	0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	2.28	543.3/543	0.8042
	S ₂ ($\pi\pi^*$)	2.73	454.9/-	0.0000
	S ₃ ($n\pi^*$)	3.15	393.0/-	0.0181
	S ₄ ($n\pi^*$)	3.42	362.9/-	0.0000
	S ₅ ($\pi\pi^*$)	3.50	354.1/-	0.0000
DPND- α -Me	S ₀	0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	2.26	547.6/542	0.7315
	S ₂ ($\pi\pi^*$)	2.65	467.3/-	0.0000
	S ₃ ($n\pi^*$)	3.10	399.5/-	0.0359
	S ₄ ($\pi\pi^*$)	3.35	370.3/-	0.0000
	S ₅ ($n\pi^*$)	3.46	357.8/-	0.0000
DPND- α -H	S ₀	0.0	-	-
	S ₁ ($\pi\pi^*$)	2.31	536.8/-	0.6834
	S ₂ ($\pi\pi^*$)	2.72	455.9/-	0.0000
	S ₃ ($n\pi^*$)	3.14	394.7/-	0.0250
	S ₄ ($\pi\pi^*$)	3.38	366.7/-	0.0000

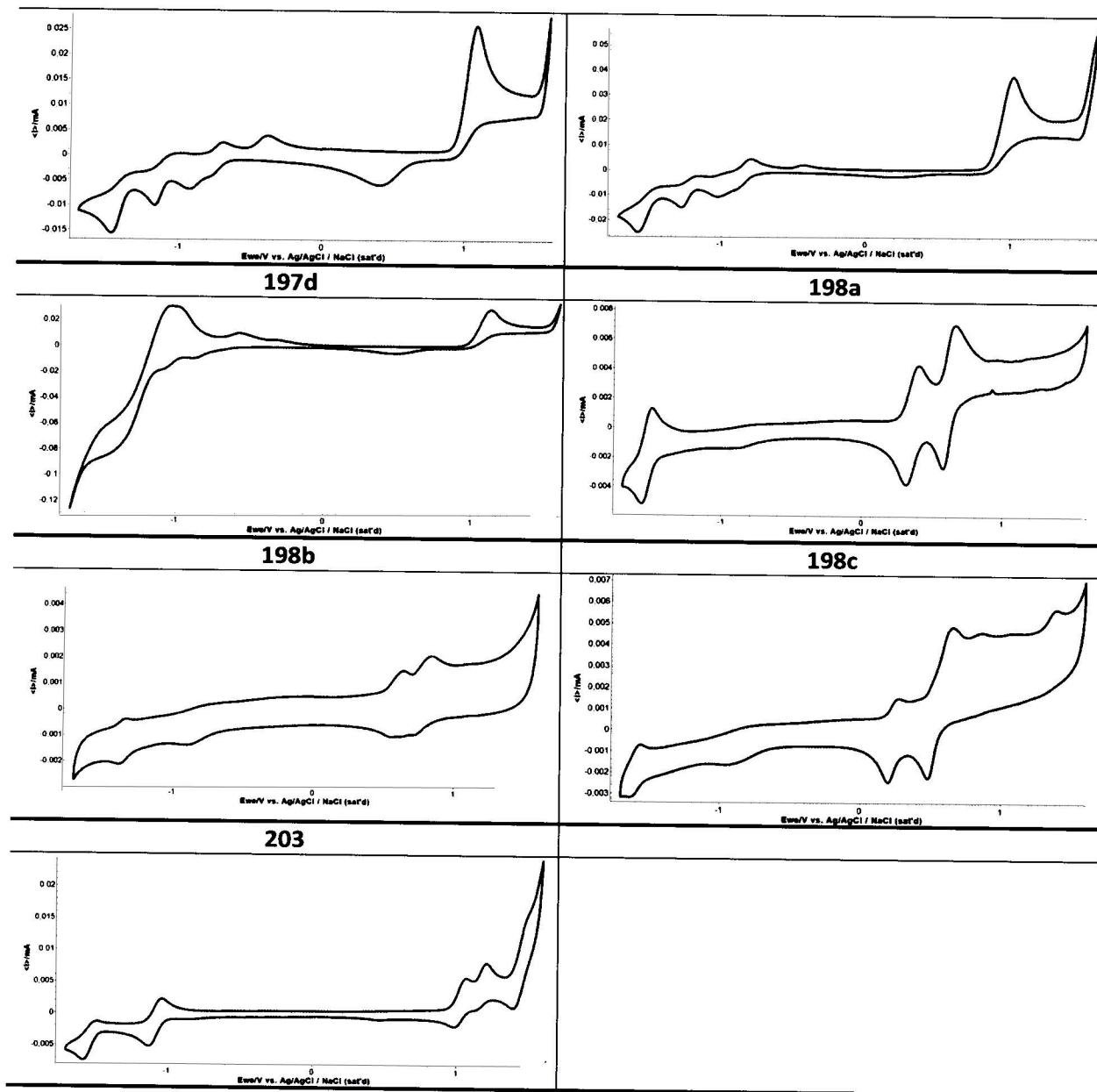
	S_5 ($n\pi^*$)	3.48	356.0/-	0.0000
	S_0	0	-	-
DPND-α-OMe	S_1 ($\pi\pi^*$)	2.19	565.6/550	0.7699
	S_2 (π^*)	2.54	487.5/-	0.0000
	S_3 ($n\pi^*$)	3.05	406.6/-	0.0595
	S_4 ($\pi\pi^*$)	3.28	377.5/-	0.0000
	S_5 ($n\pi^*$)	3.43	361.6/-	0.0000
		S_0	0	-
DPND-α-NMe₂	S_1 ($\pi\pi^*$)	1.98	626.6/615	0.8094
	S_2 ($n\pi^*$)	2.23	554.5/-	0.0000
	S_3 ($\pi\pi^*$)	2.80	442.7/424	0.1277
	S_4 ($\pi\pi^*$)	3.13	395.4/-	0.0000
	S_5 ($\pi\pi^*$)	3.20	387.6	0.0000
		S_0	0	-
DPND-γ-NMe₂	S_1 ($\pi\pi^*$)	2.12	585.0/-	0.8838
	S_2 ($\pi\pi^*$)	2.40	516.0/-	0.0000
	S_3 ($\pi\pi^*$)	2.71	457.4/-	0.1099
	S_4 ($\pi\pi^*$)	3.04	408.2/-	0.0000
	S_5 ($\pi\pi^*$)	3.23	383.5/-	0.0000
		S_0	0	-
DPND-α,γ-NMe₂	S_1 ($\pi\pi^*$)	1.93	641.0	0.8297
	S_2 ($\pi\pi^*$)	2.26	548.7	0.0000
	S_3 ($\pi\pi^*$)	2.39	518.8	0.3793
	S_4 ($\pi\pi^*$)	2.54	488.2	0.0000
	S_5 ($\pi\pi^*$)	2.92	424.7	2.9249

Tabela 41. Woltamperogramy pochodnych dipirolonaftyrydynodionu opisanych w dysertacji (woltamperogramy zostały podane zgodnie z numeracją związków).









B. Org. 407/19

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.407/19



30000000132689