

**INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ POLSKIEJ
AKADEMII NAUK**



**Pochodne imidazolu o π -rozszerzonym
chromoforze – synteza i właściwości optyczne**

mgr Kamil Skonieczny

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

Promotor: prof. dr hab. Daniel Tomasz Gryko

Warszawa 2017

<https://rcin.org.pl>

Praca doktorska wykonana została w ramach projektów:



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



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

nr Mistrz4./2013

oraz



NARODOWE CENTRUM NAUKI

„Synteza heterocyklicznych analogów policyklicznych węglowodorów aromatycznych poprzez formalne sprzężenie oksydacyjne” realizowanego w ramach programu

PRELUDIUM 5 Narodowego Centrum Nauki

nr 2013/09/N/ST5/02974

Pragnę serdecznie podziękować:

*Prof. Danielowi Gryko
za wskazanie interesującej tematyki, cenne wskazówki,
cierpliwość oraz troskliwą opiekę okazaną w trakcie
wykonywania pracy doktorskiej.*

*Byłym i obecnym członkom Zespołu X
za wspaniałe chwile wspólnie spędzone w laboratorium,
życzliwość i przyjazną atmosferę*

Rodzicom i przyjaciołom za wsparcie i wiarę

SPIS TREŚCI

1. SPIS PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	8
2. SPIS WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH.....	9
3. SPIS PUBLIKACJI NIEWCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.....	10
4. WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRZEWODNIKU.....	11
5. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM.....	12
6. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM / ABSTRACT IN ENGLISH.....	13
7. PRZEWODNIK PO ROZPRAWIE DOKTORSKIEJ.....	15
7.1. Założenia i cel pracy.....	15
7.2. Wstępne prace dotyczące syntezy pochodnych imidazolu, w których występuje wewnętrzząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym.....	18
7.3. Badanie reakcji wewnętrzząsteczkowego oksydacyjnego sprzężenia dla tetra-podstawionych oraz π -sprzężonych pochodnych imidazolu	21
7.4. Fotochemiczne bezpośrednie arylowanie w syntezie π -sprzężonych pochodnych imidazolu.....	24
7.5. Fotochemiczne bezpośrednie arylowanie w syntezie π -sprzężonych pochodnych imidazolu, w których występuje wewnętrzząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym	28
7.6. Podsumowanie	30
8. PUBLIKACJE PRZEGLĄDOWE	32
9. PUBLIKACJE ORYGINALNE	64
10. OŚWIADCZENIA AUTORÓW PUBLIKACJI	294

1. SPIS PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

P1. K. Skonieczny, A. I. Ciuciu, E. M. Nichols, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, L. Flamigni, D. T. Gryko, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 20649-20664. “Bright, emission tunable fluorescent dyes based on imidazole and π -expanded imidazole”

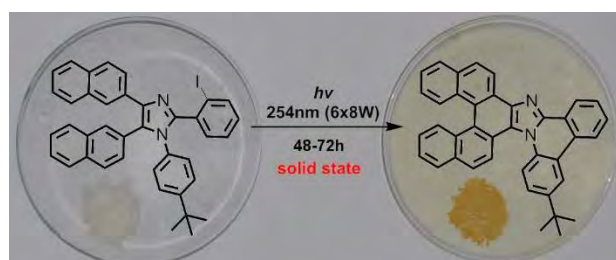
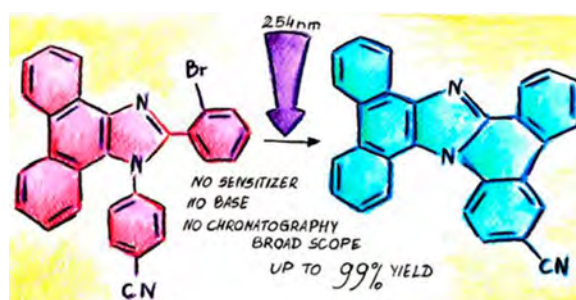
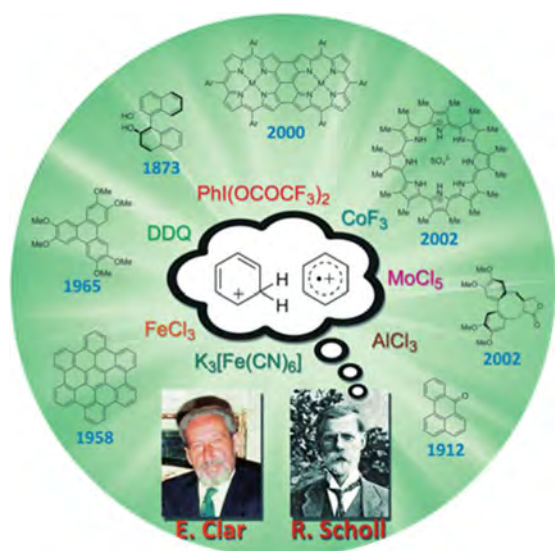
P2. K. Skonieczny, J. Jaźwiński, D. T. Gryko, *Synthesis* 2017, DOI: 10.1055/s-0036-1589053. “The Synthesis of Imidazo[1,2-*f*]phenanthridines, Phenanthro[9,10-*d*]imidazoles and Phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridines via Intramolecular Oxidative Aromatic Coupling”

P3. M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 9900-9930. “Comparison of Oxidative Aromatic Coupling and the Scholl Reaction”
Angew. Chem. 2013, 125, 10084-10115. “Oxidative aromatische Kupplung und Scholl-Reaktion im Vergleich”

P4. K. Skonieczny, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* 2015, 80, 5753–5763. „Photochemical Conversion of Phenanthro[9,10-*d*]imidazoles into π -Expanded Heterocycles” (opisana w *Synfacts* 2015, 11, 812-812. “ The Light at the End of the Tunnel is 254 nm”)

P5. K. Skonieczny, D. T. Gryko, *Chem. Asian. J.* 2016, 11, 2513–2517. “Light-Induced Direct Arylation in the Solid Crystalline State as a Strategy Towards π -Expanded Imidazoles”

P6. K. Skonieczny, J. Yoo, J. M. Larsen, E. M. Espinoza, M. Barbasiewicz, V. I. Vullev, C.-H. Lee, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 7485–7496. “How To Reach Intense Luminescence for Compounds Capable of Excited-State Intramolecular Proton Transfer?”



2. SPIS WYSTĄPIEŃ KONFERENCYJNYCH

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

1. Warsaw-Cambridge Young Scientist Meeting, Warszawa, Polska, 8-9.03.2013 “Bright, emission tunable fluorescent dyes based on imidazole and π -expanded imidazole”
2. 15th International Krutyń Summer School, Krutyń, Polska, 8-14.06.2014 „Bright, tunable emission fluorescent dyes based on imidazoles and imidazo [1,2-*f*] phenanthridine”
3. 14th Belgian Organic Synthesis Symposium (BOSS XIV), Louvain-la-Neuve, Belgia, 13-18.07.2014 „Bright, tunable emission fluorescent dyes based on imidazoles and imidazo [1,2-*f*] phenanthridine”
4. 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA), Madryt, Hiszpania, 5-10.07.2015 „Straightforward conversion of aryl-substituted imidazoles into π -expanded heterocycles”
5. 17th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA), Stony Brook, Stany Zjednoczone, 23-28.07.2017 „Straightforward conversion of aryl-substituted imidazoles into π -expanded heterocycles”

3. SPIS PUBLIKACJI NIEWCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

1. J.-Y. Park, **K. Skonieczny**, N. Aratani, A. Osuka, D. T. Gryko, C.-H. Lee, *Chem. Commun.* 2012, *48*, 8060-8062. "Calix[4]pyrroles bearing proximally *meso-meso* linking straps: synthesis and anion binding properties"
2. **K. Skonieczny**, G. Charalambidis, M. Tasior, M. Krzeszewski, A. Kalkan-Burat, A. G. Coutsolelos, D. T. Gryko, *Synthesis* 2012, *44*, 3683-3687. „General and Efficient Protocol for Formylation of Aromatic and Heterocyclic Phenols”
3. A. I. Ciuciu, **K. Skonieczny**, D. Koszelewski, D. T. Gryko, L. Flamigni, *J. Phys. Chem. C* 2013, *117*, 791–803. “Dynamics of Intramolecular Excited State Proton Transfer in Emission Tunable, Highly Luminescent Imidazole Derivatives”
4. A. I. Ciuciu, L. Flamigni, **K. Skonieczny**, D. T. Gryko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, *15*, 16907-16916. “Blue-green emitting sulphonamido-imidazole derivatives: ESIPT based excited state dynamics”
5. 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*, 12826–12832. „Gating that Suppresses Charge Recombination – the Role of Mono-*N*-Arylated Diketopyrrolopyrrole”

Zgłoszenia patentowe

1. D. T. Gryko, **K. Skonieczny**, P.410588, 2014. “Nowe związki oraz sposób ich otrzymywania”

4. WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRZEWODNIKU

Ac - acyl

AcOH - kwas octowy

Ar - aryl

Bn – benzyl

Bu – butyl

DFT - teoria funkcjonałów gęstości (*ang.* density functional theory)

ESIPT - wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym
(*ang.* excited-state intramolecular proton transfer)

Et – etyl

GM - jednostka Göppert-Mayer

ICT - wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (*ang.* intramolecular charge transfer)

Me - metyl

OLED - organiczna dioda elektroluminescencyjna (*ang.* organic light-emitting diode)

PIFA – [bis(trifluoroacetoksy)iodo]benzen

PWA - policykliczne węglowodory aromatyczne

S_{RN}1 – rodnikowo-nukleofilowa aromatyczna substytucja
(*ang.* radical-nucleophilic aromatic substitution)

TBDMS - *tert*-butylodimetylosilil

TEMPO - *N*-tlenek 2,2,6,6-tetrametylopiperydyny

TLC - cienkowarstwowa chromatografia (*ang.* thin layer chromatography)

t. pok. - temperatura pokojowa

t-Bu - *tert*-butyl

Tos - tosyl

2PA - absorpcja dwufotonowa

5. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM

Głównym celem mojej pracy było otrzymanie i zbadanie właściwości fotofizycznych nieznanych wcześniej π -sprzężonych wielopierścieniowych związków heterocyklicznych zawierających rdzeń imidazolu. Do osiągnięcia tego celu konieczne było zbadanie zakresu stosowalności oraz pogłębienie zrozumienia wymagań elektronowych różnych wersji wewnątrzcząsteczkowego sprzężenia związków aromatycznych zawierających imidazol jako jednostkę centralną. Swoje badania rozpocząłem od syntezy szeregu pochodnych imidazolu wykazujących zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT), w szczególności skupiłem się na syntezie niezbadanych jak dotąd pochodnych imidazolu o rozszerzonym systemie sprzężonych pierścieni aromatycznych. W rezultacie otrzymałem pochodne imidazolu o bardzo wysokiej wydajności kwantowej fluorescencji (do 50%) oraz ogromnym przesunięciu Stokesa (do 15000 cm^{-1}). Następnie, w celu uzyskania jeszcze korzystniejszych właściwości fotofizycznych zainteresowałem się metodami umożliwiającymi utworzenie wiązań $C_{Ar}-C_{Ar}$ pomiędzy pierścieniami aromatycznymi znajdującymi się w różnych pozycjach imidazolu. Moje starannie zaplanowane badania nad wewnątrzcząsteczkowym oksydatywnym sprzężeniem dowiodły, że reakcja ta zachodzi dla pochodnych imidazolu znacznie trudniej niż dla typowych policyklicznych związków aromatycznych. Możliwe jest jednak uzyskanie wybranych związków zawierających jedno lub więcej wiązań $C_{Ar}-C_{Ar}$, jeśli pierścienie benzenowe są aktywowane odpowiednimi grupami alkoksyłowymi. Następnie, postanowiłem wykorzystać inne metody wewnątrzcząsteczkowego sprzężenia pierścieni aromatycznych w tym reakcję bezpośredniego arylowania katalizowaną palladem. Okazało się jednak, że otrzymane pochodne zawierające podstawnik 2-halogenoarylowy w pozycji 2, ulegają reakcji wewnątrzcząsteczkowego bezpośredniego arylowania pod wpływem promieniowania ultrafioletowego. Odkryta reakcja zachodzi z bardzo dużymi wydajnościami bez względu na efekty elektronowe czy steryczne i jest możliwa do przeprowadzenia w cieple stałym. Bardzo istotne jest to, że proces ten zachodzi efektywnie również w przypadkach gdy cząsteczki substratów zawierają wolną fenolową grupę OH. W oparciu o tą obserwację zaprojektowałem oraz otrzymałem szereg podstawionych imidazo[1,2-*f*]fenantrydyn zdolnych do procesu ESIPT. Tak jak przypuszczałem, wykazują one jeszcze wyższą wydajność kwantową fluorescencji w porównaniu do niesprzężonych pochodnych imidazolu, dochodzącą do 80% zarówno w rozpuszczalnikach nie polarnych jak i polarnych, co jest bardzo istotne z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania ich jako sensorów w obrazowaniu fluorescencyjnym. Opracowane metody stały się obiecującym narzędziem w syntezie unikalnych, praktycznie nieznanych i niezbadanych imidazo[1,2-*f*]fenantrydyn oraz innych π -sprzężonych pochodnych imidazolu, posiadających korzystne właściwości optyczne. Opracowane metodologie syntetyczne są wydajne i mało kosztowne, a ciekawe właściwości optyczne produktów sprawiają, że mają one duży potencjał aplikacyjny.

6. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM / ABSTRACT IN ENGLISH

The main purpose of my work was to synthesize and investigate the photophysical properties of previously unknown π -conjugated polycyclic compounds possessing imidazole core. To achieve this goal, it was necessary to examine the scope of reactivity and to deepen the understanding of the electronic requirements of intramolecular coupling of aromatic compounds containing imidazole as a central unit. I started my research from the synthesis of a series of imidazole derivatives exhibiting excited state intramolecular proton transfer (ESIPT), in particular I focused on the synthesis of unexplored π -expanded imidazoles possessing multiple conjugated aromatic rings. As a result, I obtained a series of imidazole derivatives which exhibit large fluorescence quantum yields (up to 50%) and significant Stokes shift (up to 15000 cm^{-1}). In order to further improve the photophysical properties, I subsequently focused on methods that enabled formation of $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$ bonds between aromatic rings at different positions of imidazole core. My meticulous studies of intramolecular oxidative aromatic coupling have proven that this reaction is much more problematic in the case of imidazole derivatives compared with typical polycyclic aromatic compounds. Still, I was able to show that it is possible to selectively form $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$ bonds if the aryl substituents are activated with alkoxy groups. In the next phase of the project I decided to use other methods of intramolecular aromatic coupling reactions including direct arylation catalyzed by palladium. In the course of this study, I discovered that imidazole derivatives possessing 2-halogenoaryl substituents at position 2, undergo intramolecular direct arylation promoted by ultraviolet radiation. The discovered photochemical method is very efficient, regardless of the electronic or steric effects, and it can be carried out in solid state. It is noteworthy that this reaction occurs also for derivatives possessing free phenolic OH group. Based on this observation, I designed and synthesized a number of substituted imidazo[1,2-*f*]phenanthridines displaying ESIPT. As I suspected, they exhibit larger fluorescence quantum yields compared to less conjugated imidazole analogs, up to 80% in both non-polar and polar solvents, which is a very important requirement for the potential use as probes in fluorescence imaging. The methods that I developed have proven to be an excellent tool in the synthesis of structurally unique imidazo[1,2-*f*]phenanthridines and other π -conjugated imidazole derivatives having favorable optical properties. The developed syntheses of these novel compounds are efficient and inexpensive, and the optical properties of products makes them suitable candidates in optoelectronic applications.



7. PRZEWODNIK PO ROZPRAWIE DOKTORSKIEJ

7.1. Założenia i cel pracy

Renesans zainteresowania policyklicznymi węglowodarami 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.¹ Niebagatelne znaczenie ma również poszukiwanie nowych materiałów fluorescencyjnych oraz zainteresowanie grafenem, fullerenami i nanorurkami.² Wadami PWA są zarówno ograniczenia strukturalne wynikające z dostępnych strategii syntetycznych jak i kłopoty z ich regioselektywną funkcjonalizacją. Odpowiedzią na to mogą być heterocykliczne analogi PWA, które z racji swojej struktury znacznie łatwiej ulegają regioselektywnym przekształceniom.³ Dodatkową zaletą tych substancji jest większa różnorodność strukturalna oraz możliwość zastosowania różnych metodologii syntetycznych do ich otrzymania.

Spośród wielu interesujących aromatycznych związków heterocyklicznych rdzeniem który zwrócił moją szczególną uwagę był imidazol (Rysunek 1a). Pochodne imidazolu były i są stosowane w różnorodnych dziedzinach, ale w ostatnich latach szczególnie intensywnie w zastosowaniach związanych z szeroko pojętą optoelektroniką organiczną.⁴ Są one m. in. badane jako emitery światła niebieskiego w produkcji organicznych materiałów elektroluminescencyjnych (*ang.* organic light emitting diodes, OLEDs) o wysokich wydajnościach emisji.⁵ Dodatkową zaletą pochodnych zawierających pierścień imidazolu jest to, że mogą być one dosyć łatwo otrzymane w multikomponentowej reakcji kondensacji pomiędzy α -diketonami, aldehydami, aminami pierwszorzędowymi i octanem amonu.⁶

¹ a) R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (Wiley-VCH: New York, 1997); b) K. Takimiya, T. Jigami, M. Kawashima, M. Kodani, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4218-4227; c) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048.

² a) P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622-634; b) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163; c) S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56-58.

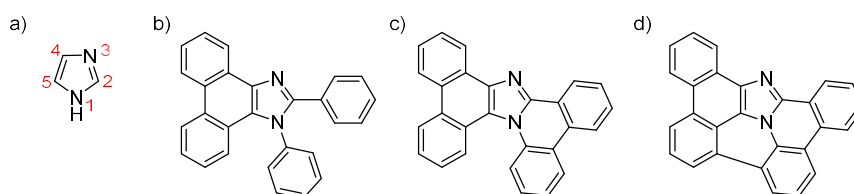
³ M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479-3716.

⁴ a) W. Y. Hung, L. C. Chi, W. J. Chen, Y. M. Chen, S. H. Chou, K. T. Wong, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10113-10119; b) S. T. Zhang, W. J. Li, L. Yao, Y. Y. Pan, F. Z. Shen, R. Xiao, B. Yang, Y. G. Ma, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11302-11304; c) C. H. Chen, W. S. Huang, M. Y. Lai, W. C. Tsao, J. T. Lin, Y. H. Wu, T. H. Ke, L. Y. Chen, C. C. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2661-2670; d) W. J. Li, D. D. Liu, F. Z. Shen, D. G. Ma, Z. M. Wang, T. Feng, Y. X. Xu, B. Yang, Y. G. Ma, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2797-2803; e) J. J. Huang, M. K. Leung, T. L. Chiu, Y. T. Chuang, P. T. Chou, Y. H. Hung, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5398-5401; f) Z. M. Wang, Y. Feng, S. T. Zhang, Y. Gao, Z. Gao, Y. M. Chen, X. J. Zhang, P. Lu, B. Yang, P. Chen, Y. G. Ma, S. Y. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20772-20779.

⁵ Y. Zhang, S. L. Lai, Q. X. Tong, M. F. Lo, T. W. Ng, M. Y. Chan, Z. C. Wen, J. He, K. S. Jeff, X. L. Tang, W. M. Liu, C. C. Ko, P. F. Wang, C. S. Lee, *Chem. Mat.* **2012**, *24*, 61-70.

⁶ a) H. Debus, *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, *107*, 199; b) B. Radziszewski, *Chem. Ber.* **1882**, *15*, 1493-1496.

Reakcję katalizuje kwas Lewisa lub Brønsteda, którym może być kwas octowy, pełniący także rolę rozpuszczalnika. Różnorodność dostępnych handlowo aromatycznych substratów będących prekursorami pochodnych 1,2,4,5-tetraaryloimidazolu umożliwia syntezę tych związków o prawie dowolnej kombinacji podstawników. Ta różnorodność strukturalna z kolei, wydaje się otwierać drogę do otrzymania heterocyklicznych analogów PWA, w których wybrane lub wszystkie pierścienie aromatyczne są połączone ze sobą tworząc unikalne π -sprzężone wielopierścieniowe analogi imidazolu. Do tej pory znane były głównie fenantro[9,10-*d*]imidazole otrzymywane w reakcji Debusa-Radziszewskiego z fenantro-9,10-chinonu (Rysunek 1b).⁷ Związki heterocykliczne zawierające wiązania C_{Ar}-C_{Ar} pomiędzy podstawnikami aromatycznymi w pozycjach 1 i 2 były do niedawna bardzo rzadko badane.⁸ Analogiczne fenantro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]fenantrydiny (Rysunek 1c) były otrzymane tylko dwukrotnie.⁹



Rysunek 1. a) Struktura i numeracja atomów w imidazolu; b) fenantro[9,10-*d*]imidazol; c) fenantro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]fenantrydina; d) 4*bI*,15-diazadibenzo[*fg,ij*]cyclopenta[*rst*]-pentafen.

Głównym celem mojej pracy było otrzymanie nieznanymi wcześniej π -sprzężonych wielopierścieniowych związków heterocyklicznych zawierających rdzeń imidazolu. Aby osiągnąć ten cel postanowiłem zbadać zakres stosowalności oraz pogłębić zrozumienie wymagań elektronowych różnych wersji wewnątrzcząsteczkowego sprzężenia związków aromatycznych zawierających imidazol jako jednostkę centralną. W zależności od gęstości

⁷ a) A. H. Cook, D. H. Jones, *J. Chem. Soc.* **1941**, 278; b) F. C. Krebs, M. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6169-6173.

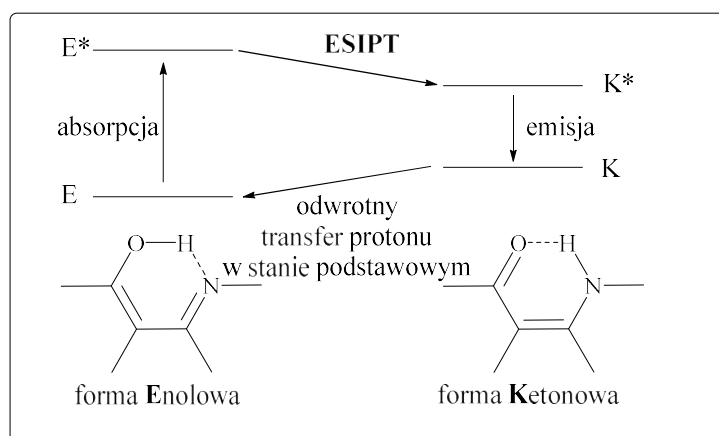
⁸ a) N. T. Patil, A. K. Mutyala, P. G. V. V. Lakshmi, P. V. K. Raju, B. Sridhar, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1999-2007; b) J. Kato, Y. Ito, R. Ijuin, H. Aoyama, T. Yokomatsu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3794-3797; c) A. D. C. Parenty, Y. F. Song, C. J. Richmond, L. Cronin, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2253-2256; d) C. Xie, Y. Zhang, Z. Huang, P. Xu, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5431-5434; e) I. Cerňa, R. Pohl, B. Klepetárová, M. Hocek, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2302-2308; f) Y. Hu, Y. Sun, J. Hu, T. Zhu, T. Yu, Q. Zhao, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 797; g) D. Takeda, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Heterocycles* **2012**, *86*, 487-496; h) L. Yan, D. Zhao, J. Lan, Y. Cheng, Q. Guo, X. Li, N. Wu, J. You, *J. Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 7966; i) J. Liu, N. Zhang, Y. Yue, G. Liu, R. Liu, Y. Zhang, K. Zhuo, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7683-7687; j) C. Chen, G. Shang, J. Zhou, Y. Yu, B. Li, J. Peng, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1872-1875; k) J. Gao, Y. Shao, J. Zhu, J. Zhu, H. Mao, X. Wang, X. Lv, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9000-9008.

⁹ a) J. W. Barton, A. R. Grinham, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1256-1259; b) W. Pisula, F. Dierschke, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4058-4064.

elektronowej centrów reakcyjnych, ulegających reakcji sprzężenia ($C_{Ar}-X + C_{Ar}-H$ lub $C_{Ar}-H + C_{Ar}-H \rightarrow C_{Ar}-C_{Ar}$) postanowiłem zastosować wewnątrzcząsteczkowe oksydatywne sprzężenie¹⁰ oraz bezpośrednie arylowanie.¹¹ Nie mniej istotnym celem mojej pracy było zbadanie właściwości fotofizycznych tych związków.

Równolegle postanowiłem tak zaprojektować syntezę π -sprzężonych pochodnych imidazolu, żeby pomiędzy zasadowym atomem azotu imidazolu, a podstawnikiem arylowym w pozycji 2 mogło występować wiązanie wodorowe, mogące uczestniczyć w procesie wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT, *ang.* excited-state intramolecular proton-transfer).

ESIPT polega na szybkim przeniesieniu w stanie wzbudzonym cząsteczki protonu z grupy hydroksylowej (lub innej o podobnym charakterze tzn. zawierającej kwasowe wiązanie X-H) do akceptora protonów, jakim jest tlen karbonylowy lub zasadowy atom azotu (Rysunek 2).¹² Emisja powstałego tautomeru ulega znacznemu batochromowemu przesunięciu w stosunku do absorpcji, co prowadzi do bardzo dużego przesunięcia Stokesa. Z procesem tym związana jest również możliwość występowania podwójnej fluorescencji, która zachodzi w przypadku gdy ESIPT nie jest bardzo efektywny (i emitują obie formy cząsteczki w stanie wzbudzonym tzn. enolowa i ketonowa).



Rysunek 2. Mechanizm wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT).

¹⁰ a) S. R. Waldvogel, D. Mirk in *Handbook of CH-Transformations*, ed. G. Dyker, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, I, 251-261; b) A. A. O. Sarhan, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2730-2744.

¹¹ a) C. B. Bheeter, L. Chen, J.-F. Soulé, H. Doucet, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 2005-2049; b) R. Rossi, M. Lessi, C. Manzini, G. Marianetti, F. Bellina, *Synthesis* **2016**, 48, 3821-3862; c) R. Rossi, F. Bellina, M. Lessi, C. Manzini, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 17-117.

¹² a) A. Weller, *Naturwissenschaften* **1955**, 42, 175-176; b) A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail, *Chem. Phys.* **1996**, 207, 477-498; c) J. E. Kwon, S. Y. Park, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3615-3642; d) A. J. Stasyuk, P. Cywiński, D. T. Gryko, *J. Photochem. Photobiol. C: Reviews* **2016**, 28, 116-137.

W tym kontekście prace eksperymentalne wykonane w ostatnich dziesięcioleciach wykazały, że znacznie większą wydajność kwantową fluorescencji wykazują cząsteczki zawierające pięcioczłonowe pierścienie heterocykliczne zawierające atom azotu z wolną parą elektronową.¹³ Teoretyczna praca Parka i współpracowników pogłębiła to spostrzeżenie.¹⁴ Pomimo to, uzyskanie naprawdę wysokich wydajności kwantowych fluorescencji dla związków wykazujących ESIPT jest trudnym zadaniem i osiągnięcie tego celu było dodatkowym elementem mojej pracy doktorskiej. Połączenie wysokich wydajności kwantowych fluorescencji i ESIPT ma tę zaletę, że pozwala na uzyskanie związków o znacznym przesunięciu Stokesa co jest bardzo pożądane, gdyż struktury te charakteryzują się unikalnymi właściwościami fotofizycznymi. Nie obserwuje się na przykład wygaszania fluorescencji poprzez autoabsorpcję wyemitowanych fotonów.

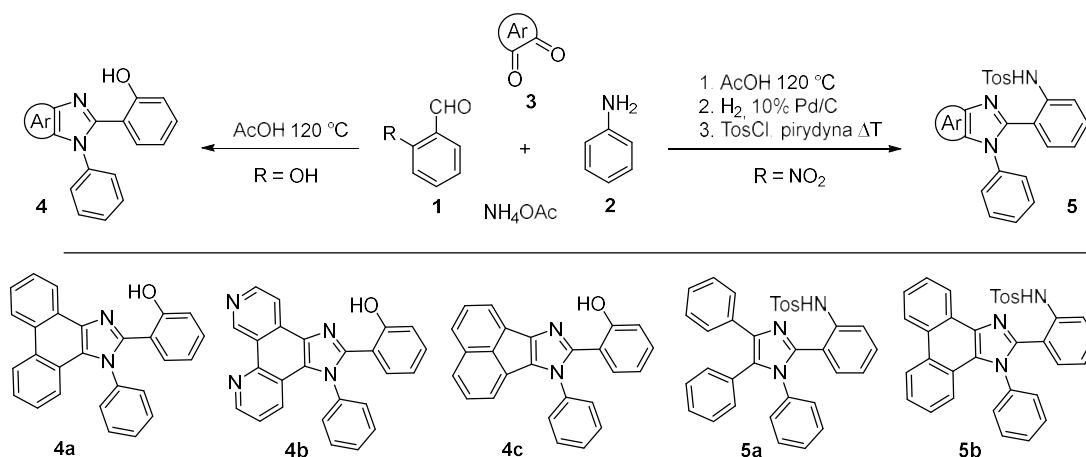
Wszystkie wymienione powyżej cele uzupełniają się wzajemnie. W ramach pracy projektowałem unikalne strukturalnie π -rozszerzone pochodne imidazolu, odznaczające się jednocześnie interesującymi właściwościami optycznymi, za co w głównej mierze odpowiada ESIPT. Praca ta, chociaż mająca charakter badań podstawowych, zaprojektowana była jako wstęp do przyszłego wykorzystania pochodnych imidazolu w szeroko rozumianej optoelektronice.

7.2. Wstępne prace dotyczące syntezy pochodnych imidazolu, w których występuje wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym

Swoje badania rozpocząłem od syntezy szeregu pochodnych imidazolu wykazujących ESIPT. Skoncentrowałem się na syntezie niezbadanych jak dotąd analogów imidazolu o rozszerzonym systemie sprzężonych pierścieni aromatycznych, a w szczególności na pochodnych fenantro[9,10-*d*]imidazoli. Wszystkie docelowe substancje otrzymałem metodą Debusa-Radziszewskiego (Schemat 1).

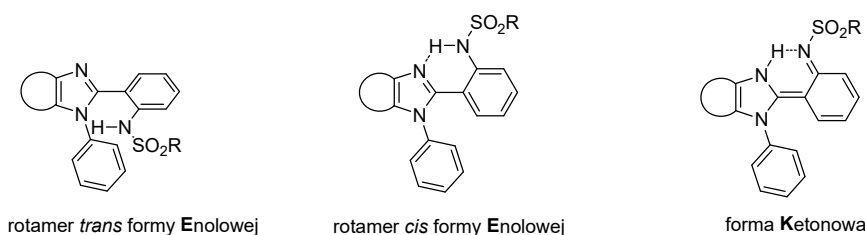
¹³ a) S. Park, J. E. Kwon, S. Y. Park, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8878-8884; b) S. Park, J. E. Kwon, S. H. Kim, J. Seo, K. Chung, S.-Y. Park, D.-J. Jang, B. M. Medina, J. Gierschner, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14043-14049; c) N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4932-4939.

¹⁴ S. Kim, J. Seo, S. Y. Park, *J. Photoch. Photobiol. A* **2007**, *191*, 19-24.



Schemat 1. Synteza pochodnych imidazolu wykazujących ESIPT.

Dla zsyntezowanych π -rozszerzonych pochodnych zostały następnie zbadane parametry fotofizyczne (dr Lucia Flamigni, Bolonia, Włochy). Dla niektórych otrzymanych cząsteczek zarejestrowano bardzo wysoką wydajność kwantową fluorescencji (Φ_{fl} do 50%) jak na substancje w których zachodzi ESIPT. Związki te charakteryzują się również bardzo dużym przesunięciem Stokesa (6000-15000 cm⁻¹). Okazało się, że dla pochodnych fenolowych w rozpuszczalnikach protycznych występuje emisja zarówno formy enolowej jak i formy ketonowej. Wynika to z konkurencji pomiędzy wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym a międzycząsteczkowym z udziałem cząsteczek ROH. Ta zależność ESIPT od polarności rozpuszczalnika jest znacznie mniejsza dla pochodnych **5a** i **5b**, w których grupa hydroksylowa (odpowiedzialna za proces ESIPT) została zastąpiona przez grupę NHR, gdzie R ma charakter silnie elektrono-akceptorowy (Rysunek 3). Opierając się na interpretacji zaproponowanej przez Fahrni'ego i współpracowników¹⁵ uważam, że wynika to z termodynamicznej stabilizacji rotameru *cis* względem rotameru *trans*, która jest większa niż dla odpowiednich fenoli ponieważ przekształcenie wzajemne obu rotamerów wymaga rehybrydyzacji sulfonamidowego atomu azotu, co z kolei wymagałoby utraty stabilizującej energii rezonansowej.



Rysunek 3. Struktury form enolowej i ketonowej sulfonamidowych pochodnych imidazolu.

¹⁵ C. J. Fahrni, M. M. Henary, D. G. VanDerveer, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7655-7663.

Zaintrygował mnie również wpływ wypłaszczenia chromoforu na właściwości absorpcyjne i emisyjne pochodnych imidazolu wykazujących ESIPT. Okazało się, że obecność dodatkowego wiązania $C_{Ar}-C_{Ar}$ różniąca fenantro[9,10-*d*]imidazole **4a**, **5b** w stosunku do 1,4,5-trifenylo-2-(2-hydroksyfenylo)imidazolu^{13a} i związku **5a** przesunęła absorpcję tych pierwszych o 60-80 nm w kierunku fal dłuższych. Emisja natomiast ulega nieznacznemu przesunięciu (10-15 nm), co powoduje, że sprzężone układy mają mniejsze wartości przesunięcia Stokesa. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że kąty dwuścienne pomiędzy podstawnikami fenylowymi i imidazolem są znacznie mniejsze w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym. Oznacza to, że o ile geometrie cząsteczek **5a** (zawierającej dwa pierścienie benzenowe w pozycjach 4 i 5) i **5b** (zawierającej płaski szkielet fenantro[9,10-*d*]imidazolu) w stanie podstawowym są odmienne, to w stanie wzbudzonym nie różnią się znacząco. Imidazole **4a** i **5b** cechuje jednak wyższa wydajność kwantowa fluorescencji w rozpuszczalnikach aprotycznych (w chlorku metylenu odpowiednio **5a** 36%, **5b** 52%).

W przypadku analogu ESIPT z jednostką fenantrolinową **4b** zarejestrowałem podobne parametry fotofizyczne co w układzie fenanatrenowym **4a**, obniżeniu uległa jedynie intensywność emisji. Interesującym przykładem okazał się związek **4c** otrzymany z acenaftochinonu, w którym zarejestrowałem dość duże przesunięcie Stokesa ($6000-6500\text{ cm}^{-1}$) charakterystyczne dla formy ketonowej ESIPT, jednakże jego właściwości fotofizyczne po przeprowadzaniu go w odpowiedni produkt metylowania nie uległy praktycznie żadnym zmianom, co z kolei świadczy o braku występowania tego zjawiska.

Dla wybranych związków **4** i **5** zbadana została również absorpcja dwufotonowa (2PA) (dr Mireille Blanchard-Desce, Bordeaux, Francja). Okazało się, że wartości przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową są dosyć niskie ($<100\text{ GM}$), jednakże ze względu na to, że 2PA nie było nigdy badane dla tego typu związków organicznych, badania te stanowią cenny wkład i są wstępem do wykorzystania tego typu związków w dwufotonowej mikroskopii fluorescencyjnej.

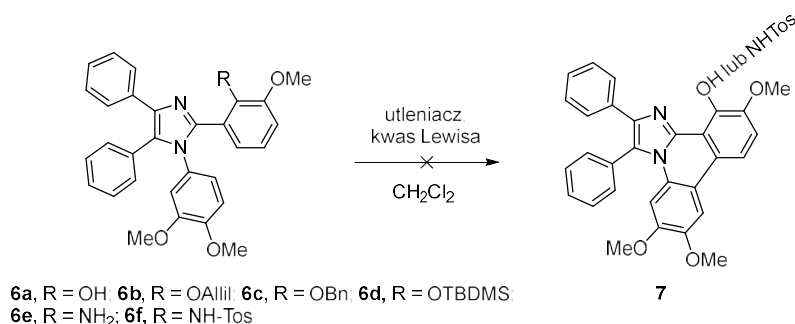
Wyniki zawarte w tym rozdziale opisane są w publikacji *J. Mater. Chem.* **2012** [P1].

7.3. Badanie reakcji wewnątrzcząsteczkowego oksydacyjnego sprzężenia dla tetra-podstawionych oraz π -sprzężonych pochodnych imidazolu

W kolejnym etapie badań, w odpowiedzi na rysujące się w tej tematyce wyzwanie dotyczące zaprojektowania i syntezy cząsteczek wykazujących ESIPT o znacznie przesuniętej emisji (>500 nm) przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej wydajności kwantowej fluorescencji, skoncentrowałem się na próbach otrzymania analogów imidazolu, w których rotacja pierścienia z grupą funkcyjną odpowiedzialną za proces ESIPT jest zablokowana w wyniku sprzężenia z sąsiednim pierścieniem aromatycznym.

Cel ten postanowiłem początkowo osiągnąć poprzez wykorzystanie reakcji wewnątrzcząsteczkowego oksydacyjnego sprzężenia, która umożliwia tworzenie wiązań $C_{Ar}-C_{Ar}$ pomiędzy dwoma bogatymi w elektrony centrami reakcyjnymi.¹⁰ By zrealizować ten plan, otrzymałem odpowiednie pochodne imidazolu, które oprócz grupy hydroksylowej czy sulfonamidowej, odpowiedzialnych za ESIPT zawierały również dodatkowo grupy metoksyowe, których obecność bardzo często umożliwia zajście reakcji wewnątrzcząsteczkowego oksydacyjnego sprzężenia.¹⁶ Niestety próby sprzężenia otrzymanych z tych reagentów związków, prowadziły w większości przypadków do utlenienia grupy hydroksylowej lub powstania pomiędzy nią, a zasadowym atomem azotu kompleksów z kwasami Lewisa, użytymi w celu aktywacji utleniaczy (Schemat 2).

Z kolei gdy w tych pochodnych zabezpieczyłem grupę hydroksylową, przy użyciu bromku allilowego, benzyłowego lub chlorku *tert*-butylodimetylosililowego, obserwowałem w trakcie prób wewnątrzcząsteczkowego oksydacyjnego sprzężenia usunięcie tych grup lub brak reakcji, pomimo dużego nadmiaru użytego utleniacza.

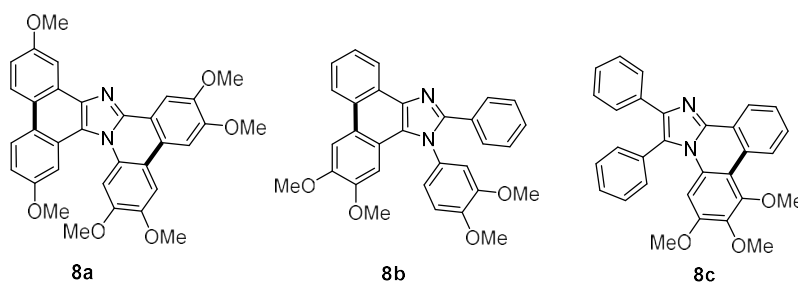
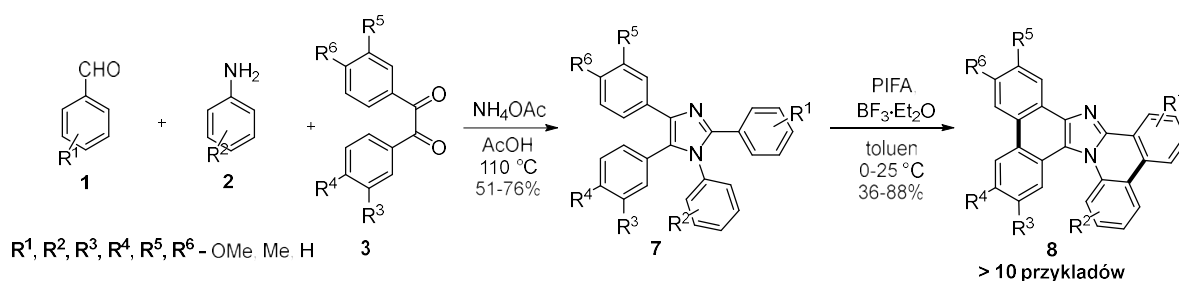


Schemat 2. Próby otrzymania π -sprzężonych imidazolu pochodnych wykazujących ESIPT za pomocą wewnątrzcząsteczkowego oksydacyjnego sprzężenia.

¹⁶ D. A. Whiting, *Oxidative Coupling of Phenols and Phenol Ethers*. In *Comprehensive Organic Synthesis*, (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon: Oxford, **1991**, 3, 659–703.

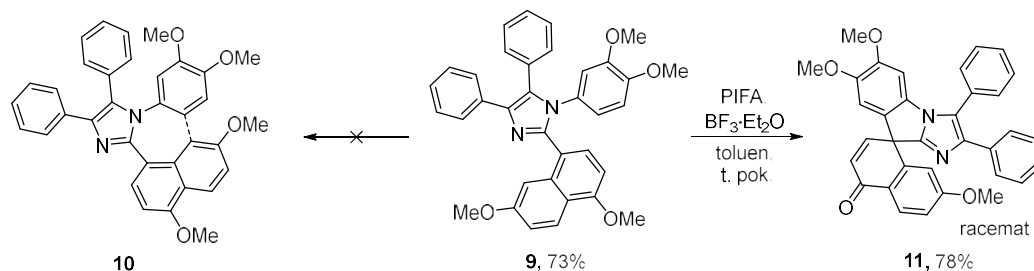
By zrozumieć te niespodziewane problemy w wytworzeniu wiązania $C_{Ar}-C_{Ar}$, prowadzącego do powstania pochodnych imidazo[1,2-*f*]fenantrydyn wykazujących ESIPT, postanowiłem dogłębnie zbadać wymagania elektronowe i możliwości zastosowania reakcji oksydacyjnego sprzężenia dla różnych pochodnych imidazolu. Szczególnie interesujące wydały mi się próby regioselektywnego wytworzenia pojedynczych wiązań pomiędzy pierścieniami benzenowymi przyłączonymi do różnych pozycji imidazolu oraz otrzymanie w pełni sprzężonej pochodnej 1,2,4,5-tetraaryloimidazolu – cząsteczki, w której wszystkie pierścienie aromatyczne są połączone ze sobą tworząc unikalny π -sprzężony wielopierścieniowy analog imidazolu (Rysunek 1d).

Badając reakcję oksydacyjnego sprzężenia wykazałem, że przy użyciu tej metody możliwe jest wytworzenie tylko dwóch wiązań $C_{Ar}-C_{Ar}$ pomiędzy pierścieniami aryłowymi w pozycjach 1 i 2 oraz 4 i 5 imidazolu. Wszelkie próby wymuszenia reakcji w takim kierunku by powstało wiązanie $C_{Ar}-C_{Ar}$ pomiędzy pierścieniami 1 i 5 zakończyły się niepowodzeniem. Prowadziły one do rozpadu substratu albo do sprzężenia innych pierścieni, co było dosyć zaskakującym rezultatem ze względu na występowanie w nich znacznie mniejszej gęstości elektronowej w porównaniu do pierścieni 1 i 5, pomiędzy którymi oczekiwano tej reakcji (Schemat 3).



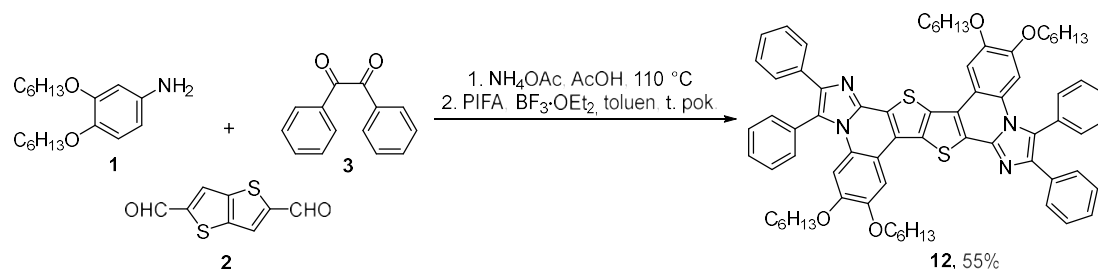
Schemat 3. Synteza π -rozszerzonych pochodnych imidazolu za pomocą wewnątrzcząsteczkowego oksydacyjnego sprzężenia.

Z kolei próba wytworzenia siedmioczłonowego pierścienia w pochodnej imidazolu z odpowiednią jednostką 4,7-dimetoksynaftalenową doprowadziła do powstania produktu niefluorescencyjnego. Po wnikliwej analizie widm ^1H , ^1H COSY, ^{13}C - ^1H HSQC, ^{13}C - ^1H HMBC oraz pomocy metod obliczeniowych DFT okazało się, że powstała nietypowa struktura **11**, o nieznanym jak dotąd rdzeniu (Schemat 4).



Schemat 4. Produkt oksydacyjnego sprzężenia pochodnej imidazolu zawierającej podstawnik 4,7-dimetoksynaftalenylowy w pozycji 2.

Przedstawioną metodologię wykorzystałem również do syntezy heterocyklicznych analogów PWA posiadających kilka rdzeni imidazolu. W rezultacie otrzymałem π -sprężone pochodne imidazolu z ugrupowaniem fluorenu, a także tieno[3,2-*b*]tiofenu, które cechowały się wysoką wydajnością kwantową fluorescencji ($\Phi_{\text{fl}} = 60\text{-}100\%$) (Schemat 5).



Schemat 5. Synteza przykładowego wielopierścieniowego związku heterocyklicznego posiadającego dwa rdzenie imidazolu poprzez wewnątrzcząsteczkowe oksydacyjne sprzężenie.

Dla wszystkich układów wykonałem badania fotofizyczne. W celu wyciągnięcia wniosków dotyczących wpływu rozszerzenia chromoforu na właściwości fotofizyczne pochodnych imidazolu przeanalizowałem otrzymane widma absorpcyjne i emisyjne dla sprzężonych i niesprężonych cząsteczek. Absorpcja sprzężonych pochodnych jest nieznacznie przesunięta batochromowo, co jest szczególnie widoczne w przypadku związków, w których wytworzyłem więcej niż jedno wiązanie np. w układach z dwoma rdzeniami imidazolu. Układy takie cechowały się również wyższą wydajnością kwantową fluorescencji,

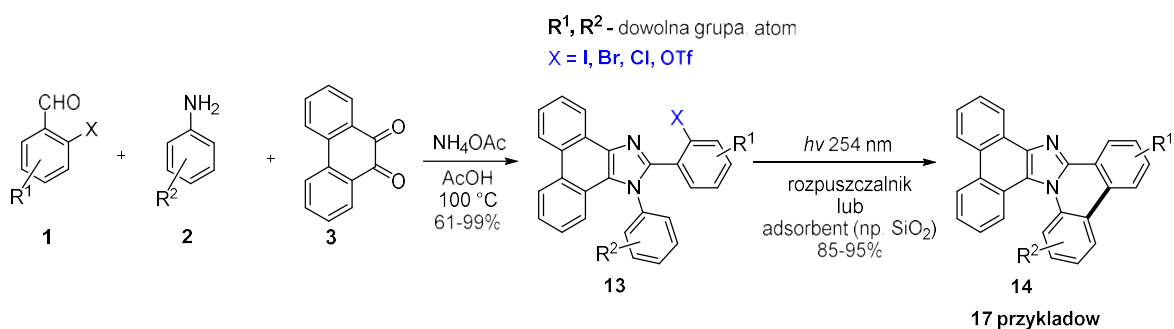
co jest związane ze zmniejszoną na skutek usztywnienia cząsteczki, możliwością bezpromienistej relaksacji ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. Wspólną cechą wszystkich związków, bez względu na ich wypłaszczenie, była silna niebieska emisja w zakresie 350–480 nm.

Wyniki zawarte w tym rozdziale opisane są w publikacjach *Synthesis* **2017** [P2] oraz *Chem. Eur. J.* **2016** (materiały uzupełniające) [P6].

Zainspirowany zarówno udanymi jak i nieudanymi eksperymentami w obrębie reakcji oksydacyjnego sprzęgania związków aromatycznych wziąłem udział w pisaniu przeglądu na ten temat – *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013** [P3].

7.4. Fotochemiczne bezpośrednie arylowanie w syntezie π -sprzężonych pochodnych imidazolu

Pewna nieprzewidywalność reakcji wewnątrzcząsteczkowego oksydacyjnego sprzęgania związków aromatycznych zainspirowała mnie do wykorzystania w dalszym toku badań reakcji bezpośredniego arylowania.¹¹ Zaprojektowałem i otrzymałem odpowiednie substraty do tej reakcji tzn. pochodne z podstawnikiem 2-halogenoarylowym w pozycji 2 imidazolu (Schemat 6). Analizując płytki TLC zauważyłem, że substraty **13** ulegają fotochemicznemu przekształceniu w dokładnie takie π -sprzężone pochodne, które zamierzałem uzyskać poprzez reakcję z katalizatorem palladowym.

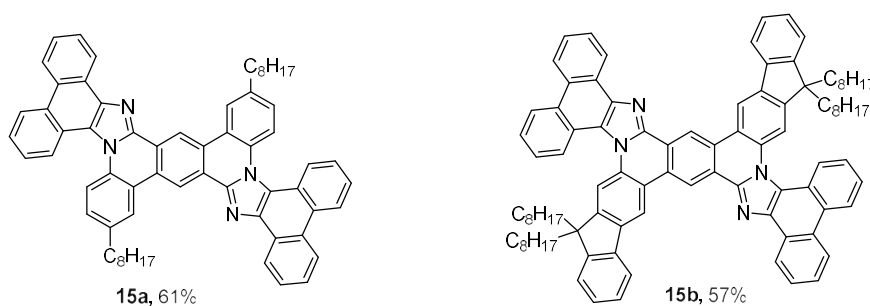


Schemat 6. Synteza π -rozszerzonych pochodnych imidazolu za pomocą fotochemicznego arylowania.

Dogłębne zbadanie tej nowoodkrytej metody fotochemicznego bezpośredniego arylowania na substratach będących pochodnymi imidazolu zaowocowało otrzymaniem unikalnych strukturalnie związków heterocyklicznych. Wykazałem, że metoda ta umożliwia przekształcenie dowolnie podstawionych fenantro[9,10-*d*]imidazoli w sprzężone pochodne w bardzo łagodnych warunkach. Synteza jest łatwa, wydajna i mało kosztowna (związki zwykle

wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej bez użycia chromatografii). Co istotne, reakcja w przeciwieństwie do innych tego typu metod tworzenia wiązań arylowych zachodzi z bardzo dużymi wydajnościami bez względu na efekty elektronowe czy steryczne substratów. Umożliwia nawet otrzymanie układów z siedmioczłonowym pierścieniem, które nie były wcześniej znane w literaturze. Reakcja jest inicjowana wyłącznie promieniowaniem ultrafioletowym. Warto dodać, że chociaż fotochemiczne bezpośrednie arylowanie jest znane w literaturze warunki prowadzenia tej reakcji są zazwyczaj bardzo ostre (użycie bardzo mocnych zasad, wysoka temperatura itd.).^{17,18}

Uniwersalność i praktyczność tej metody spowodowały, że stała się dla mnie głównym narzędziem w syntezie unikalnych strukturalnie π -sprzężonych związków poliaza-heterocyklicznych, posiadających korzystne właściwości fotofizyczne (Rysunek 4). Związki z wieloma skondensowanymi rdzeniami imidazolu, wykazują bardzo wysokie wydajności kwantowe fluorescencji (75-90%) oraz wysokie molowe współczynniki absorpcji (>65 000).



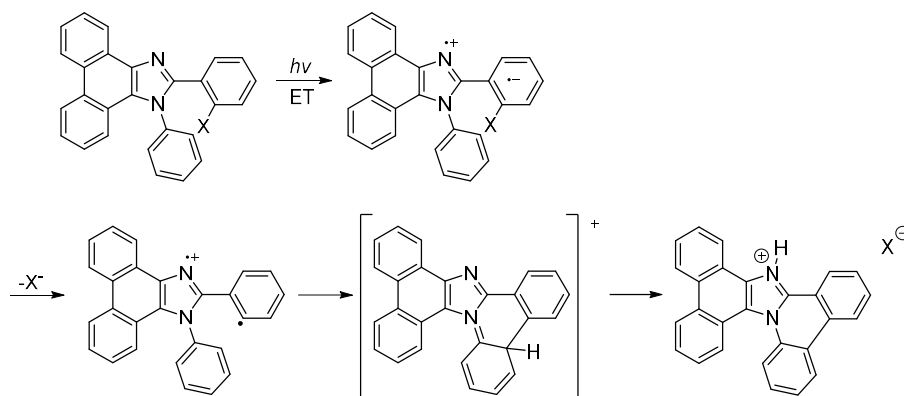
Rysunek 4. Otrzymane fotochemicznie wielopierścieniowe związki heterocykliczne posiadające dwa rdzenie imidazolu.

W celu zbadania mechanizmu tego procesu fotochemicznego wykonałem liczne próby prowadzenia reakcji z różnymi reagentami, mogącymi wpływać na szybkość reakcji. Okazało się, że zmiatacze rodników, tj. TEMPO nie wpływają na przebieg reakcji, natomiast dodatek akceptora elektronów jakim jest *m*-dinitrobenzen ją spowalnia. To sugeruje, że oczekiwany anionorodnik powstały z X-podstawionego pierścienia może stracić X⁻ lub oddać elektron do *m*-dinitrobenzenu. Reakcję natomiast przyspiesza benzofenon, który jest uczulaczem stanu

¹⁷ a) V. Dichiarante, M. Fagnoni, A. Albini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6495; b) J. F. Guastavino, M. E. Buden, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9104-9111; c) S. Protti, M. Fagnoni, A. Albini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5675-5678; d) M. E. Budén, V. B. Dorn, M. Gamba, A. B. Pierini, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2206-2218.

¹⁸ Równoległe z moim artykułem, ukazała się publikacja Peng'a i współpracowników opisująca transformację dwóch fenantro[9,10-*d*]imidazoli w fenantro[9,10':4,5]imidazo[1,2-*f*]fenantrydiny poprzez tandemową reakcję bezpośredniego arylowania i oksydacyjnego wewnątrzcząsteczkowego sprzęgania. G. Zhao, C. Chen, Y. Yue, Y. Yu, J. Peng, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2827-2834.

trypletowego (*ang.* triplet sensitizer). Obserwacje te wskazują, że najbardziej prawdopodobny jest mechanizm rodnikowo-nukleofilowej aromatycznej substytucji ($S_{RN}1$) (Schemat 7).



Schemat 7. Proponowany mechanizm fotochemicznego arylowania.

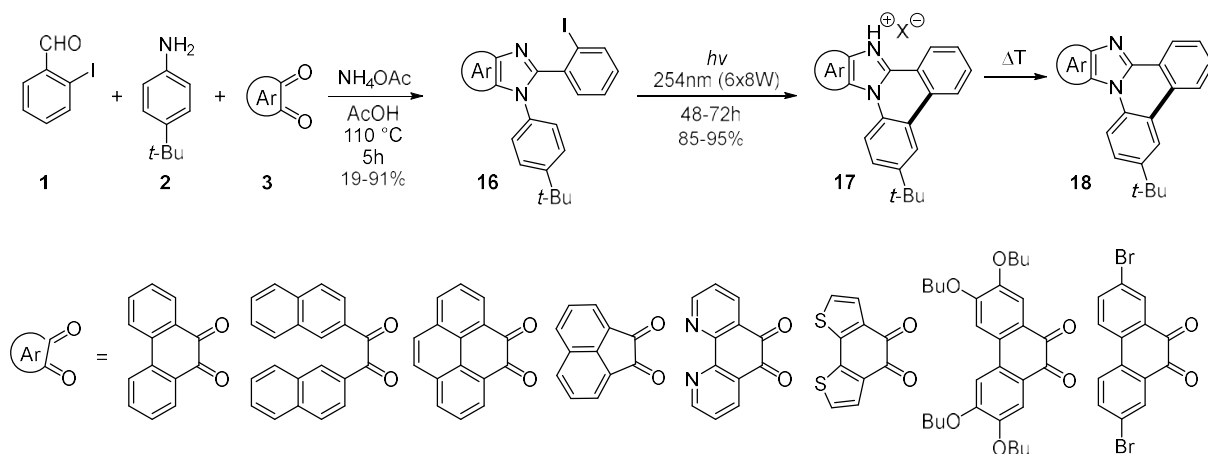
W pierwszej kolejności w wyniku przeniesienia elektronu w stanie wzbudzonym cząsteczki tworzy się para: anionorodek i kationorodek. Następnie związek ulega rozszczepieniu heterolitycznemu w celu wytworzenia anionu odpowiedniego chlorowca X^- i rodnika arylowego $Ar\cdot$. W końcowym etapie wewnątrzcząsteczkowa cyklizacja prowadzi do powstania produktu w postaci kationu.

Dla wszystkich otrzymanych związków heterocyklicznych zmierzyłem podstawowe właściwości fotofizyczne, tj. widma absorpcji i emisji. W sprzężonych układach obserwuje się na ogół 20-30 nm batochromowe przesunięcie maksimów absorpcji oraz znaczny wzrost molowych współczynników absorpcji względem niesprzężonych układów. W przypadku cyklizacji związku z jednostką pirydynową w pozycji 2 imidazolu, przesunięcie absorpcji było znacznie większe (90 nm). Prawdopodobnie jest to związane z wytworzeniem się chromoforu typu 'push-pull' pomiędzy wypłaszczoną częścią ubogą w elektrony pirydyną a stosunkowo bogatym w elektrony fenantroimidazolem.

Wydajności kwantowe fluorescencji związków mających rdzeń fenantro[9',10':4,5]imidazo[1,2-f]fentantrydyny były dosyć wysokie ($\Phi_F = 30-50\%$). Zgodnie z oczekiwaniami w przypadku nowych π -sprzężonych imidazoli przesunięcie Stokesa zostało zredukowane. Istotnym wyjątkiem był związek otrzymany z 2-naftyloaminy, który charakteryzował się niezwykle dużym przesunięciem Stokesa (102 nm) w porównaniu do jego prekursora (7 nm).

Moim kolejnym celem było wykazanie, że tego typu fotochemiczne bezpośrednie arylowanie można wykonać w ciele stałym. Na początku wykonałem eksperymenty polegające na naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym proszku mikrokrystalicznego lub cienkiego filmu odpowiednich pochodnych imidazolu, posiadających różne atomy chlorowca (I, Br, Cl). Wykazałem, że reakcja zachodzi tylko na powierzchni kryształów, natomiast w przypadku naświetlania cienkiego filmu, jedynie jodopochodne ulegają niemal stuprocentowej konwersji do oczekiwanego sprzężonego produktu. Reakcja z bromo- i chloropochodną zachodzi znacznie wolniej, konwersja po 7 dniach w przypadku tych pierwszych była na poziomie 60%, a drugich tylko 20%.

Zaprojektowałem więc serię jodopochodnych imidazolu różniących się częścią aromatyczną pochodzącą od diketonu, które w dalszej kolejności poddałem naświetlaniu w reaktorze wyposażonym w 6 lamp o długości fali emitowanego światła 254 nm (każda o mocy 8 W) (Schemat 8).



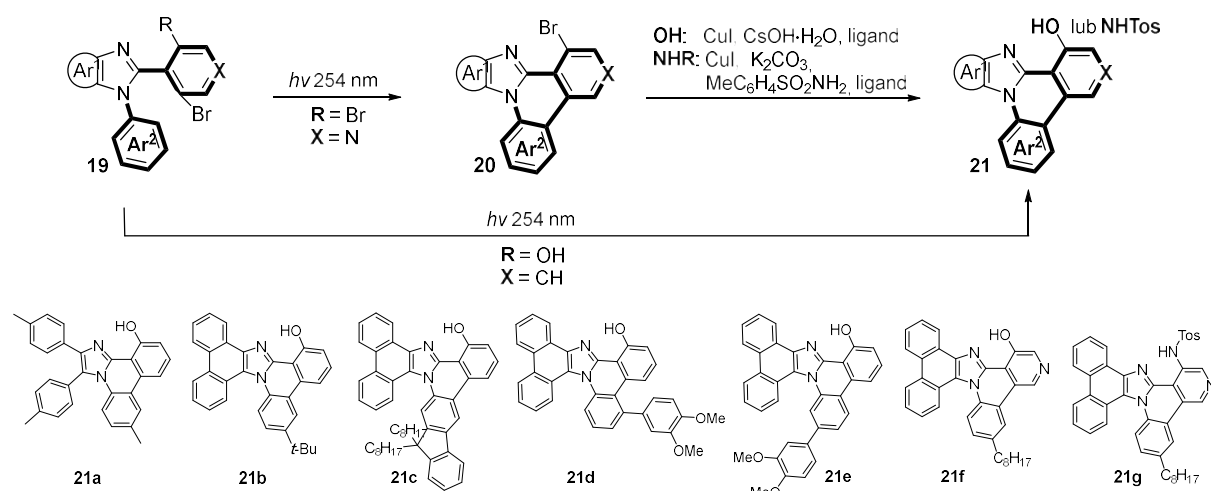
Schemat 8. Wewnętrzna arylowanie jodopochodnych imidazolu w ciele stałym.

Opisany fotochemiczny proces w większości przypadków był bardzo efektywny, wydajności reakcji mieściły się w zakresie 85-95%. Widma ^1H NMR wykonane bezpośrednio po reakcji w kilku przypadkach nie wskazywały na obecność zanieczyszczeń. Po naświetlaniu produkt występował początkowo w formie soli imidazoliowej, która stosunkowo łatwo traciła cząsteczkę HX podczas ogrzewania w rozpuszczalniku. Wysokie wydajności sprawiają, że proces ten może być potencjalnie wykorzystywany do tworzenia skondensowanych pochodnych imidazoli na powierzchni prototypów różnych urządzeń.

Wyniki zawarte w tym rozdziale opisane są w publikacjach *J. Org. Chem.* **2016** [P4] oraz *Chem. Asian J.* **2016** [P5].

7.5. Fotochemiczne bezpośrednie arylowanie w syntezie π -sprzężonych pochodnych imidazolu, w których występuje wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym

W oparciu o omówioną w poprzednim rozdziale metodę fotochemicznego bezpośredniego arylowania, zaprojektowałem oraz otrzymałem szereg podstawionych imidazo[1,2-*f*]fenantrydyn i fenantro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]fenantrydyn wykazujących wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym (Schemat 9).

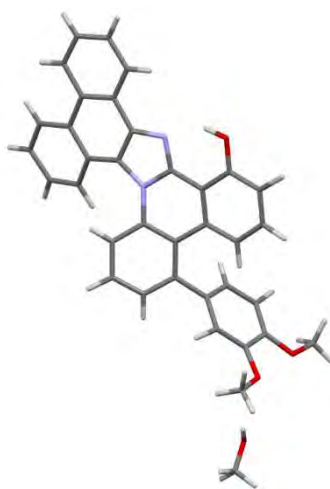


Schemat 9. Synteza π -rozszerzonych pochodnych imidazolu zdolnych do procesu ESIPT.

Docelowe związki otrzymałem dwiema metodami. Pierwsza z nich polegała na wykorzystaniu w syntezie rdzenia imidazolu 2-bromo-6-hydroksybenzaldehydu, otrzymanego w reakcji Reimer'a–Tiemann'a z 3-bromofenolu, a następnie fotochemiczną cyklizację otrzymanego imidazolu do odpowiedniej imidazo[1,2-*f*]fenantrydyny. Druga strategia polegała na wykorzystaniu aldehydu podstawionego w obu pozycjach *ortho* atomami bromu, w którym jeden atom zostaje wykorzystany w fotochemicznej cyklizacji, a drugi na wprowadzenie w następczej reakcji Ullmanna grupy hydroksylowej czy amidowej odpowiedzialnej za ESIPT.

Tak jak przypuszczałem, zwiększenie ilości sprzężonych pierścieni aromatycznych, planarność struktur oraz wytworzenie cząsteczek, w których istnieje możliwość wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT, *ang.* intramolecular charge transfer) w wielu przypadkach spowodowało duże zmiany we właściwościach optycznych w stosunku do omawianych w rozdziale 4.2 tetra-arylo-imidazoli i fenantro[9,10-*d*]imidazoli. Otrzymane π -sprzężone analogi wykazują jeszcze wyższą wydajność kwantową fluorescencji, dochodzącą do 80% zarówno w rozpuszczalnikach niepolarnych jak i polarnych, co jest bardzo istotne

z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania ich jako fluoroforów w obrazowaniu fluorescencyjnym. Tę właściwość można wytłumaczyć zablokowaną (na skutek sprzężenia pierścieni benzenowych ulokowanych w pozycjach 1 i 2 imidazolu - Rysunek 5) rotacją pierścienia odpowiedzialnego za proces ESIPT, co sprawia, że tworzące się wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe jest silniejsze i nie ulega zerwaniu nawet w obecności rozpuszczalników protycznych. Dodatek kwasów natomiast powoduje protonowanie zasadowego atomu azotu co uniemożliwia ESIPT, i w konsekwencji powoduje, że fluorescencja pochodzi głównie z formy enolowej.



Rysunek 5. Struktura krystalograficzna związku **21d** (CCDC 1437479).

Nieco inne właściwości zanotowałem w przypadku związków z ugrupowaniem 3-hydroksy bądź 3-(metylobenzeno)sulfonamidopirydyny. Takie pochodne charakteryzują się występowaniem emisji zarówno od formy ketonowej jak i enolowej, a ich intensywność zmienia się wraz z polarnością rozpuszczalnika. Właściwości fotofizyczne skondensowanych imidazoli z pierścieniem pirydynowym stały się w szczególności wrażliwe na protonowe rozpuszczalniki (tłumienie ESIPT), a jednocześnie mniej wrażliwe na obecność kwasu. Te odkrycia wykazują niezbadane pole do badań nad silnie fluorescencyjnymi związkami heteroaromatycznymi, które mogą pośredniczyć w zjawisku ESIPT.

Bardziej zaawansowane badania fotofizyczne udało mi się wykonać w zespole Valentina Vullev'a w Uniwersytecie Kalifornijskim (Riverside, USA), podczas odbytego trzymiesięcznego stażu. Wykonałem tam szereg pomiarów czasowo-rozdzielczych dla π -sprzężonych analogów wykazujących zjawisko ESIPT, w celu zbadania zmian dynamiki poszczególnych stanów wzbudzonych formy enolowej i ketonowej cząsteczek, porównując je do wcześniej otrzymanych, niesprzężonych układów. Czasy życia formy ketonowej w stanie

wzbudzonym mieszczą się w zakresie 5-10 ns. Zaobserwowane zmiany w absorpcji czasowo-rozdzielczej są spójne z jednoczesnym zanikiem wymuszonej emisji formy enolowej i wzrostem wymuszonej emisji pochodzącej od formy ketonowej.

Wyniki zawarte w tym rozdziale opisane są w publikacji *Chem. Eur. J.* **2016** [P6].

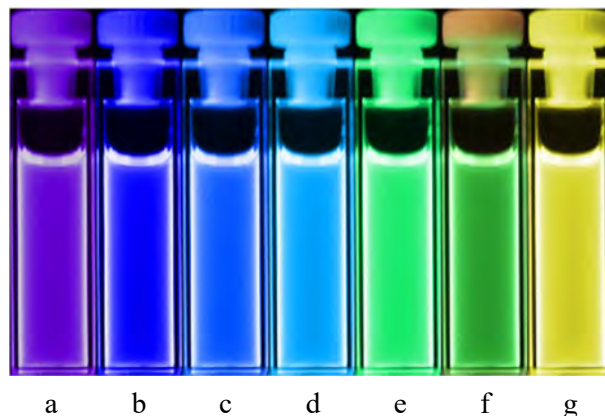
7.6. Podsumowanie

Za swoje najważniejsze osiągnięcie uważam odkrycie fotochemicznego wewnątrzcząsteczkowego bezpośredniego arylowania, umożliwiającego przekształcenie prawie dowolnie podstawionych imidazoli w imidazo[1,2-*f*]fenantrydiny oraz ich większe analogi. Jest to również jedyna strategia, która umożliwia utworzenie wiązania biarylowego dla pochodnych imidazolu zawierających wolną grupę OH, mogącą uczestniczyć w procesie ESIPT. Reakcja zachodzi z bardzo dużymi wydajnościami bez względu na efekty elektronowe czy steryczne substratów i jest inicjowana jedynie promieniowaniem ultrafioletowym. Jest technicznie łatwa i mało kosztowna (związki zwykle wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej bez użycia chromatografii). Reakcję tę można przeprowadzić zarówno w roztworze jak i na powierzchni ciała stałego.

Udowodniłem również, że wewnątrzcząsteczkowe oksydacyjne sprzężenie pozwala w wielu przypadkach na selektywne tworzenie wiązań C_{Ar}-C_{Ar} pomiędzy bogatymi w elektrony pierścieniami arenowymi znajdującymi się w różnych pozycjach imidazolu. Na podstawie badań przeprowadzonych dla szeregu 1,2,4,5-tetraarylo-imidazoli zbadałem wymagania elektronowe tej reakcji i zaproponowałem odpowiedni utleniacz, umożliwiający powstawanie produktów z wysokimi wydajnościami.

Zbadałem zależność właściwości fotofizycznych, takich jak absorpcja i emisja, od struktury π -rozszerzonych związków heterocyklicznych zawierających rdzeń imidazolu. Wykazałem, że wytworzenie wiązań biarylowych a tym samym wypłaszczenie cząsteczek prowadzi do zmian we właściwościach fotofizycznych. Okazało się, że cząsteczki, w których nie zachodzi wewnątrzcząsteczkowe przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) emitują światło niebieskie, a intensywność tej emisji zależy od liczby sprzężonych pierścieni aromatycznych i sposobu ich połączenia (Rysunek 6a-c). Fluorescencja barwników, w których zachodzi ESIPT jest przesunięta batochromowo do zakresu 470-550 nm (Rysunek 6d-g). Bardzo istotne jest to, że otrzymałem szereg pochodnych imidazolu wykazujących ESIPT o bardzo wysokiej wydajności kwantowej fluorescencji, jak na substancje w których zachodzi to zjawisko. Otrzymane analogi wykazują wydajność kwantową fluorescencji dochodzącą

do 80% zarówno w rozpuszczalnikach niepolarnych jak i polarnych, co jest bardzo istotne z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania ich jako sensorów w obrazowaniu fluorescencyjnym. Obecność protyicznych rozpuszczalników często zrywa wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe i w rezultacie emisja jest podwójna tzn. zarówno ze wzbudzonego stanu enolowego jak i ze wzbudzonego stanu ketonowego.



Rysunek 6. Fluorescencja związków **8a**, **12**, **15b**, **4a**, **5b**, **21f**, **21g** rozpuszczonych w cykloheksanie.

Opracowane metody syntetyczne prowadzące do nieznanych wcześniej heterocyklicznych analogów PWA mają charakter ogólny i są wydajne. Ciekawe właściwości fotofizyczne otrzymanych barwników sprawiają, że mają one pewien potencjał aplikacyjny. Uzyskane wyniki stanowią cenny wkład do zrozumienia mechanizmów reakcji sprzęgania pochodnych imidazolu w obecności różnych reagentów. Otrzymane przeze mnie wyniki otwierają nowe możliwości jeżeli chodzi o syntezę, analizę i przewidywanie właściwości optycznych pochodnych i analogów imidazolu. Niewątpliwie pozwolą one lepiej projektować i wydajniej syntezować nowe tego typu struktury w przyszłości.

8. PUBLIKACJE PRZEGLĄDOWE

Aromatic Dehydrogenation

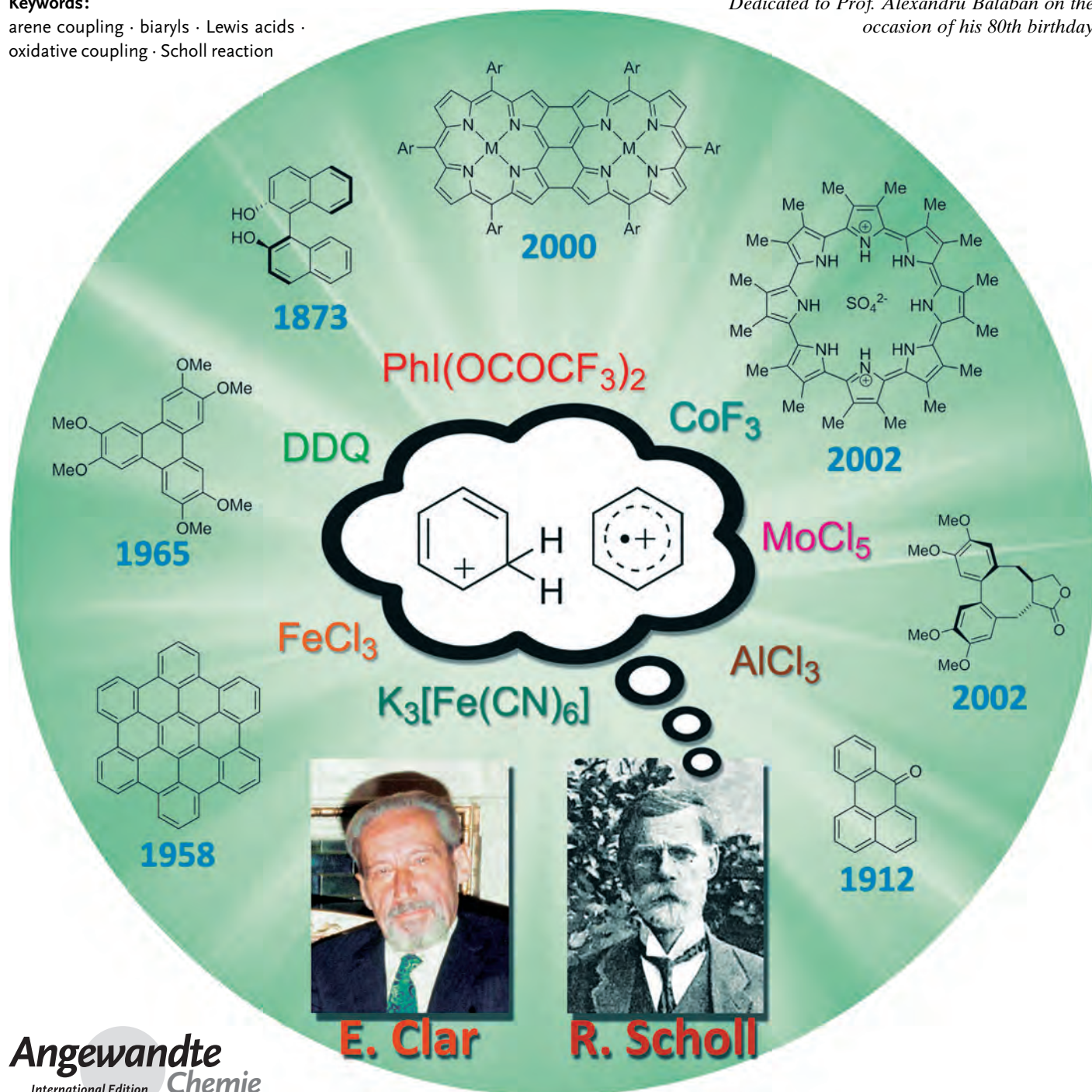
Comparison of Oxidative Aromatic Coupling and the Scholl Reaction

Marek Grzybowski, Kamil Skonieczny, Holger Butenschön,* and Daniel T. Gryko*

Keywords:

arene coupling · biaryls · Lewis acids · oxidative coupling · Scholl reaction

Dedicated to Prof. Alexandru Balaban on the occasion of his 80th birthday




9. PUBLIKACJE ORYGINALNE

The Synthesis of Imidazo[1,2-*f*]phenanthridines, Phenanthro[9,10-*d*]imidazoles, and Phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridines via Intramolecular Oxidative Aromatic Coupling

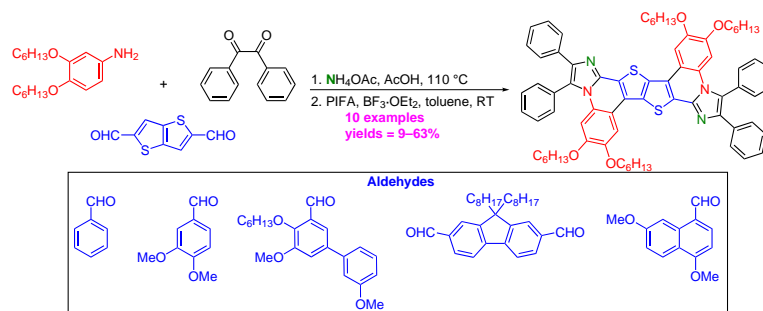
Kamil Skonieczny

Jarosław Jaźwiński

Daniel T. Gryko* 

Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences,
Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland
dtgryko@icho.edu.pl

Published as part of the Special Topic *Modern Strategies for Heterocycles Synthesis*



Received: 09.04.2017

Accepted after revision: 22.05.2017

Published online: 26.06.2017

DOI: 10.1055/s-0036-1589053; Art ID: ss-2017-c0239-st

Abstract A short and efficient access to phenanthro[9,10-*d*]imidazoles, imidazo[1,2-*f*]phenanthridines, and phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridines was achieved by the action of [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene (PIFA) on properly substituted tetraaryl-imidazoles. By pre-installing suitable electron-donating groups, it is possible to control the site of intramolecular oxidative aromatic coupling. In particular, by placing 3,4-dimethoxyphenyl and 3-methoxyphenyl moieties in close proximity, it was possible to direct the reaction into forming two biaryl linkages leading eventually to the formation of phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridines. Starting from bis-aldehydes that are derivatives of thieno[3,2-*b*]thiophene and fluorene enabled the synthesis of π -expanded imidazoles bearing 8-9 conjugated rings. By placing a dimethoxynaphthalene unit on the imidazole scaffold, we have directed the oxidative coupling reaction towards closing a five-membered ring with concomitant removal of methoxy group leading to formation of an α,β -unsaturated ketone. All resulting π -expanded imidazoles display blue emission, and the fluorescence quantum yields in some cases reaches 0.9.

Key words oxidation, multicomponent reaction, heterocycles, imidazole, fluorescence

While oxidative aromatic coupling¹ was discovered over 150 years ago,² it still holds many mysteries and continues to surprise.³ The breakthrough work of various groups,⁴ have proven that the careful design of precursors, based on expected effects of steric hindrance and electron density does not always lead to the expected results. Additionally, the mechanistic aspects are still under discussion,⁵ although Waldvogel and co-workers have recently made significant progress.^{1m,6} The majority of studies have been performed using polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs),^{1,7} although structural diversity is in this case not necessarily easy to implement. In order to gain further insight into intramolecular oxidative aromatic coupling we opted for

tetraphenyl-imidazoles (TPI) as suitable precursors.⁸ The fundamental advantage of this class of compounds is that they can be synthesized using the Debus–Radziszewski process⁹ which allows the transformation of aromatic 1,2-diketones, primary aromatic amines, and aromatic aldehydes into a spectacular variety of imidazoles and phenanthro[9,10-*d*]imidazoles, which in turn have been utilized in various areas of research.¹⁰

The combinatorial nature of the Debus–Radziszewski reaction allows various aromatic substituents differing in electron density and steric hindrance to be placed within the substrates, enabling the study of the influence of these factors on the direction of dehydrogenative coupling. The key motivation for this research was the hypothesis that local electron density (imparted by the presence of electron-donating substituents at various rings located around the imidazole core) can control the place where intramolecular oxidative aromatic coupling occurs. The additional goal was developing efficient reaction conditions for performing this reaction for the 1,2,4,5-tetraaryl-imidazole series and extending this methodology to build large π -expanded heterocycles. The secondary motivation came from the fact that imidazo[1,2-*f*]phenanthridines (ImPhen), are rather elusive, and there are only a few existing methods for their synthesis.^{11,12} Finally, since one can envision the expansion of the imidazole core will significantly alter its optical properties, we planned to investigate photophysical properties of the targeted compounds.

Oxidative aromatic coupling with the use of an imidazole scaffold is not obvious since it is known that these compounds form chromotropic dimers when oxidized.¹³ It is well known that oxidative aromatic coupling does not usually proceed when two unsubstituted phenyl rings are present as the oxidation potential is too high.^{1a,b,7f} One, or preferably two, electron-donating groups have to be present for this reaction to occur efficiently. Taking advantage of the

Supporting Information
for DOI: 10.1055/s-0036-1589053
© Georg Thieme Verlag KG Stuttgart · New York 2017

Supporting information for:

The synthesis of imidazo[1,2-*f*]phenanthridines, phenanthro[9,10-*d*]imidazoles and phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridines via intramolecular oxidative aromatic coupling

Kamil Skonieczny^a, Jaroslaw Jazwiński^a, Daniel T. Gryko^{a}**

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

Table of Contents

1. General methods	S1-S2
2. Experimental procedures of building block 1e and 3c	S2-S3
3. DFT GIAO NMR chemical shifts calculations	S4
4. Spectral data	S5-S31

1. General methods

All chemicals were used as received unless otherwise noted. Reagent grade solvents (CH₂Cl₂, hexanes) were distilled prior to use. Chromatography was performed on silica (200-400 mesh). All reported NMR spectra were recorded on 400, 500 MHz and 600 MHz spectrometer. Chemical shifts (δ ppm) were determined with TMS as the internal reference; *J* values are given in Hz. Mass spectra were obtained via EI-MS, ESI-MS and FD-MS. UV-Vis and fluorescence spectra were recorded in acetonitrile. For the determination of quantum yields, 2-aminopyridine (or quinine sulfate) in 0.5 M H₂SO₄ was used as a standard. 9,9-Dioctyl-9*H*-fluorene-2,7-dicarbaldehyde (**1f**),¹ thieno[3,2-*b*]thiophene-2,5-dicarbaldehyde (**1g**),² 3,4-bis(hexyloxy)aniline (**2c**)³ and TPI **4**⁴ were prepared according to procedures from literature.

The sample to dirhodium method contained ca. 10 mg of dirhodium tetra-(*R*)- α -methoxy- α -(trifluoromethyl)-phenylacetate dimer and 2 mg of **22** (1:0.5 sample) in 0.7 ml CDCl₃.⁵ A $\Delta\delta$ parameter (ppm) was defined as a difference between chemical shift of a signal in adduct and corresponding chemical shift in a ligand. A $\Delta\nu$ parameter (Hz) was defined as a chemical shift difference between corresponding signals in two diastereomers; an absolute value of this parameter is given. The changes were observed at the following signals: 6.71 ppm (AB multiplet, $\Delta\delta$ of 0.35 and 0.12 ppm, $\Delta\nu$ 1.6 Hz), 6.48 ppm (the signal of isolated hydrogen, $\Delta\delta$ 0.00 ppm, $\Delta\nu$ 17.2 Hz), 3.73, 3.71, 3.62 ppm (OCH₃ signals, $\Delta\delta$ of 0.05, -0.08, and 0.06 ppm, $\Delta\nu$ of 1.8, 1.8, and 18.6 Hz, respectively).

¹ Pei, J.; Wen, S.; Zhou, Y.; Dong, Q.; Liu, Z.; Zhang, J.; Tian, W. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 385.

² Leriche, P.; Raimundo, J.-M.; Turbiez, M.; Monroche, V.; Allain, M.; Sauvage, F.-X.; Roncali, J.; Frere, P.; Skabara, P. J. *J. Mat. Chem.* **2003**, *13*, 1324.

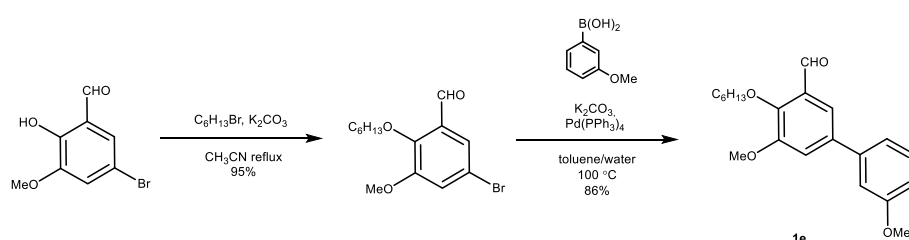
³ Yelamagad, C. V.; Achalkumar, A. S.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8308.

⁴ Skonieczny, K.; Yoo, J.; Larsen, J. M.; Espinoza, E. M.; Barbasiewicz, M.; Vullev, V. I.; Lee, C.-H.; Gryko, D. T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7485.

⁵ H. Duddeck, *Chem. Rec.*, 2005, **5**, 396-409 and references cited therein.

All DFT calculations were carried out with the Gaussian 03 program package,⁶ assuming an isolated molecule. Geometry optimization was carried out at the B3LYP/3-21G theory level. Shielding constants (NMR GIAO) were calculated at the B3PW91/6-311++G(2d,p) theory level. The shielding scale were converted to the chemical shift scale using reference TMS shieldings, of 31.8821 ppm (¹H) and 182.4656 ppm (¹³C). Calculated ¹H and ¹³C chemical shifts correlated satisfactorily with experimental values (¹H: $\delta_{\text{calc}} = (1.09 \pm 0.04)\delta_{\text{exp}} + (-0.2 \pm 0.3)$, n 16, r 0.992, rms 0.22; ¹³C: $\delta_{\text{calc}} = (1.02 \pm 0.02)\delta_{\text{exp}} + (0.4 \pm 1.9)$, n 30, r 0.997, rms 2.5). Similar analysis performed for the structure (b) provided worse results (¹H: $\delta_{\text{calc}} = (0.94 \pm 0.06)\delta_{\text{exp}} + (0.7 \pm 0.4)$, n 16, r 0.968, rms 0.37; ¹³C: $\delta_{\text{calc}} = (1.00 \pm 0.03)\delta_{\text{exp}} + (3.4 \pm 4.3)$, n 30, r 0.984, rms 5.9).

2. Experimental procedures of building block 1e and 3c



5-Bromo-2-(hexyloxy)-3-methoxybenzaldehyde

To a solution of 5-bromo-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (4.5 g, 19.5 mmol) in CH₃CN (100 mL), under an atmosphere of nitrogen was added K₂CO₃ (4.0 g, 29.2 mmol), and the mixture was stirred for 15 min prior to the dropwise addition of 1-bromohexane (4.1 mL, 29.2 mmol). The resultant suspension was heated at reflux for 16 h. The solution was poured into copious amount of water and extracted with dichloromethane. Combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under vacuum. The product was purified by silica gel chromatography using hexanes / ethyl acetate (9/1) solution as eluent; white crystalline solid (6.1 g, 95%); Mp 34-35 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.36 (s, 1H), 7.53 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.21 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 4.10 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 1.81 – 1.73 (m, 2H), 1.49 – 1.41 (m, 2H), 1.37 – 1.29 (m, 4H), 0.92 – 0.88 (m, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 188.9, 153.9, 151.3, 130.8, 121.7, 120.9, 116.6, 75.2, 56.3, 31.5, 29.9, 25.5, 22.6, 14.0.

HRMS (EI) calcd for C₁₄H₁₉BrO₃ 314.0518, found 314.0522.

⁶ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven jr., T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C. and Pople, J. A.; Gaussian 03, Revision B.5, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

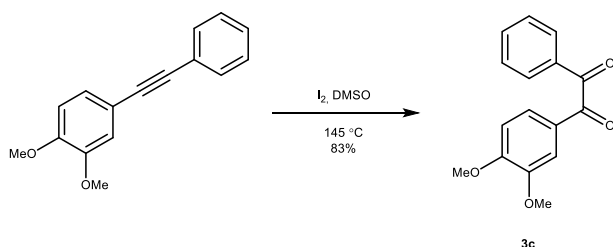
4-(Hexyloxy)-3',5-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3-carbaldehyde (1e)

5-Bromo-2-(hexyloxy)-3-methoxybenzaldehyde (1.65g, 5.0 mmol), K_2CO_3 (1.40 g, 10 mmol), 3-methoxyphenylboronic acid (1.00 g, 5.5 mmol) and $Pd(PPh_3)_4$ (1.5 mol %) were taken in toluene/water (1:1) (12 mL). The mixture was stirred at 100 °C under an atmosphere of nitrogen for 12 h. The solution was poured into copious amount of water and extracted with ethyl acetate. Combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by silica gel chromatography using hexanes/ethyl acetate (9/1) solution as eluent. Crystallization from hexane afforded a white crystalline solid (1.66 g, 86%); Mp 63-64 °C.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.48 (s, 1H), 7.60 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.53 – 7.49 (m, 2H), 7.30 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 6.99 – 6.94 (m, 2H), 4.15 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 1.86 – 1.76 (m, 2H), 1.53 – 1.44 (m, 2H), 1.39 – 1.31 (m, 4H), 0.94 – 0.89 (m, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.4, 159.4, 153.3, 151.1, 136.8, 132.4, 129.9, 128.0, 116.9, 116.6, 114.3, 5.2, 56.2, 55.4, 31.6, 30.0, 25.6, 22.6, 14.0.

HRMS (EI) calcd for $C_{21}H_{26}O_4$ 342.1831, found 342.1835.



1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-phenylethane-1,2-dione (3c)

A solution of 1,2-dimethoxy-4-(phenylethynyl)benzene⁷ (1.63 g, 6.8 mmol) and iodine (0.43, 3.4 mmol) in DMSO (7.5 mL) was stirred at 145 °C for 10 h. The reaction mixture was then cooled down to room temperature and aqueous solution of $Na_2S_2O_4$ (40 mL) was added. The resulting yellow crystals were filtrated and washed with water. Recrystallization from methanol afforded a yellow crystals (1.53 g, 83%); Mp 114-115 °C.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.00 – 7.94 (m, 2H), 7.65 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.53 – 7.46 (m, 3H), 6.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.95 (s, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 194.7, 193.3, 155.0, 149.7, 134.7, 133.3, 129.9, 128.9, 126.3 (2 signals), 110.4, 110.3, 56.2, 56.1.

HRMS (EI) calcd for $C_{16}H_{14}O_4$ 270.0892, found 270.0897.

⁷ Short, R.; Carta, M.; Bezzu, C. G.; Fritsch, D.; Kariuki, B. M.; McKeown, N. B. *Chem. Comm.* **2011**, 47, 6822.

3. DFT GIAO NMR chemical shifts calculations

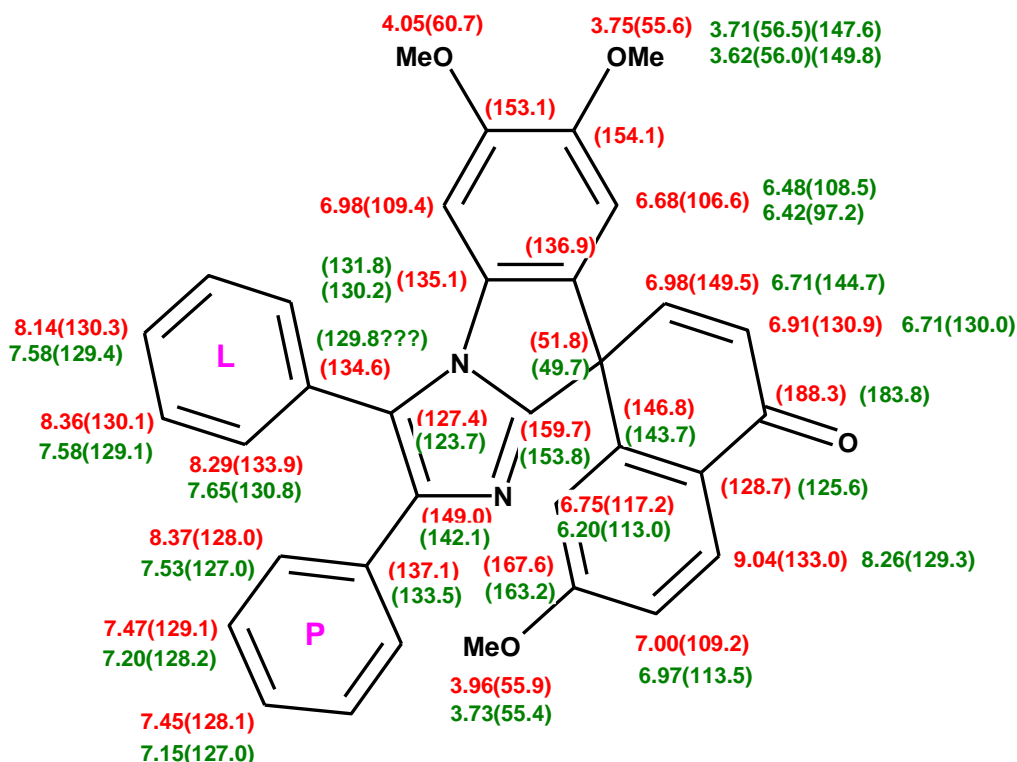
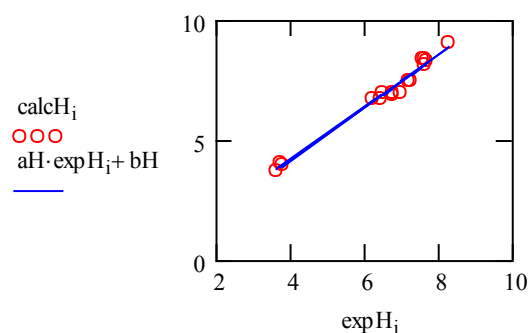
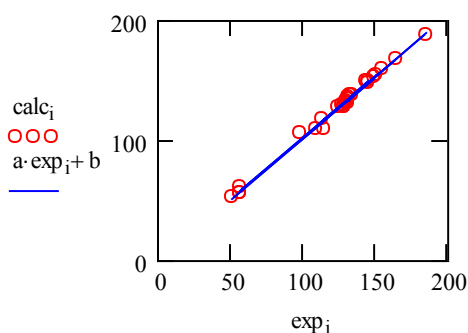


Fig. 1 Calculated (red) and experimental (green) $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ chemical shifts.

$a := \text{slope}(\text{exp}, \text{calc})$	$aH := \text{slope}(\text{expH}, \text{calcH})$
$b := \text{intercept}(\text{exp}, \text{calc})$	$bH := \text{intercept}(\text{expH}, \text{calcH})$
$\text{stderr}(\text{exp}, \text{calc}) = 2.533$	$\text{stderr}(\text{expH}, \text{calcH}) = 0.218$
$\text{corr}(\text{exp}, \text{calc}) = 0.997$	$\text{corr}(\text{expH}, \text{calcH}) = 0.992$
$a = 1.023$ $b = 0.349$	$aH = 1.091$ $bH = -0.169$

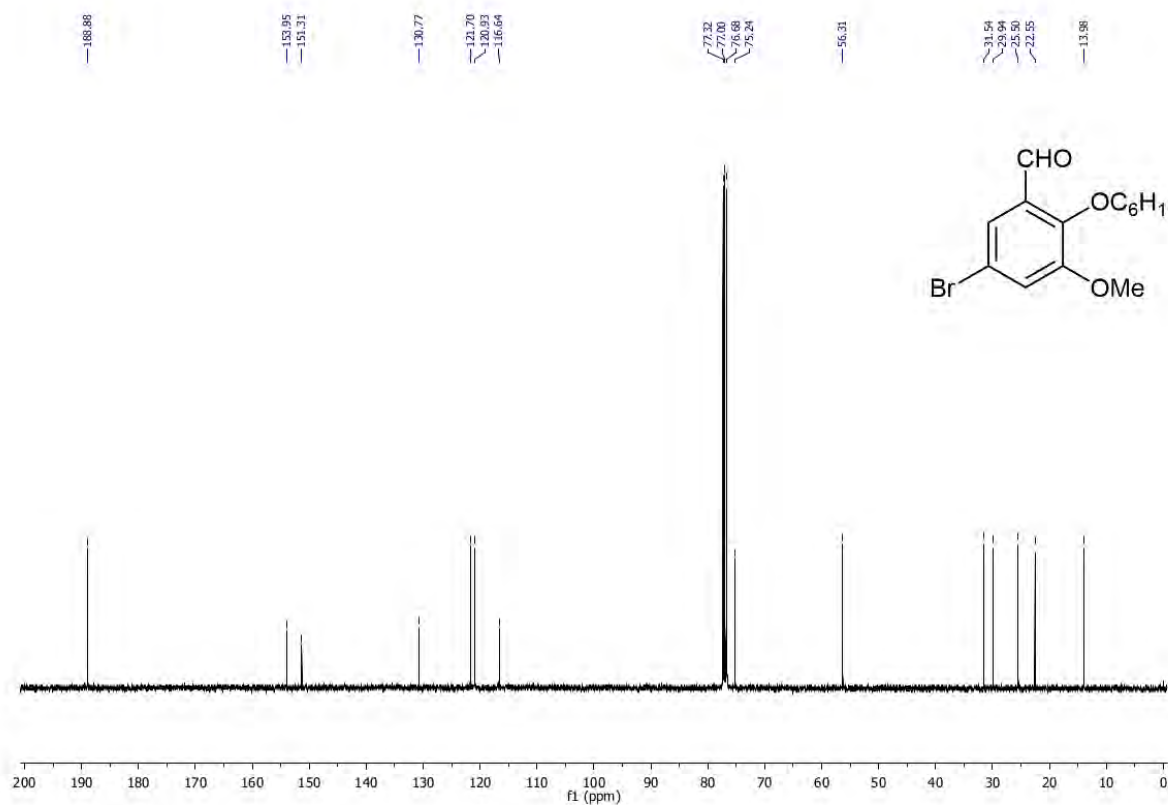
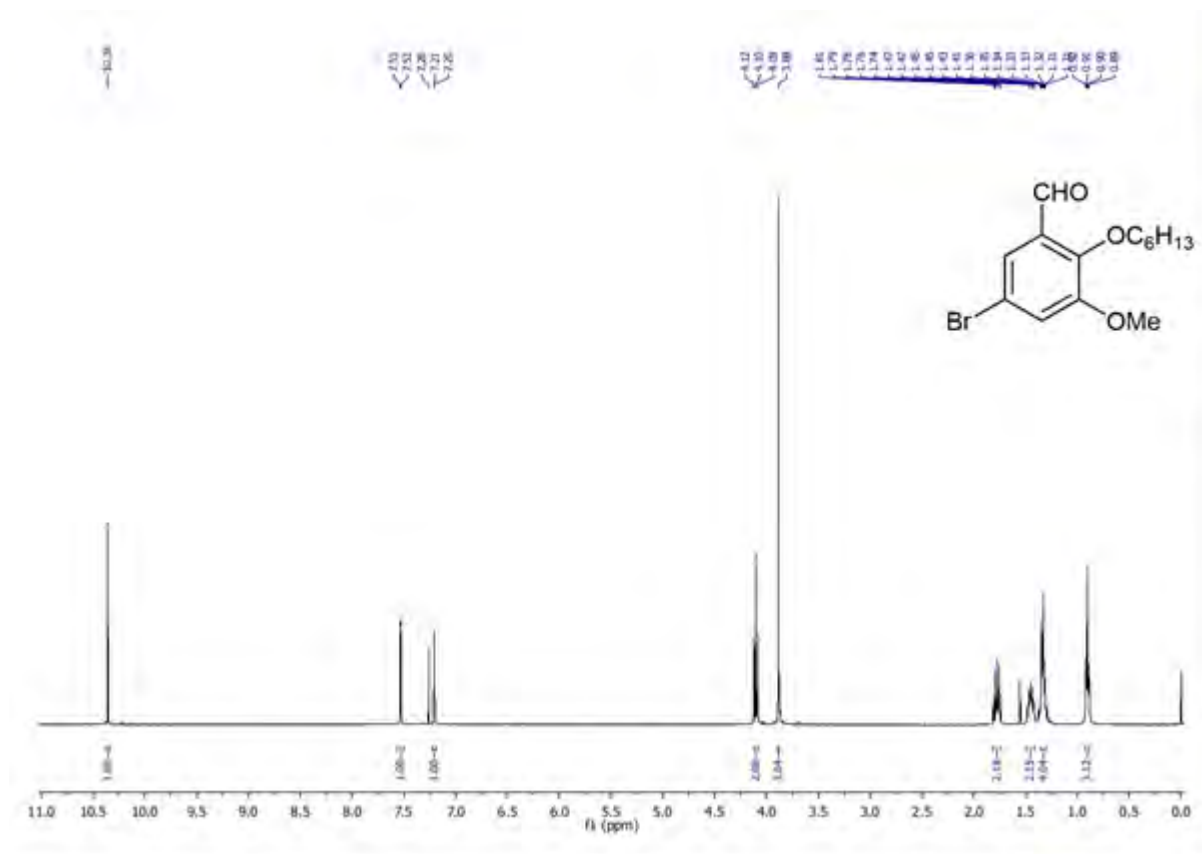


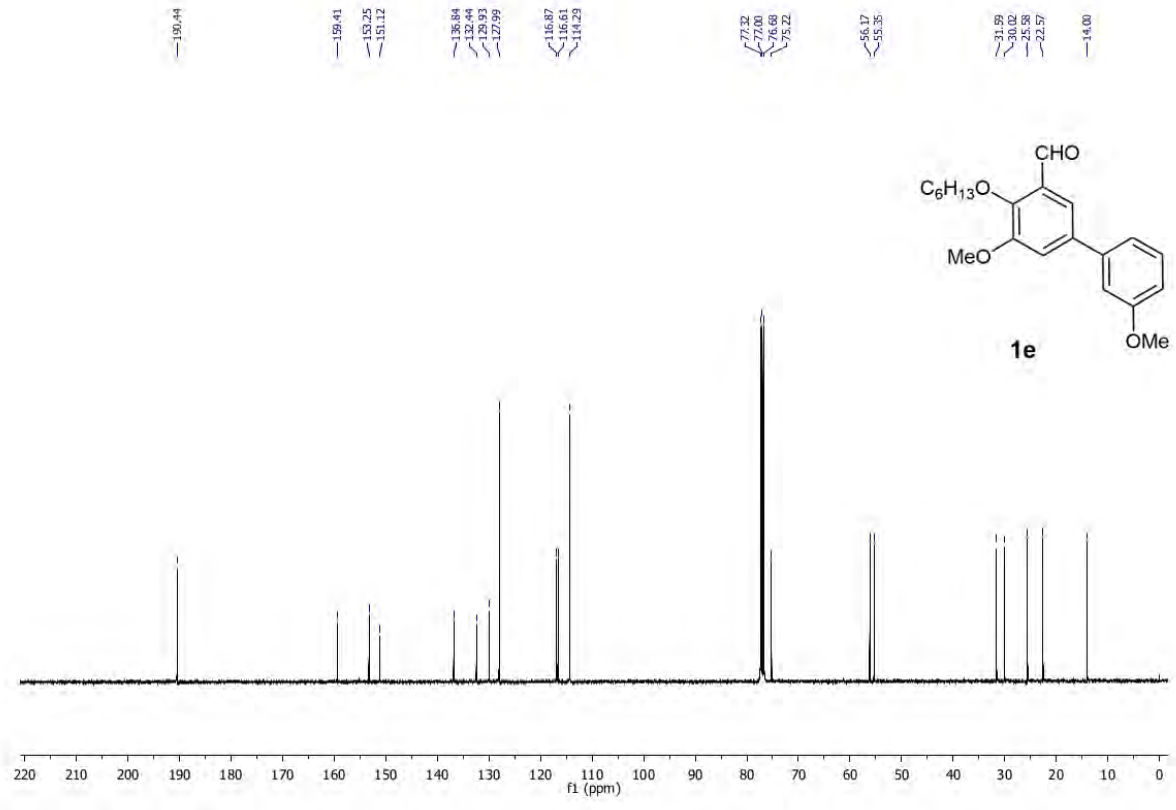
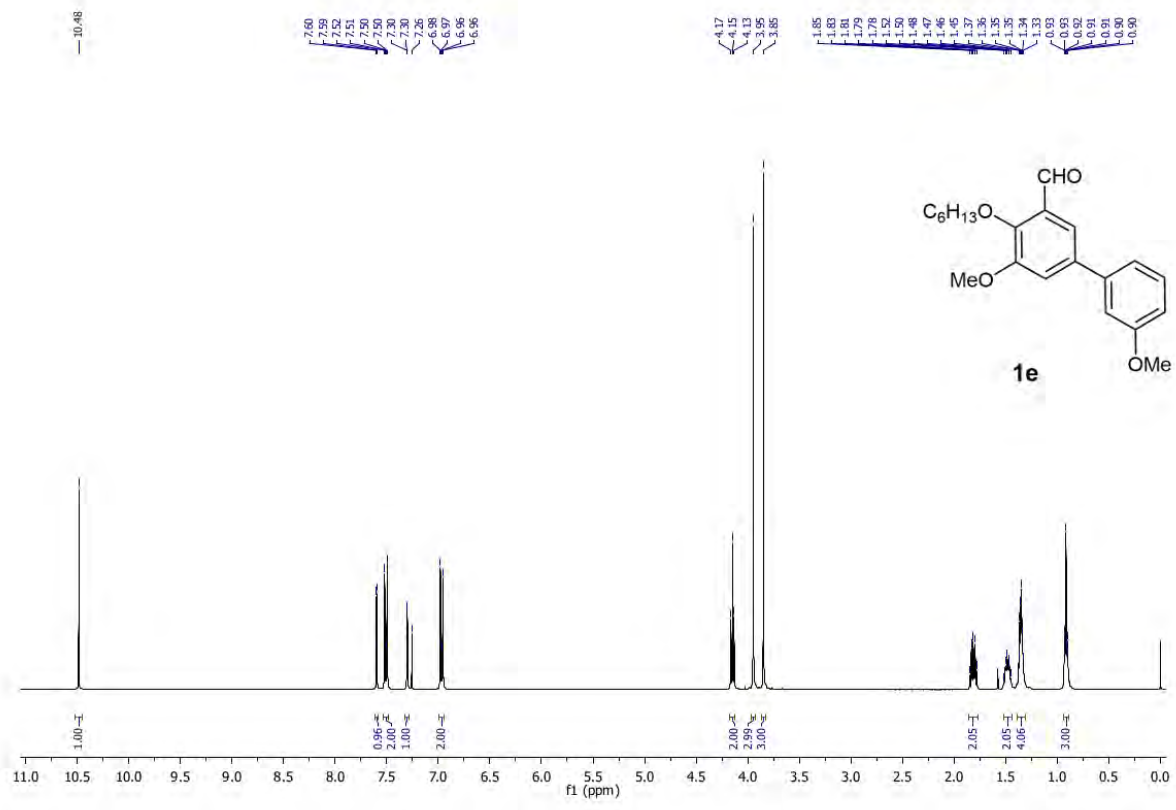
EXPERIMENTAL

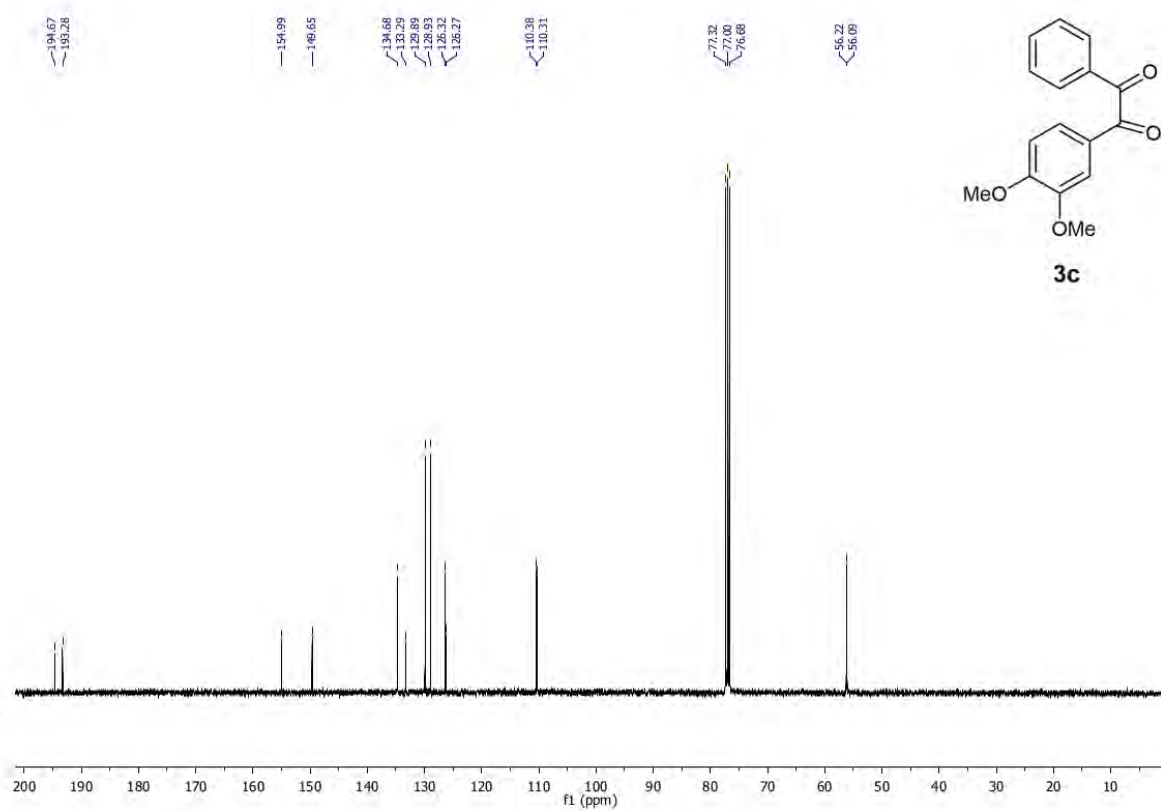
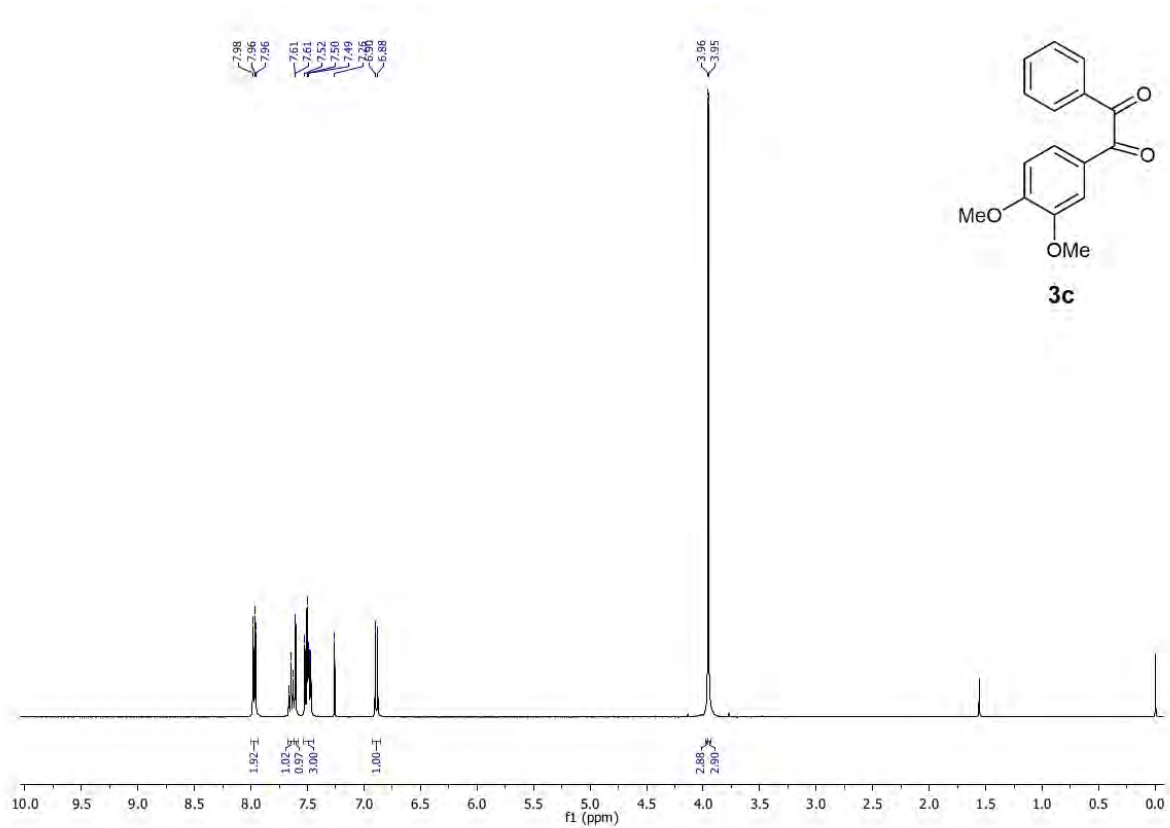
$^1\text{H}(^{13}\text{C})$ NMR chemical shifts (ppm) and selected $J(^1\text{H}, ^1\text{H})$:

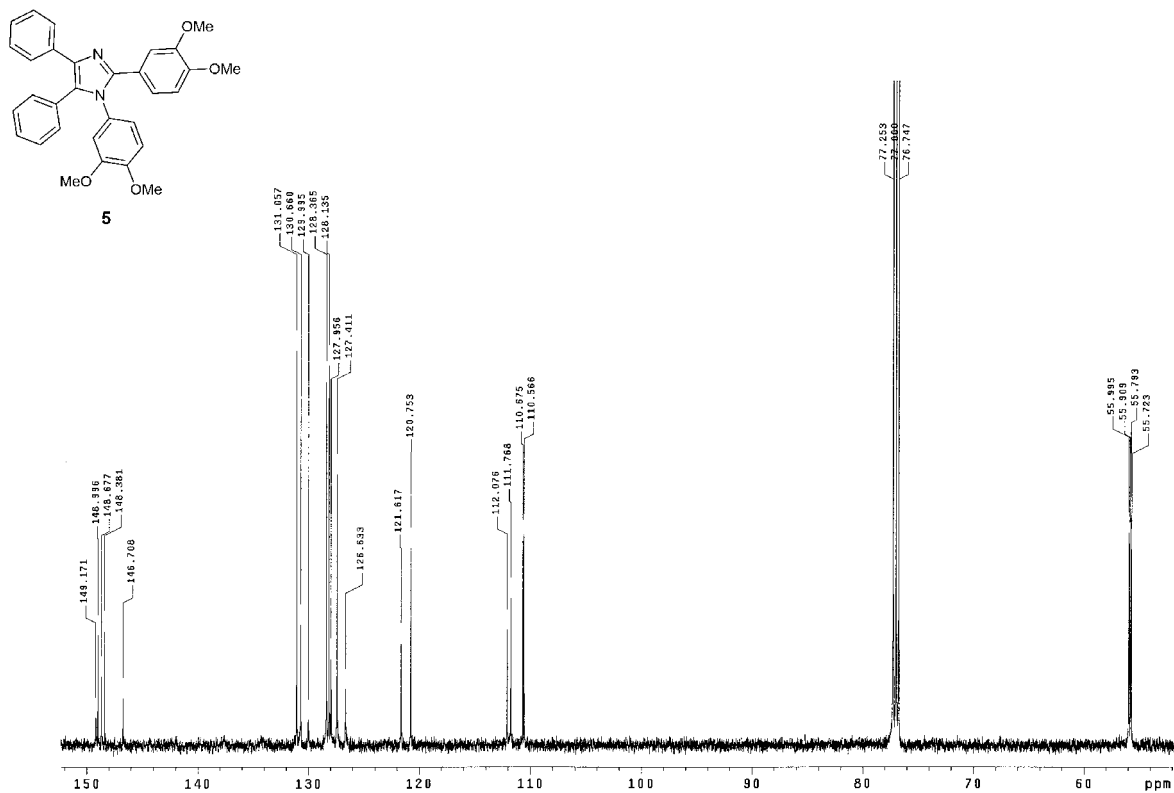
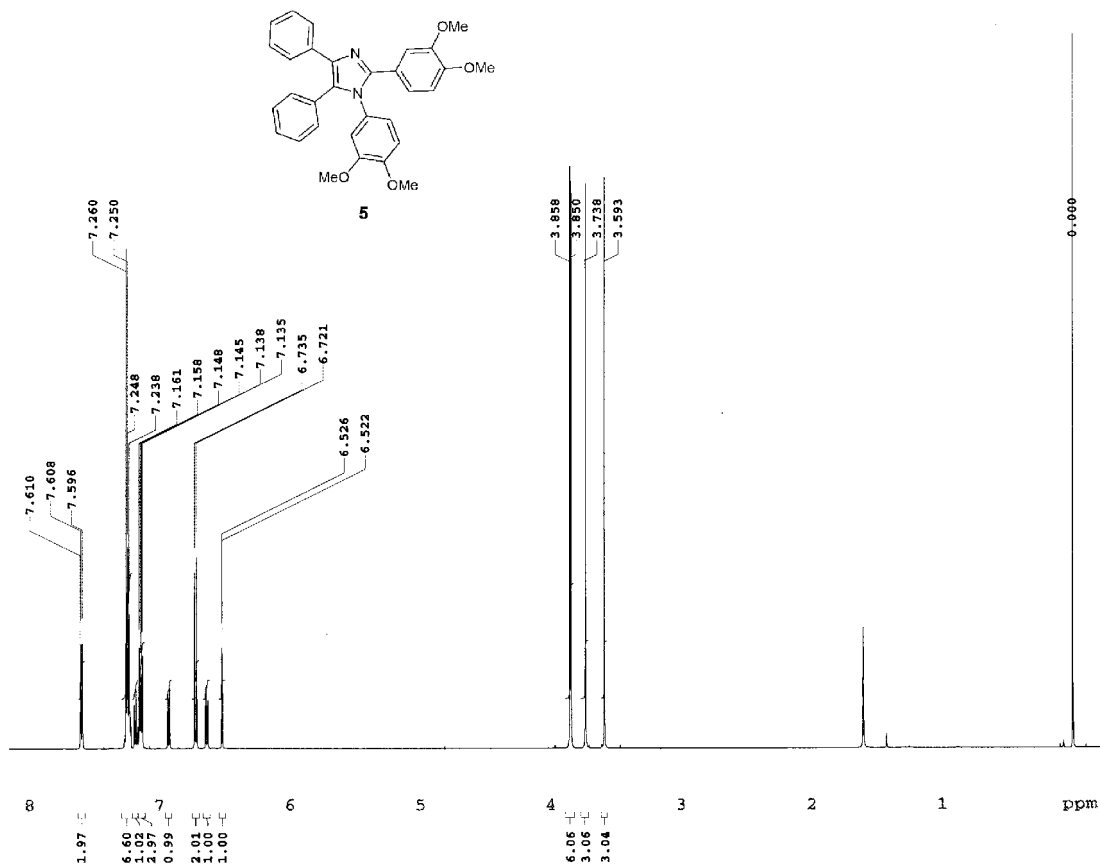
Ph(I): 7.65(130.8) *o*, 7.58 *m*, *p* (129.1 *m*, 129.4 *p*); Ph(II): 7.53(127.0) *o*, 7.20(128.2) *m*, 7.17(127.0) *p*;
 AMX system: 8.26 (129.6) J 8.9 Hz, 6.97(113.5) J 8.9 Hz, 2.2 Hz, 6.20(113.0) J 2.2 Hz; AB system:
 6.71(144.7, 130.0) J 10 Hz; singlets of isolated atoms: 6.48(108.5), 6.42(97.2); OCH₃: 3.73(55.4),
 3.71(56.5), 3.62(56.0); signals of quaternary C atoms: 183.8 (C=O), 163.2, 153.8, 149.8, 147.6, 143.7,
 142.1, 133.5, 131.8, 130.2, 129.8, 125.6, 123.7, 49.7 (Csp³).

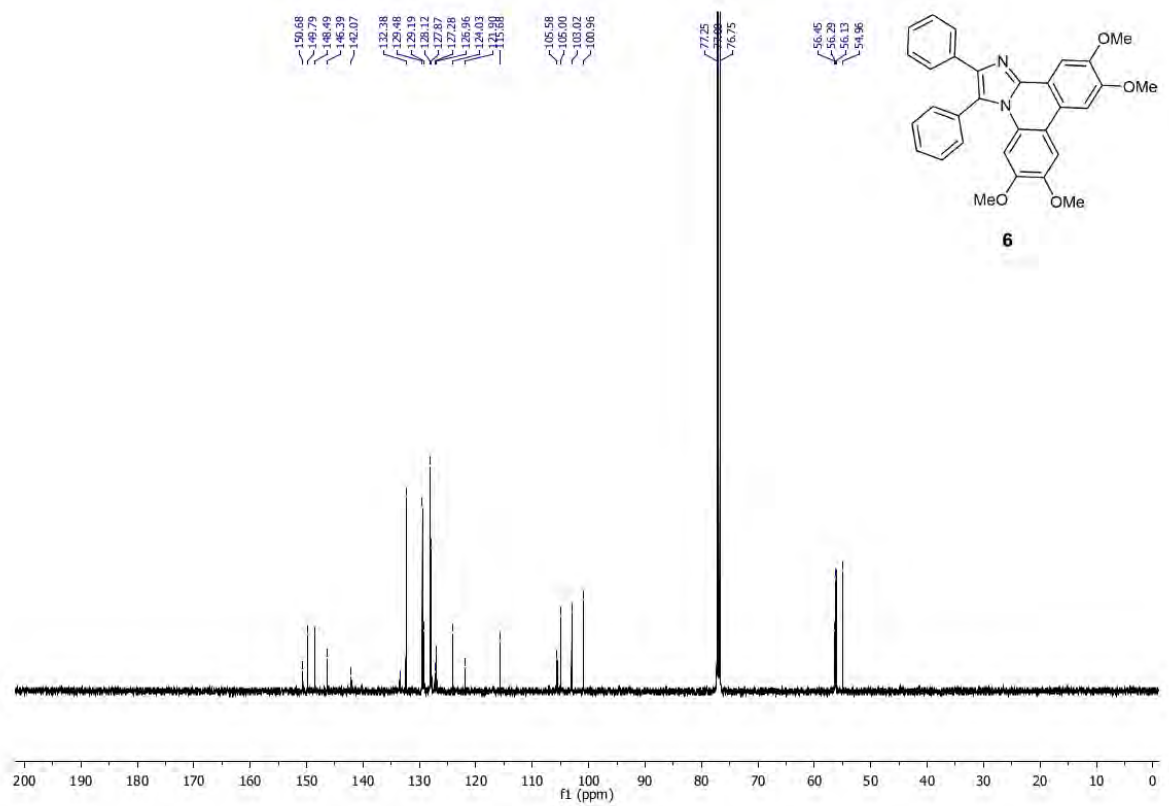
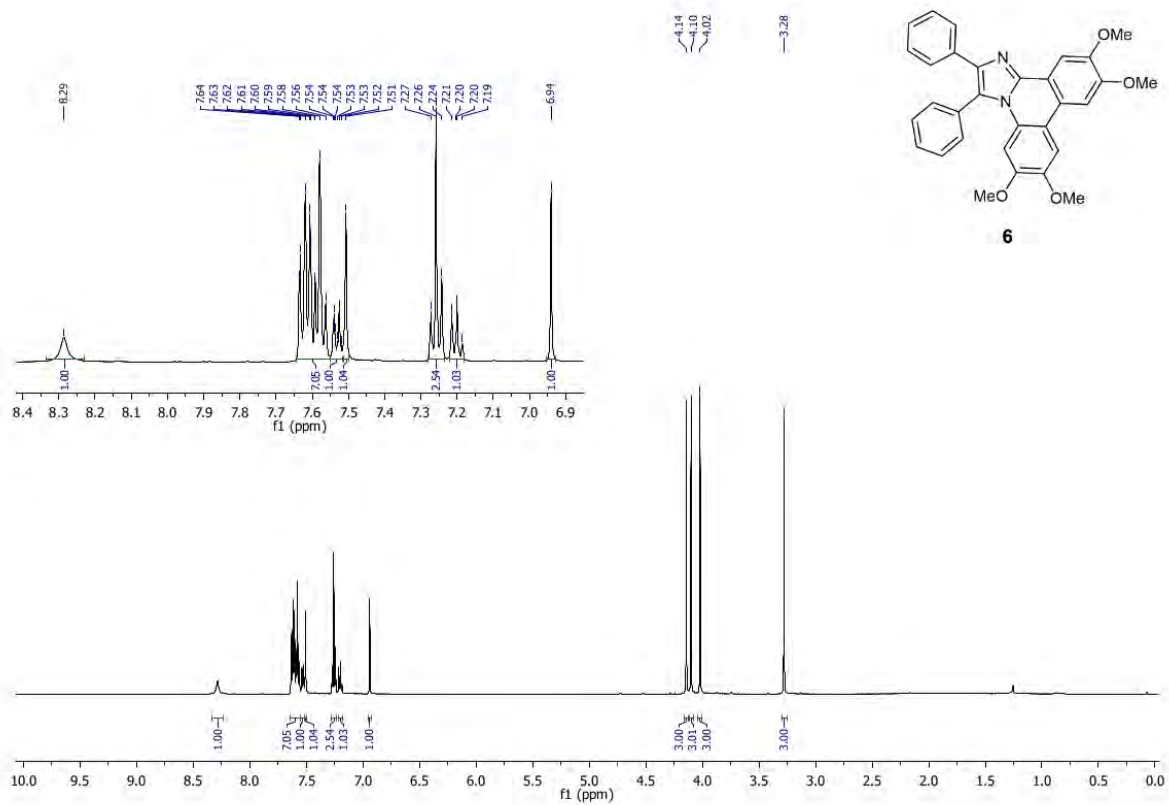
4. Spectral data

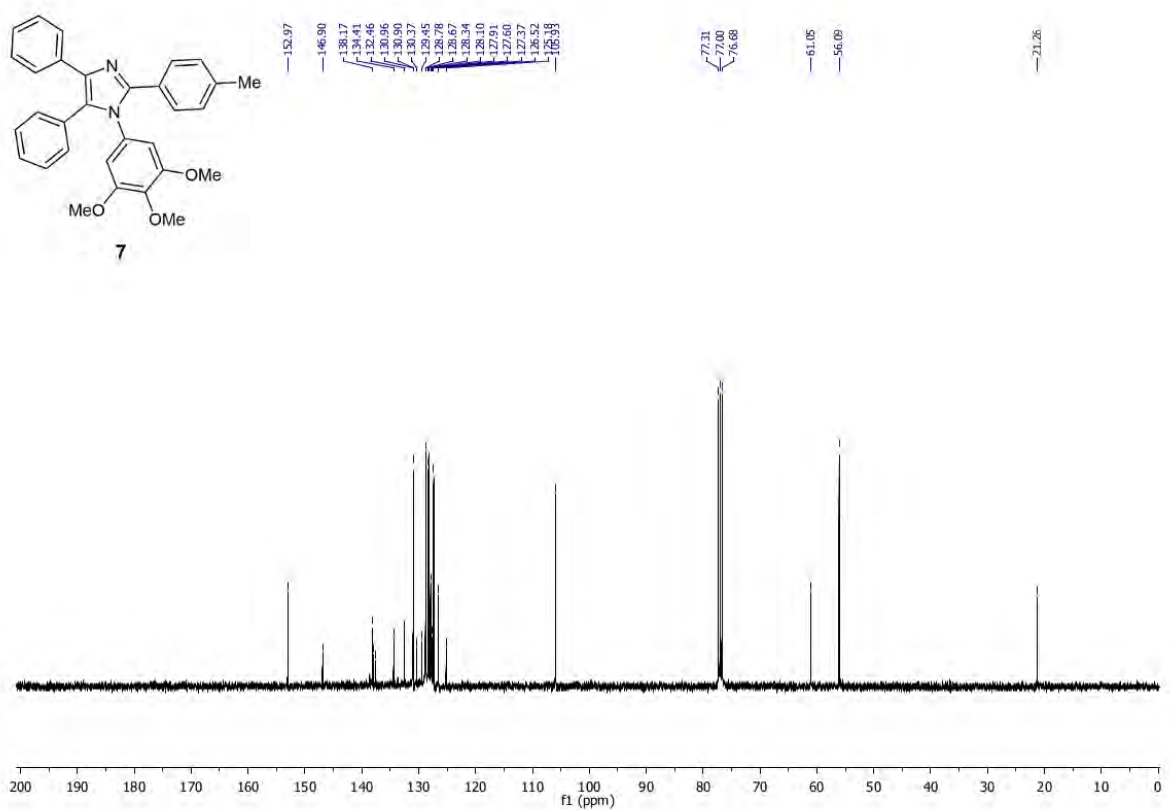
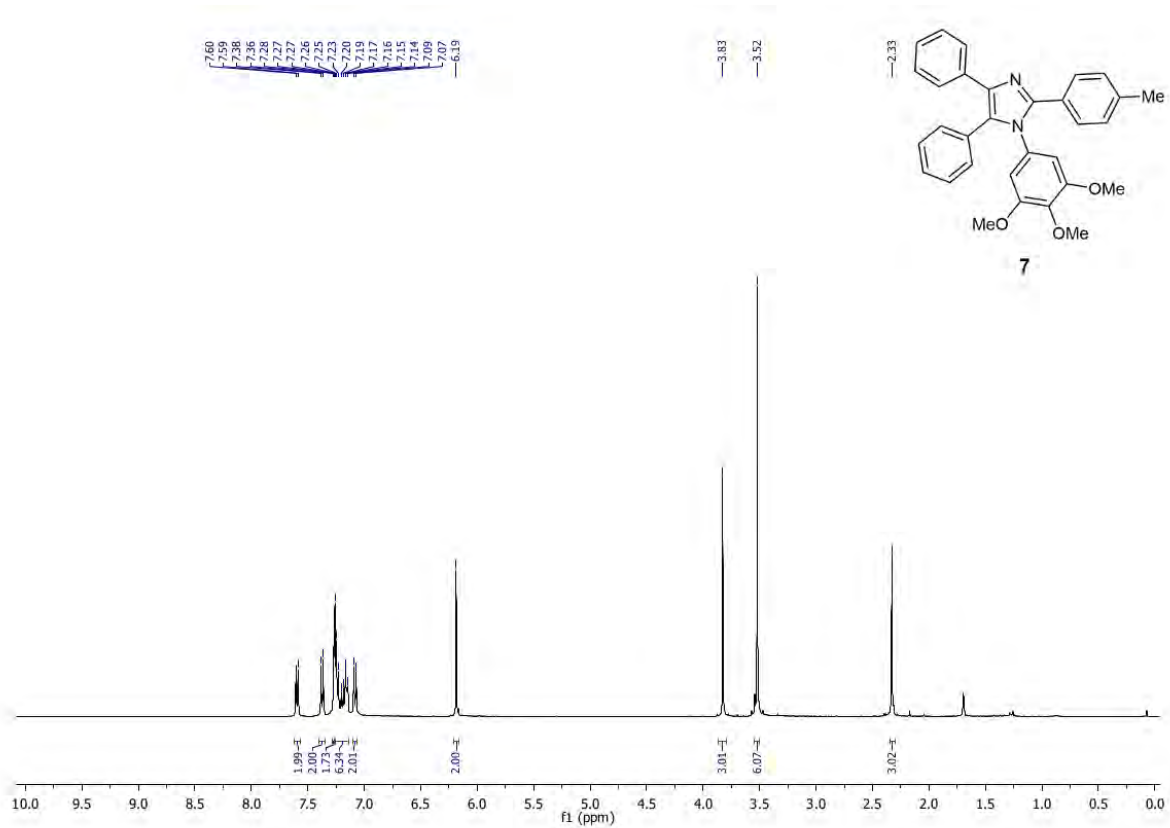


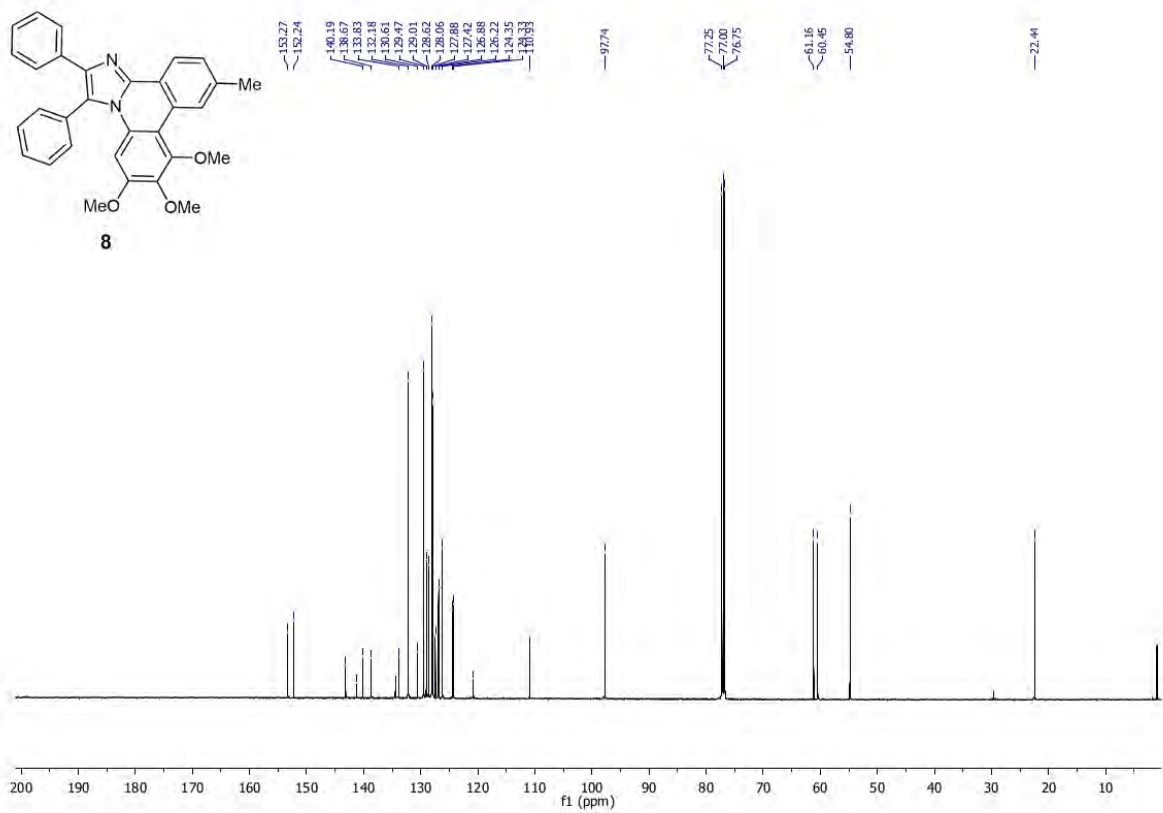
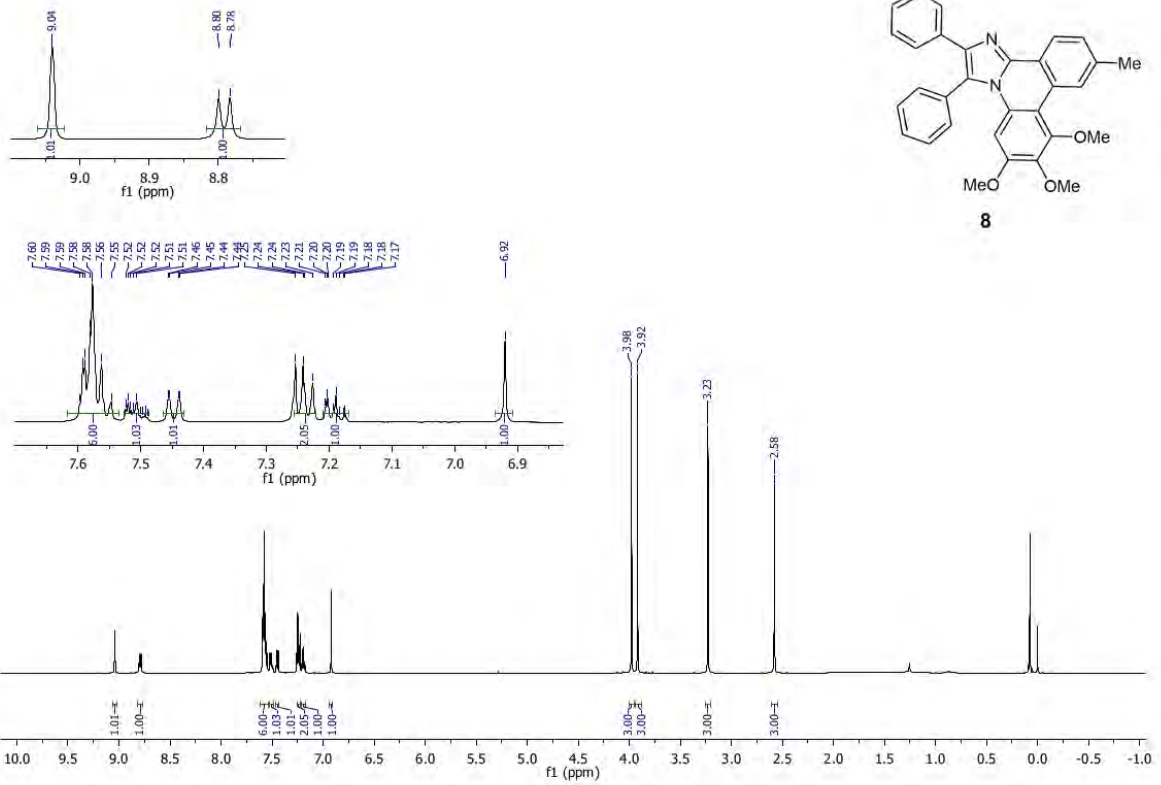


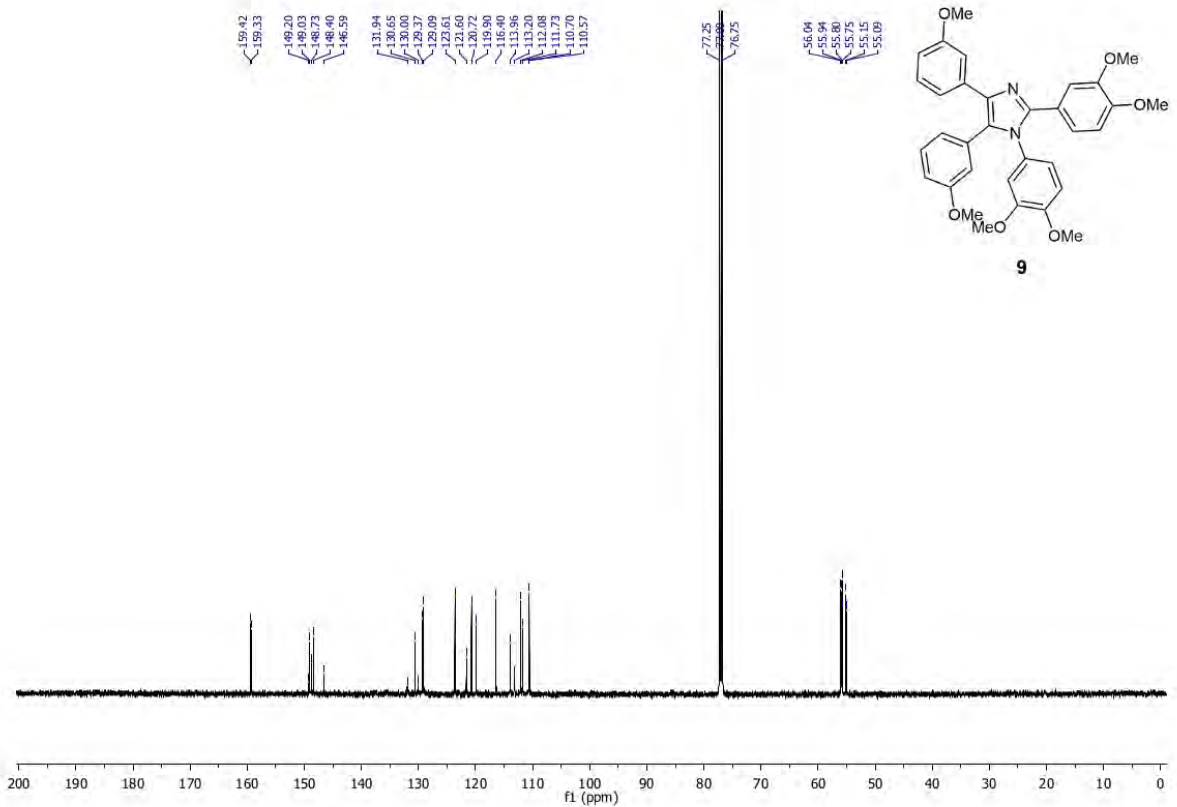
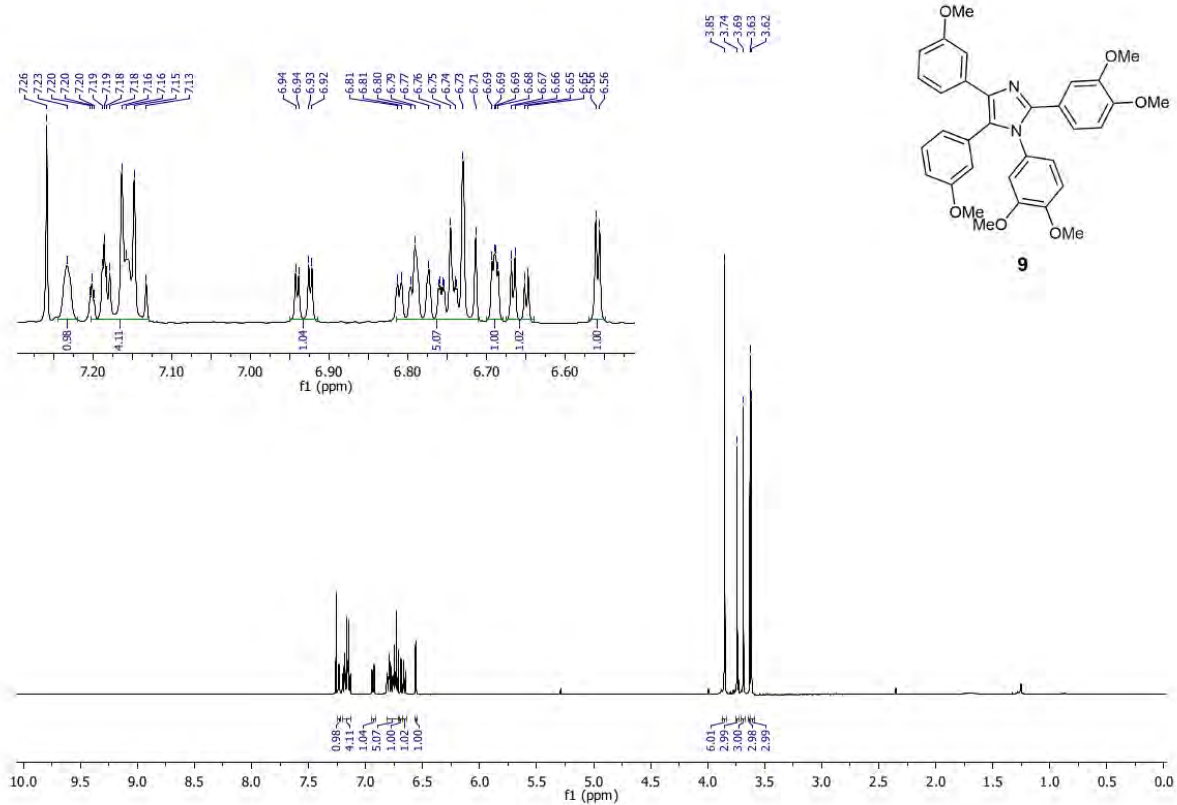


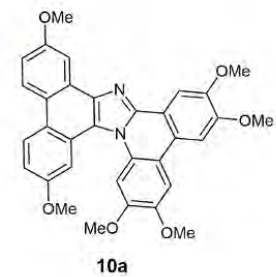
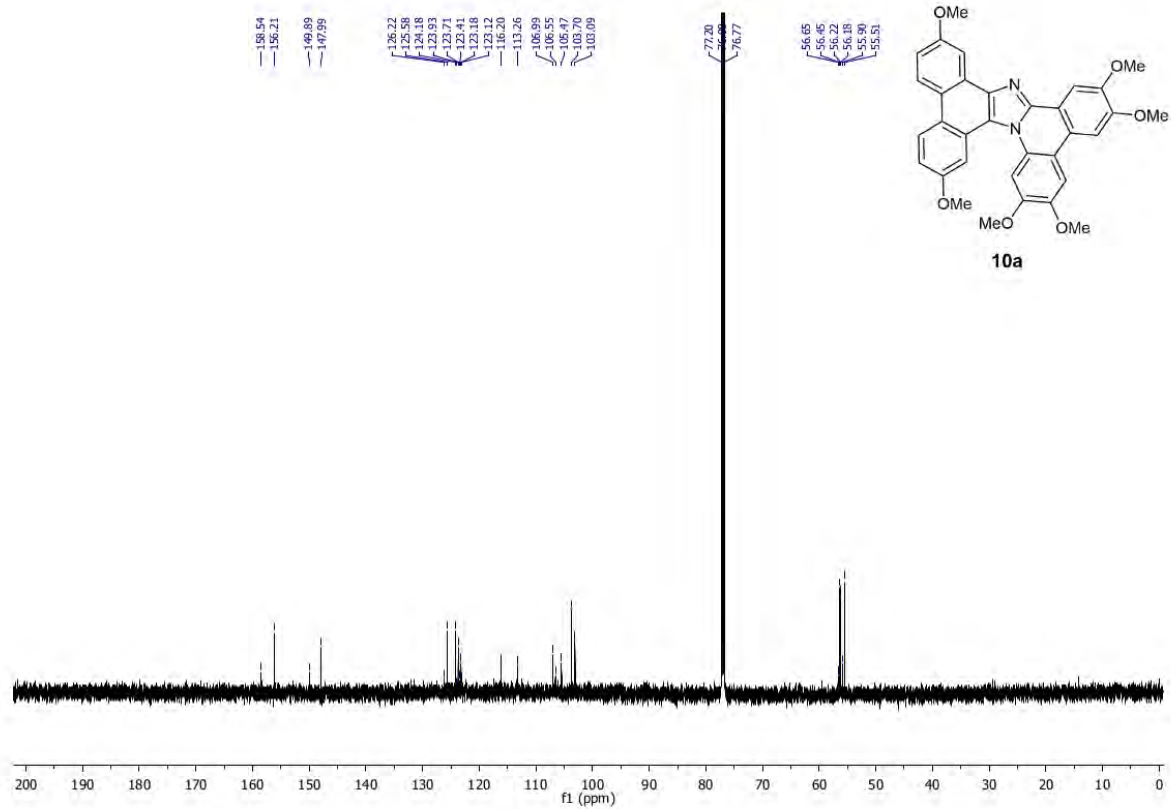
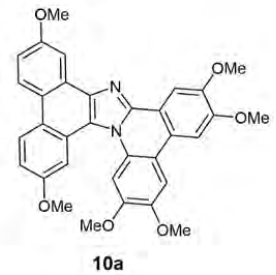
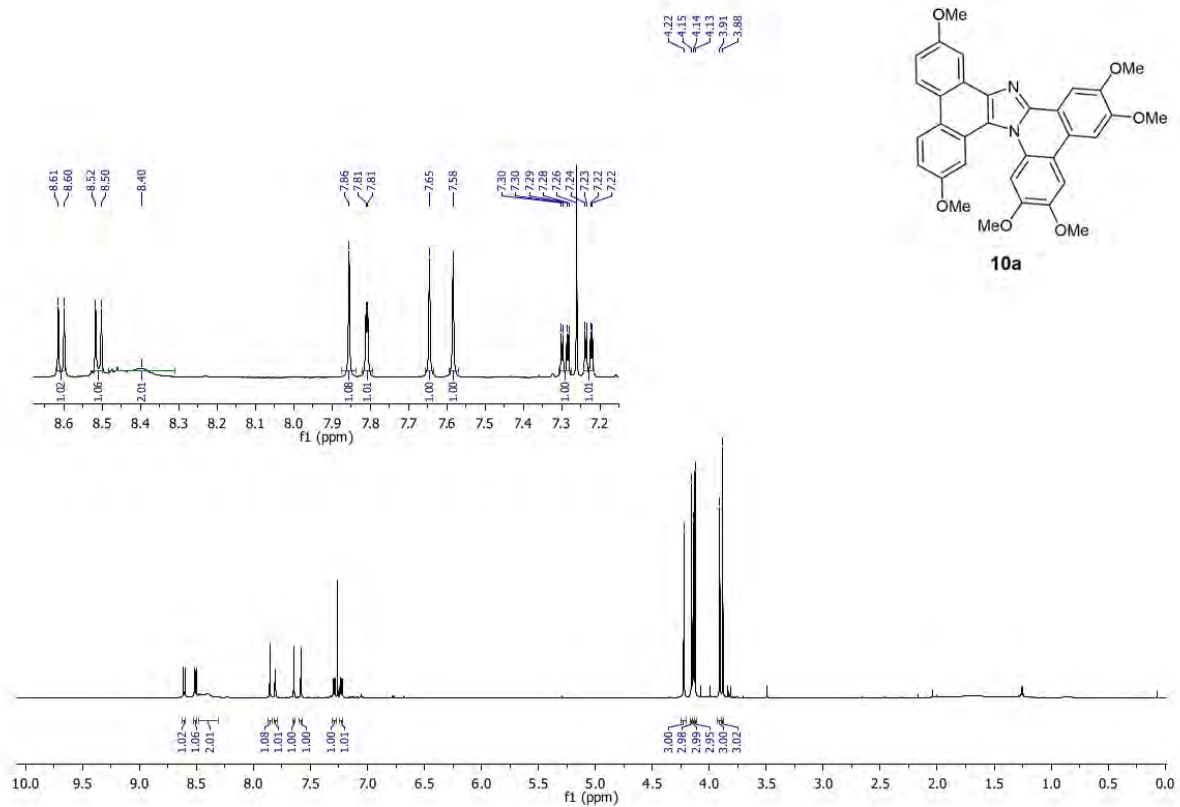


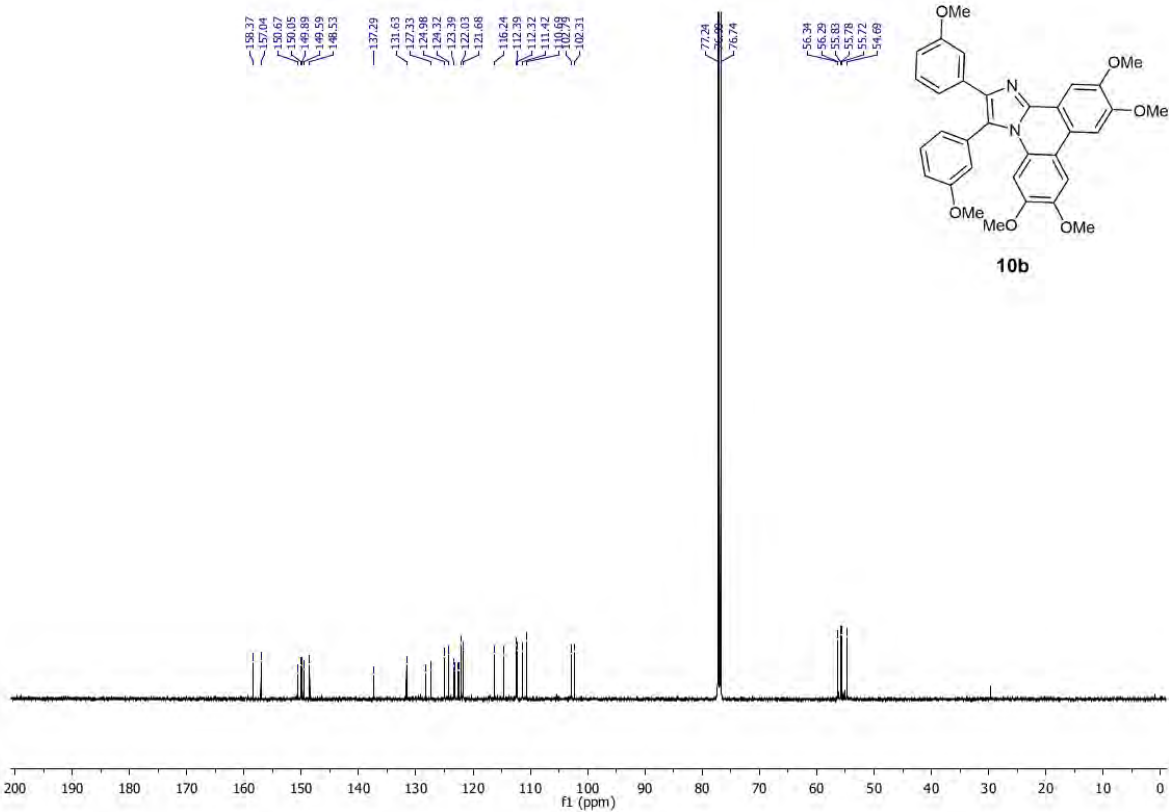
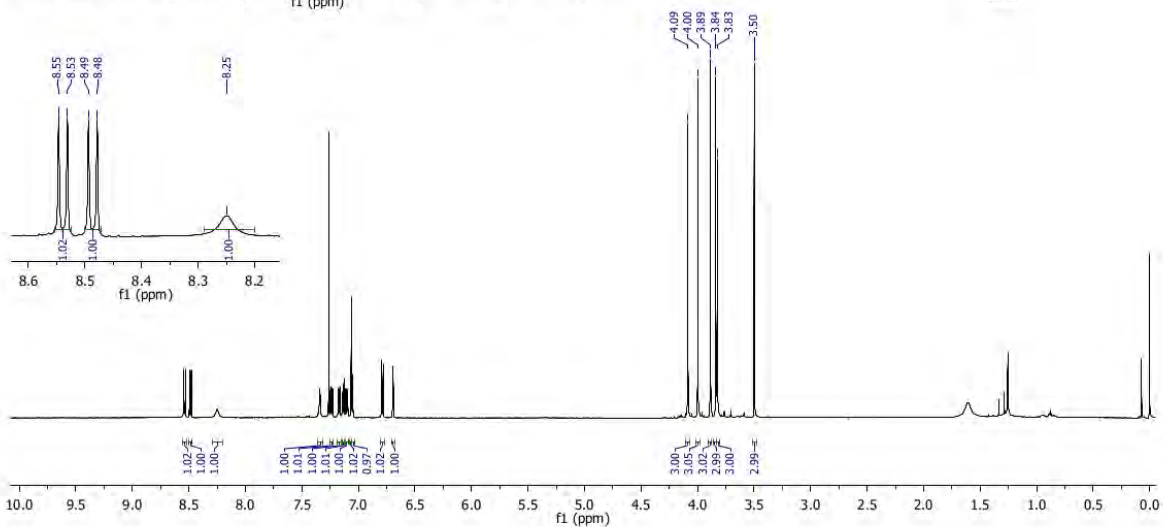
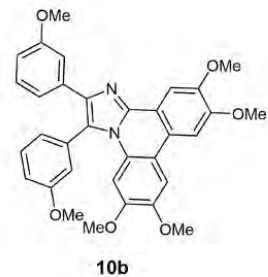
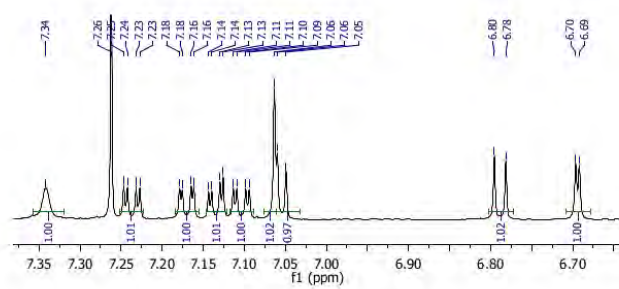


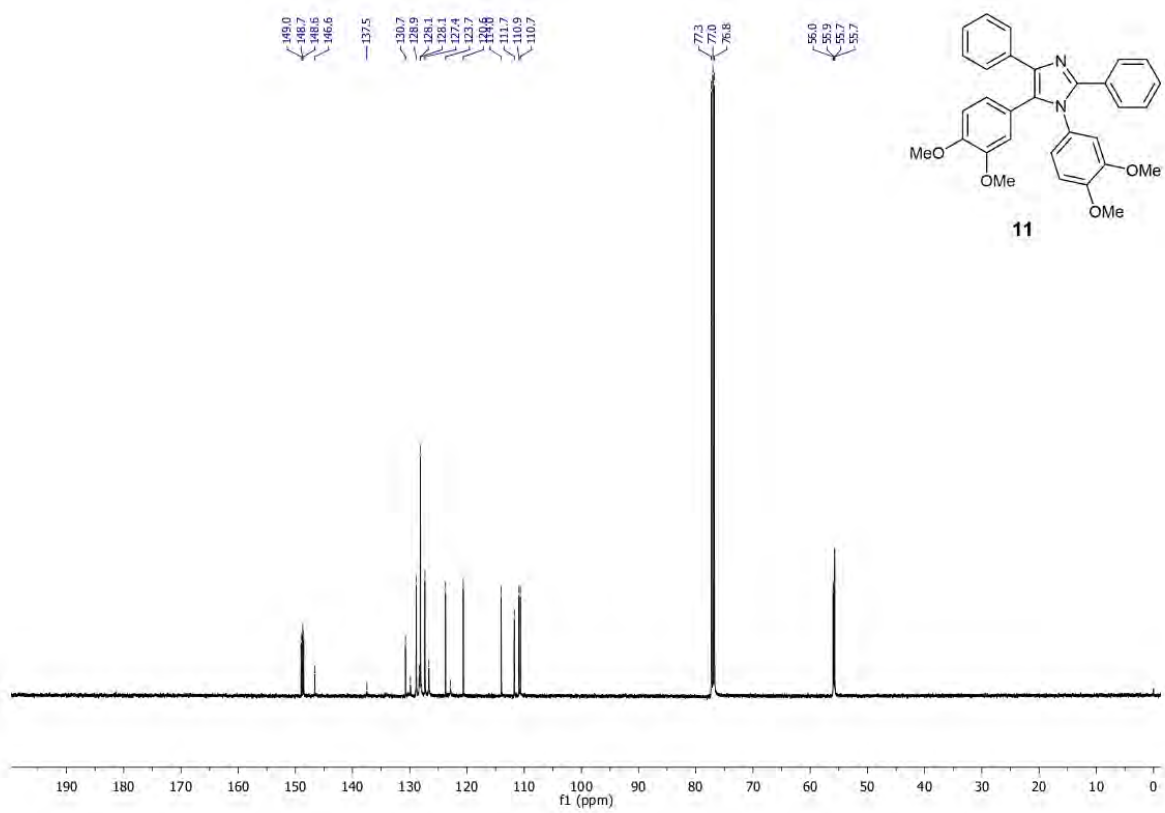
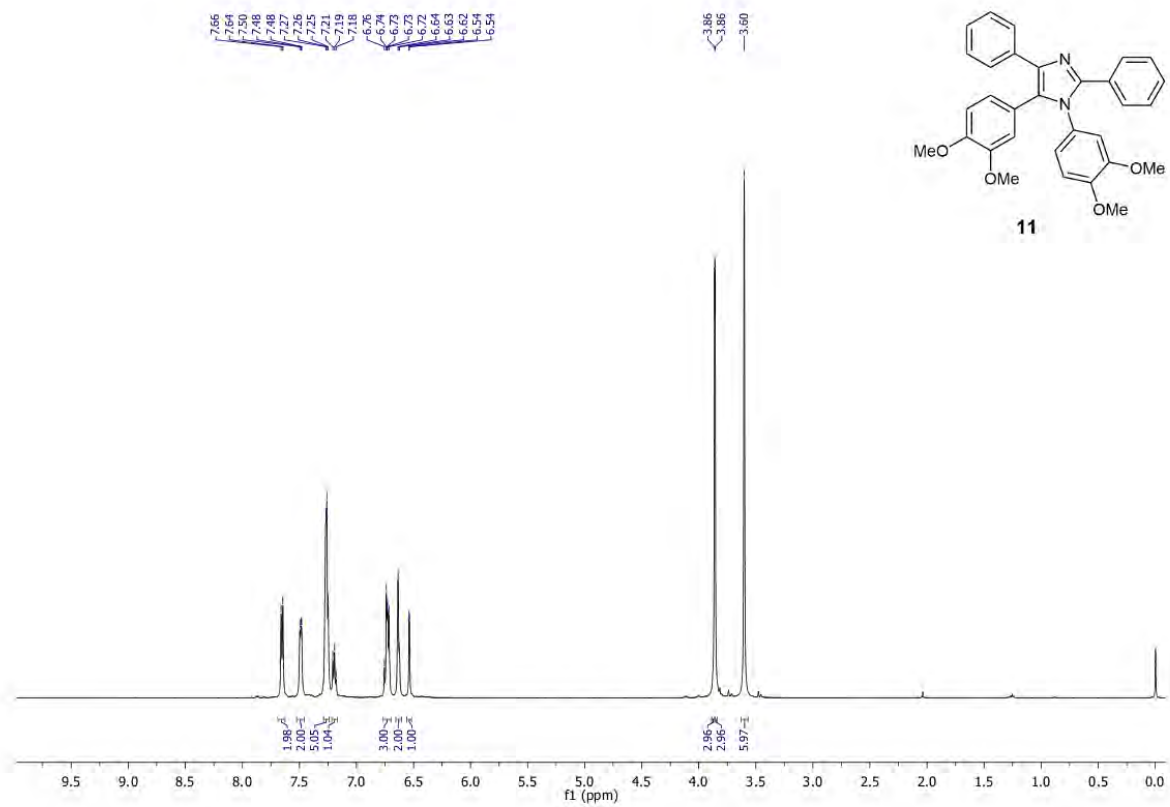


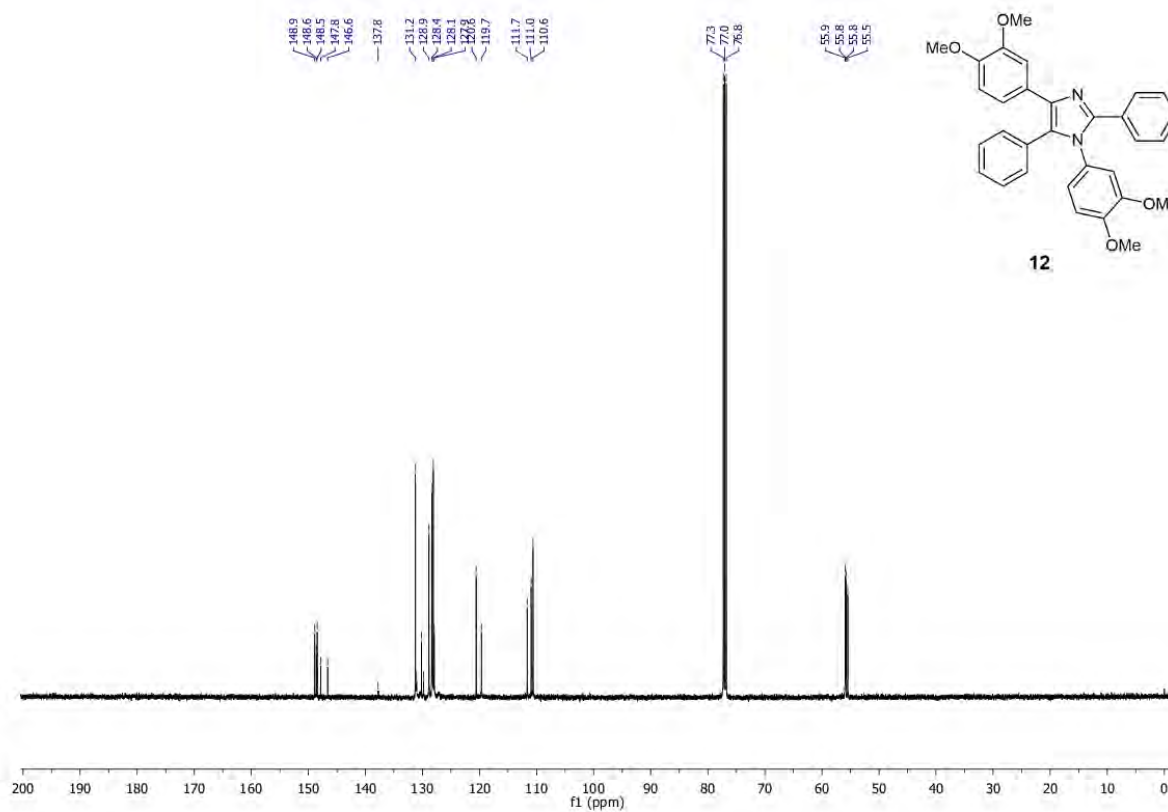
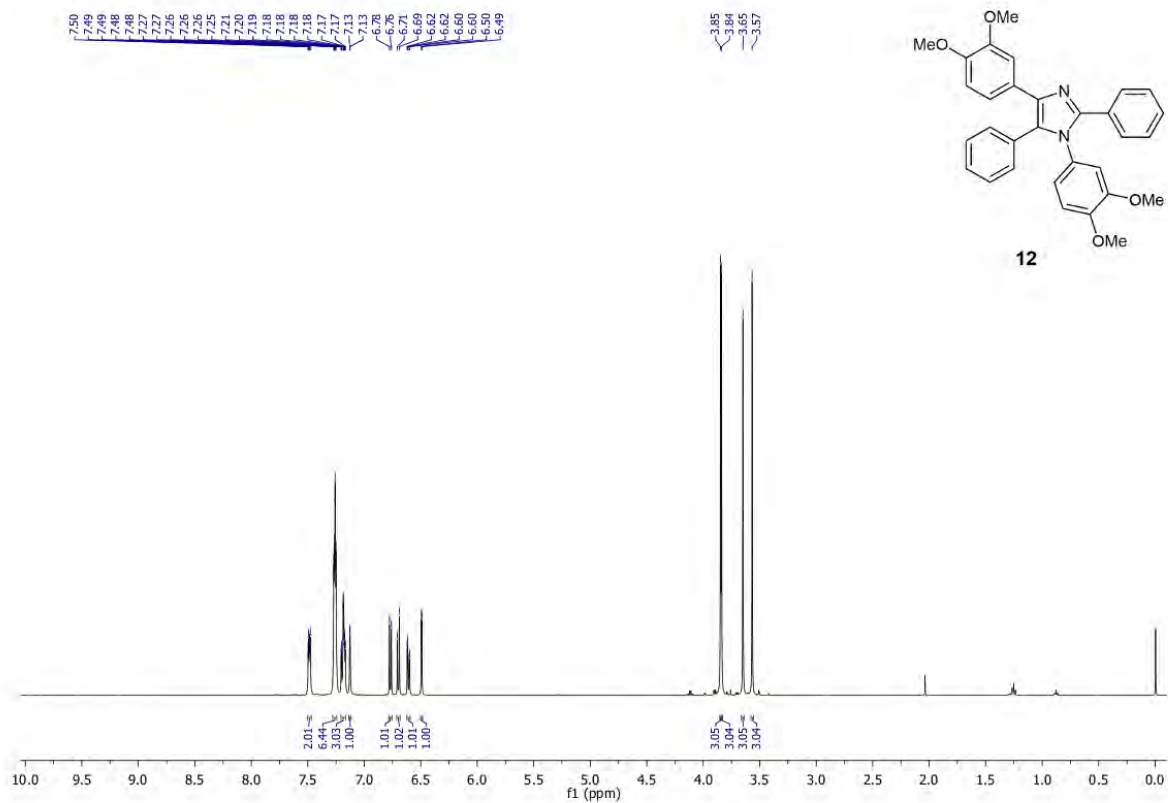


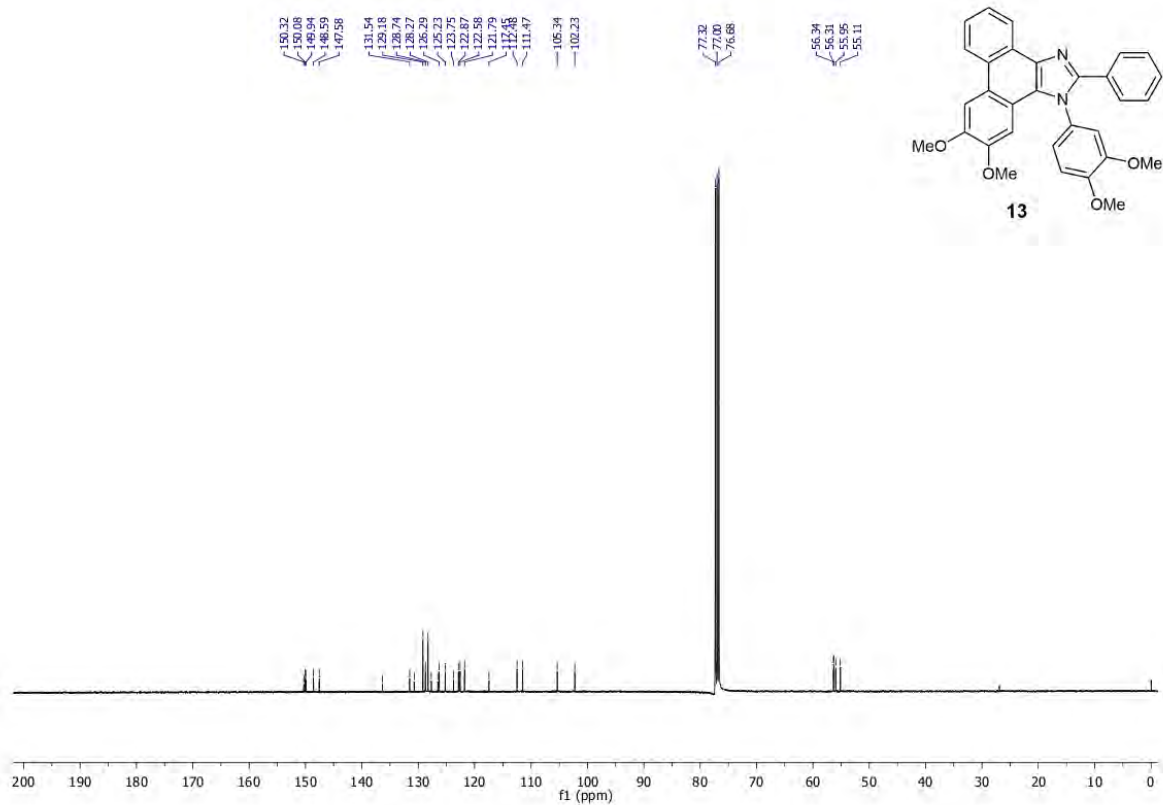
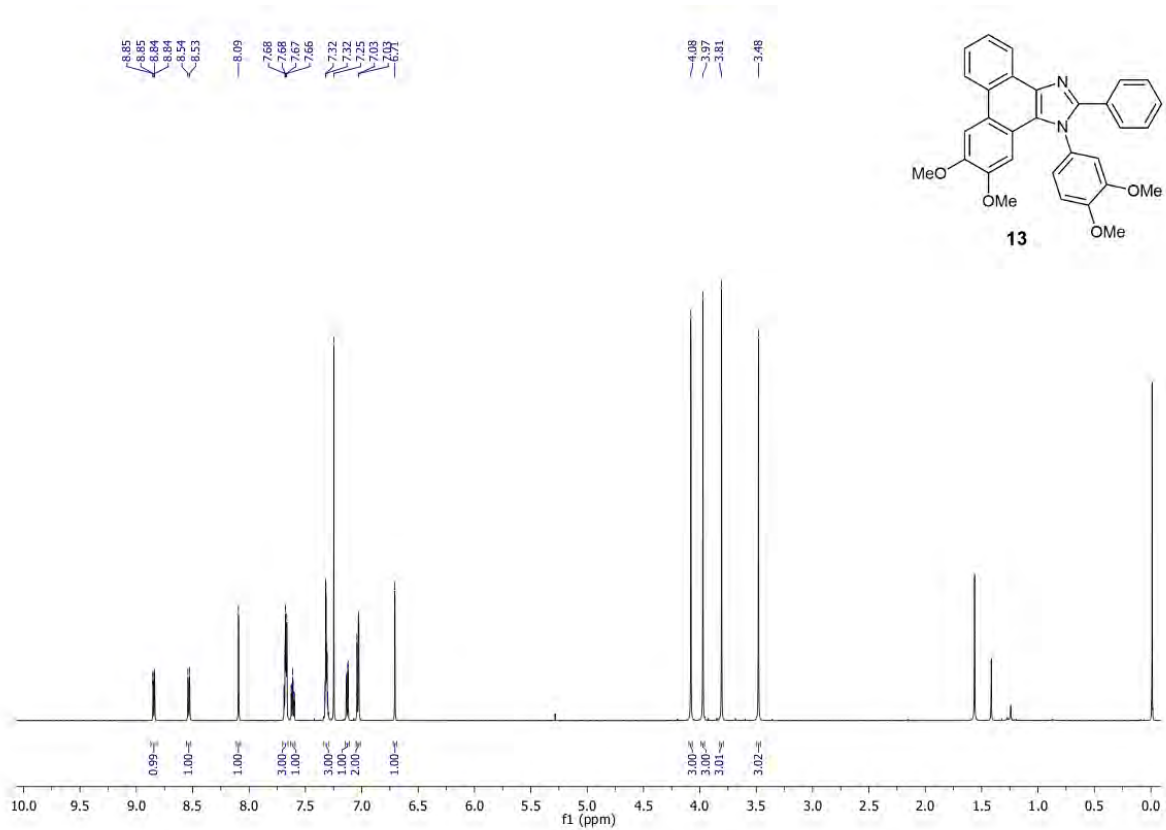


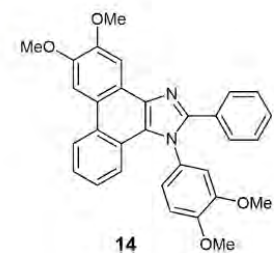
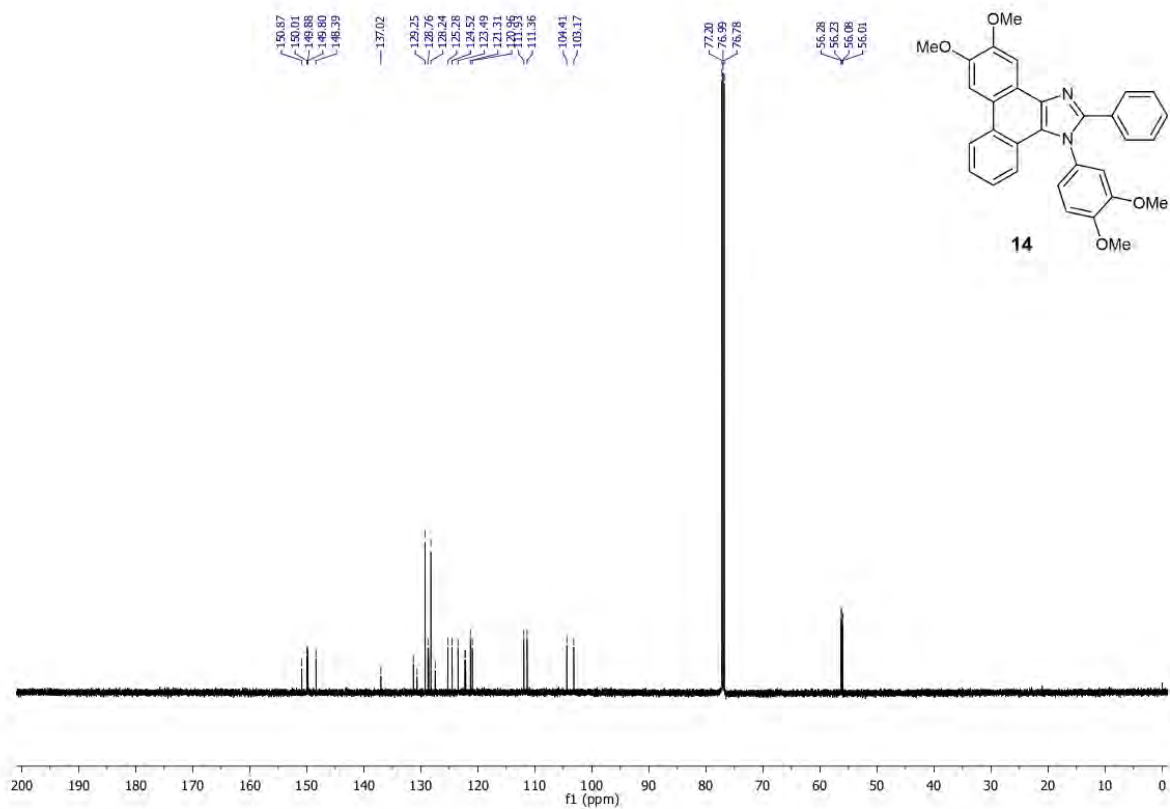
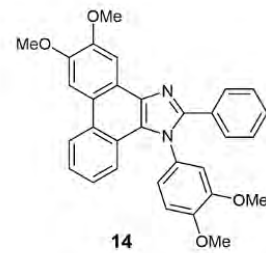
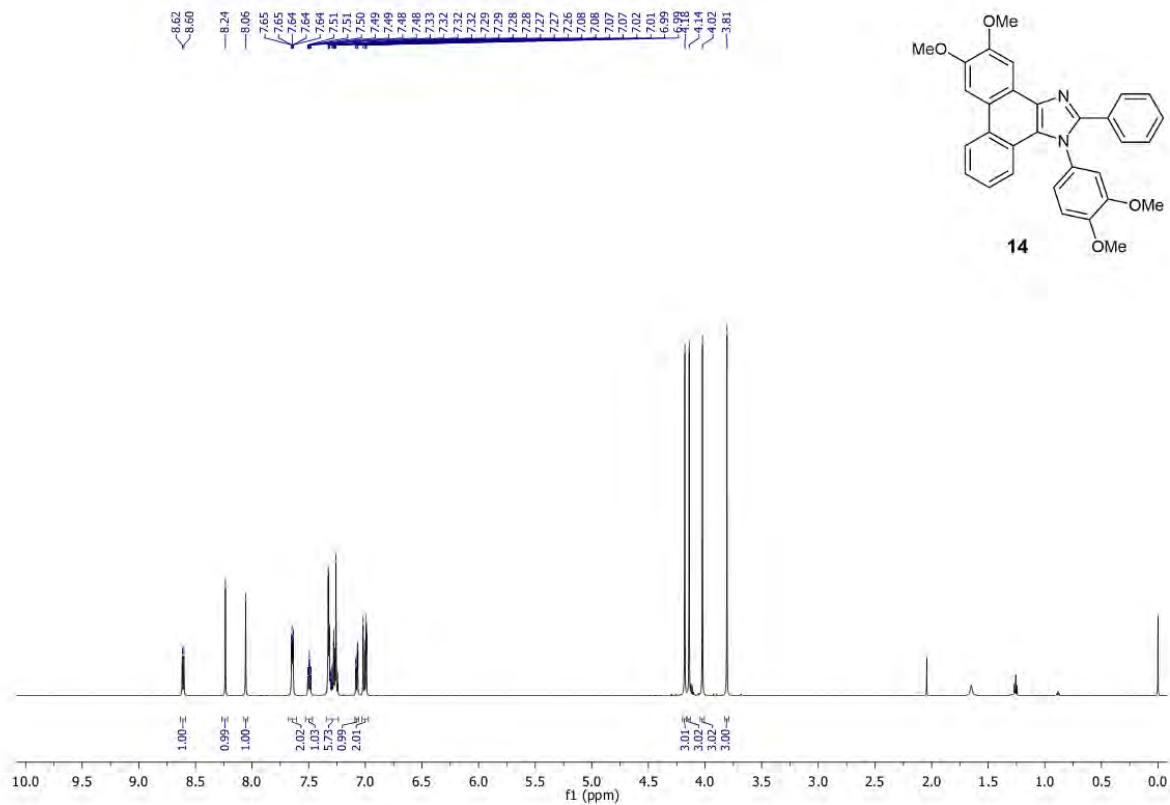


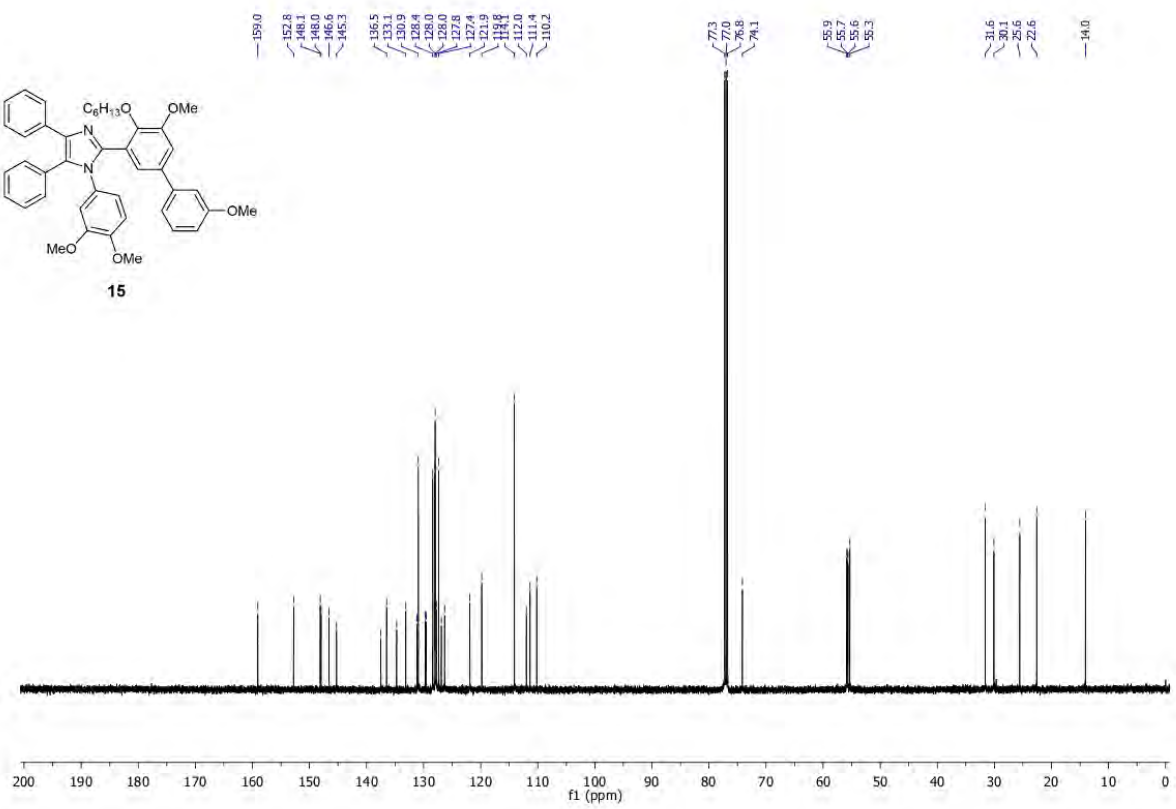
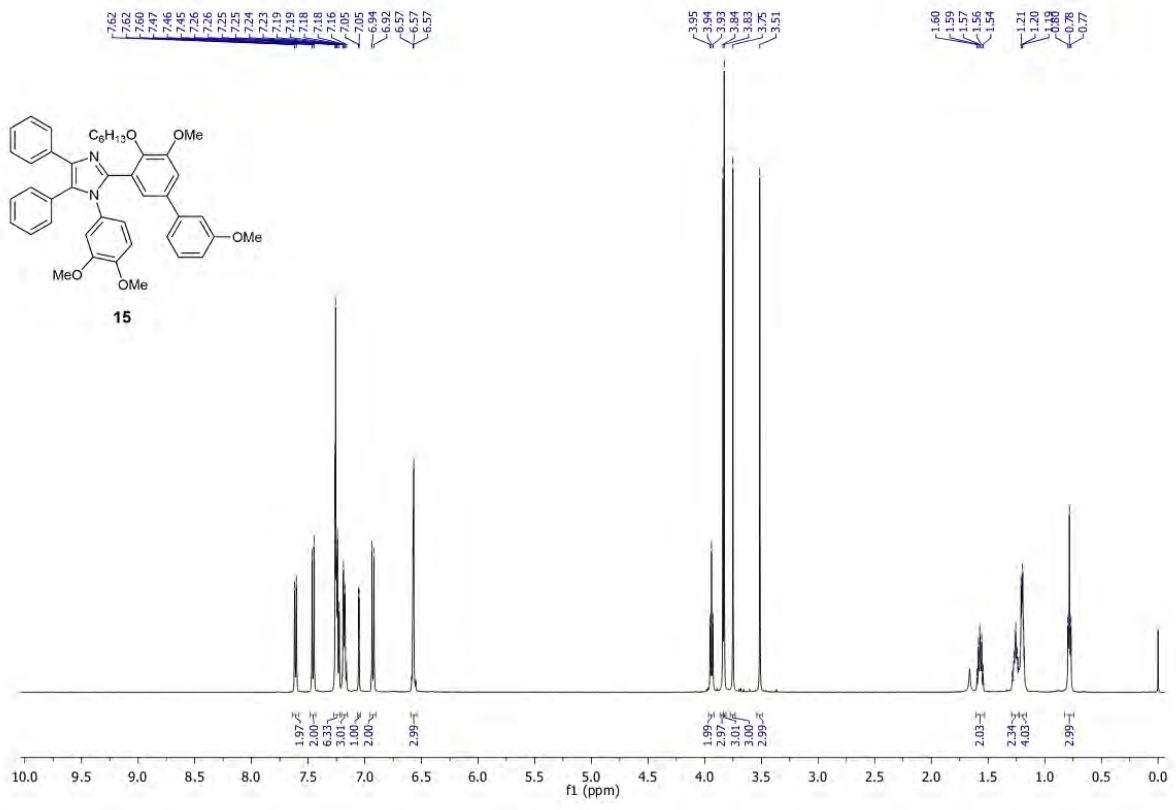


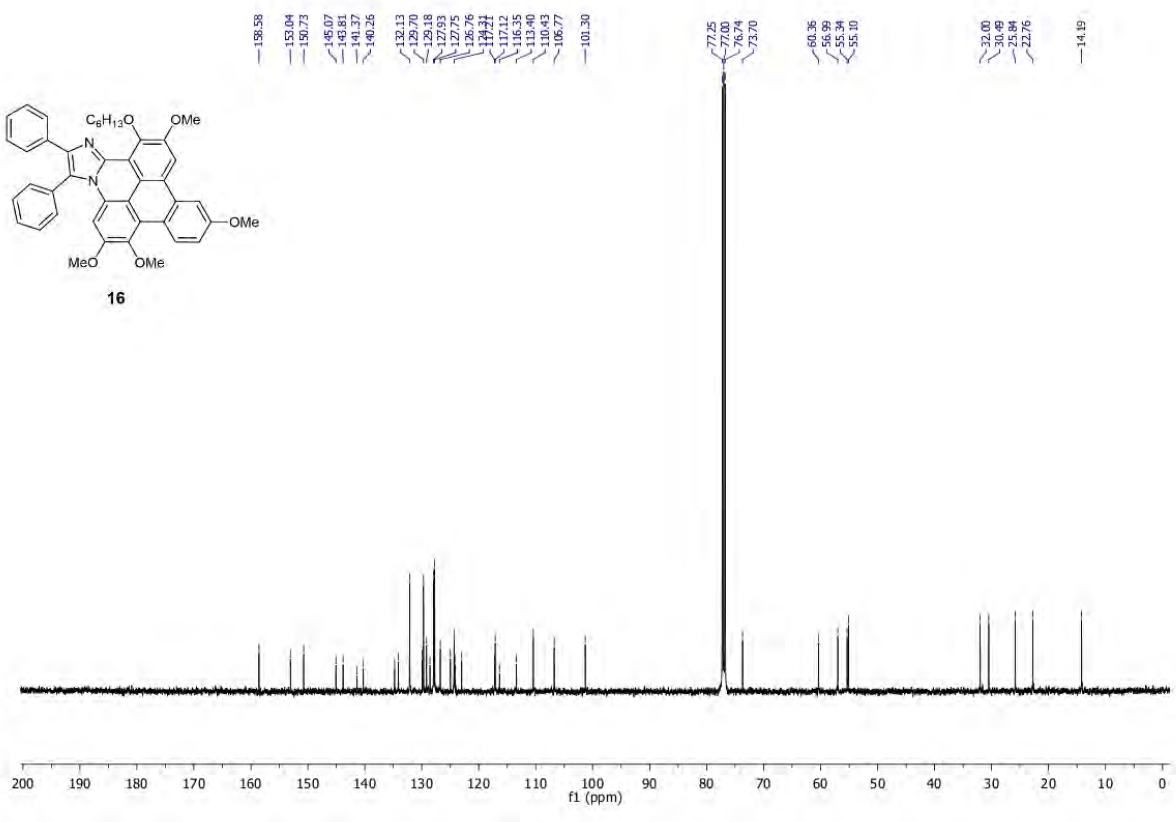
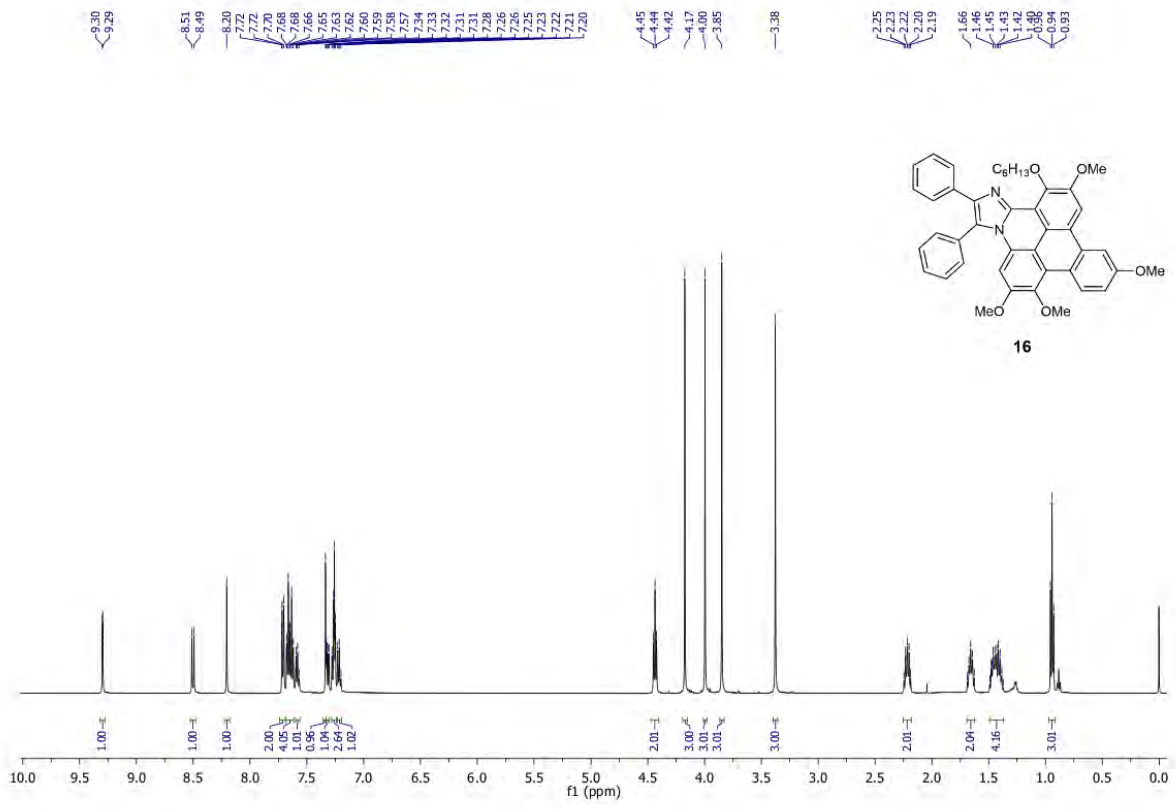


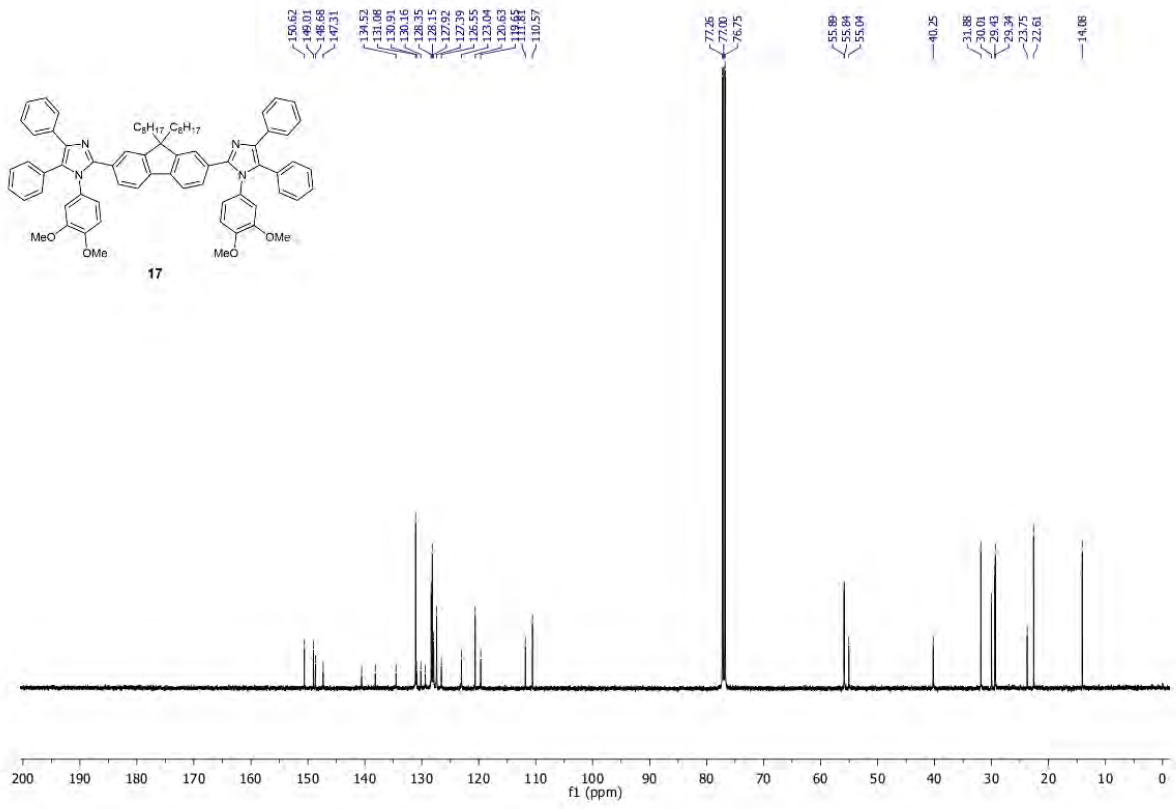
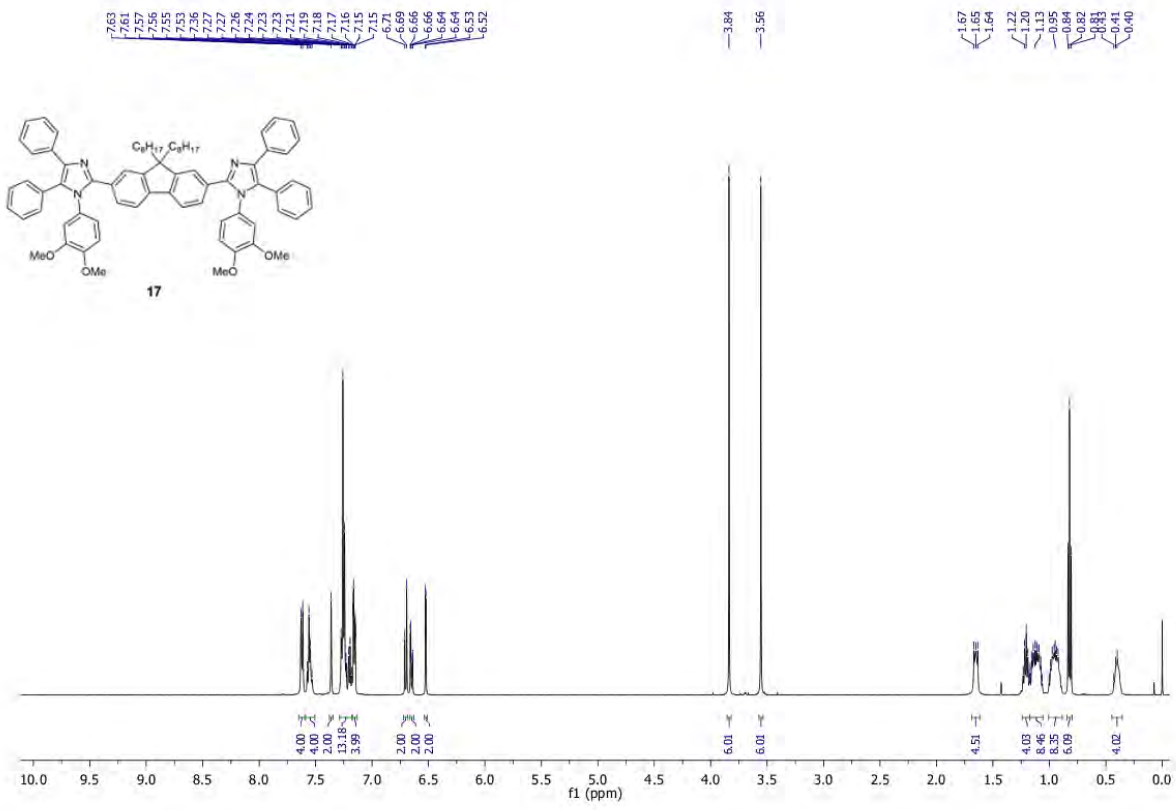


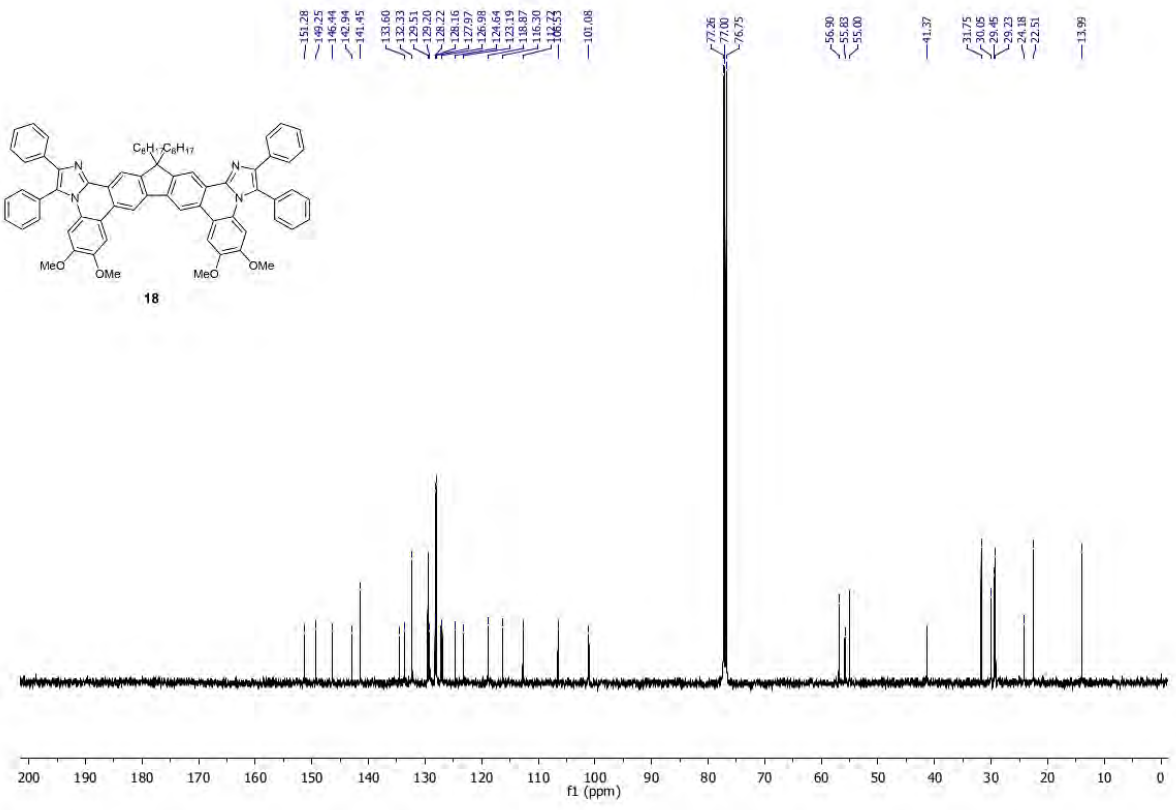
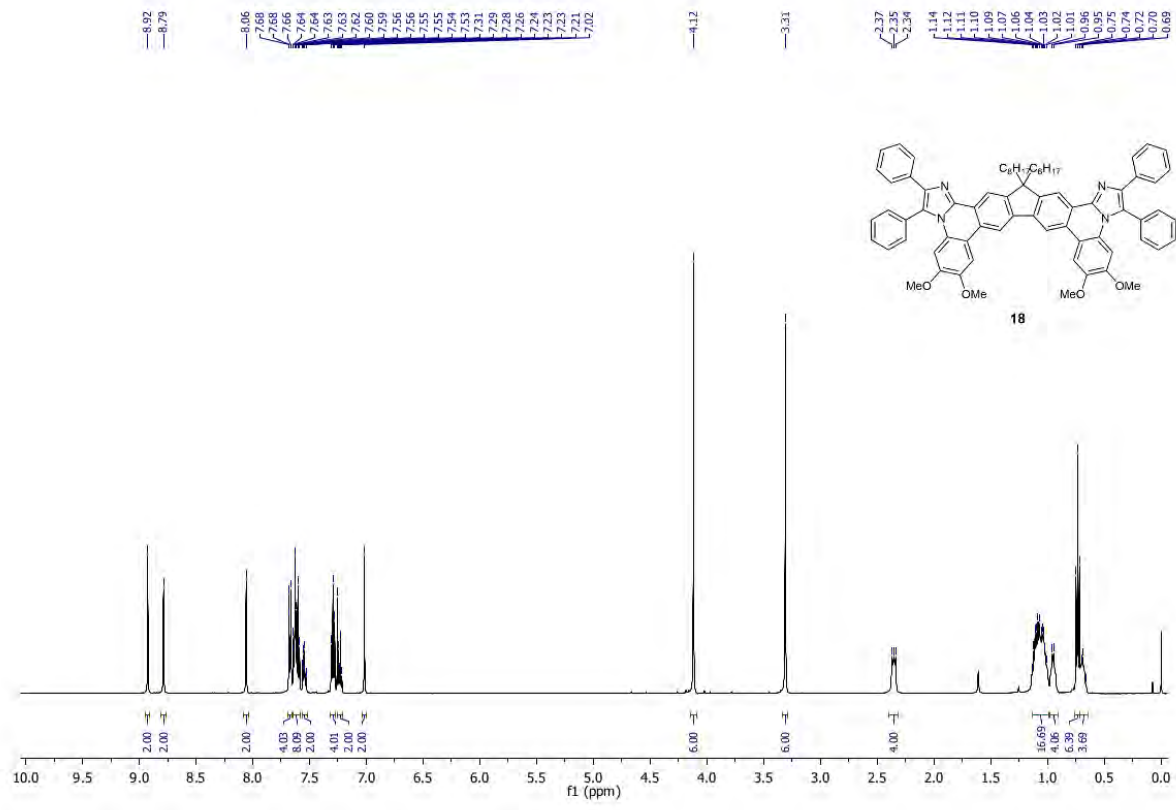


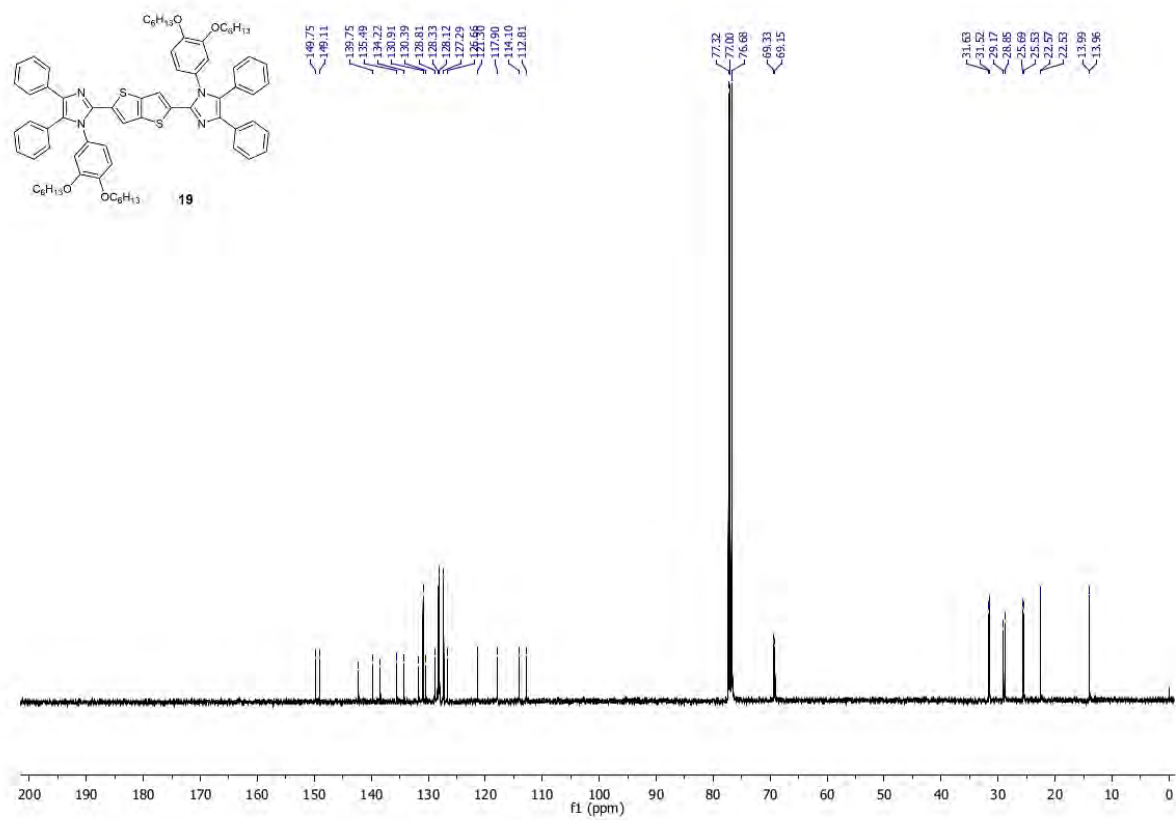
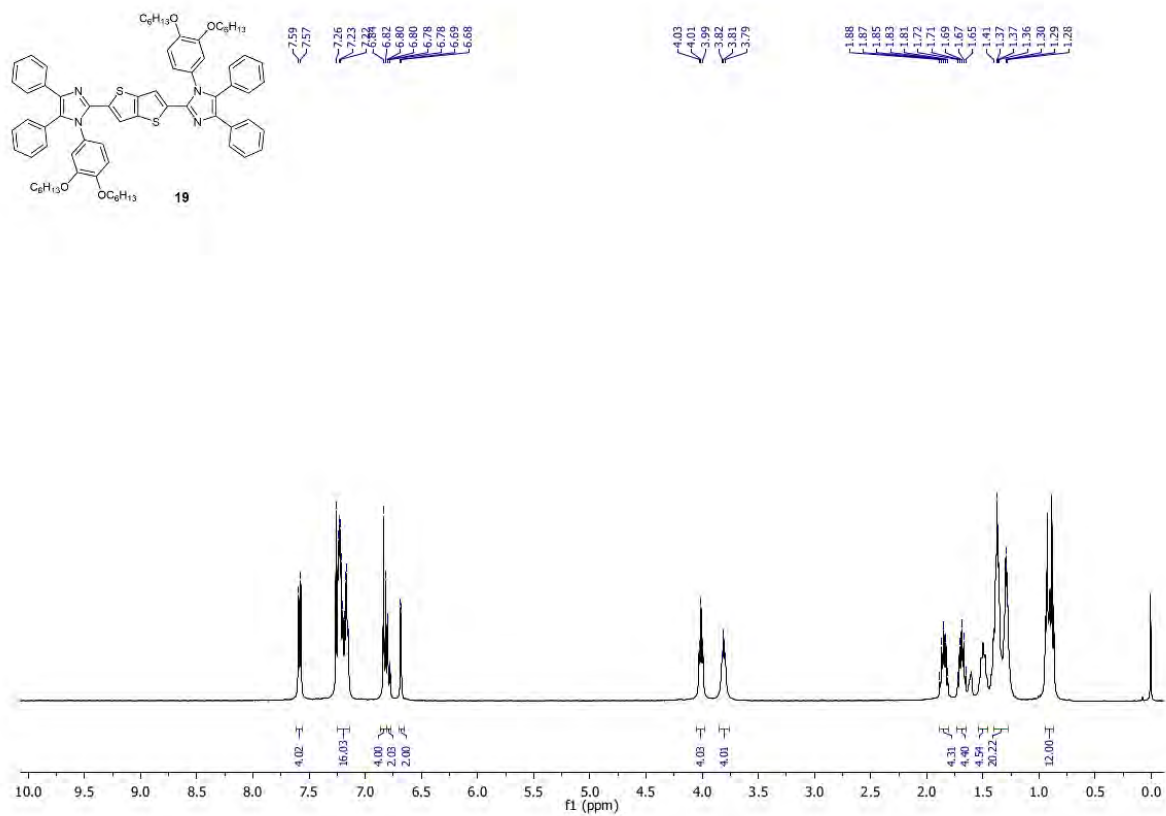


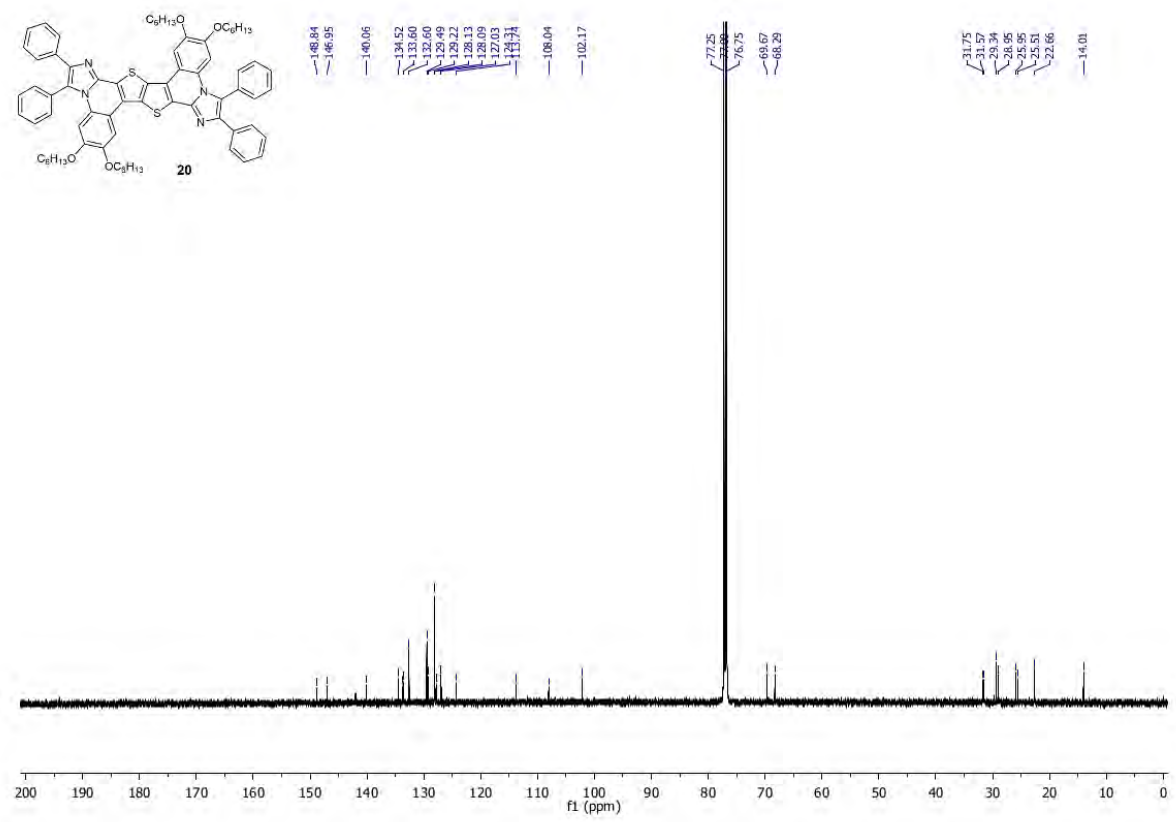
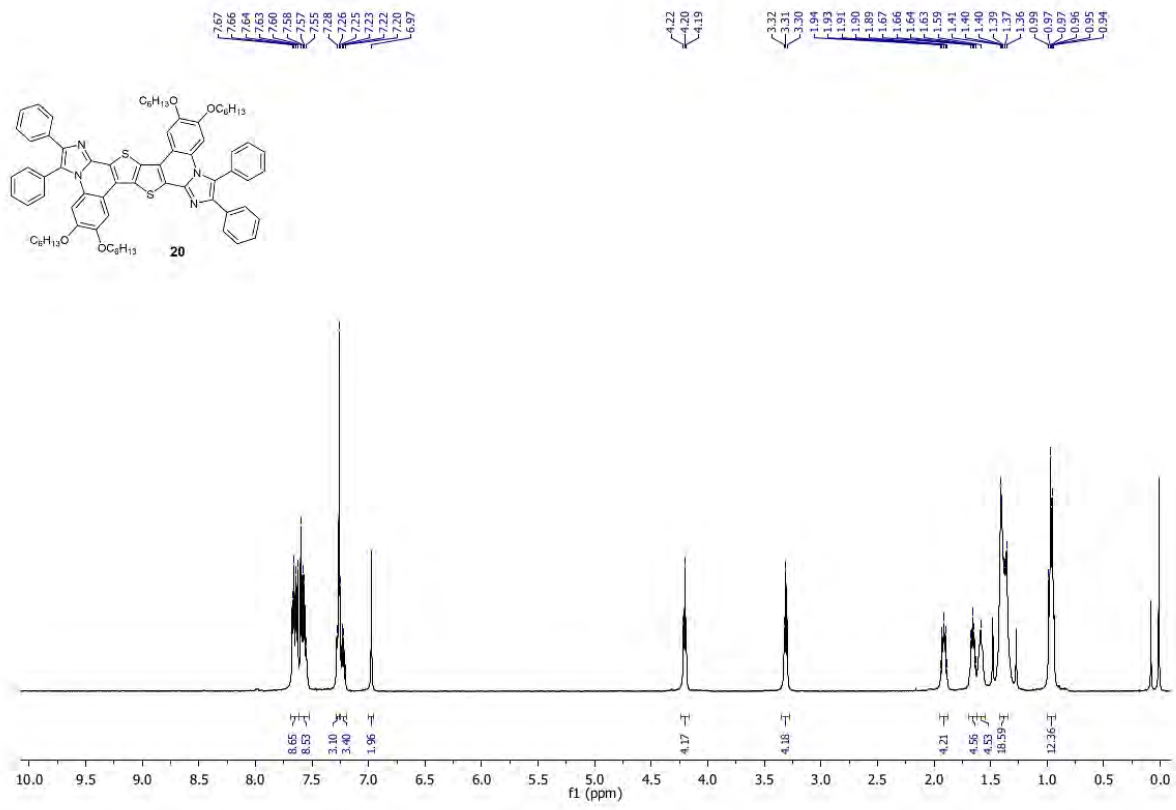


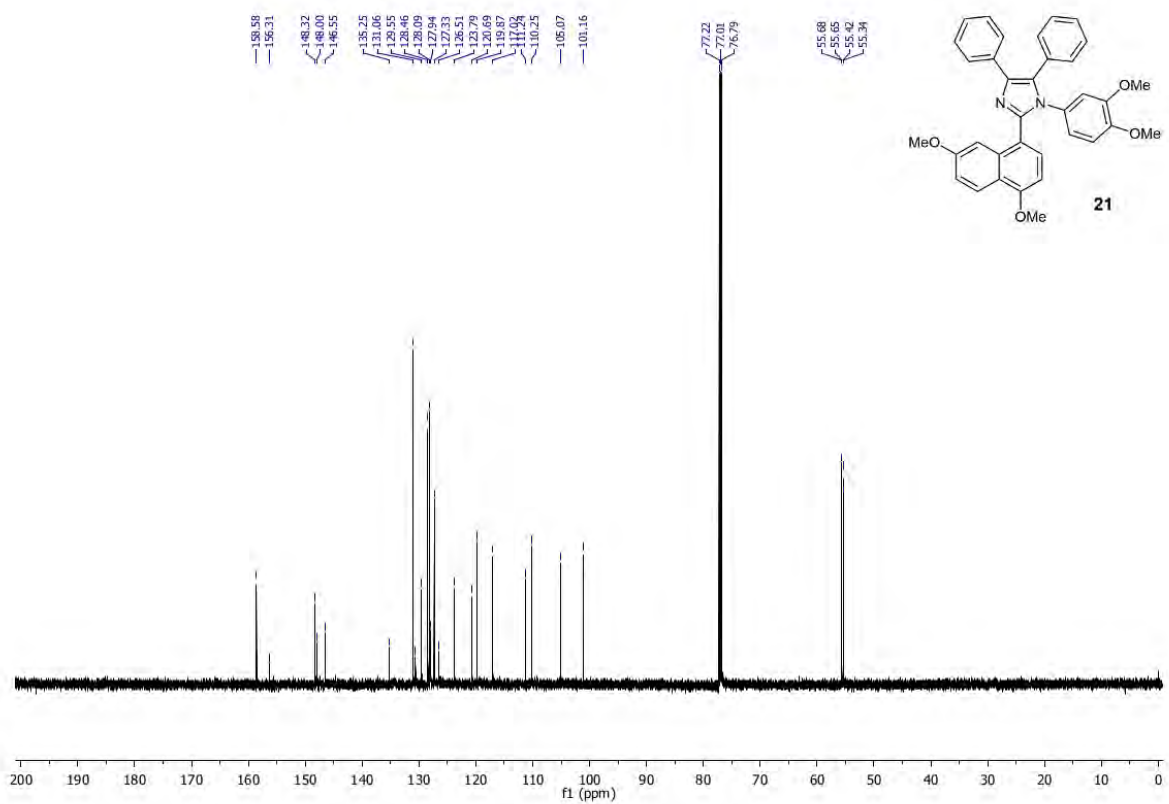
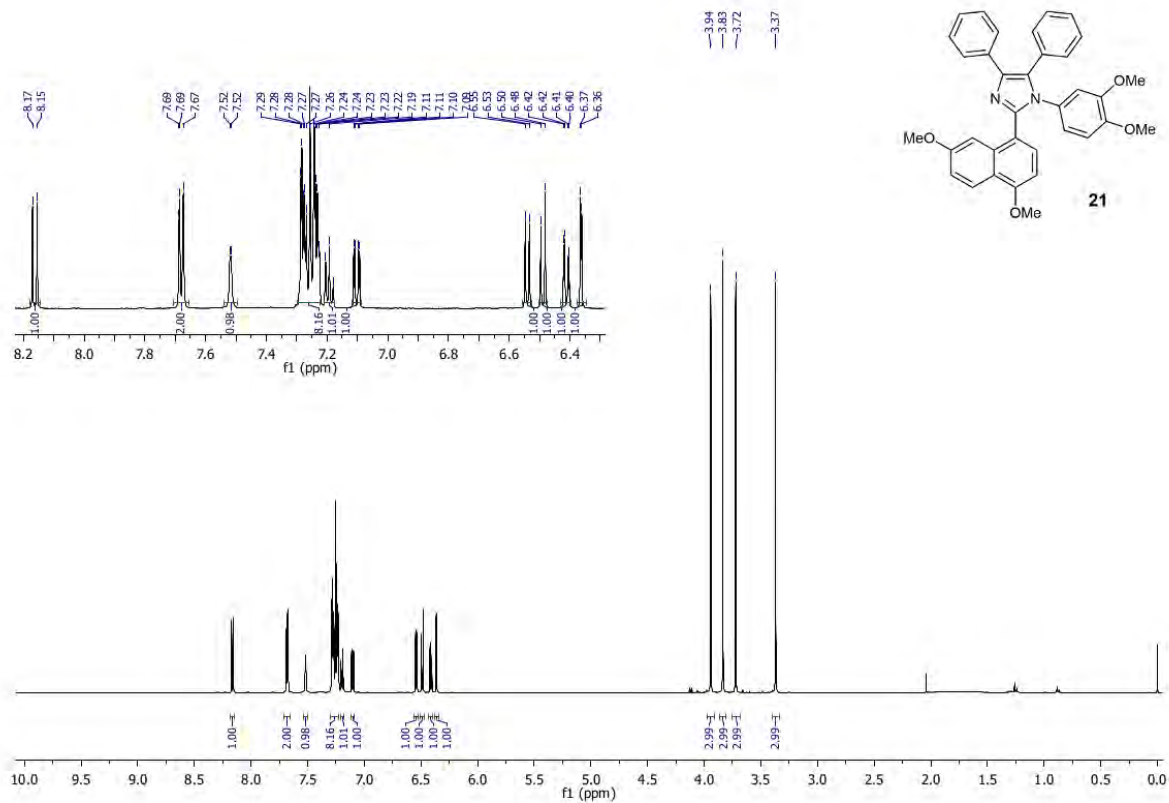


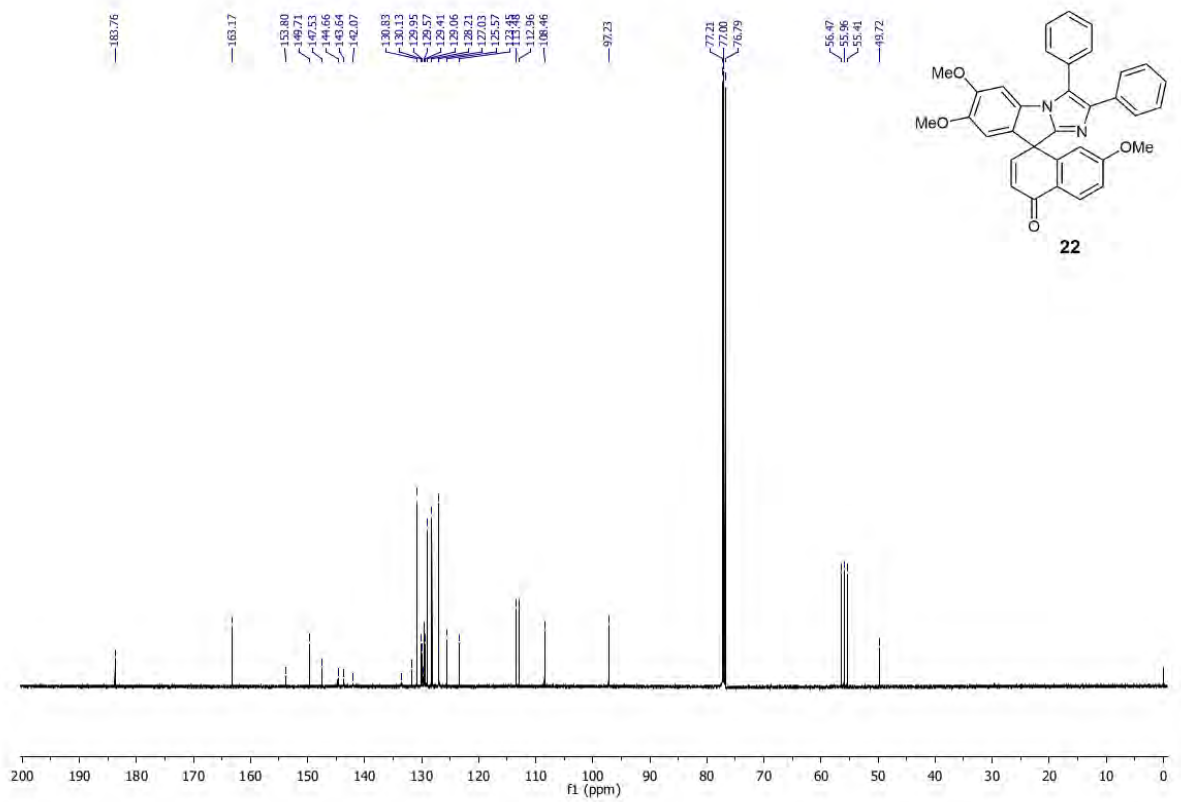
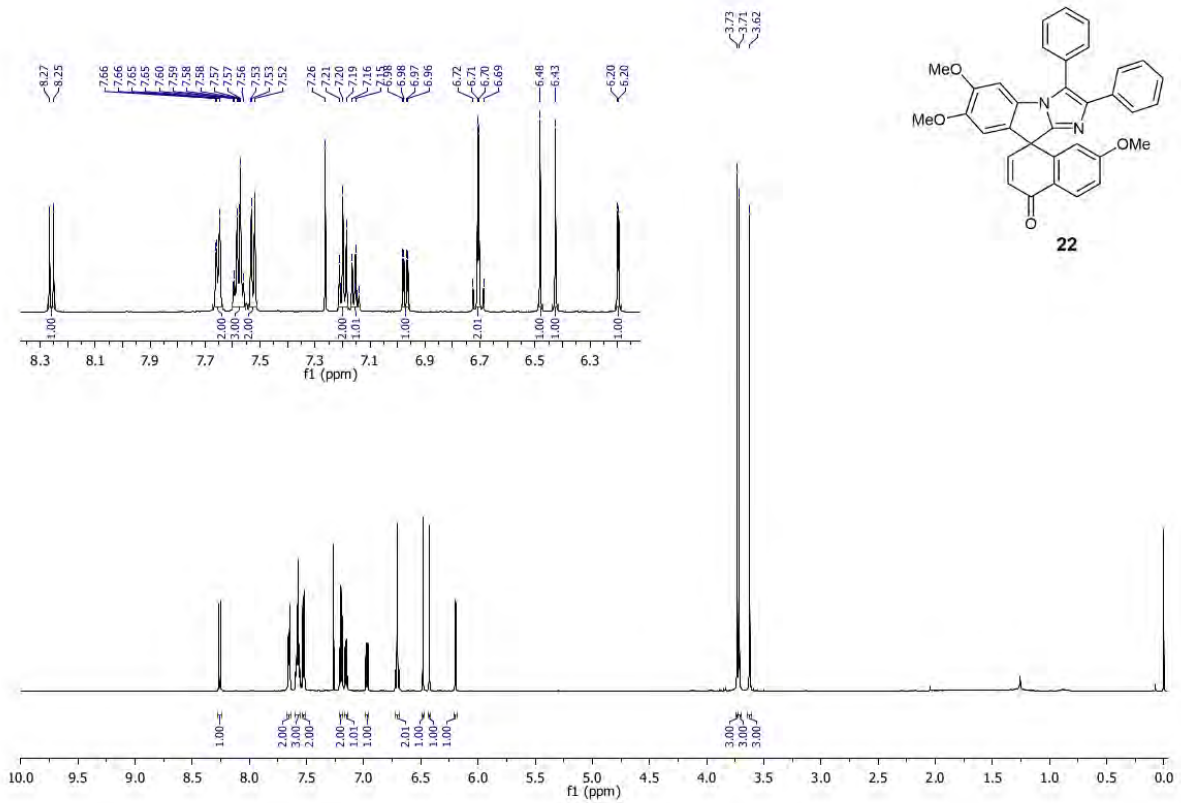




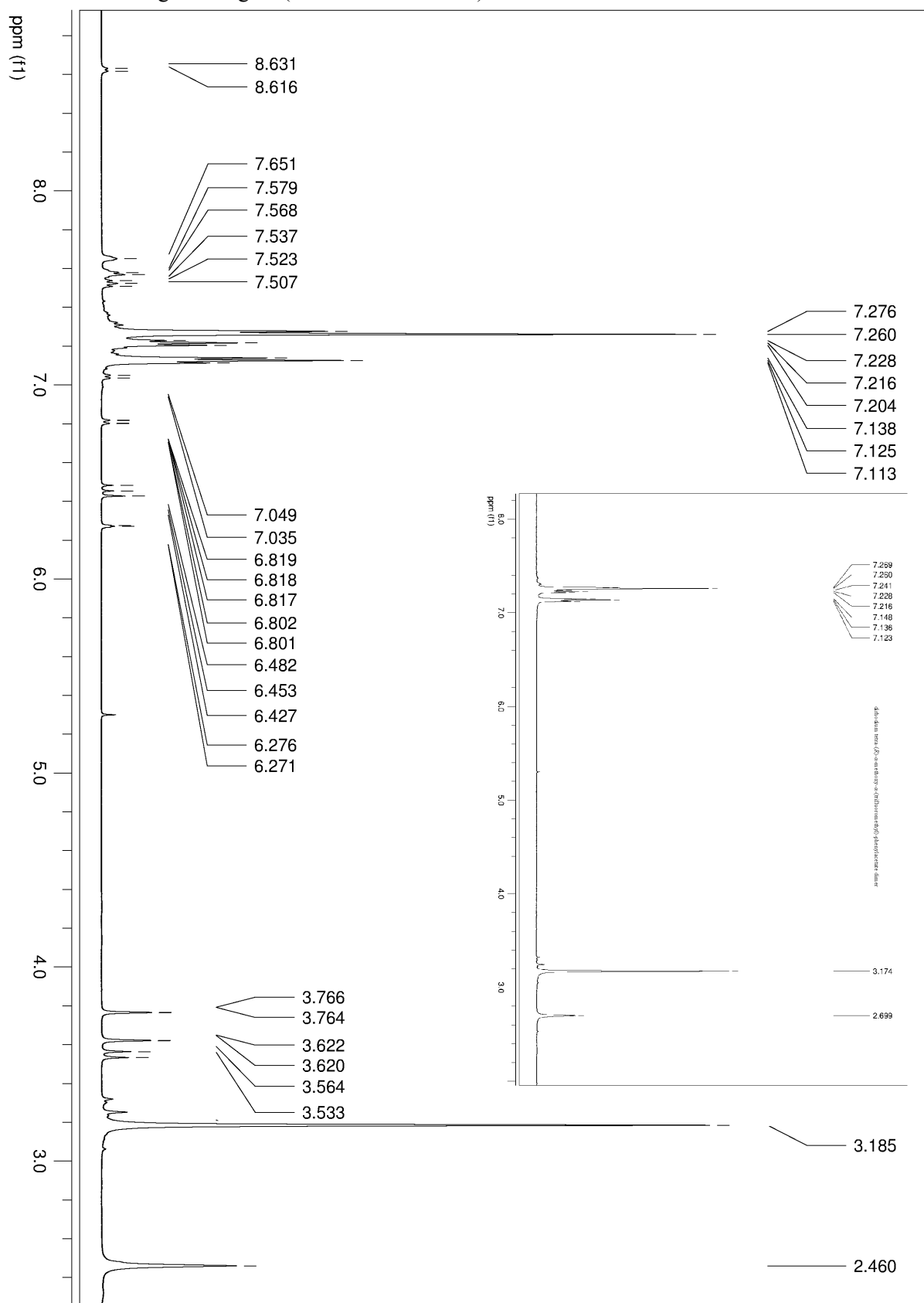




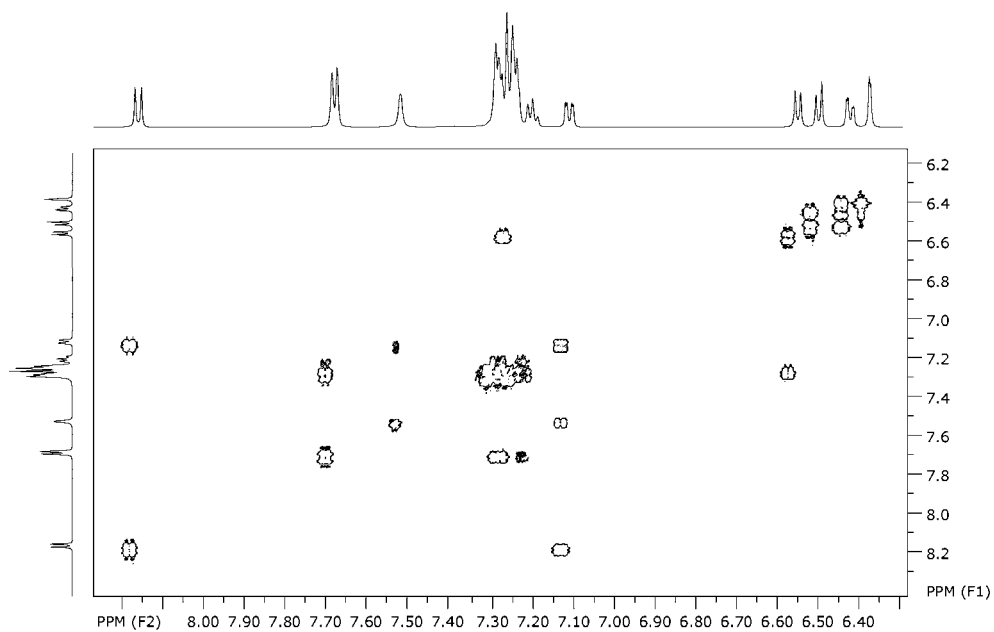




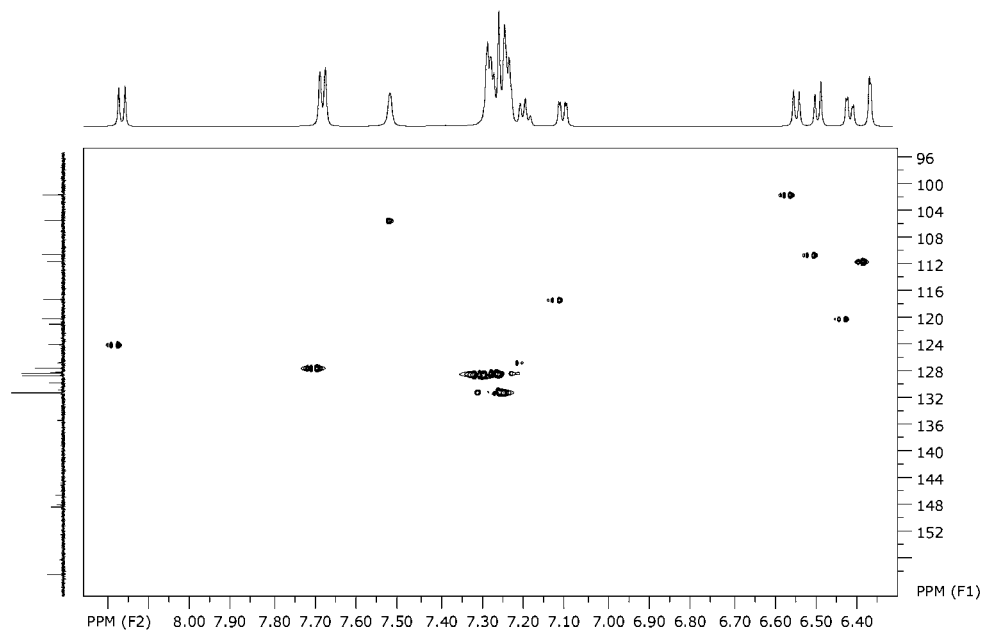
¹H NMR measurements with dirhodium tetra-(*R*)- α -methoxy- α -(trifluoromethyl)-phenylacetate dimer as the chiral recognition agent ("dirhodium method")



2D NMR of 21

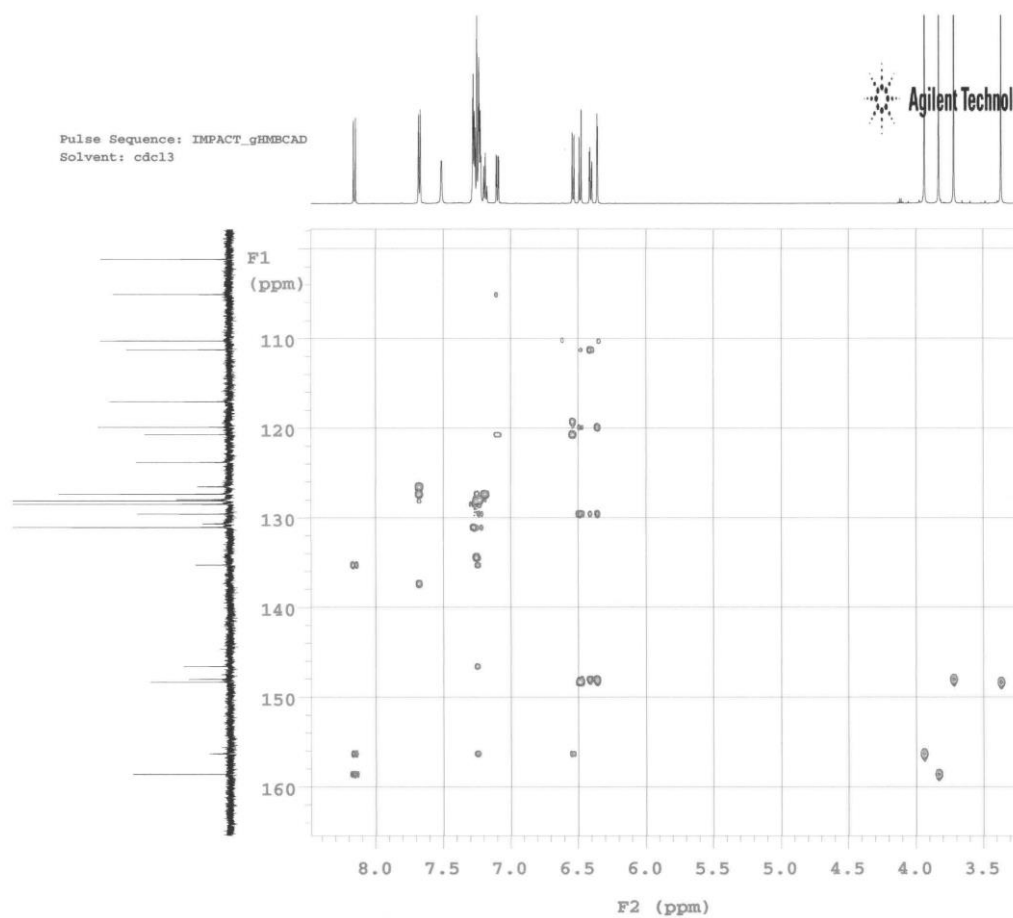


expt: "gCOSY"
transmitter freq: 599.837834 MHz

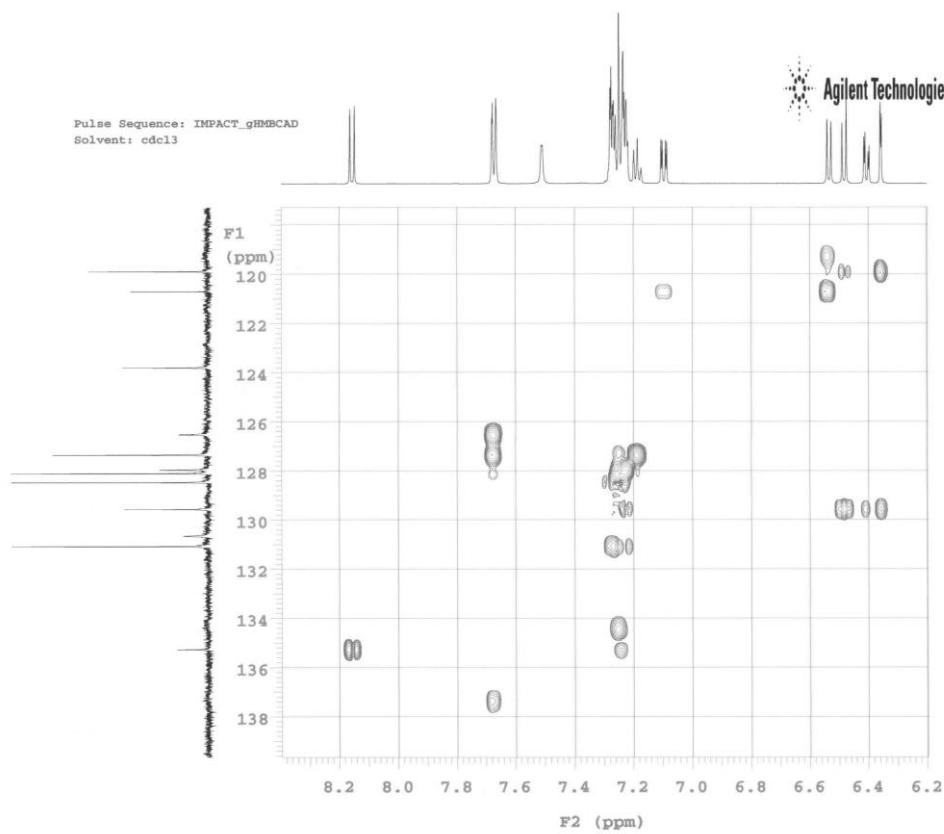


expt: "HSQCAD"
transmitter freq: 599.837834 MHz

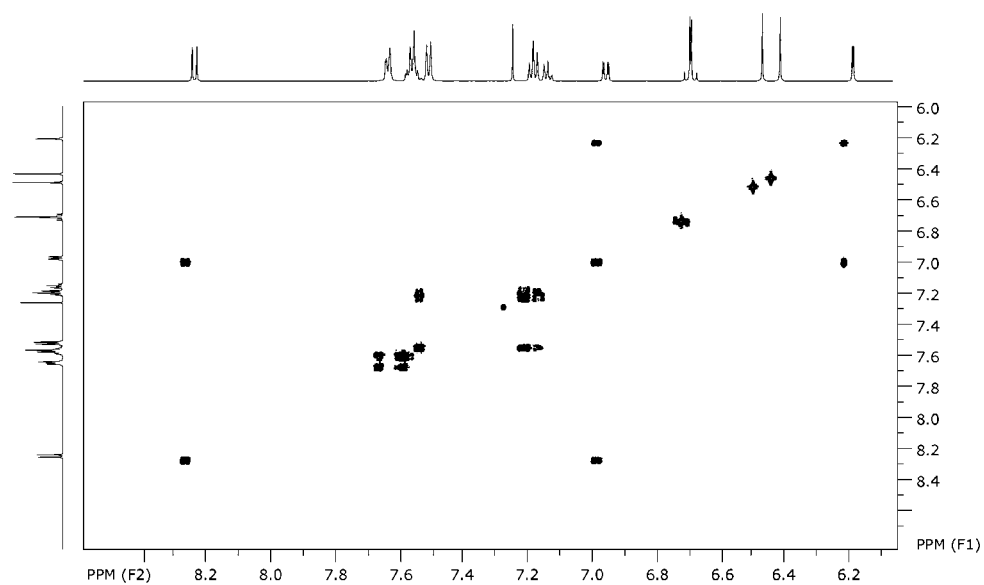
Pulse Sequence: IMPACT_gHMBCAD
Solvent: cdcl3



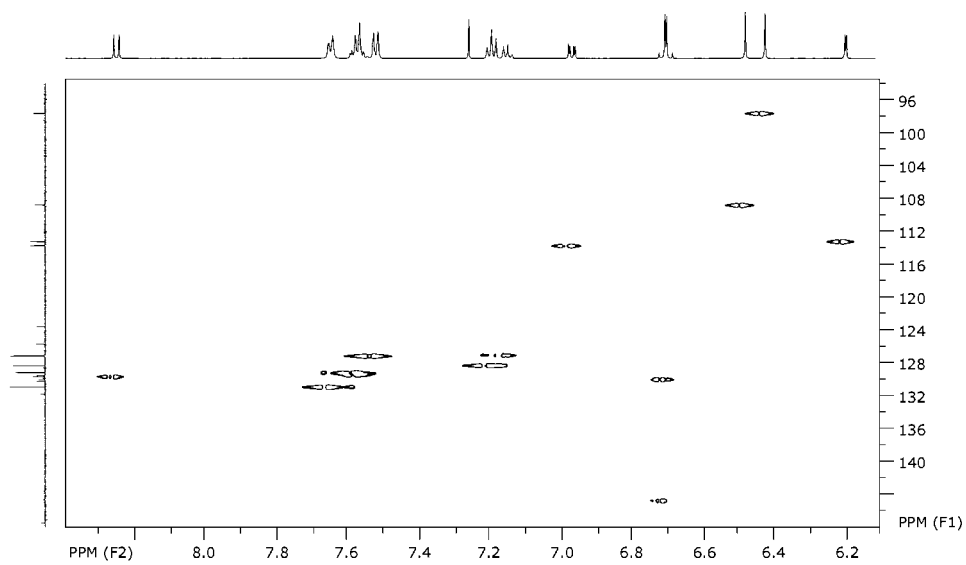
Pulse Sequence: IMPACT_gHMBCAD
Solvent: cdcl3



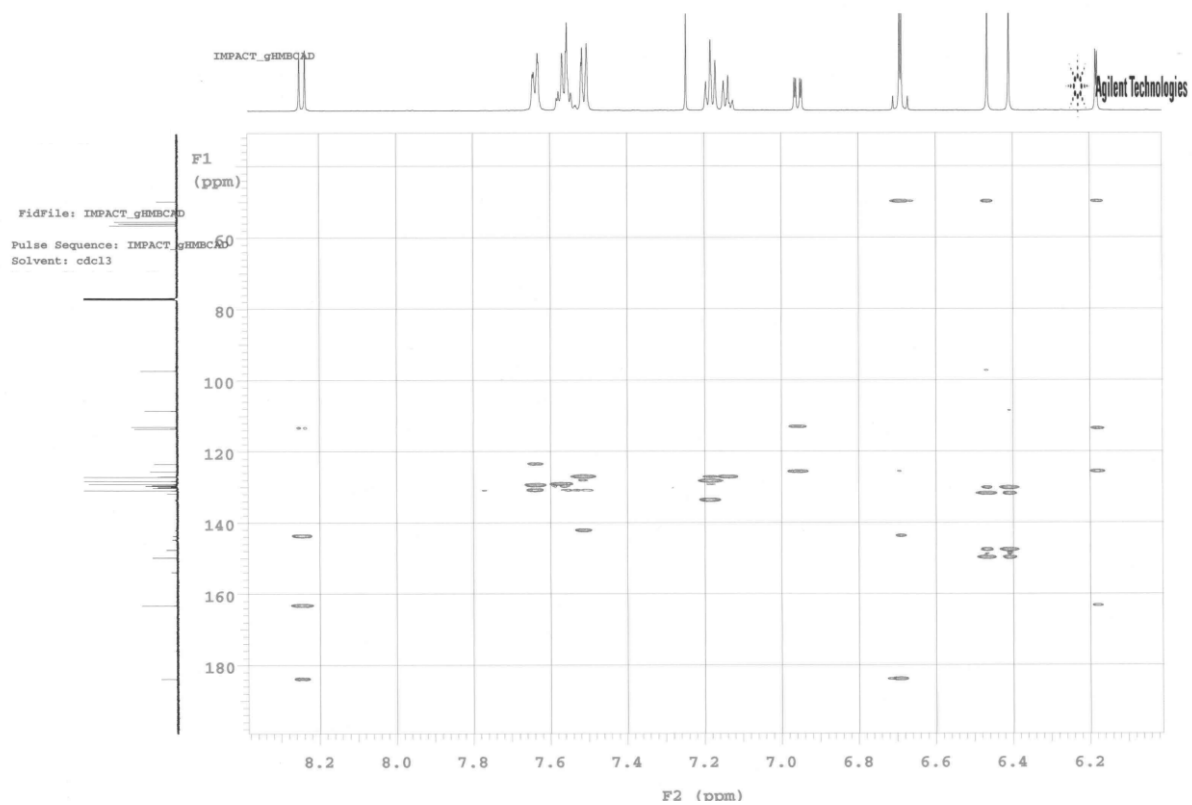
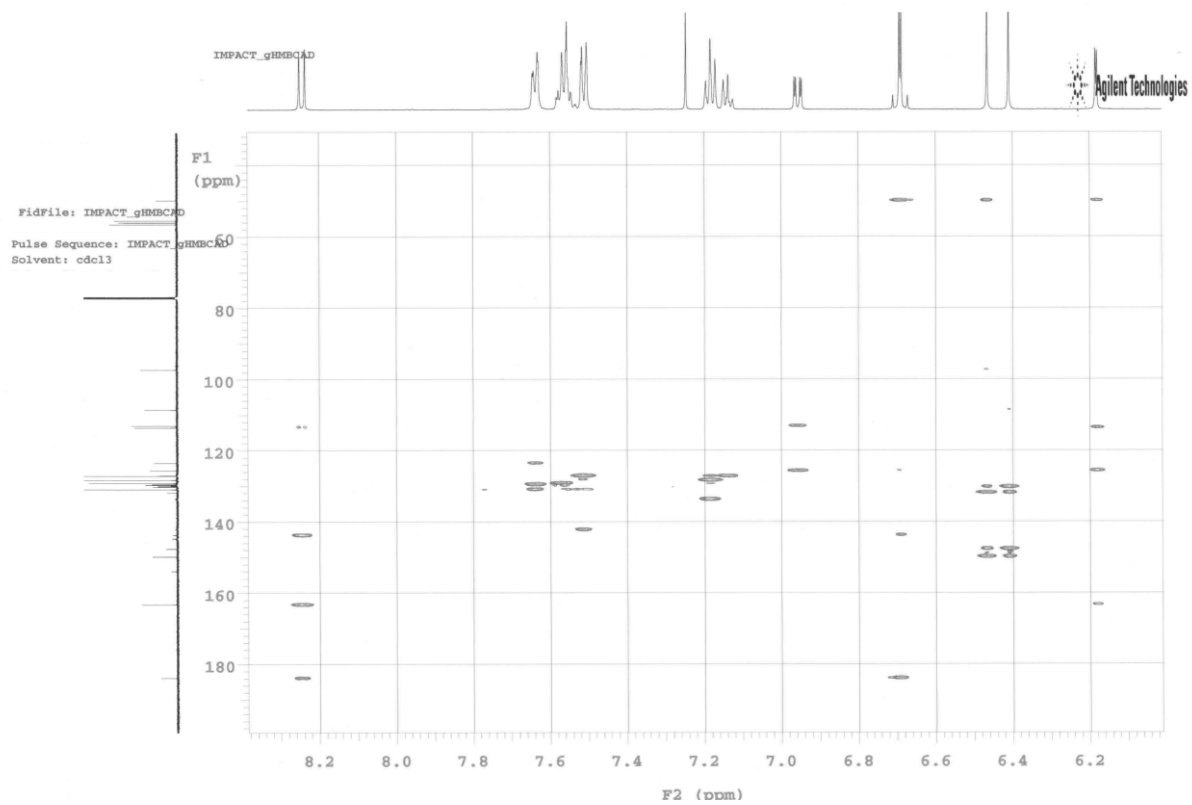
2D NMR of 22



expt: "gCOSY"
transmitter freq: 599.838632 MHz



expt: "HSQCAD"
transmitter freq: 599.838632 MHz



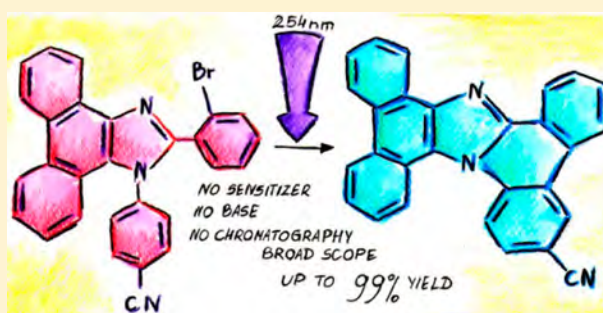
Photochemical Conversion of Phenanthro[9,10-*d*]imidazoles into π -Expanded Heterocycles

Kamil Skonieczny and Daniel T. Gryko*

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

S Supporting Information

ABSTRACT: We discovered that phenanthro[9,10-*d*]imidazoles bearing a 2-halogenoaryl substituent at position 2 undergo swift photochemically driven direct arylation, leading to barely known phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]-phenanthridines. The reaction is high-yielding, and it does not require any sensitizer or base. The discovered process is tolerant of a variety of substituents present both at positions 1 and 2; i.e., strongly electron-donating and electron-withdrawing substituents are tolerated as well as various heterocyclic units. Steric hindrance does not affect this process. The evidence gathered here indicates that $S_{RN}1$ mechanism is operating in this case with the formation of radical anion as a critical step, followed by heterolytic cleavage of a carbon–halogen bond. Also TfO groups were shown to undergo cyclization, which allows the use of salicylaldehydes in the construction of heterocyclic systems. Efficiency of this photochemically driven direct arylation has been demonstrated by the synthesis of two systems possessing 13 and 17 conjugated rings, respectively. Phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridines are blue-emitters, and they exhibit strong fluorescence in solution and in the solid state in direct contrast to their precursors.



INTRODUCTION

Synthetic photochemistry has undergone a renaissance in recent decades.¹ Striking structural complexity has been achieved, and completely new photodriven reactions have been discovered.² Most of the reactions recently reported require the addition of photosensitizers, often as iridium complexes.³ Photolability of the halogen-arene bond has been known for a long time, but most reactions employing such reactivity require harsh conditions including a strong base.⁴ Independently, imidazole⁵ derivatives, known since the work of Debus⁶ and Radziszewski,⁷ have attracted attention due to their intriguing photophysical properties.⁸ Triphenylimidazoles played an important role in the discovery of chemiluminescence^{7,9} and recently their intriguing photochemistry and photochromism has been extensively studied by Abe and co-workers.¹⁰ Park and co-workers¹¹ showed that tetraphenylimidazoles, with the proper choice of substituents, can lead to white-light emitting compounds by the combination of excited-state intramolecular proton transfer and restricted energy transfer. One can envision that π -expansion of multisubstituted imidazoles will significantly alter the optical properties, as occurs for many aromatic systems.¹² While phenanthro[9,10-*d*]imidazoles have been known since 1941,¹³ analogous imidazo[1,2-*f*]phenanthridines remain elusive. Phenanthro[9,10-*d*]imidazoles are typically prepared using the Debus–Radziszewski method from fused α -diketones such as phenanthrene-9,10-dione,¹⁴ 1,10-phenanthroline-5,6-dione,¹⁵ or 4,7-phenanthroline-5,6-dione.¹⁶ Among the few known

methods¹⁷ leading to imidazo[1,2-*f*]phenanthridines, the most interesting approach was developed by Cronin et al., in which phenanthridine undergoes a reaction which proceeds via addition of a primary amine to the highly reactive iminium moiety followed by five-membered ring cyclization and an oxidation step.¹⁸ Other heteroaryl-fused phenanthridines were also recently investigated.¹⁹ These procedures are not comprehensive though and they also suffer from limited availability of starting materials. In general, phenanthro[9,10-*d*]heterocycles constitute not only the core of several natural products (cryptopleurine, thyloforine, or anthofine) but also several biological agents which present very interesting pharmacological properties related to the planarity of the system and consequently its DNA-chain intercalating ability²⁰ and capacity to bind to human telomere derived G-quadruplexes.²¹ They were also investigated as violet-blue emitters in organic light emitting diodes (OLEDs)²² and as electron transfer mediators.²³ Phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridine was prepared for the first time by Barton and Grinham by decarbonylation of dibenzo[*c,e*]phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*a*]azepine-10-one,²⁴ and very recently by Peng and co-workers,^{25a} while larger systems containing this unit were prepared by direct *N*-arylation.^{25b} We set ourselves the goal to explore alternative and possibly more versatile

Received: April 1, 2015

Published: May 4, 2015

Supporting information for:

Photochemical conversion of phenanthro[9,10-*d*]imidazoles into π -expanded heterocycles

Kamil Skonieczny and Daniel T. Gryko

Table of Contents

1. Additional experimental procedures	S1-S2
2. Photophysical data	S2-S10
3. Spectral data	S11-S54

1. Additional experimental procedures

Irradiation experiments in the presence of various additives

The solution of phenanthroimidazole **4n** (40 mg in 120 ml of CH₂Cl₂) were transferred to five quartz flasks. The following additives (1 eq) were added the flasks: TEMPO, galvinoxyl, *m*-dinitrobenzene, acetophenone). The fifth flask was left as a blind experiment (0). Five reaction mixtures were irradiated under identical conditions using two lamps of $\lambda = 254$ nm (4 W each). The fluorescence spectrum of the formed product **5m** was recorded after 5 minutes (Fig. S1) and after 1 hour (Fig. S2):

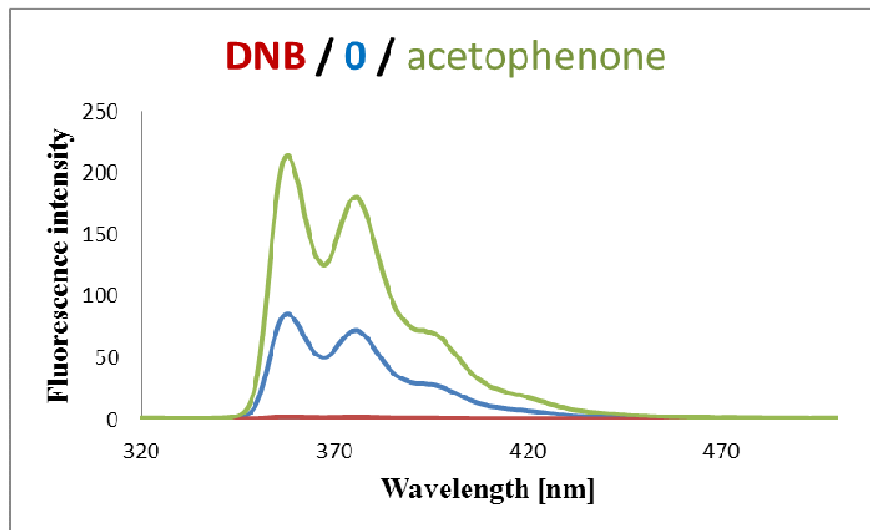


Fig S1. Relative changes in the rate of the reaction occurring in the presence of DNB and acetophenone after 5 minutes of irradiation of **4n** in CH₂Cl₂.

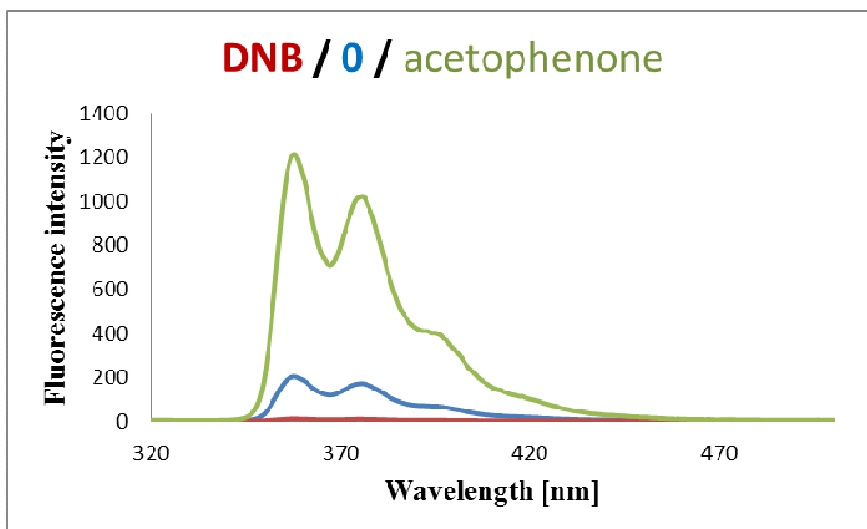
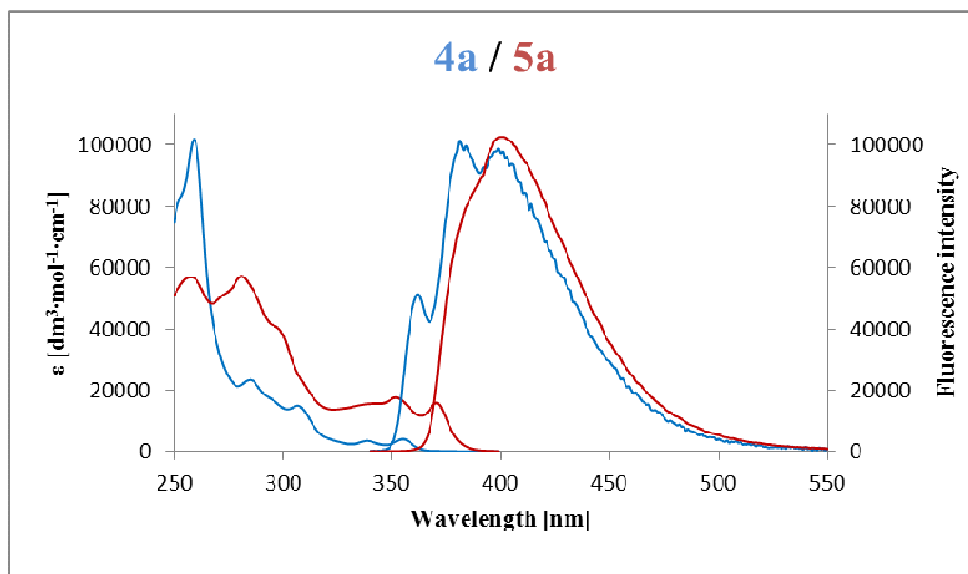
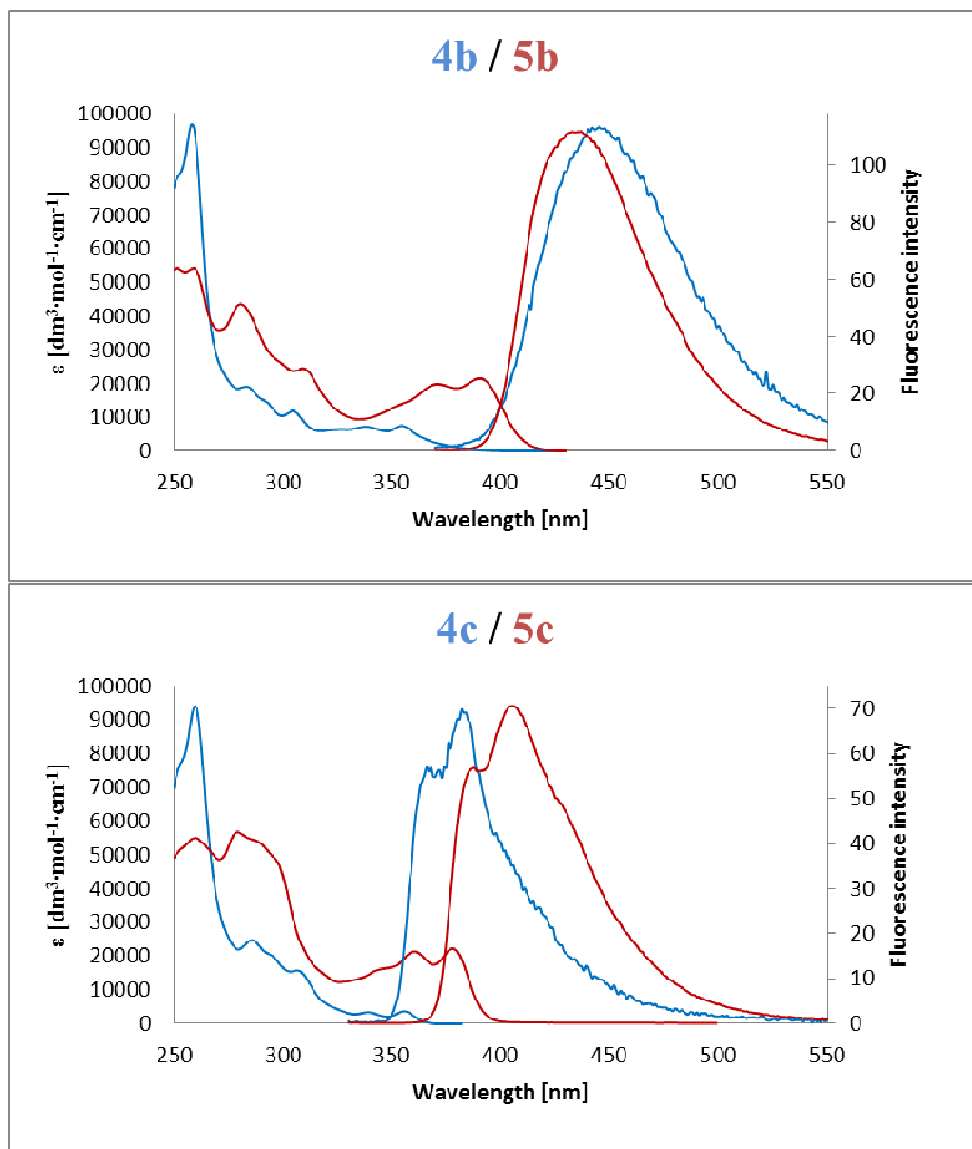
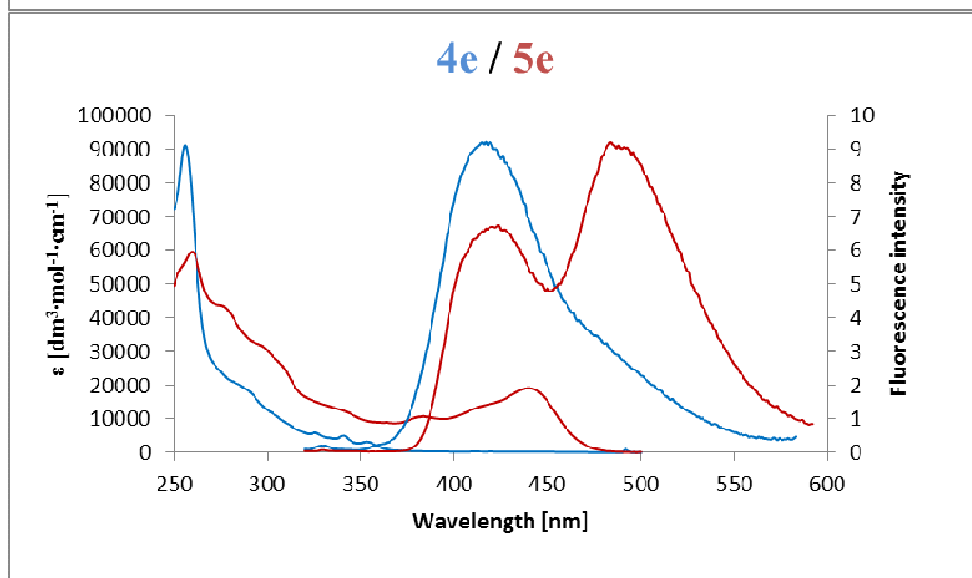
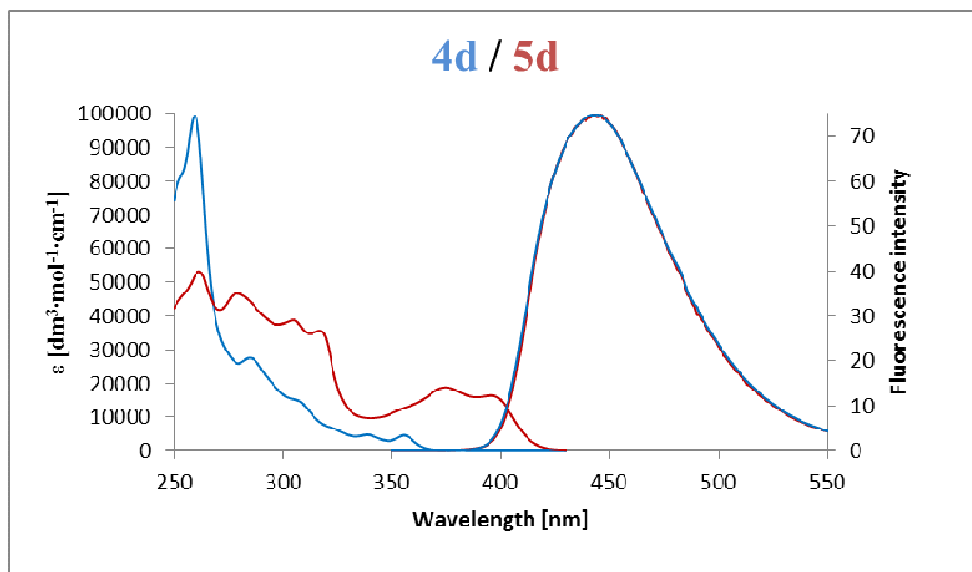


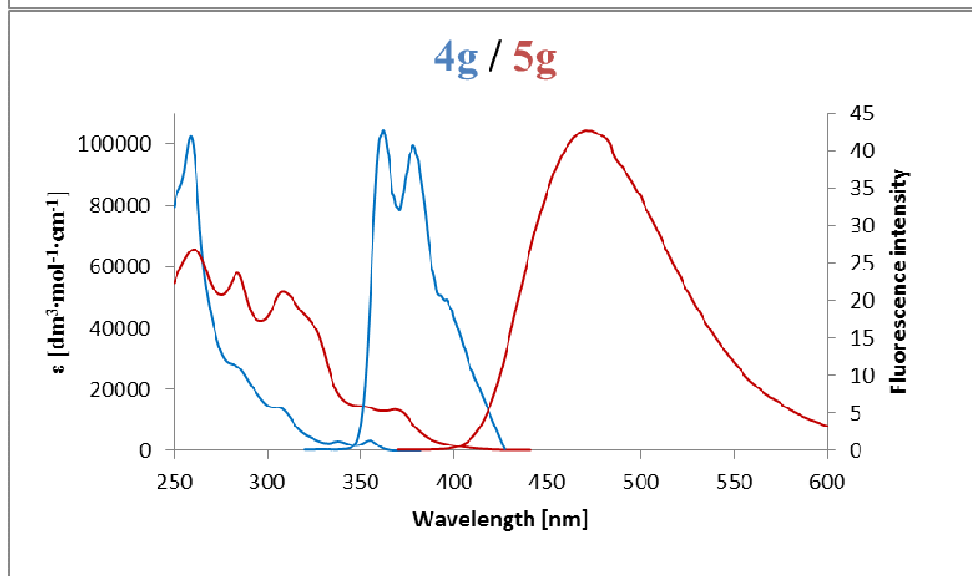
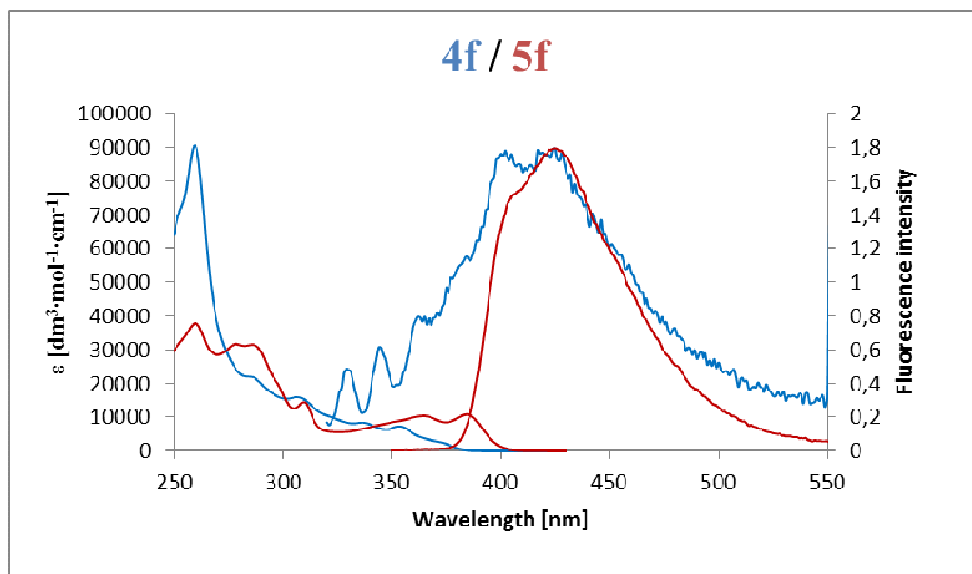
Fig S1. Relative changes in the rate of the reaction occurring in the presence of DNB and acetophenone after 1 hour of irradiation of **4n** in CH_2Cl_2 .

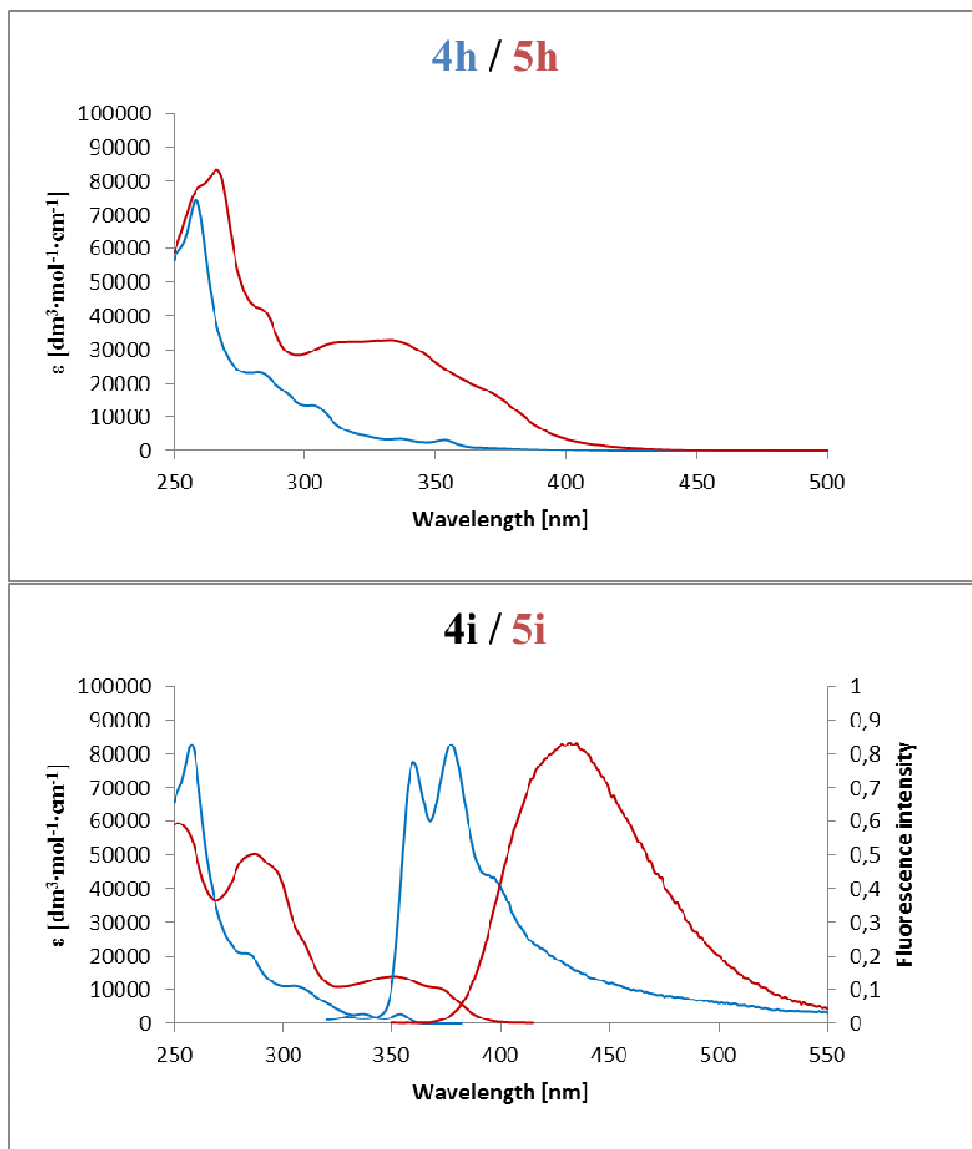
3. Photophysical data

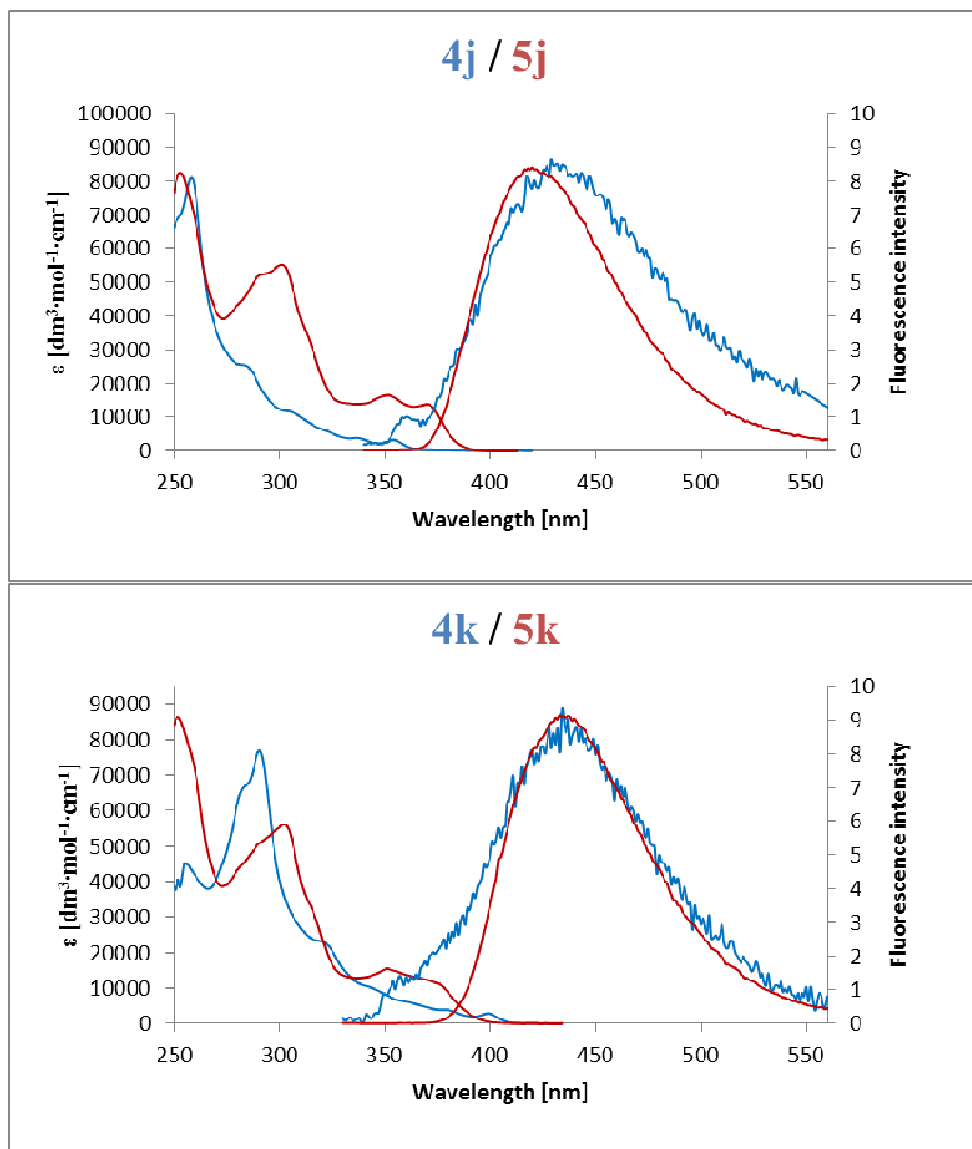


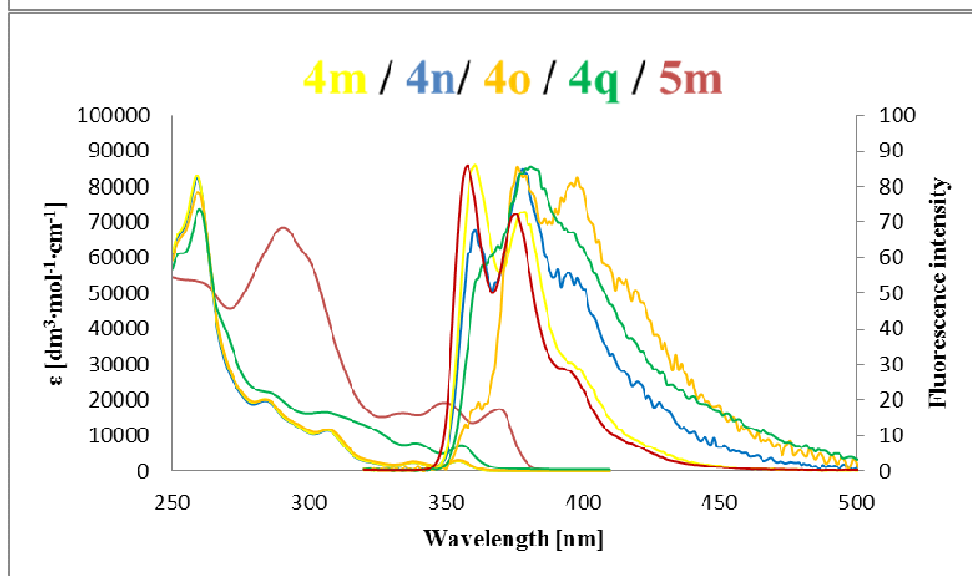
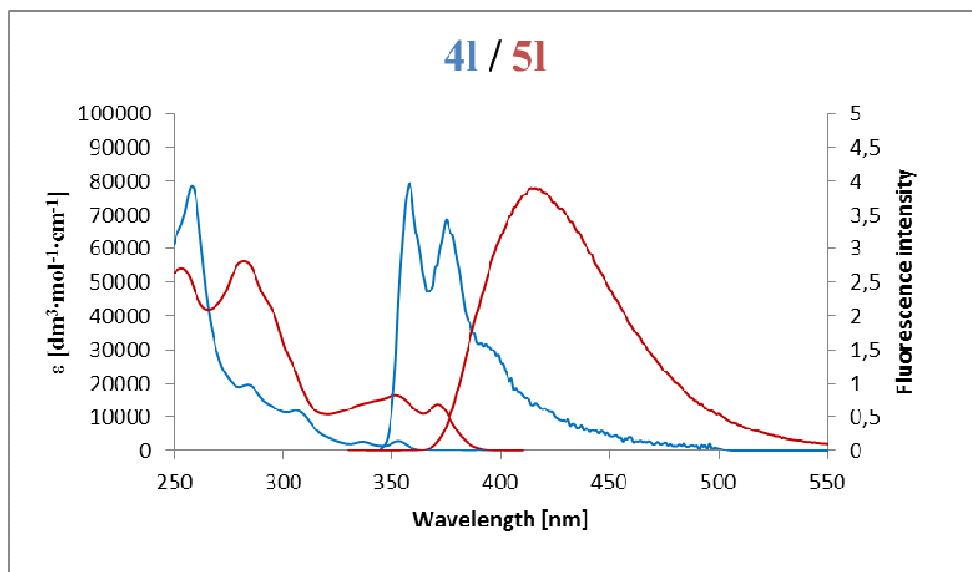


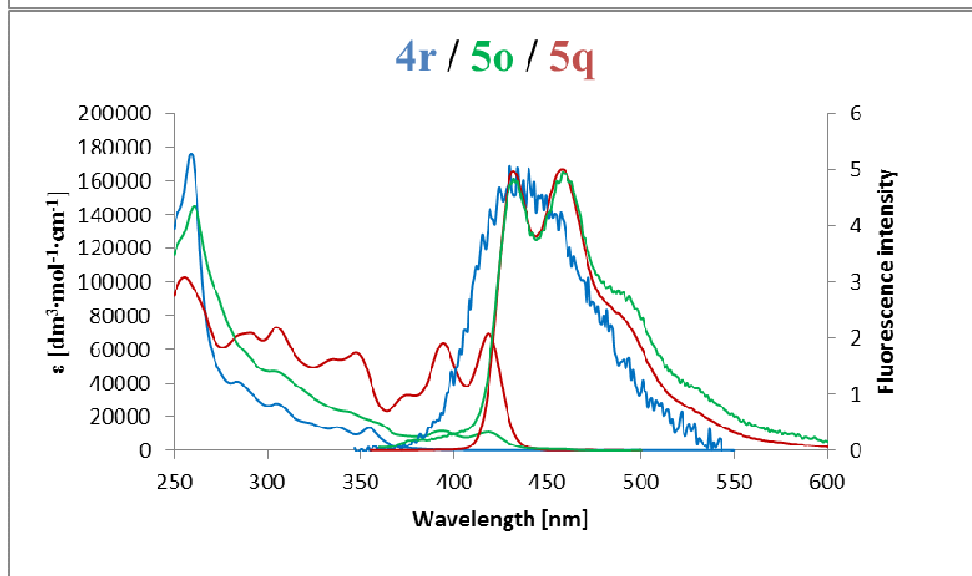
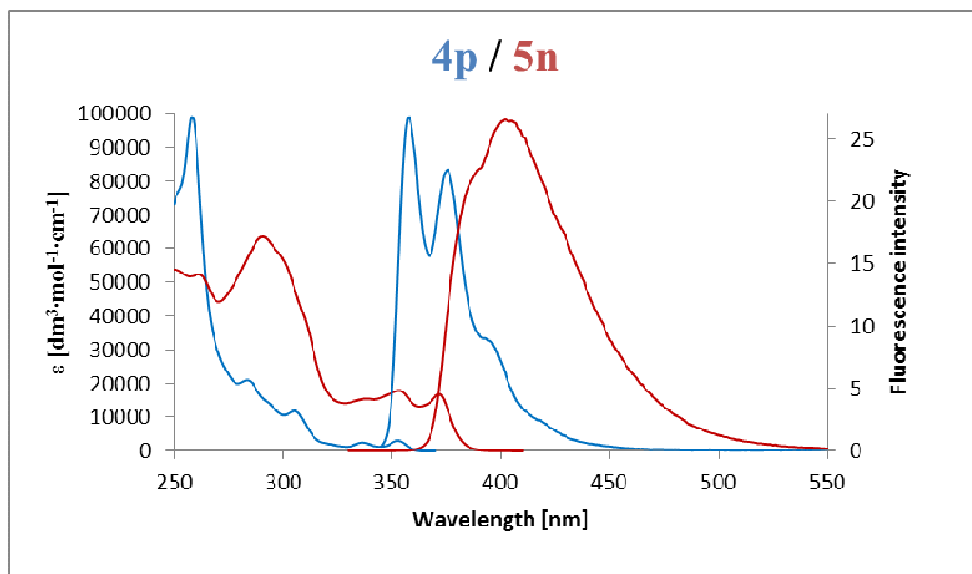


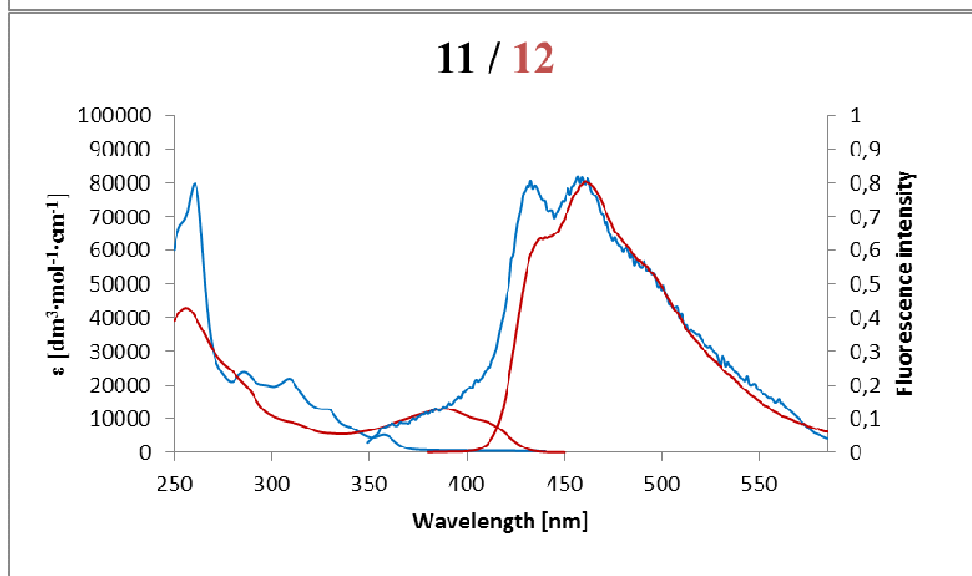
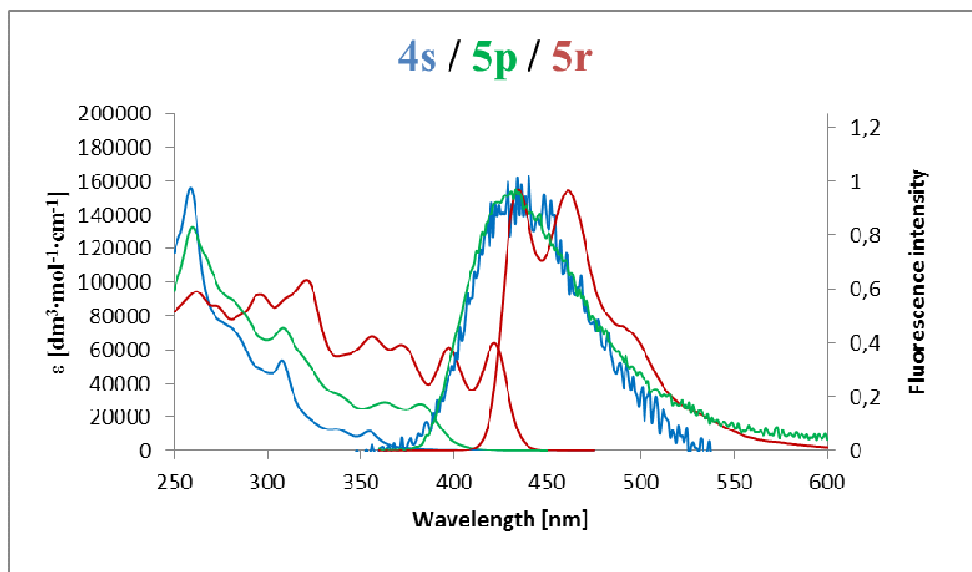




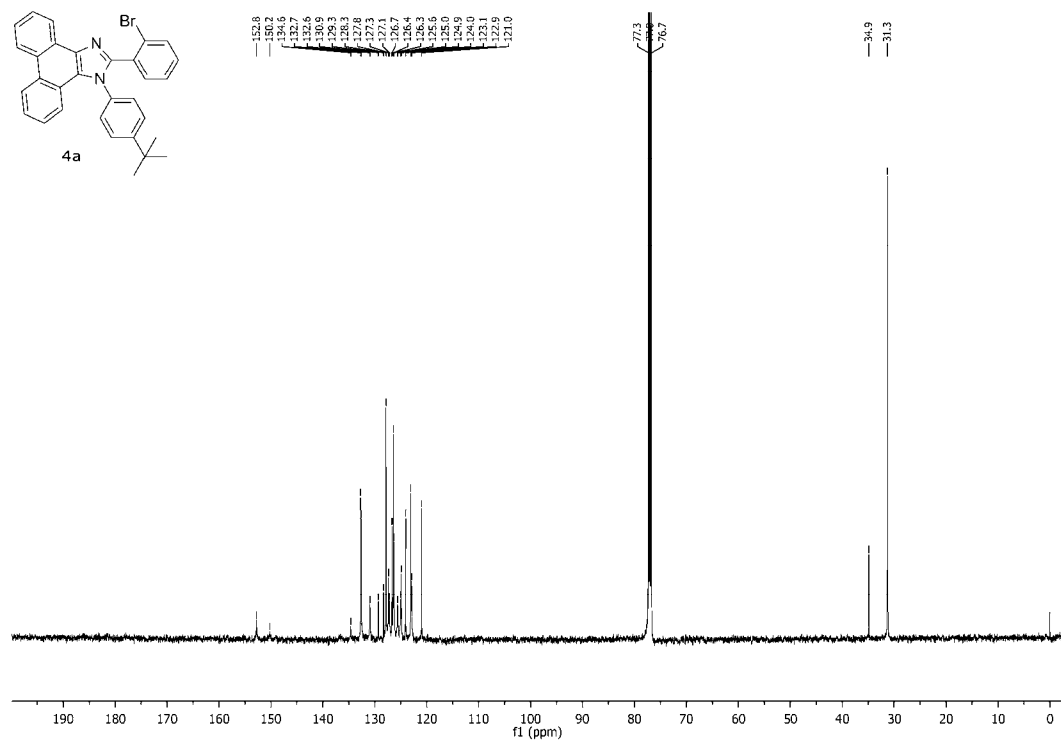
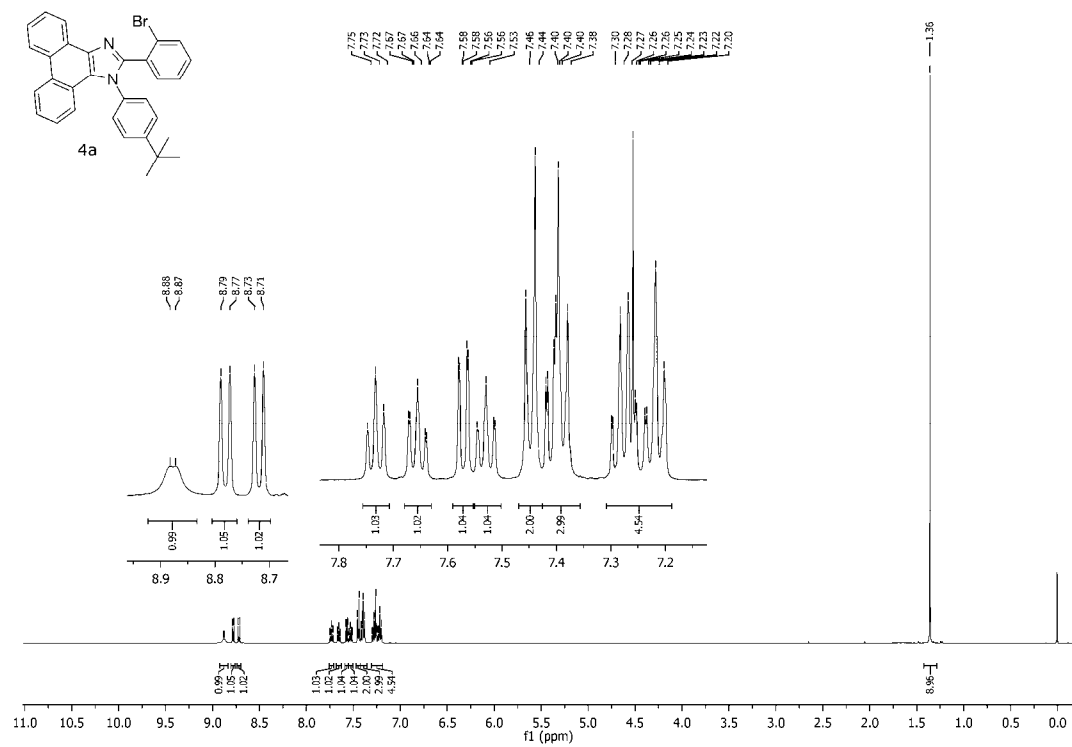


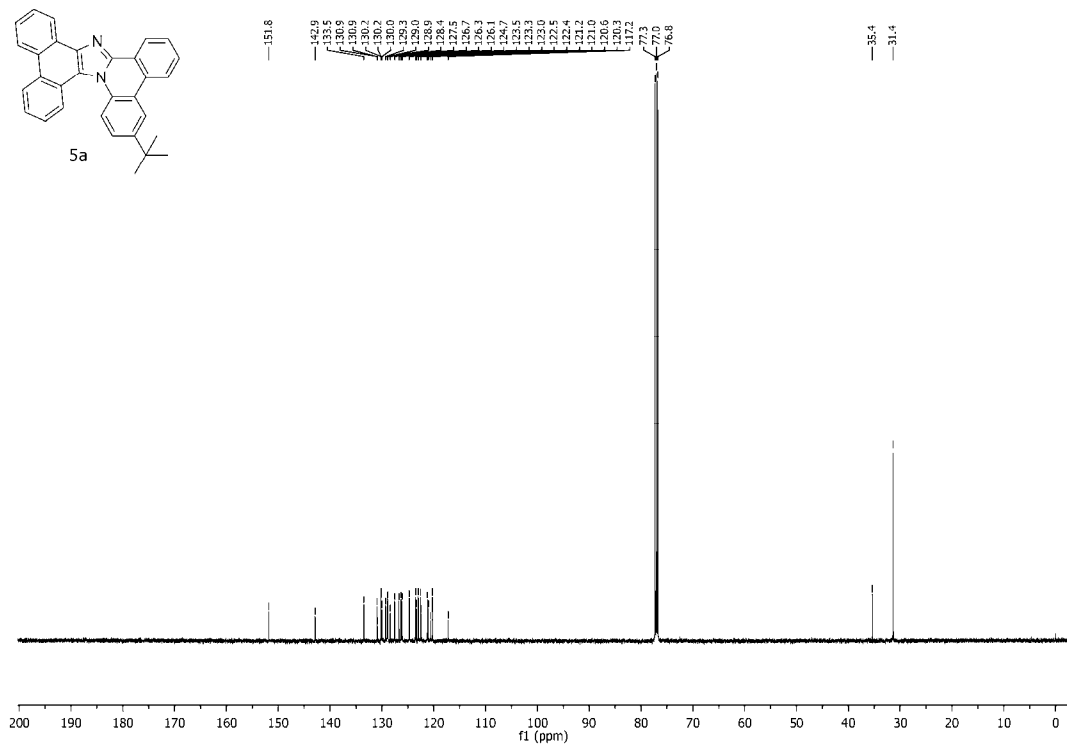
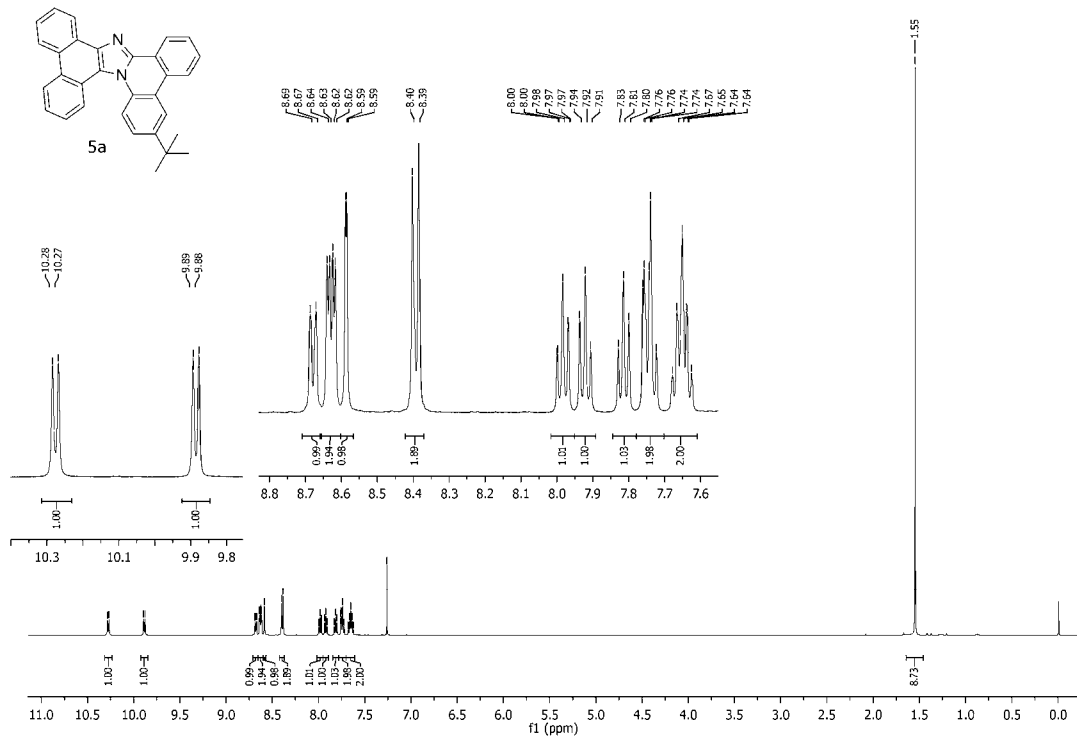


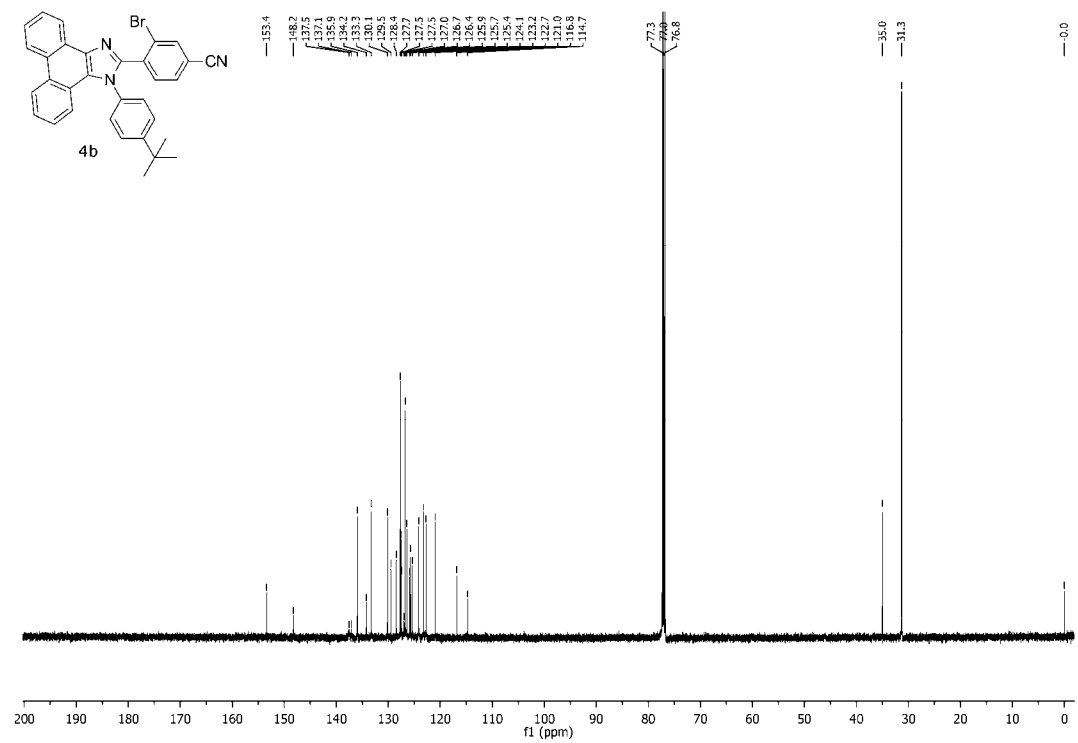
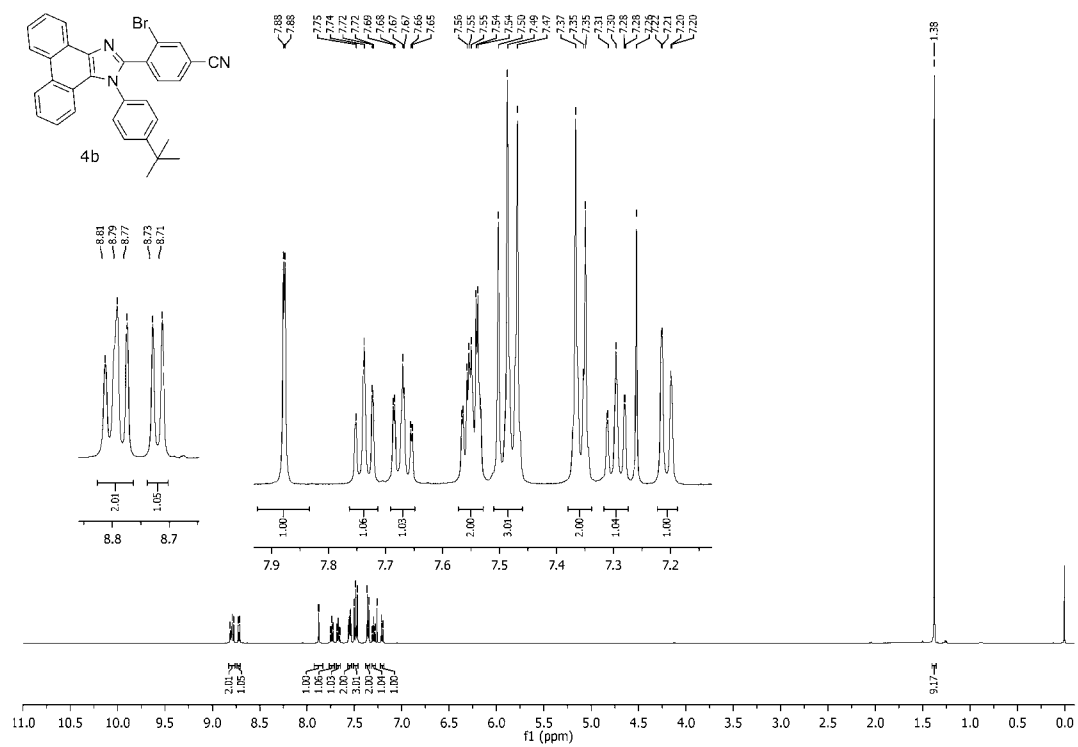


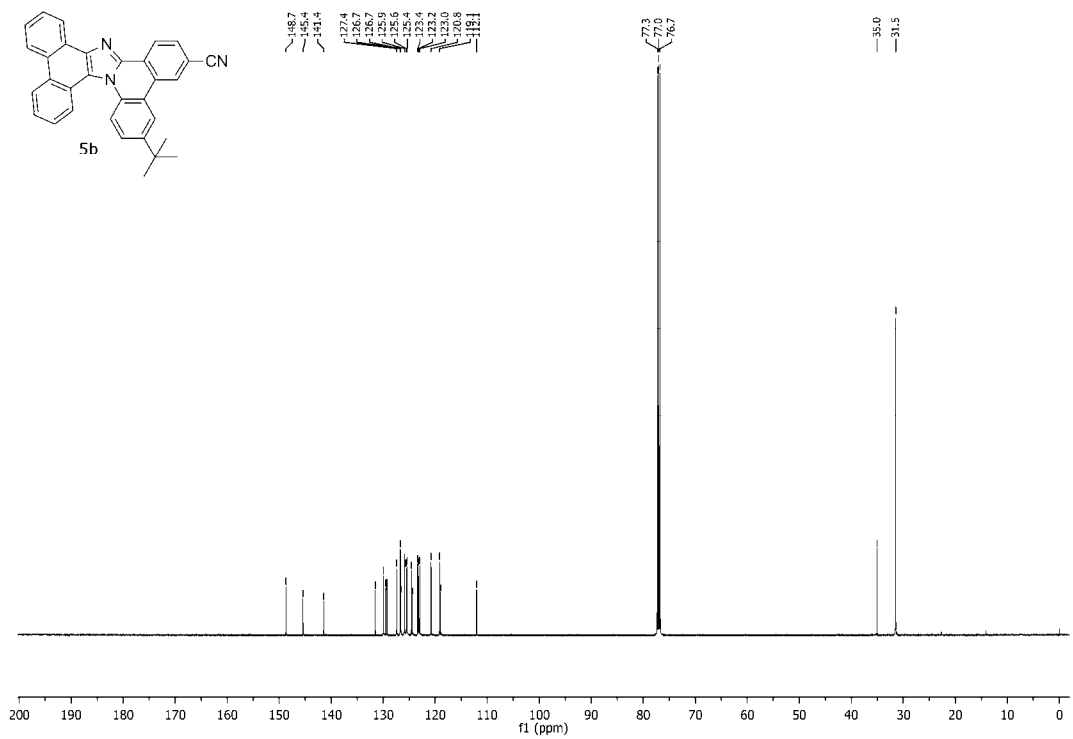
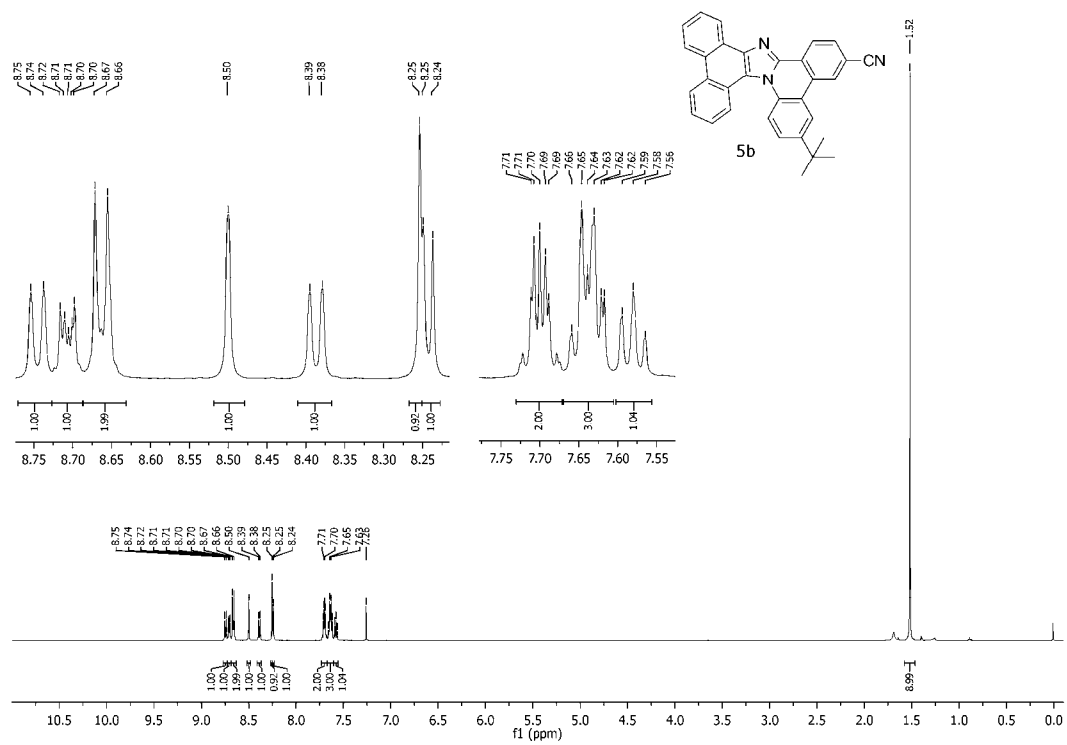


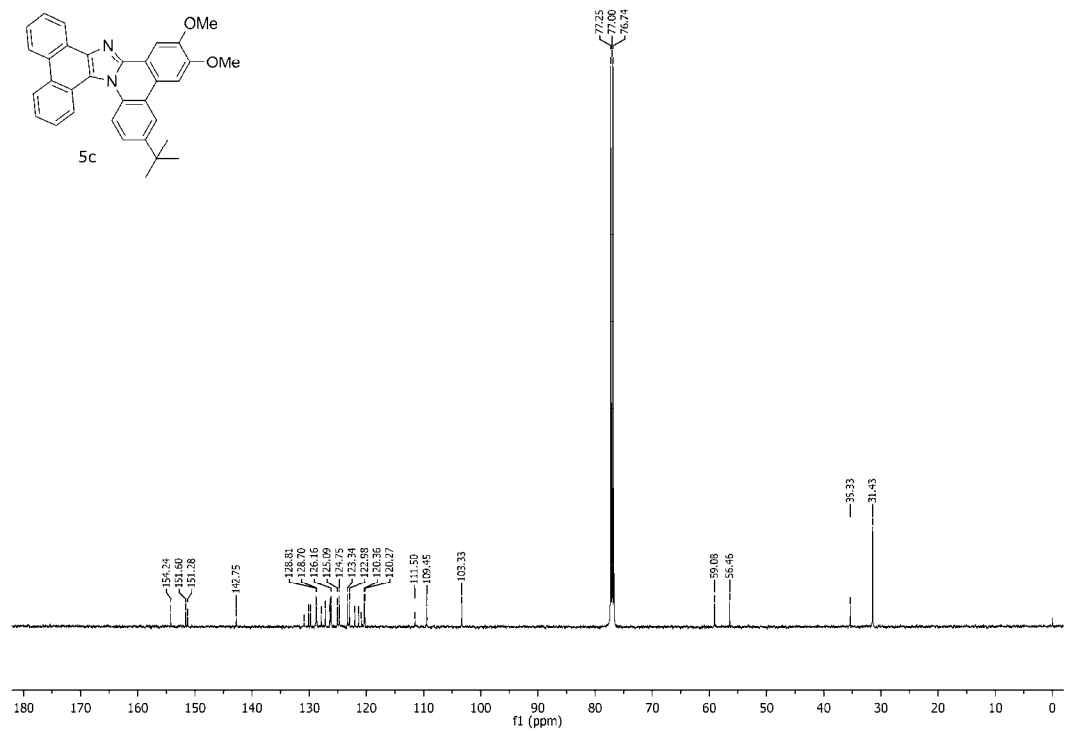
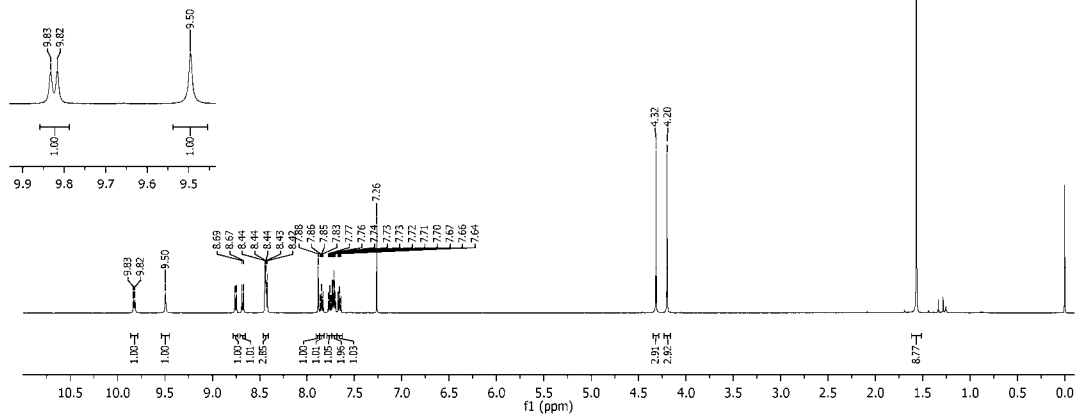
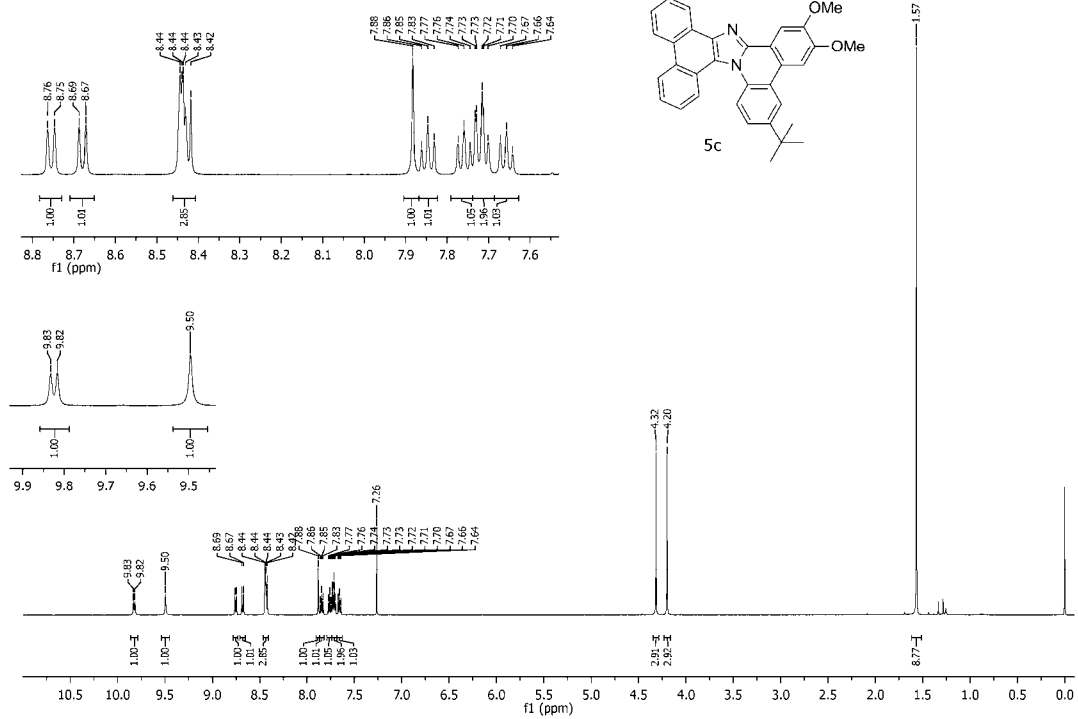
4. Spectral data

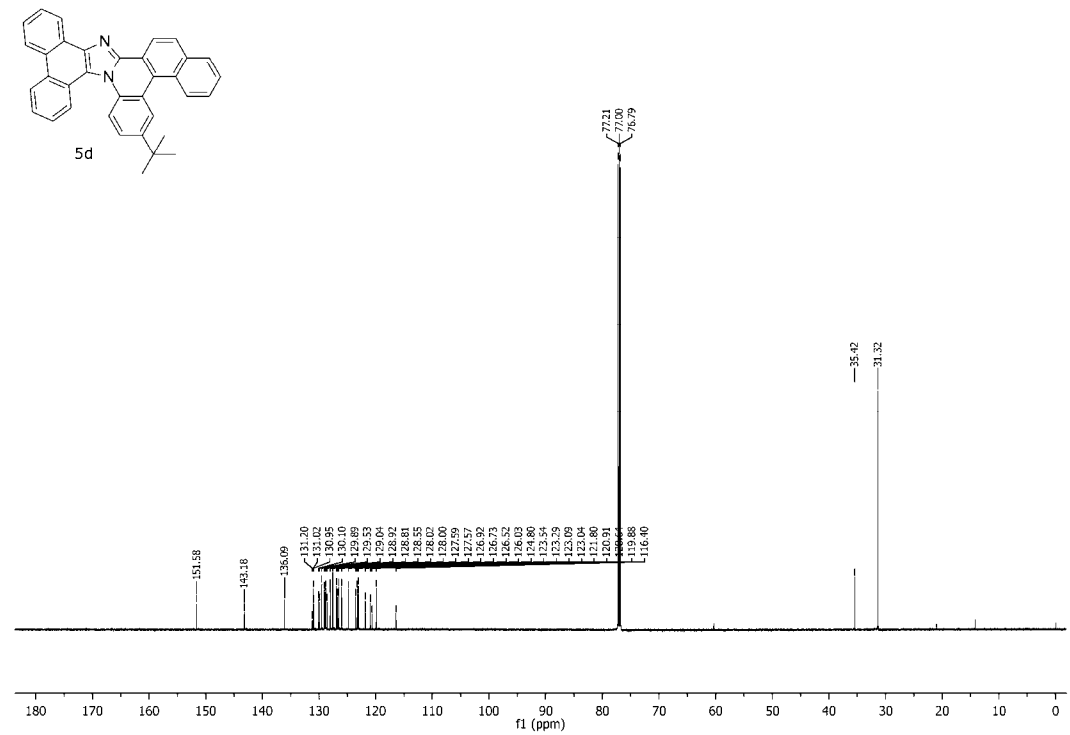
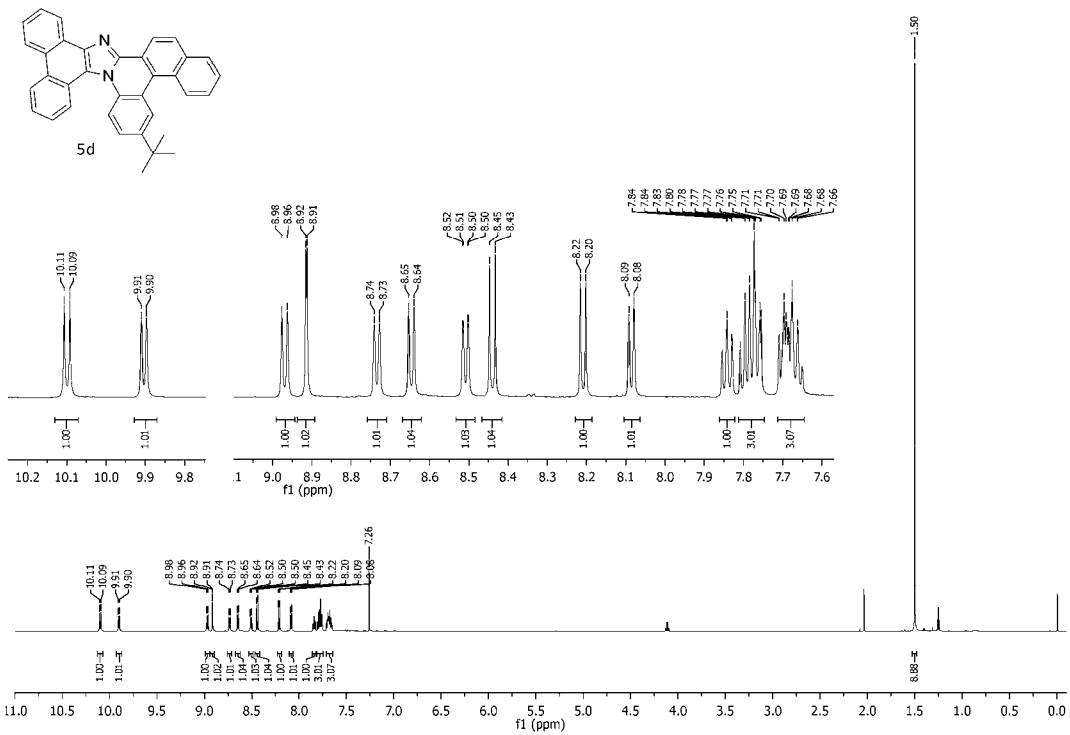


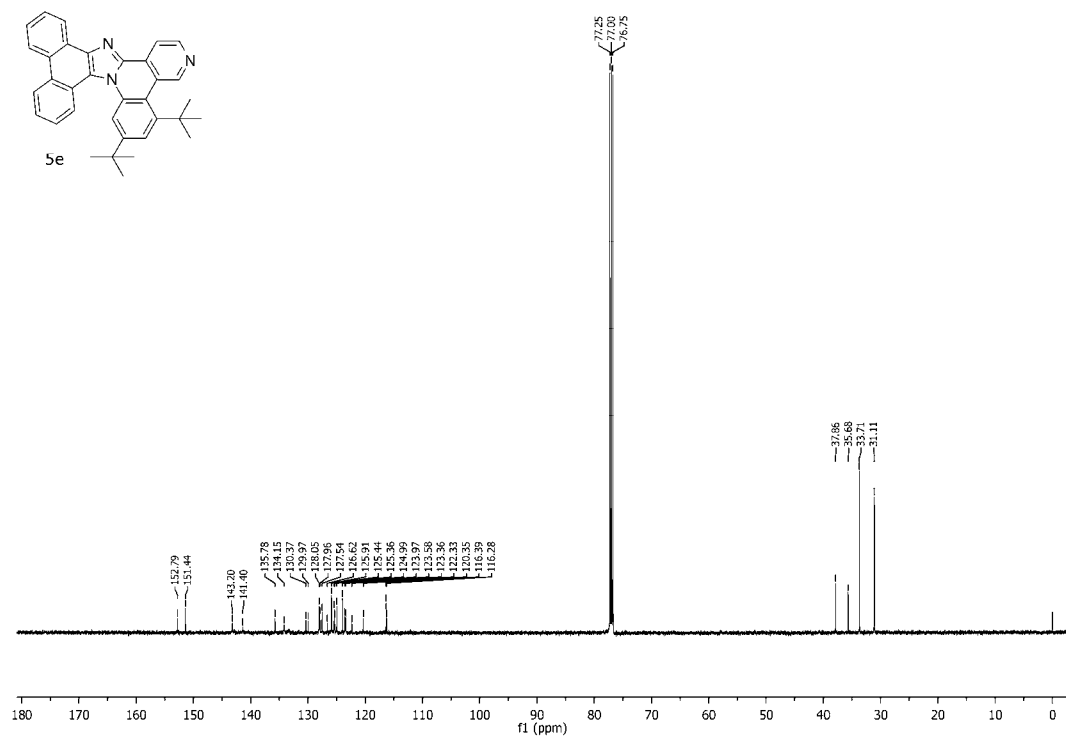
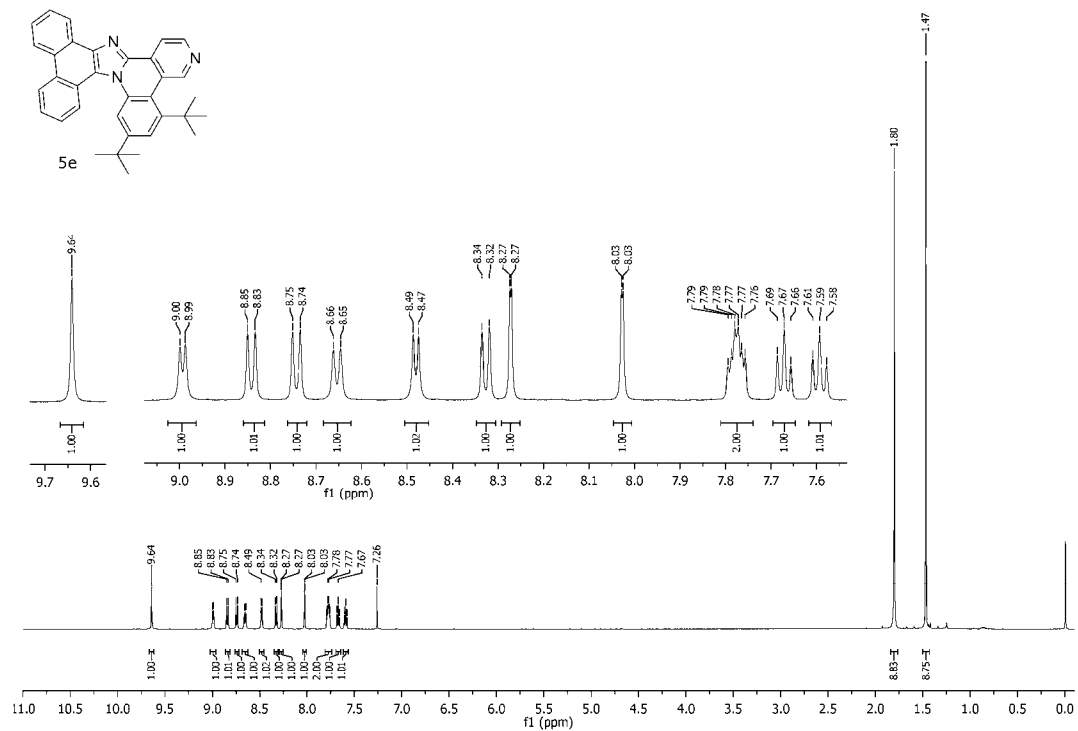


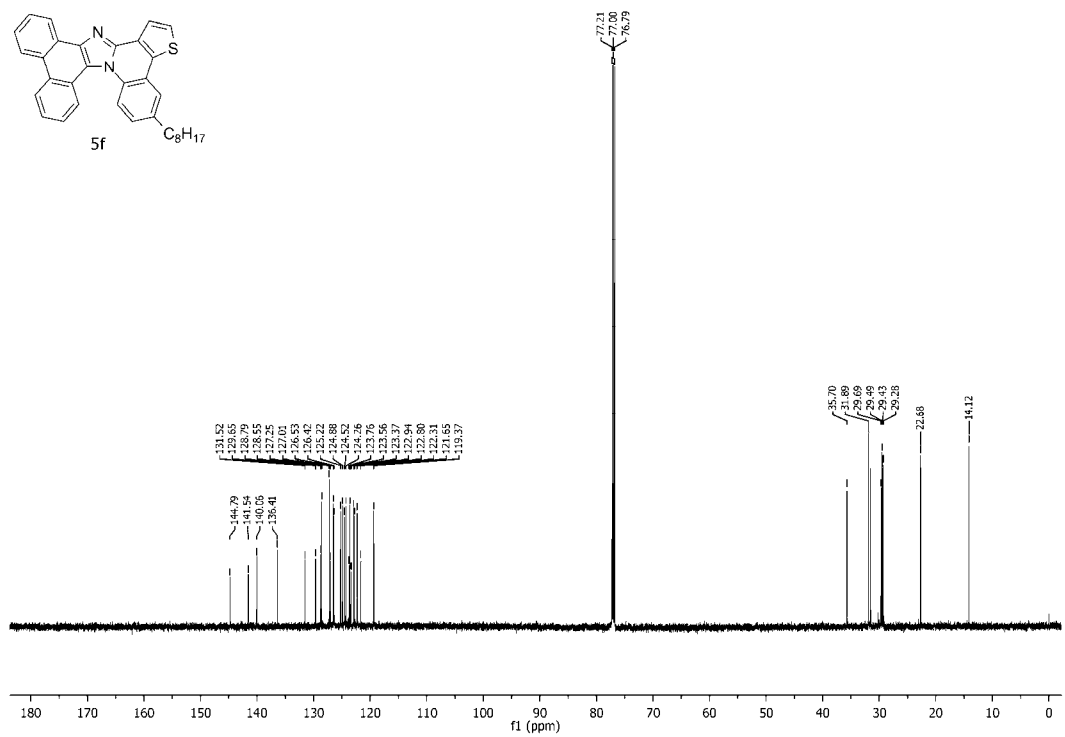
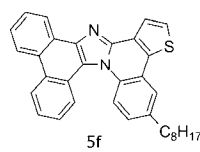
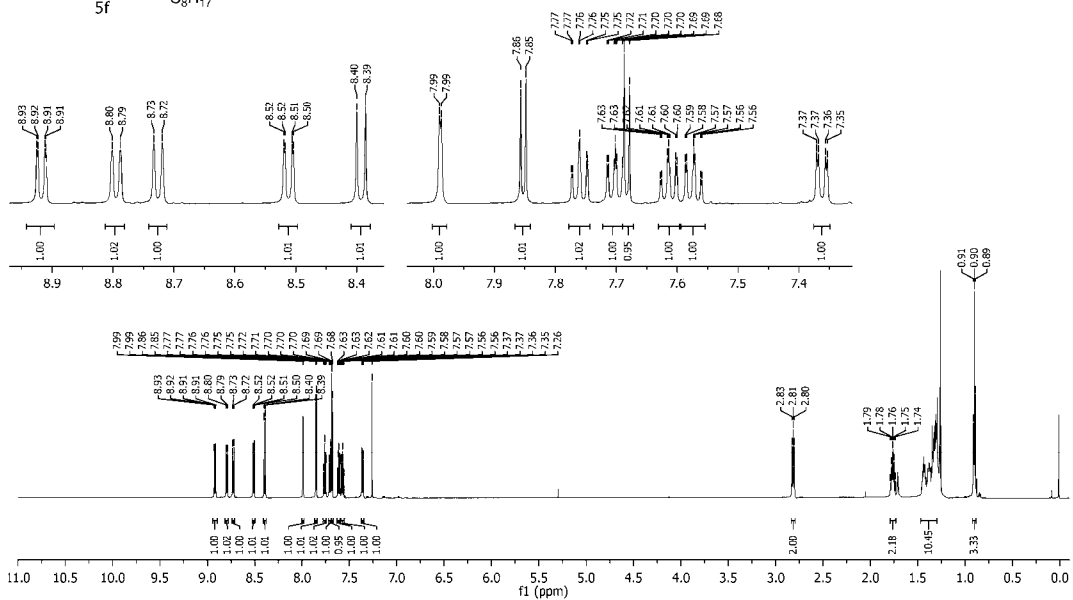
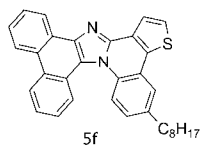


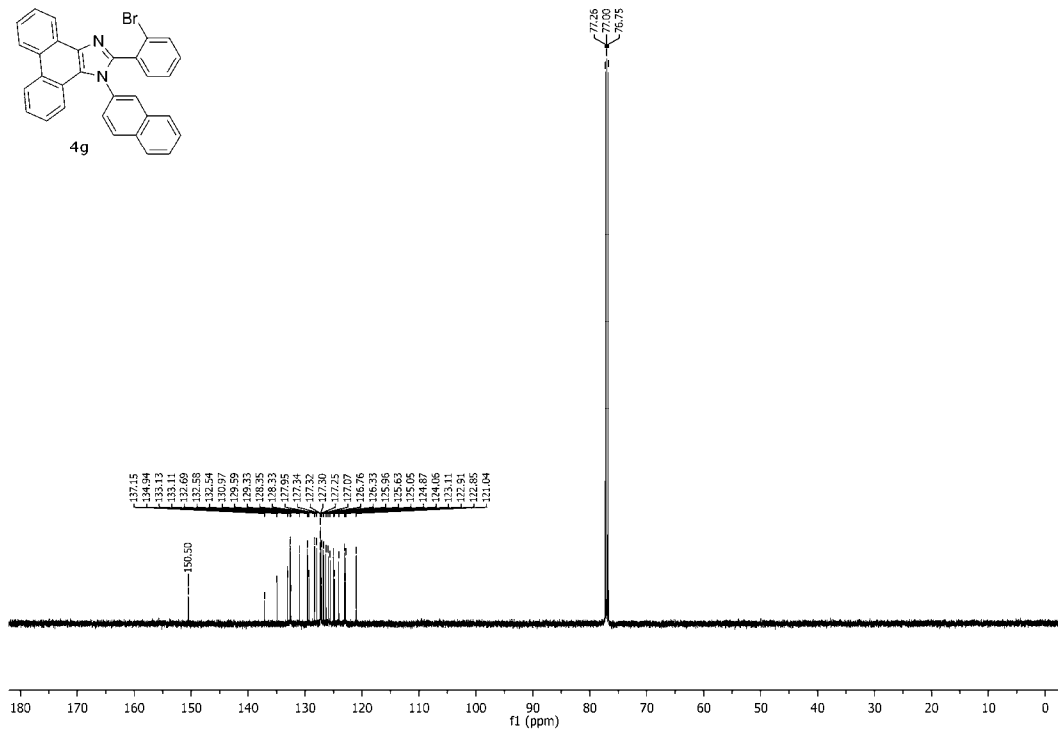
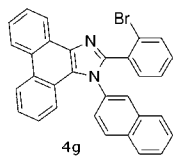
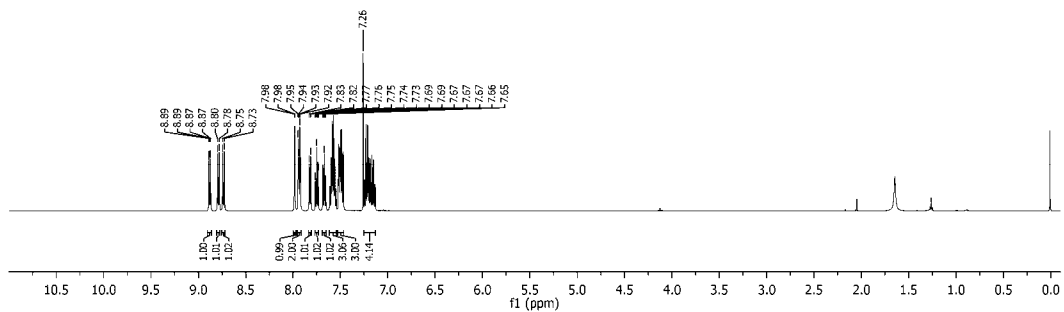
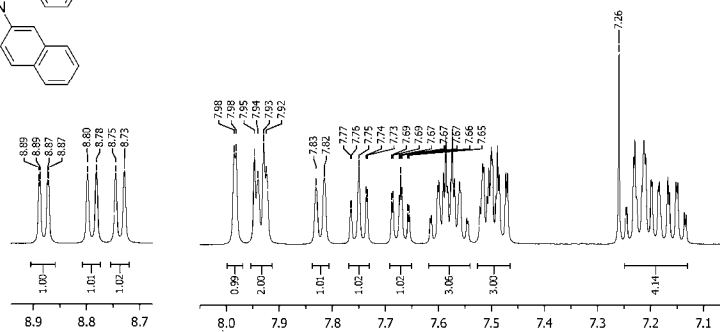
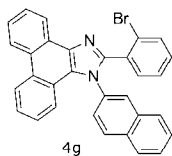


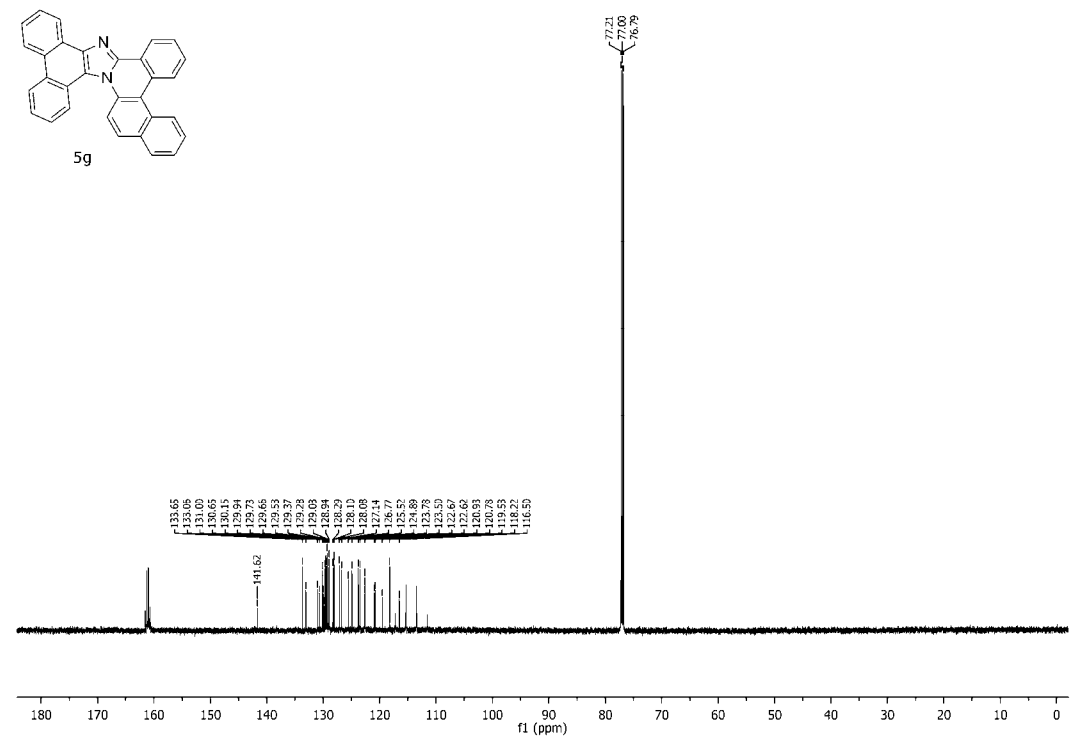
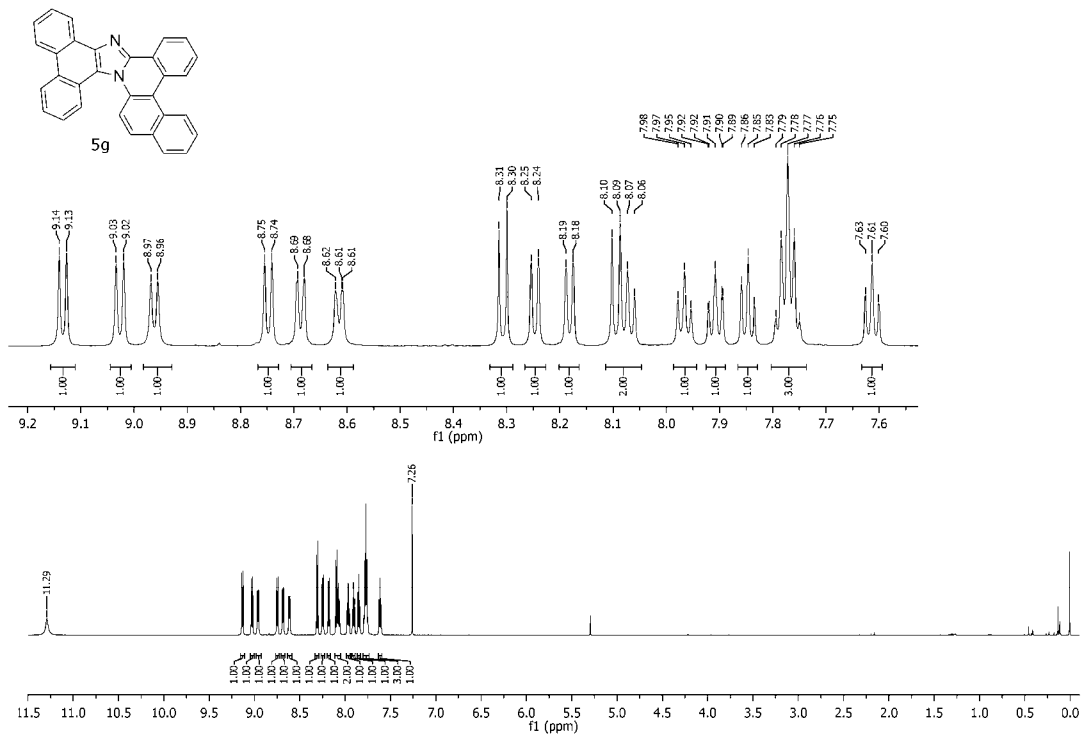


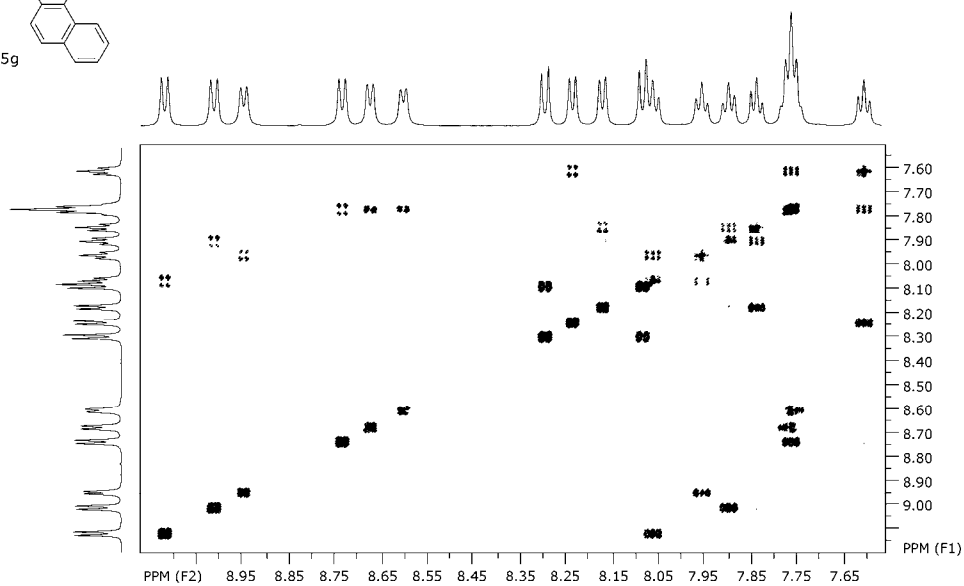
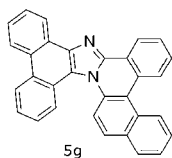


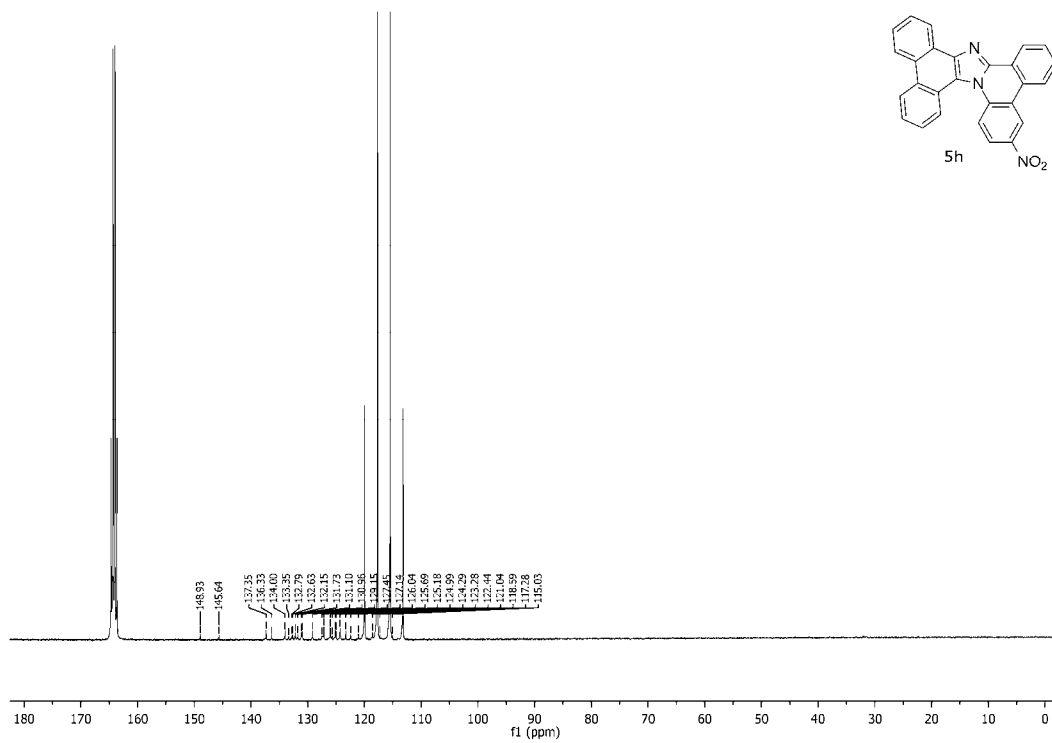
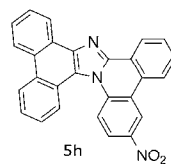
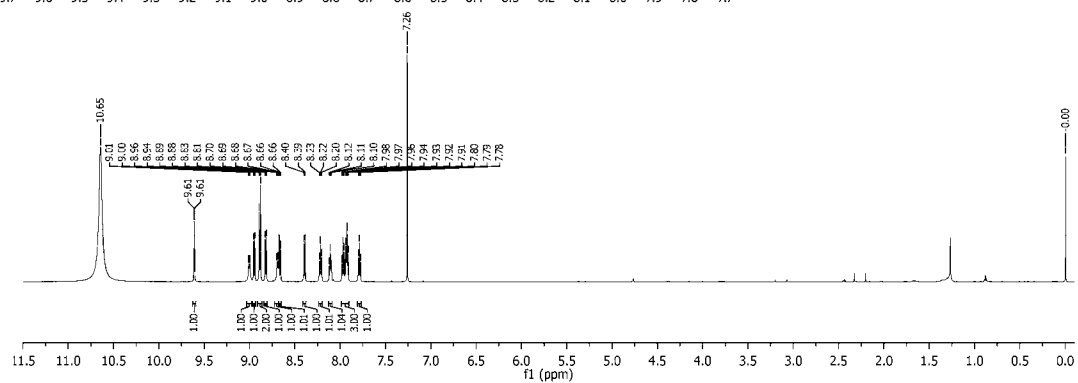
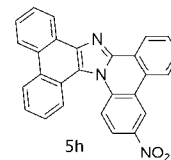
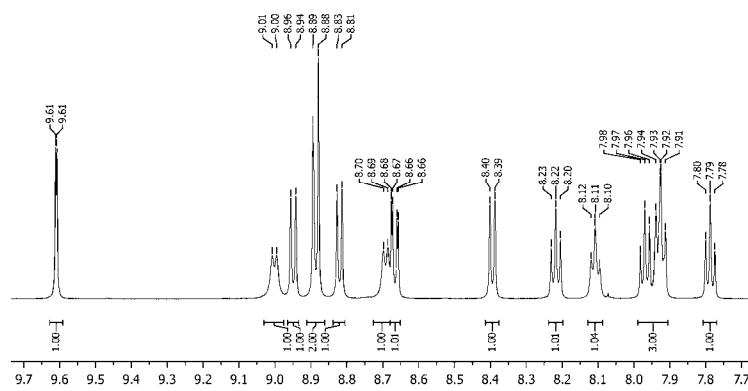


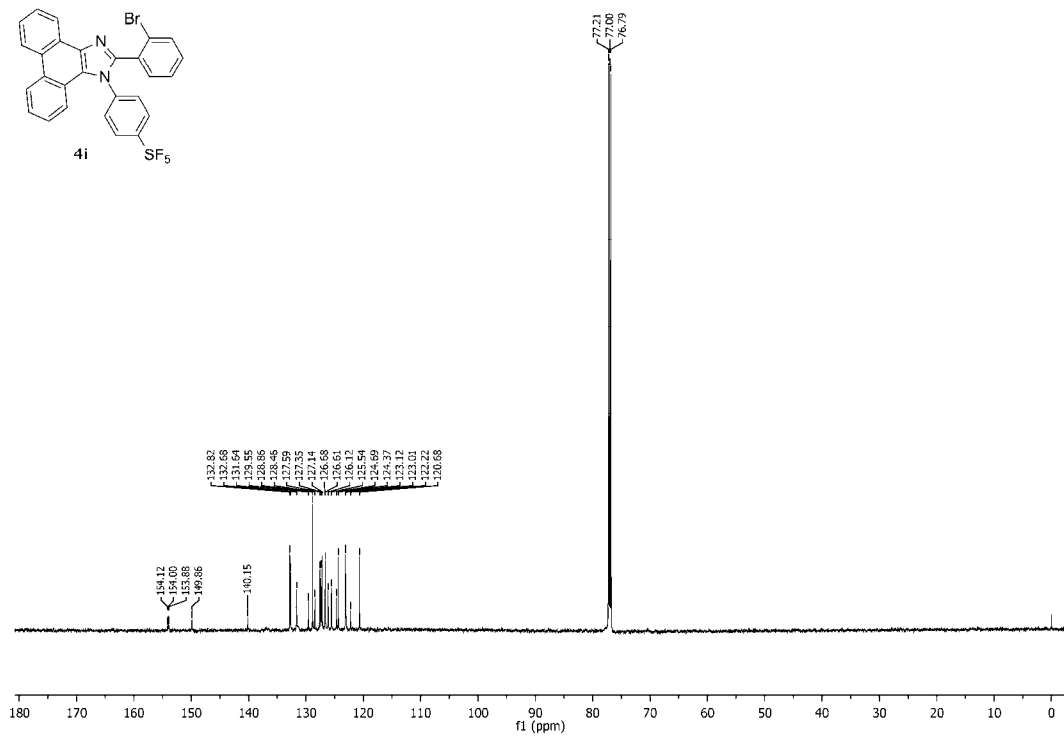
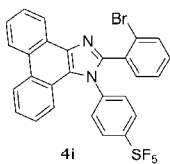
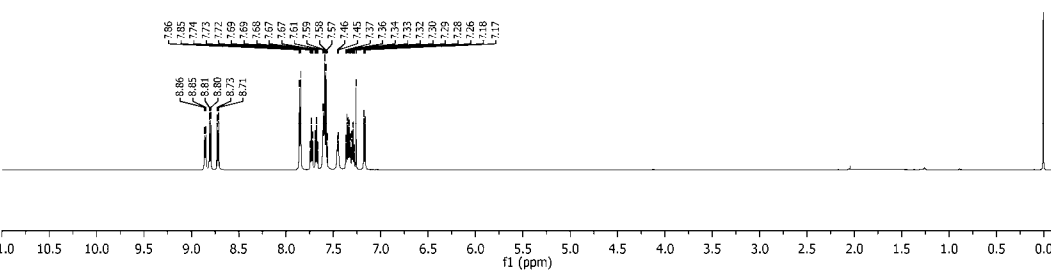
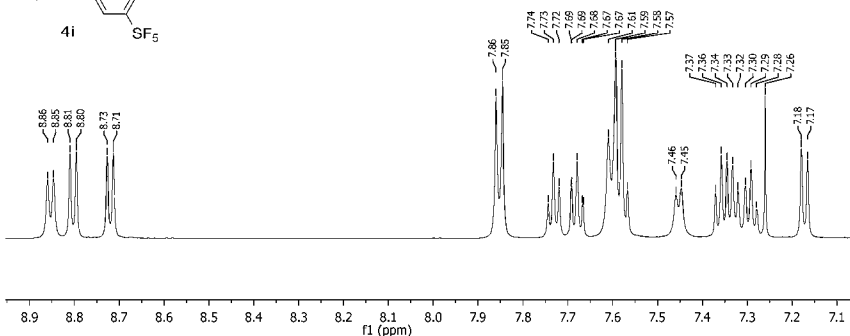
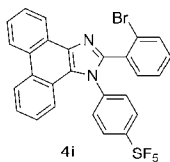


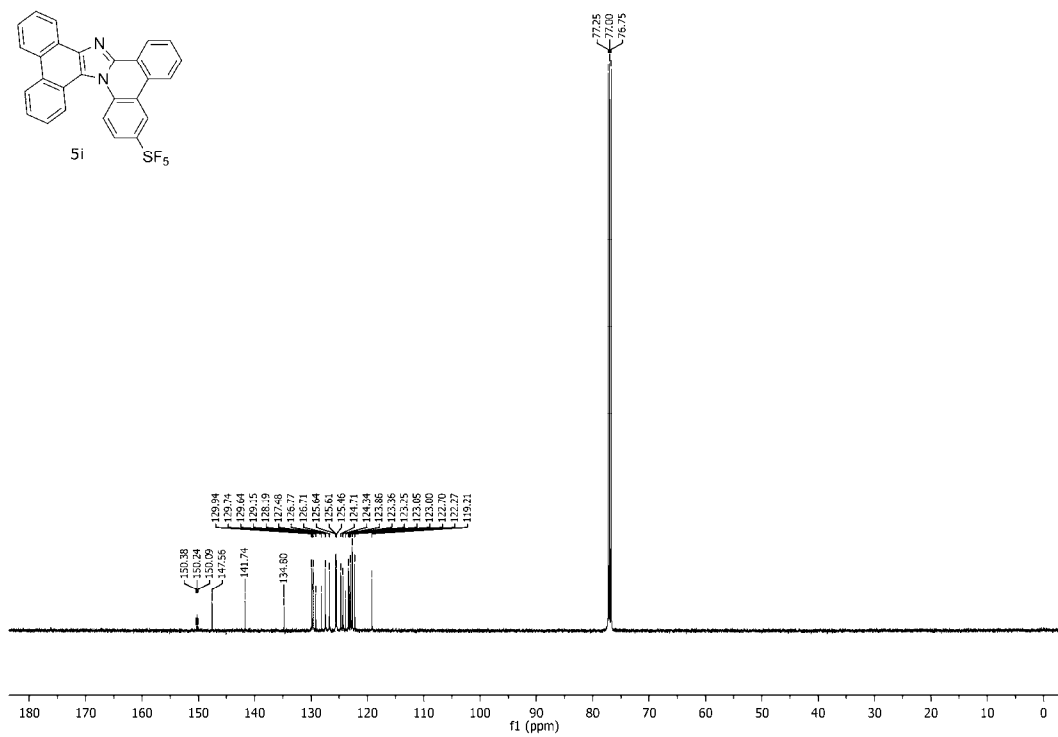
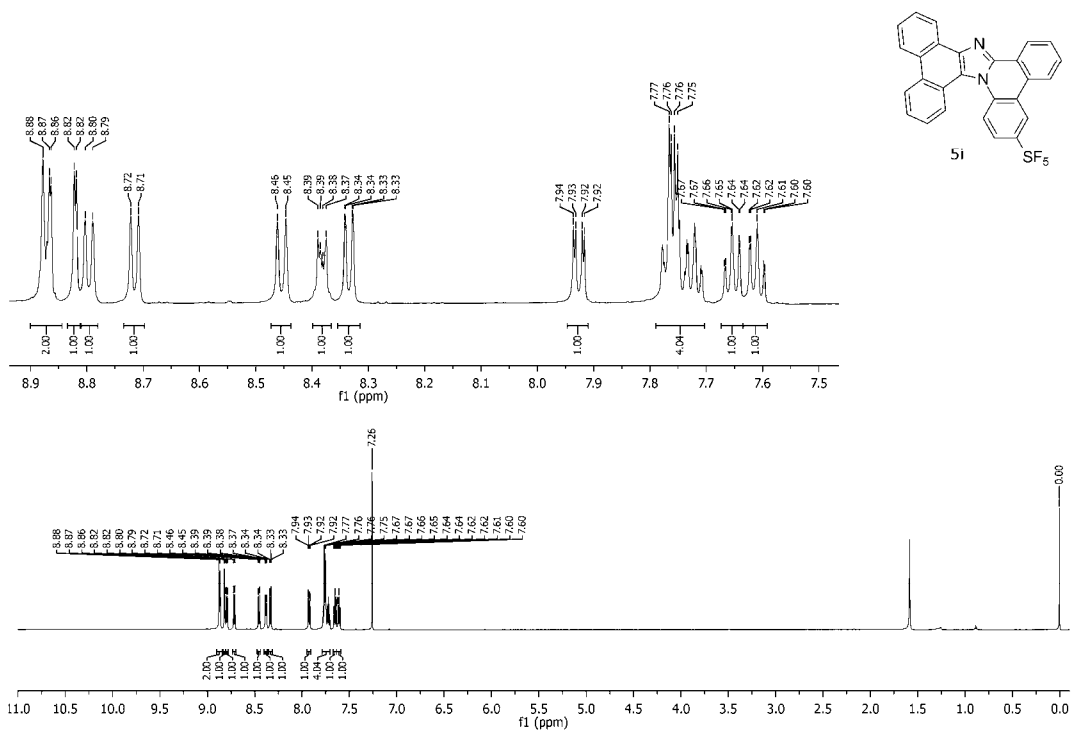


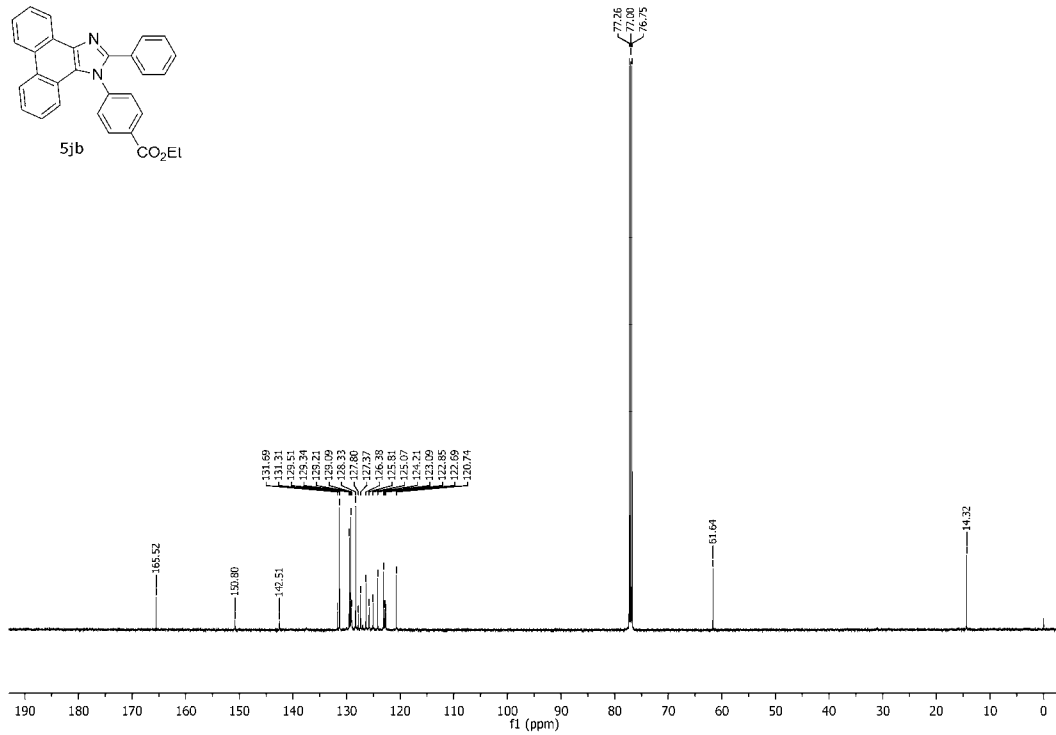
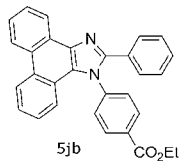
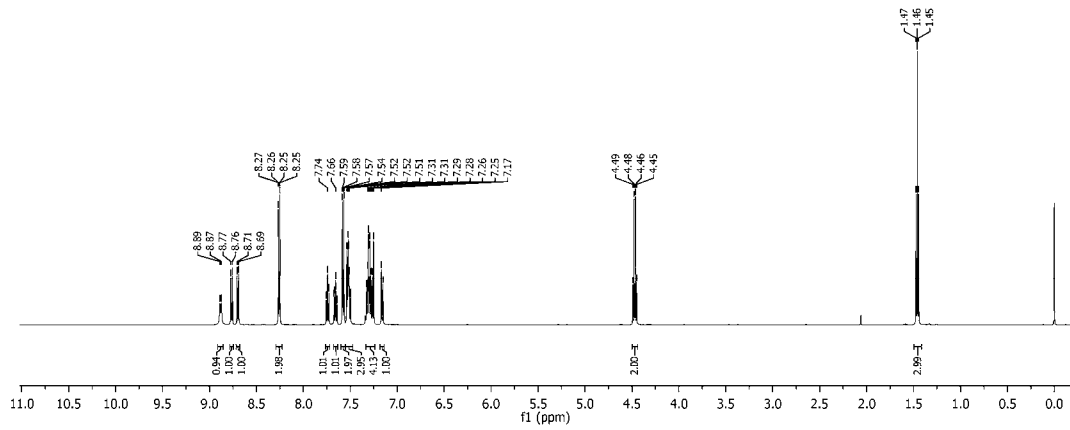
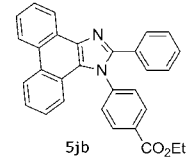
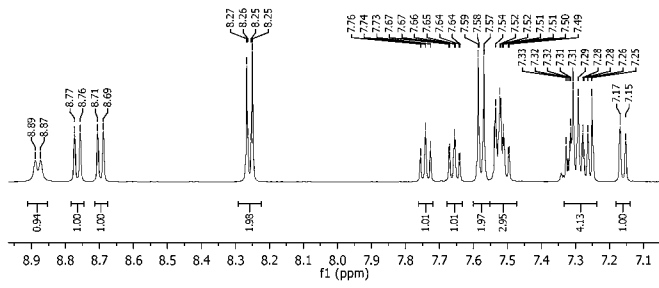


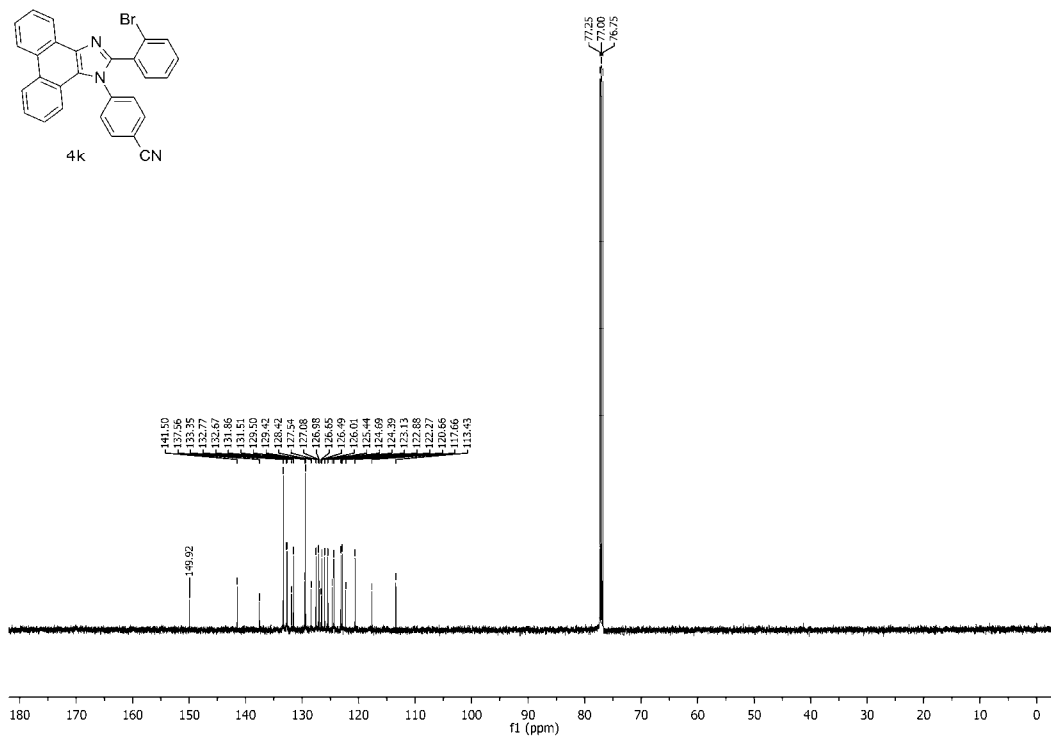
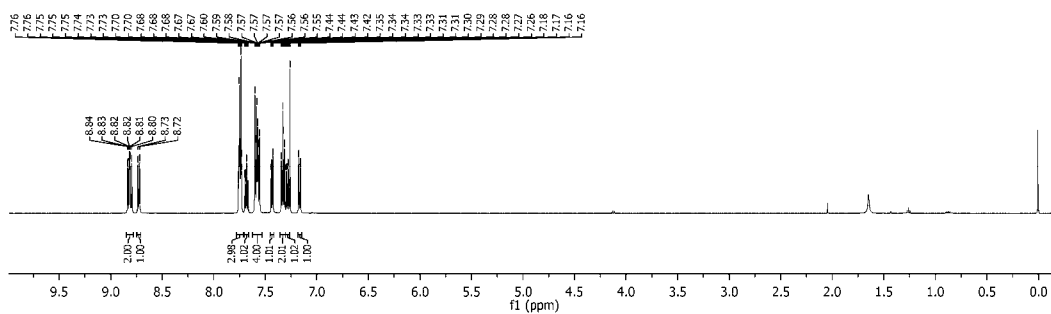
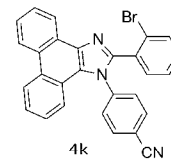
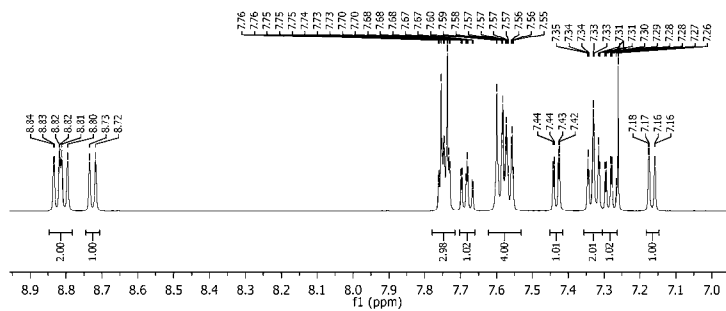


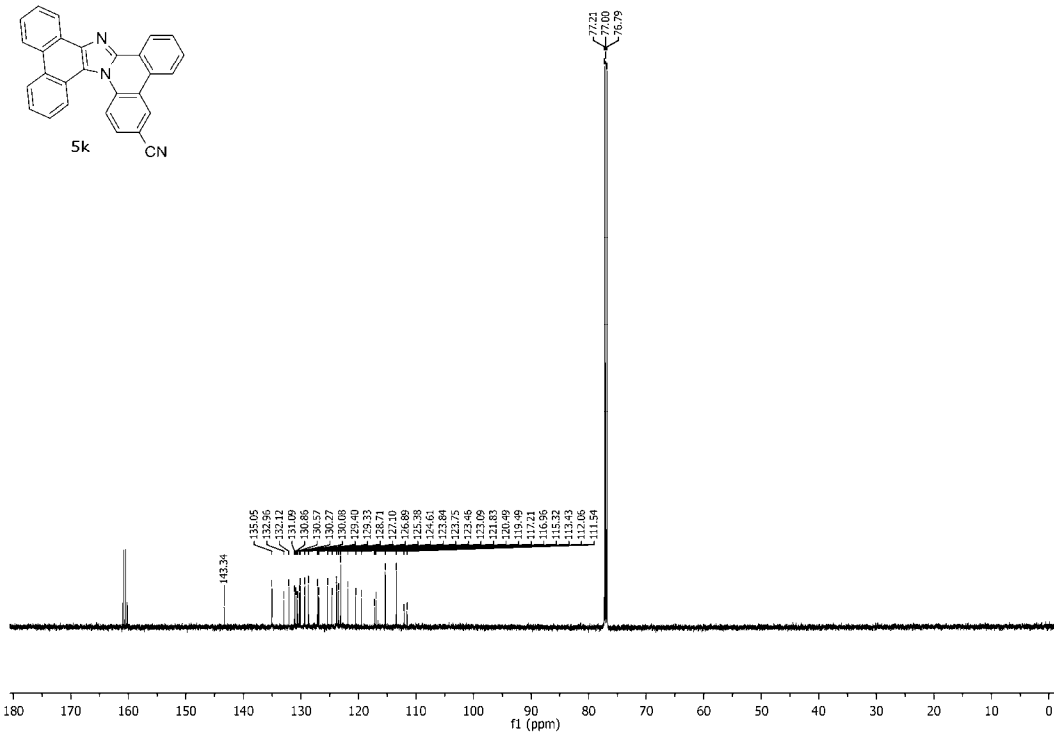
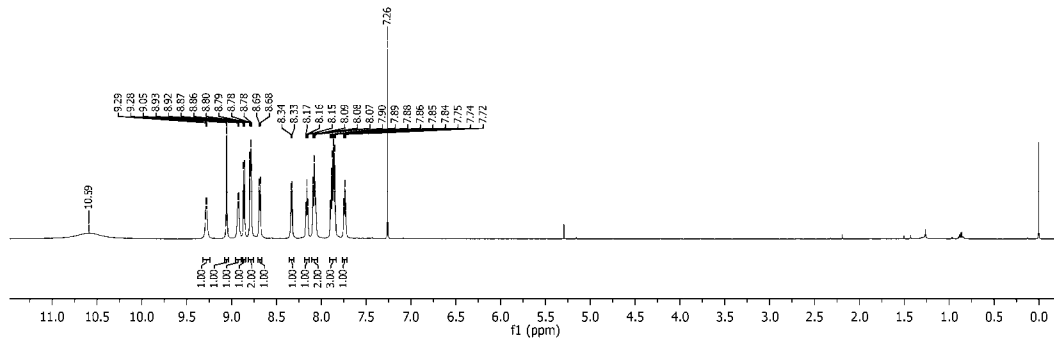
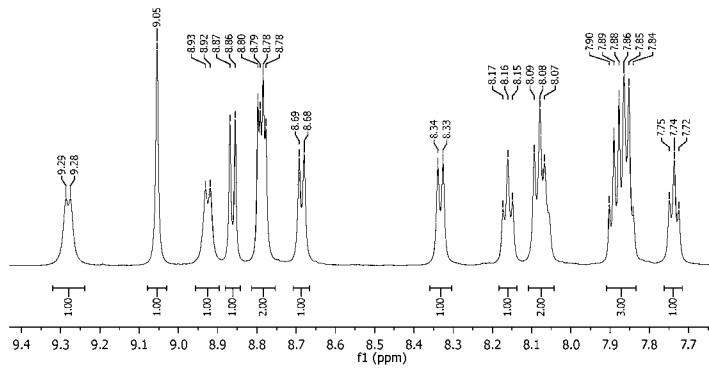
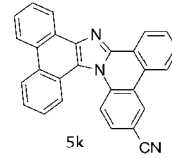


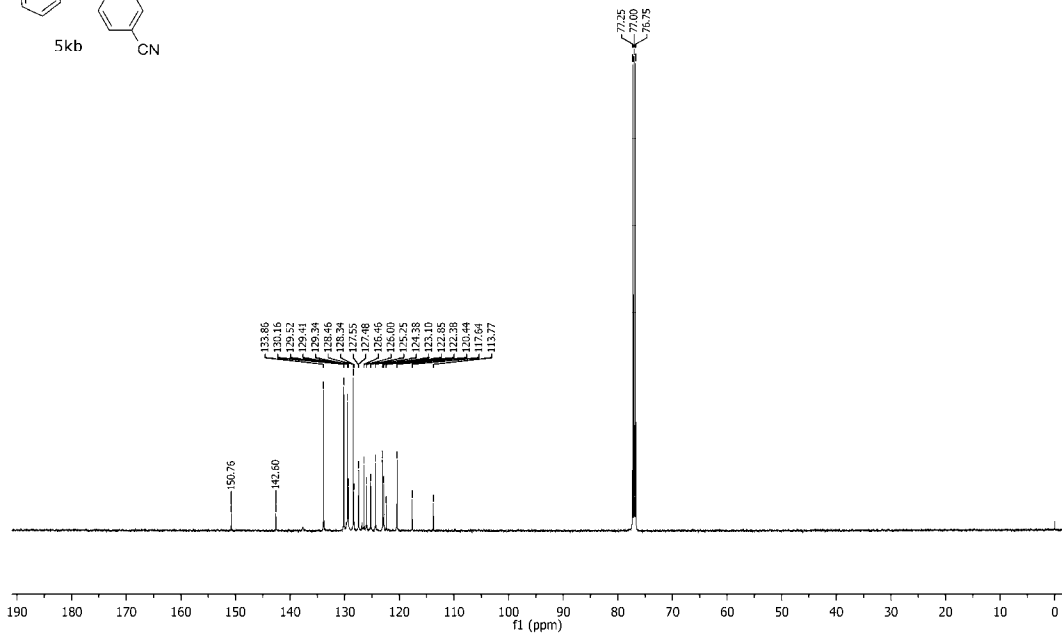
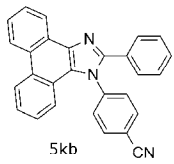
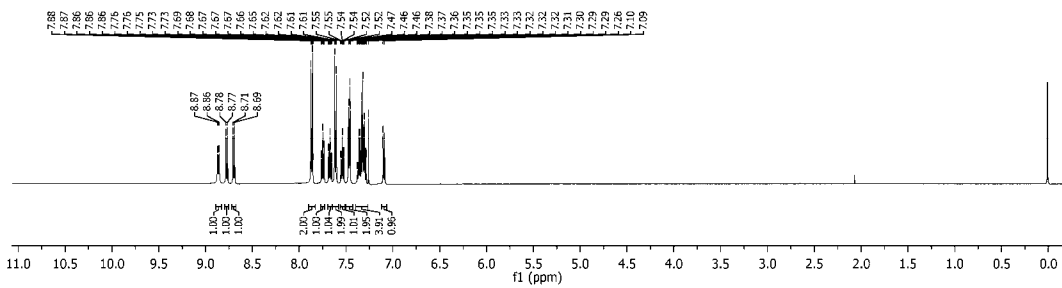
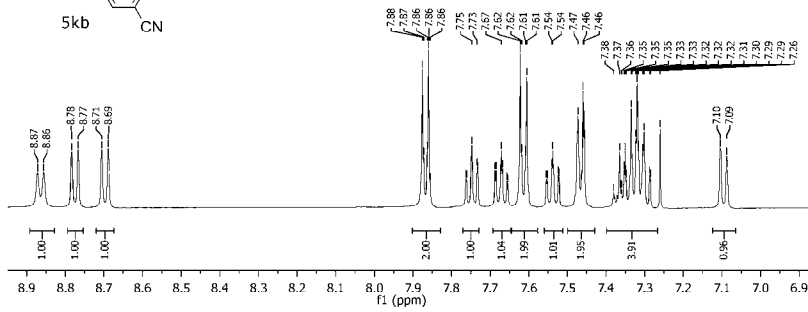
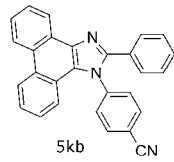


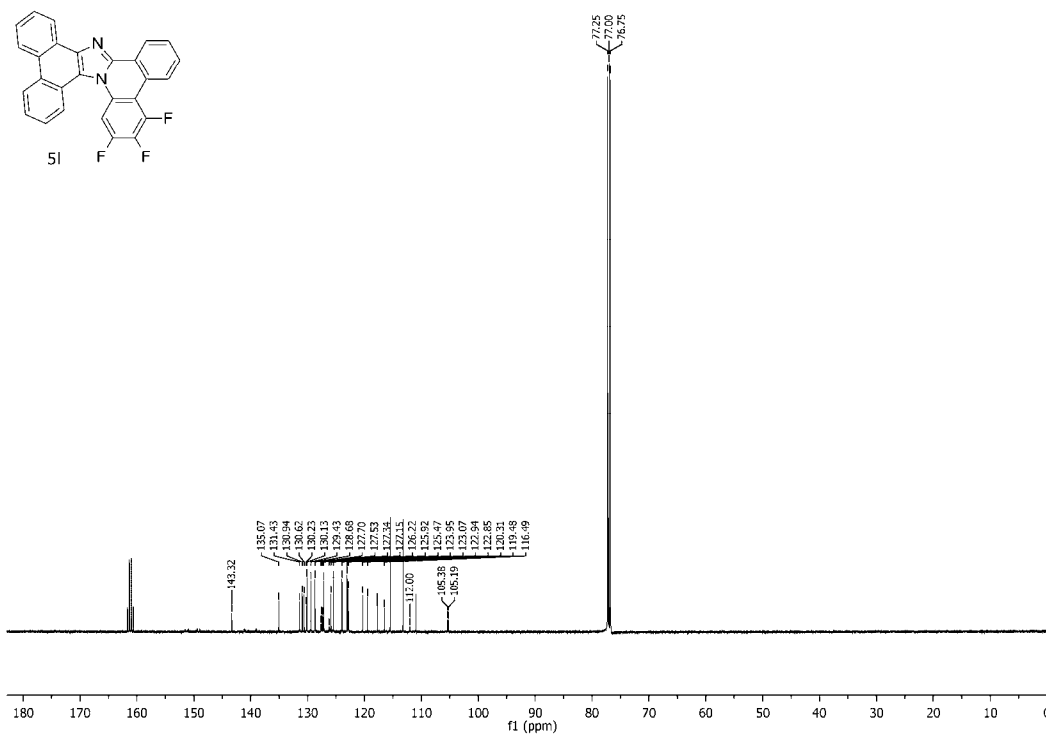
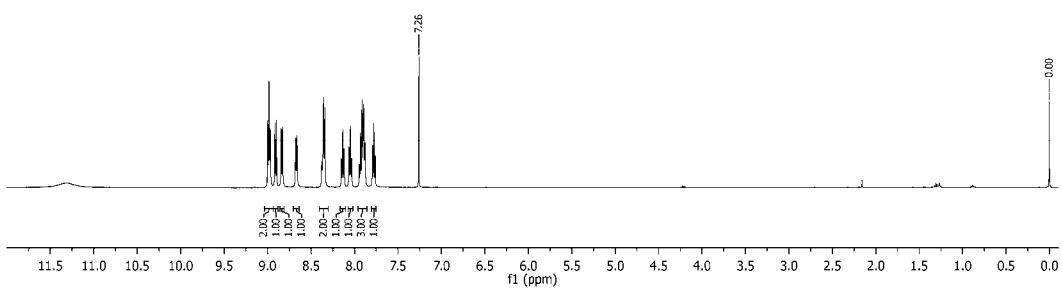
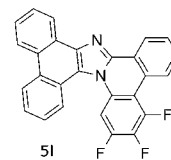
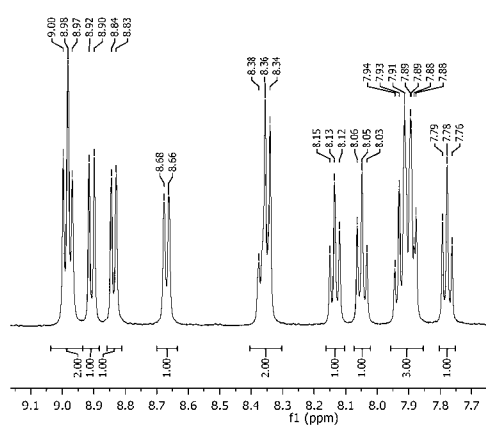


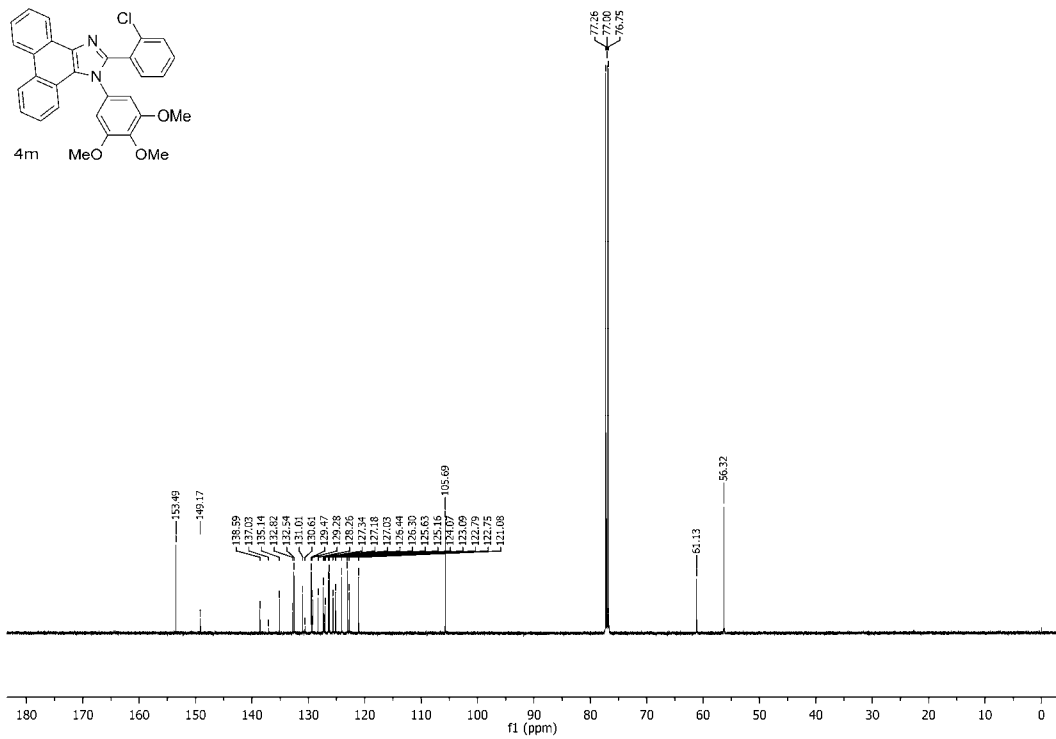
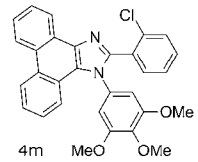
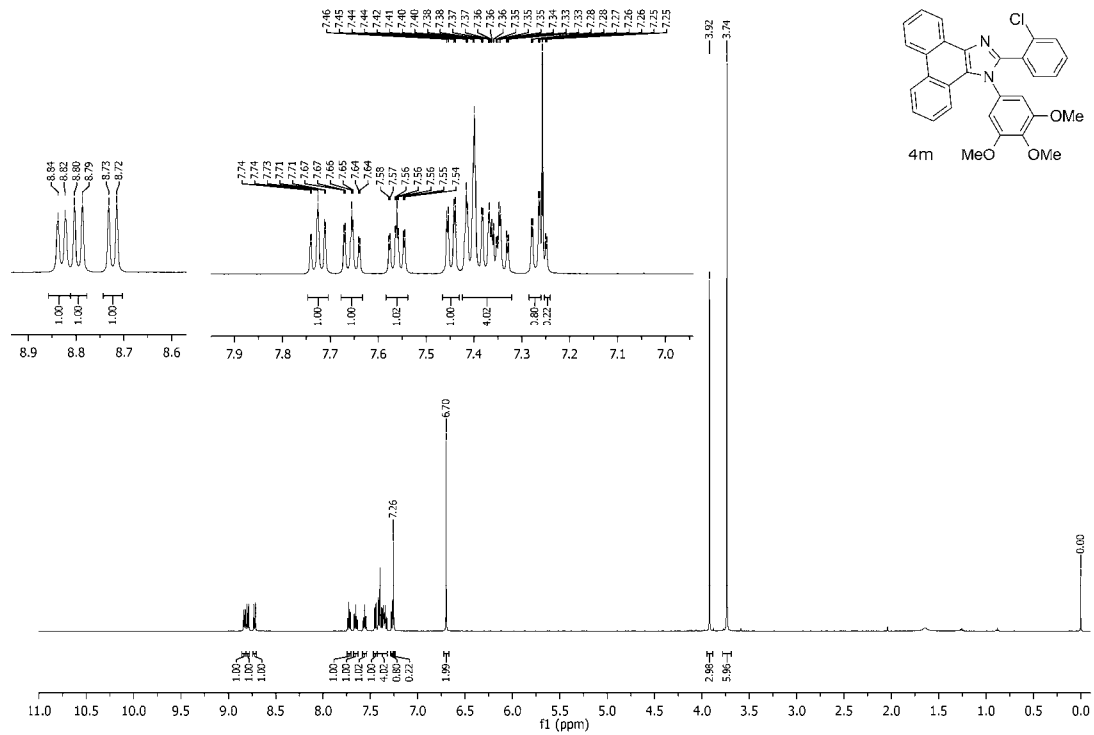


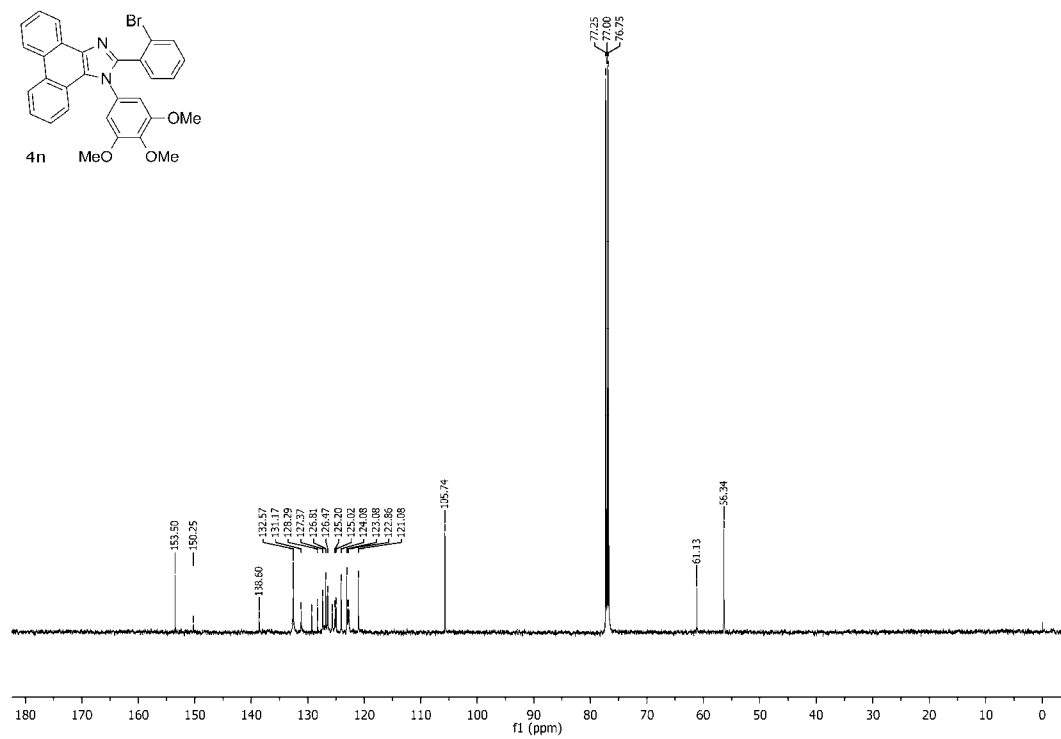
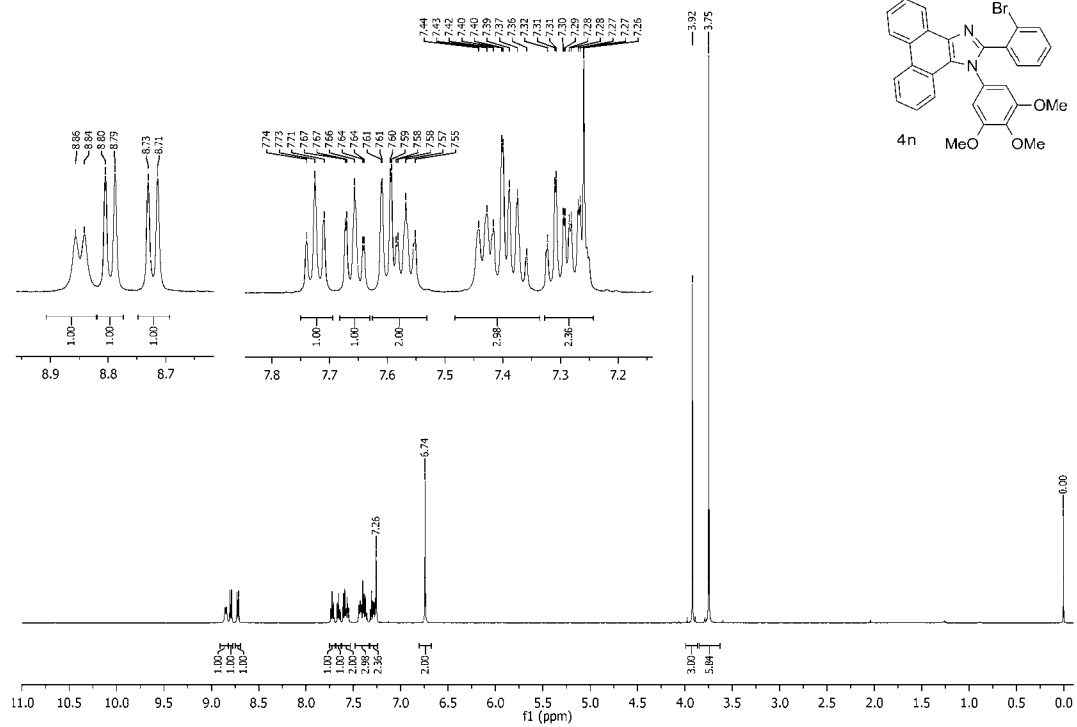


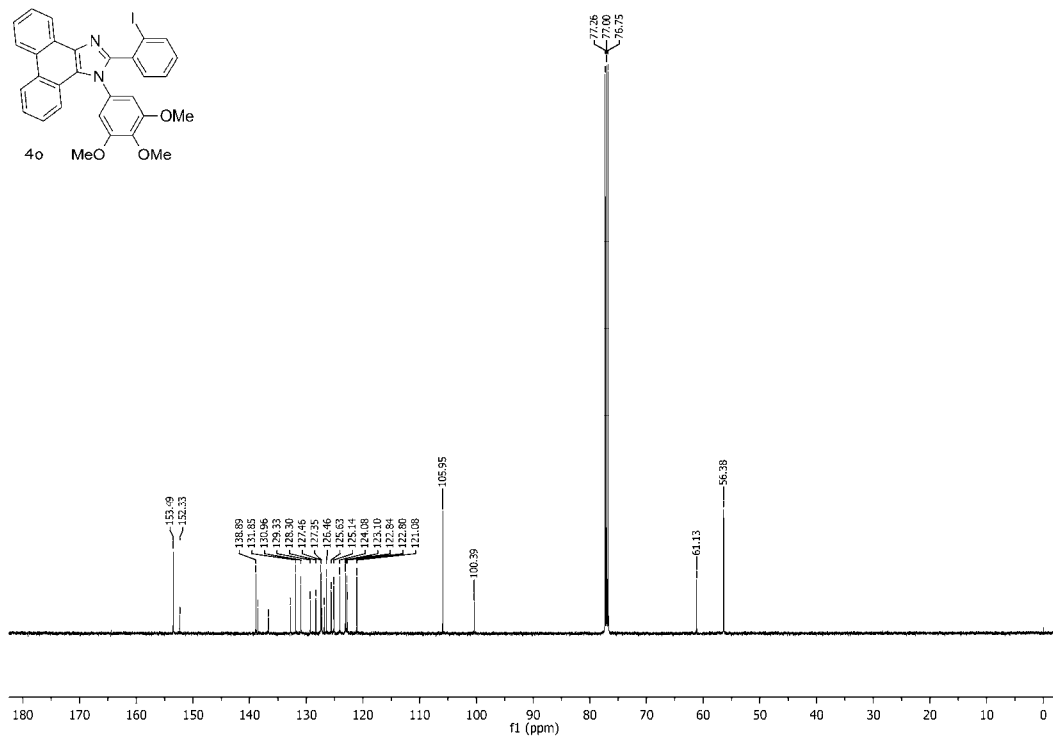
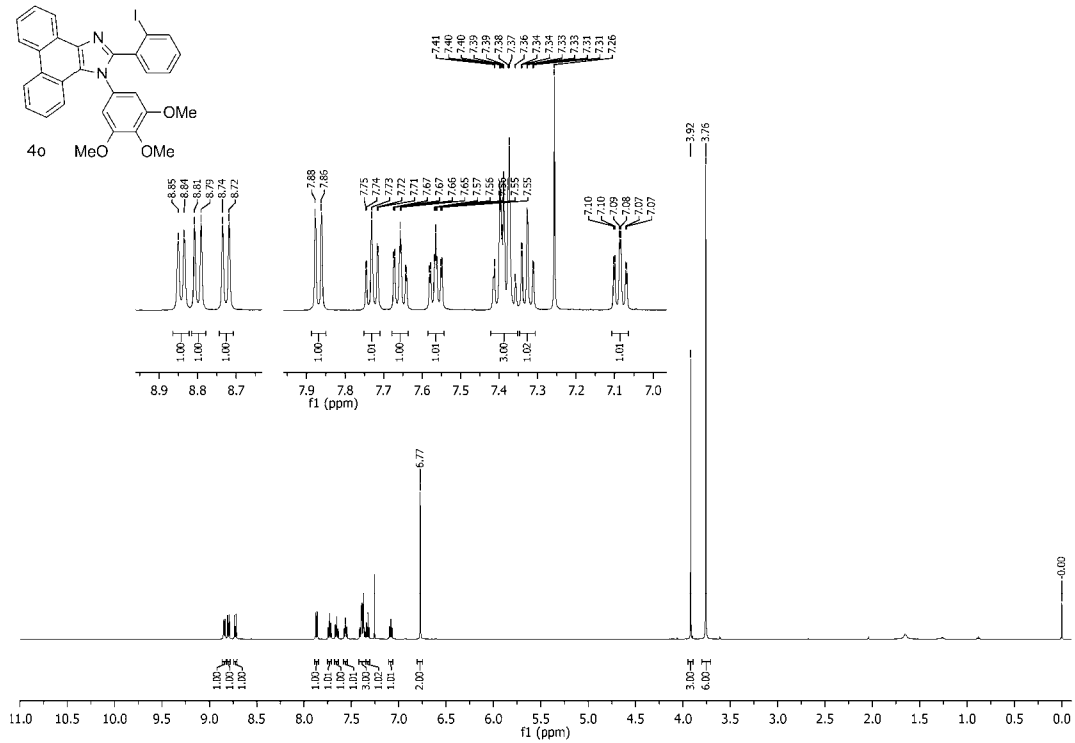


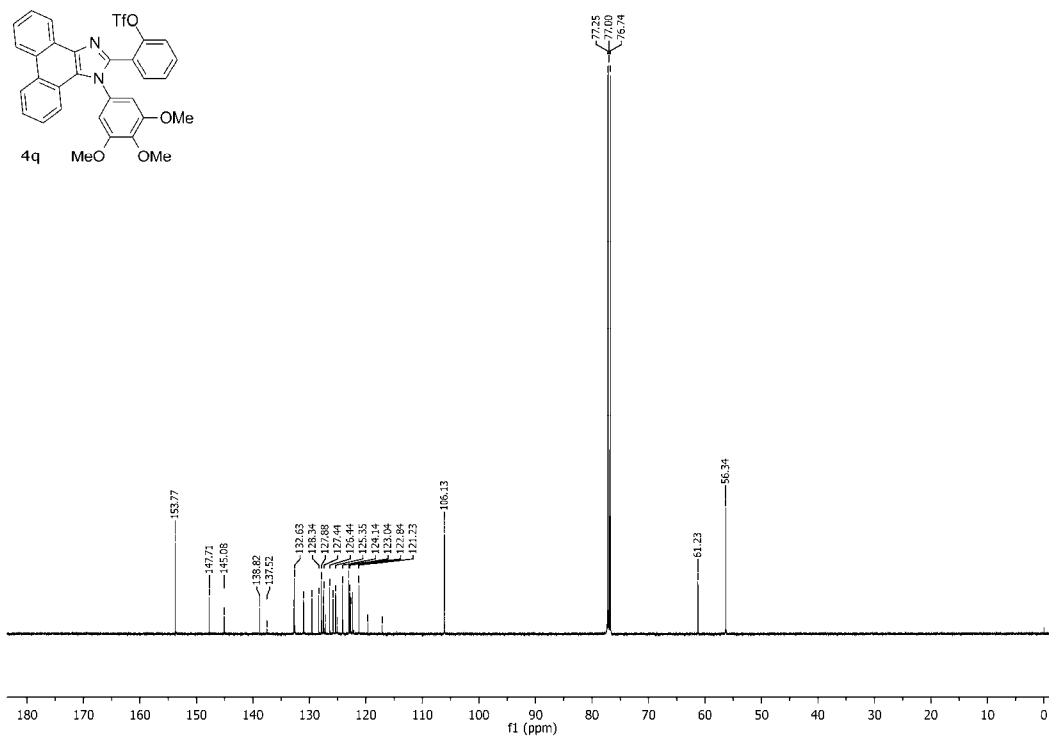
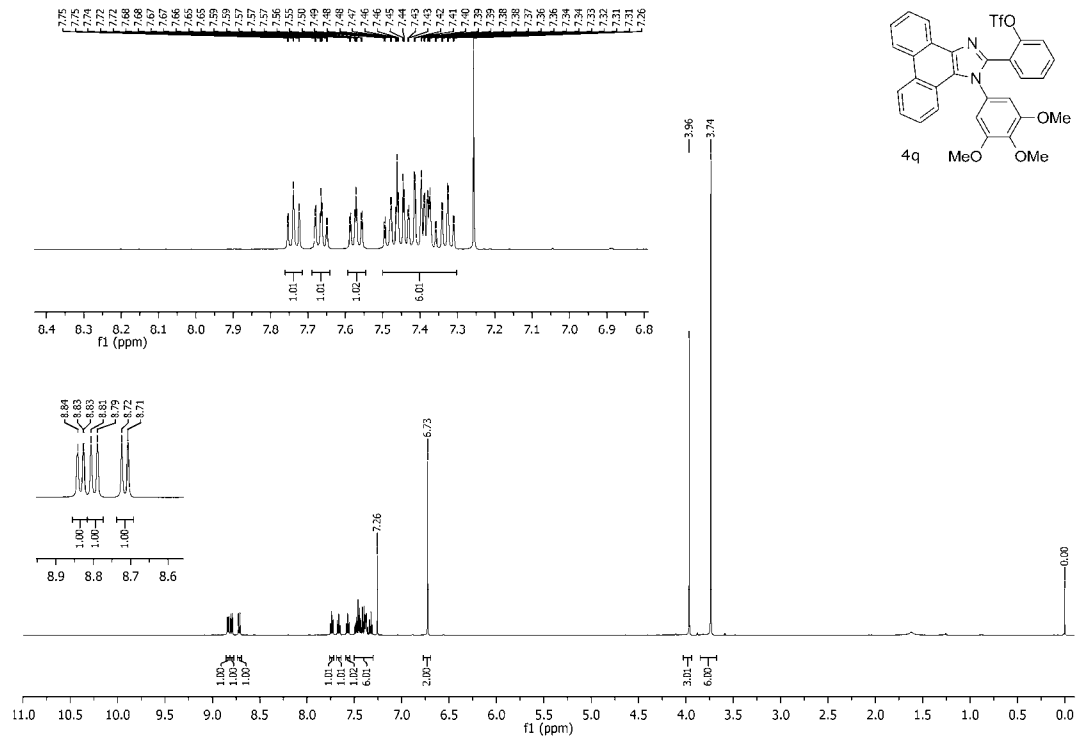


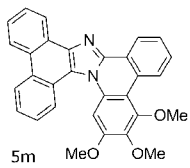
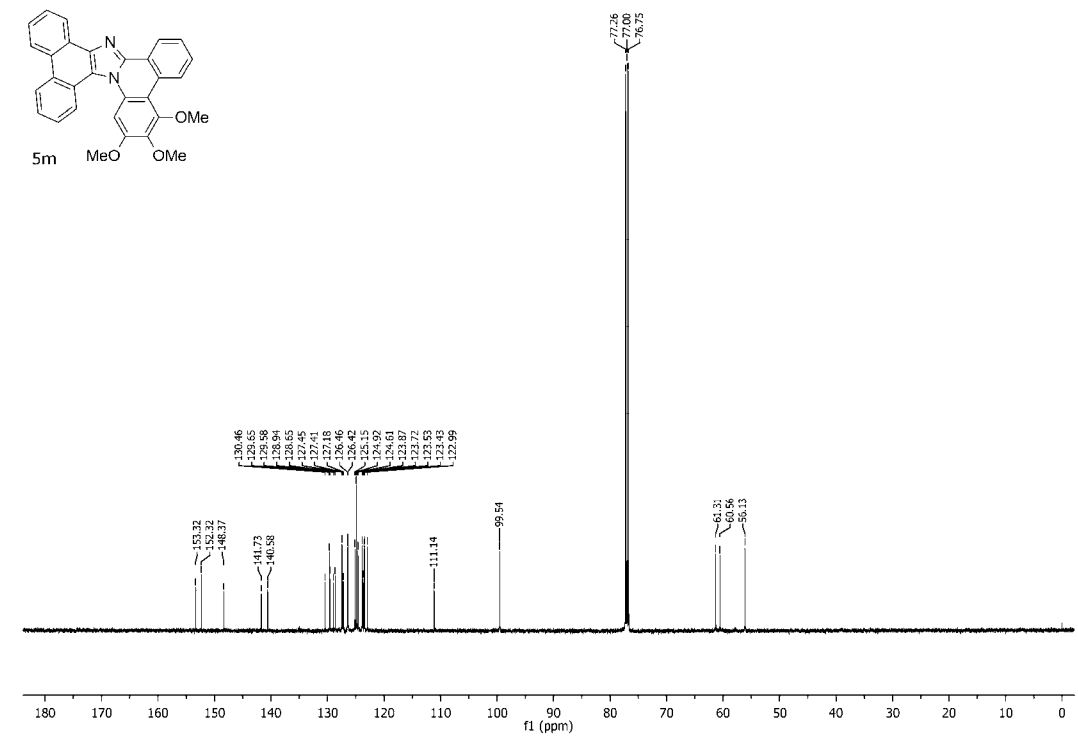
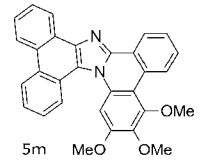
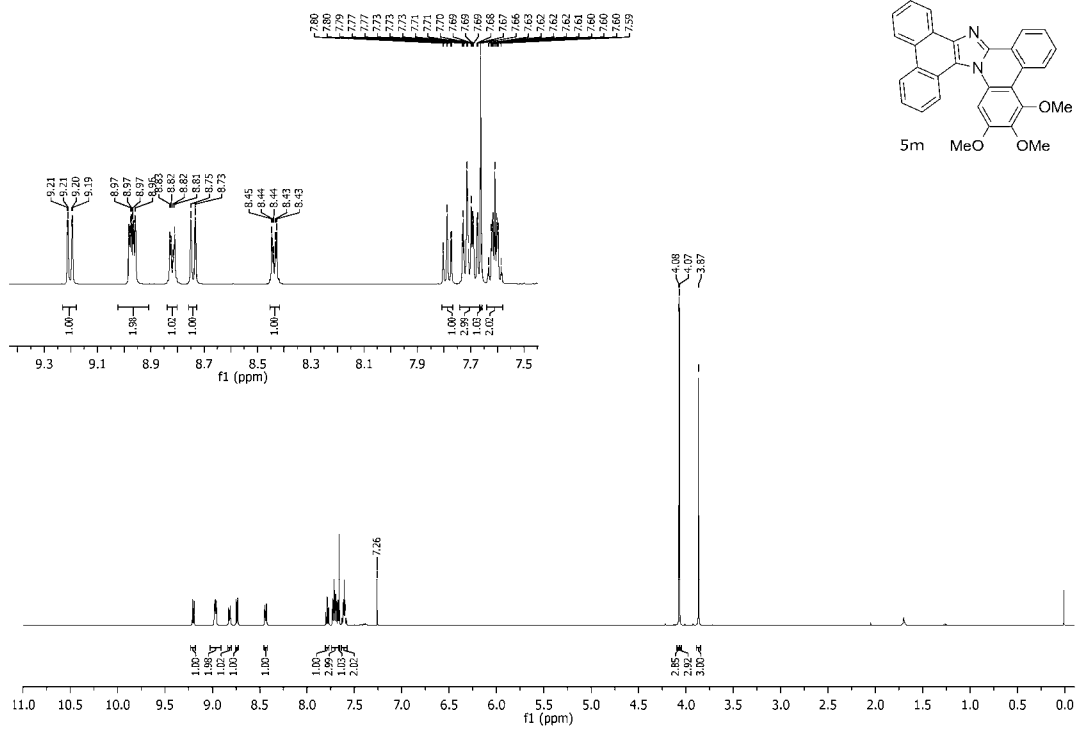


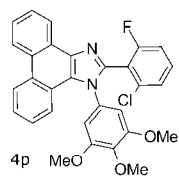
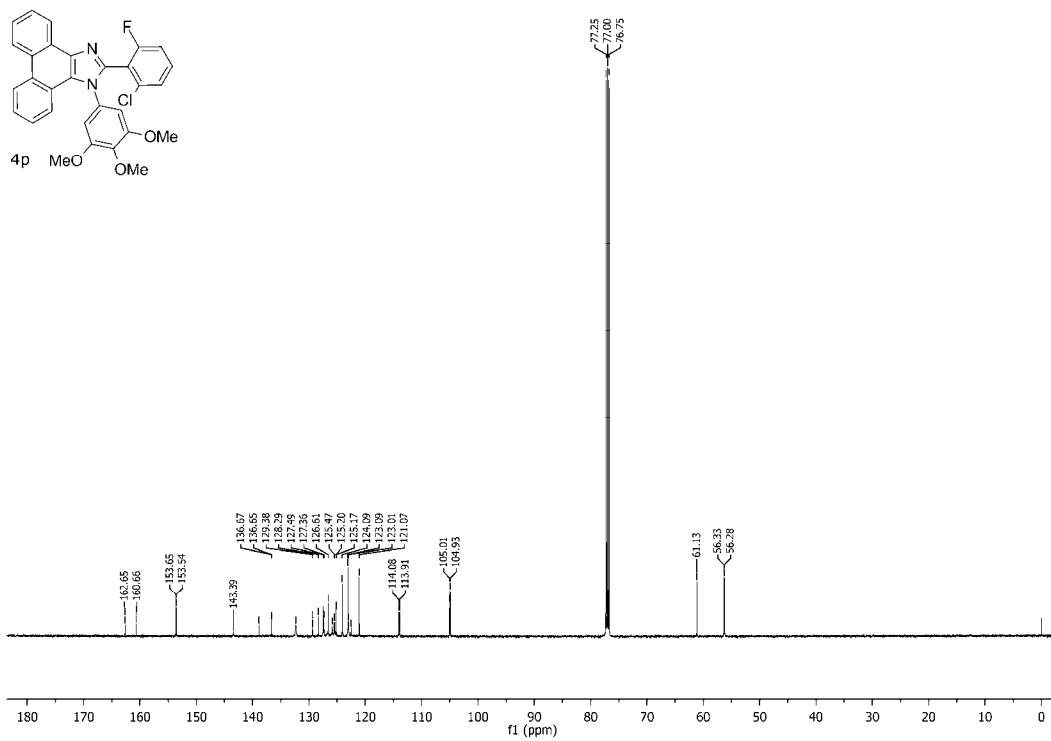
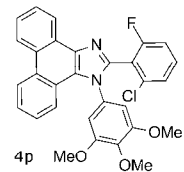
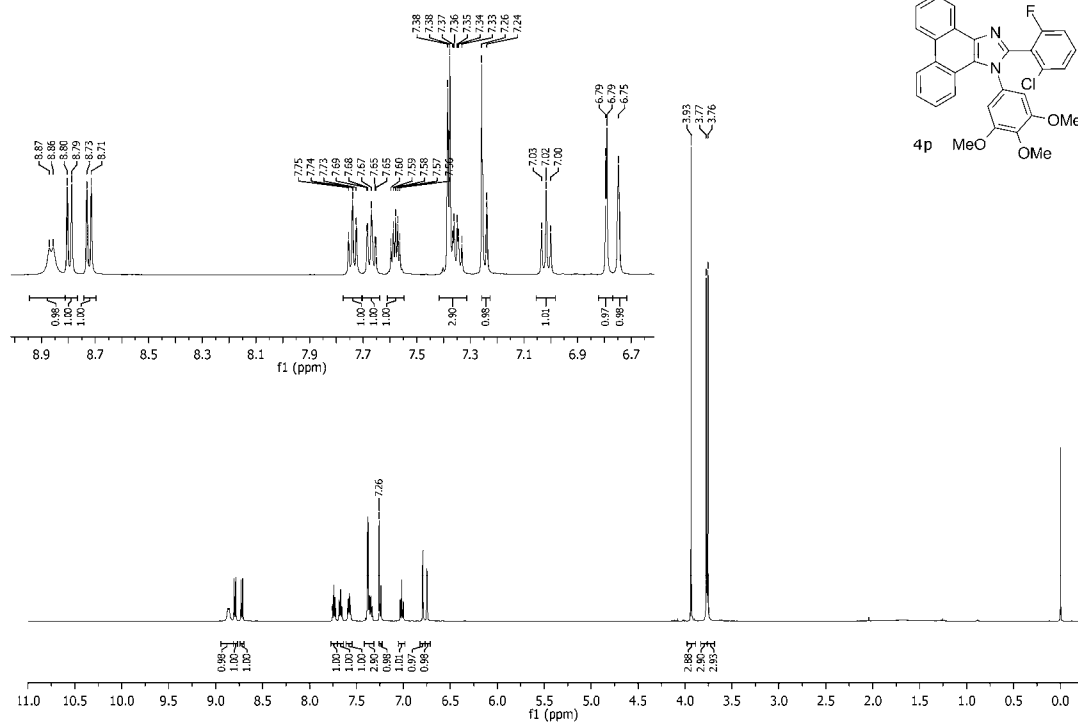


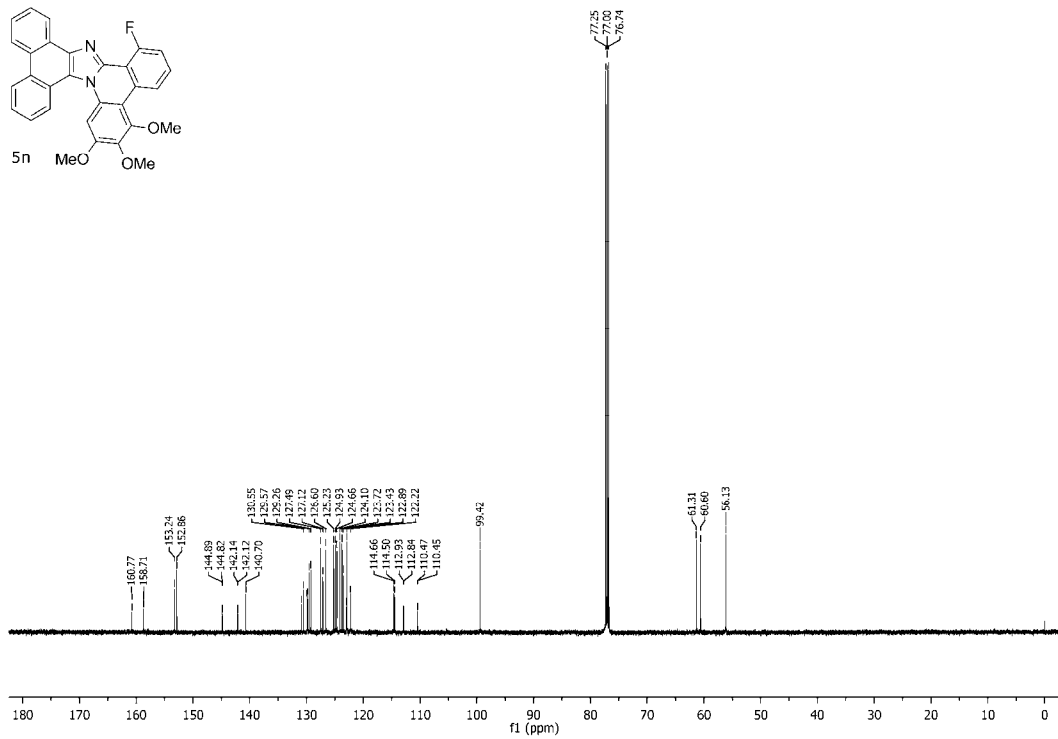
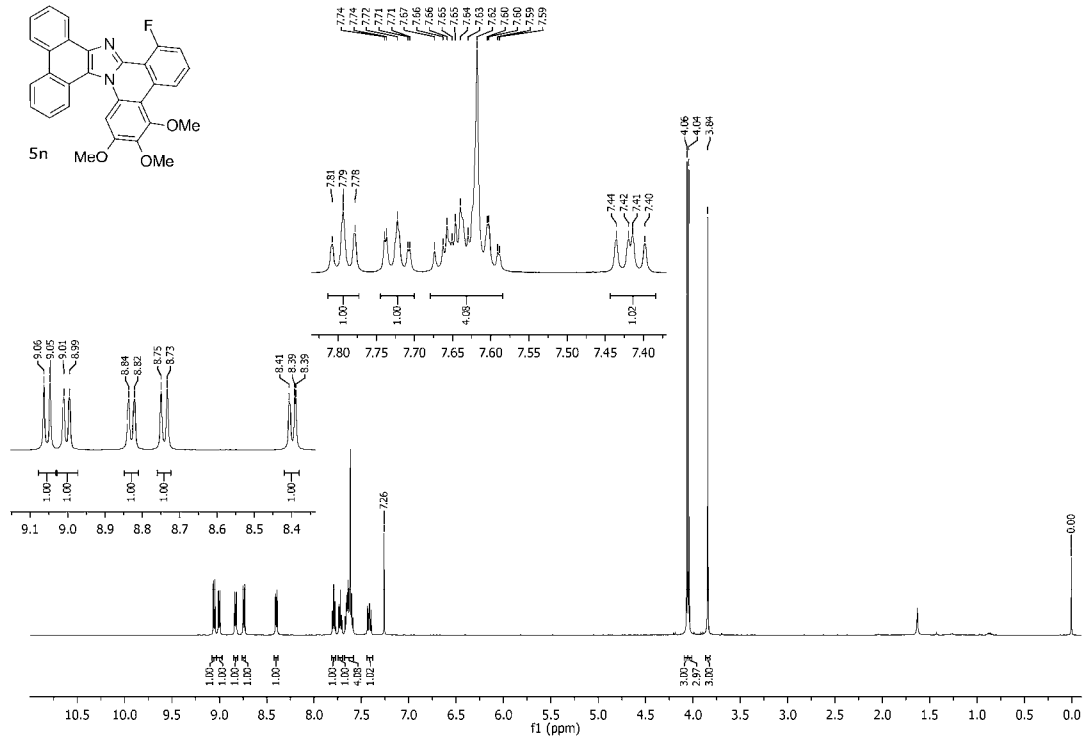


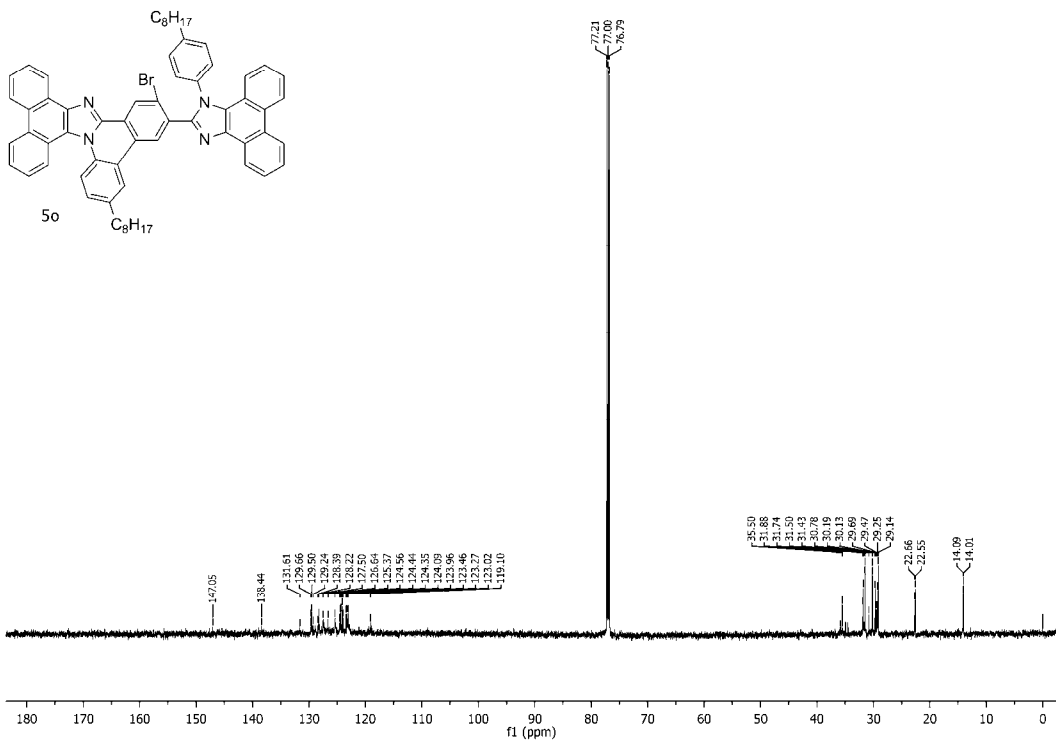
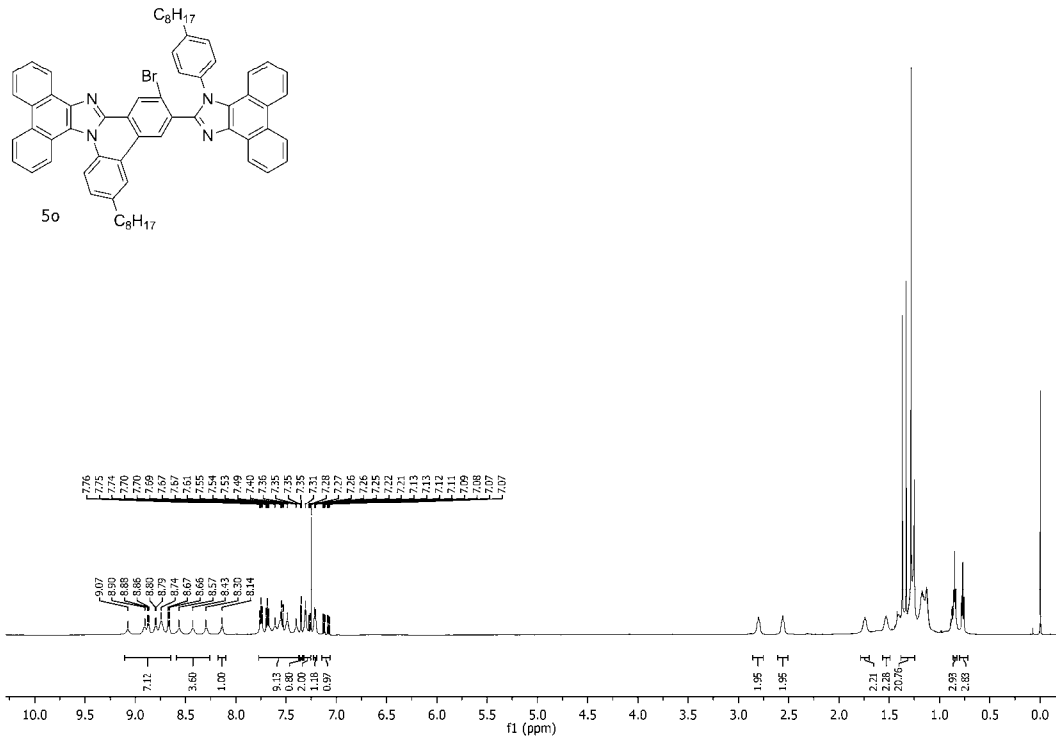


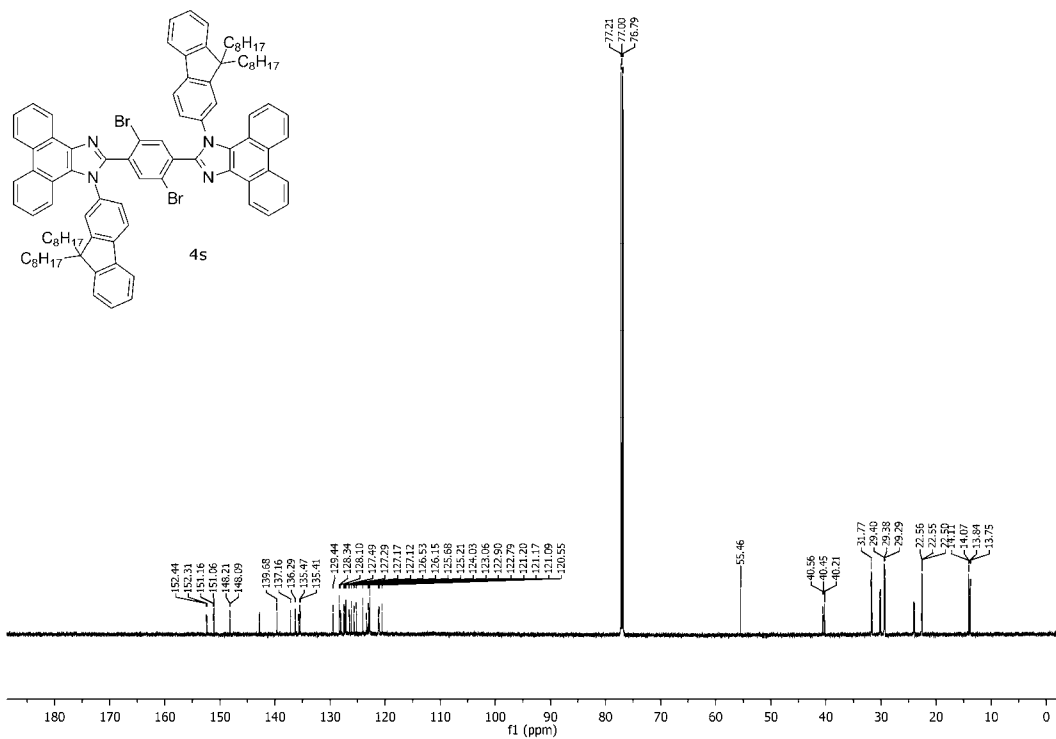
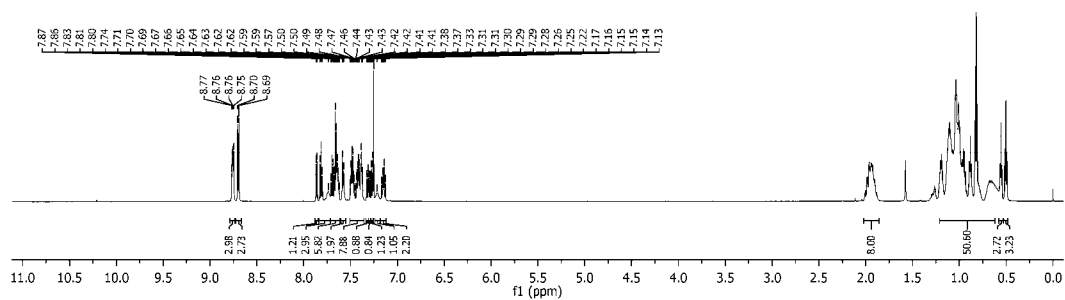
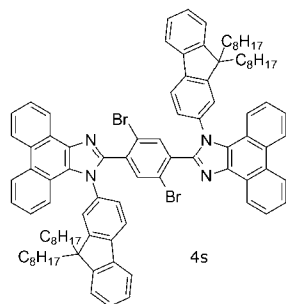


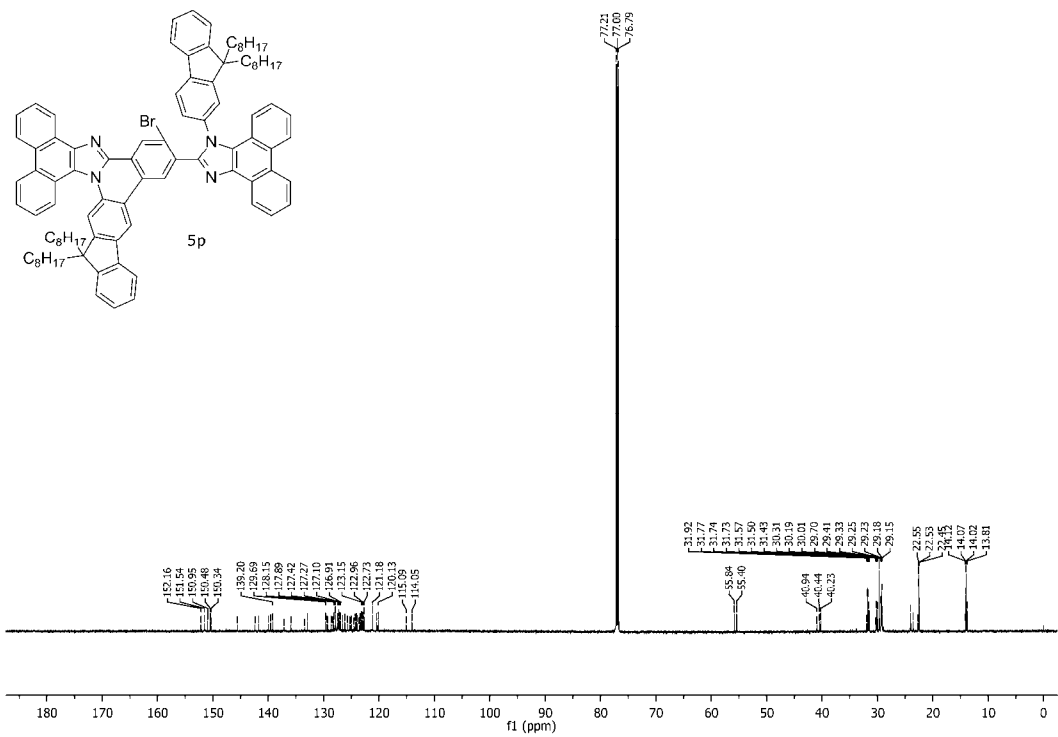
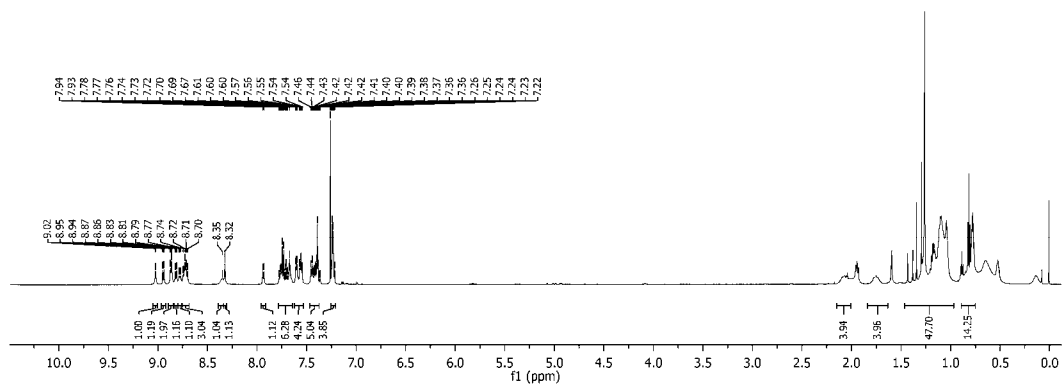
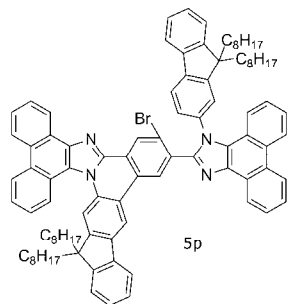


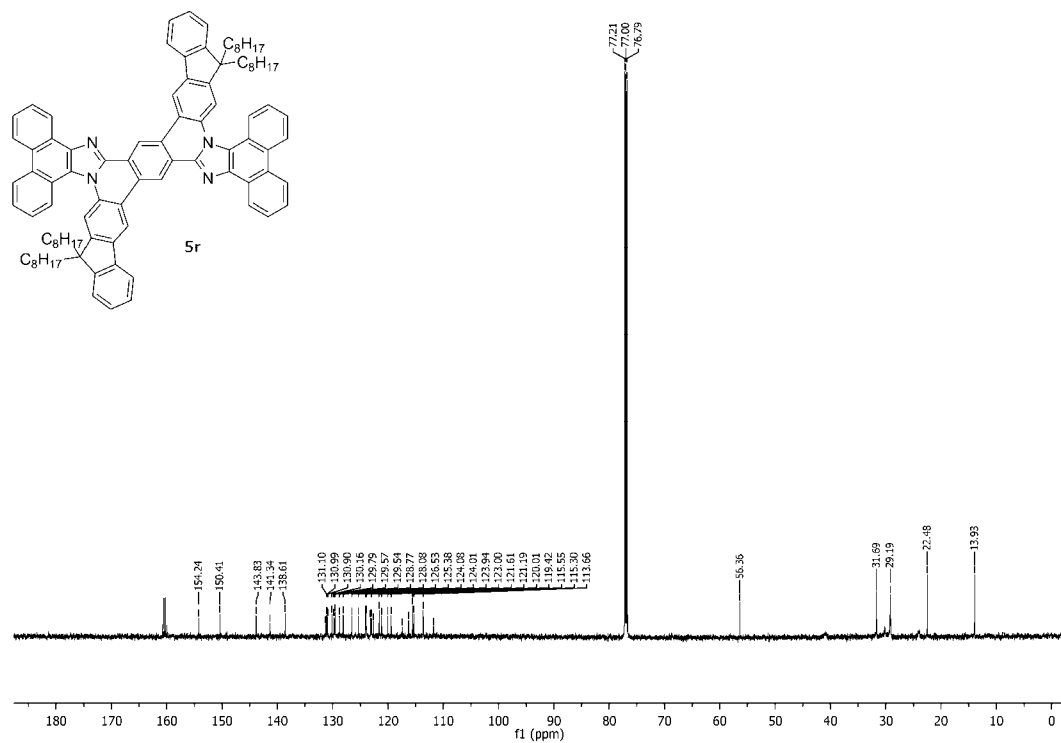
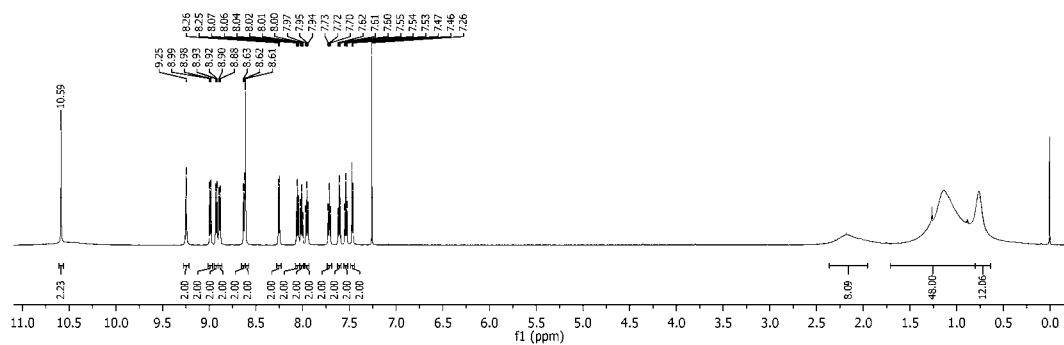
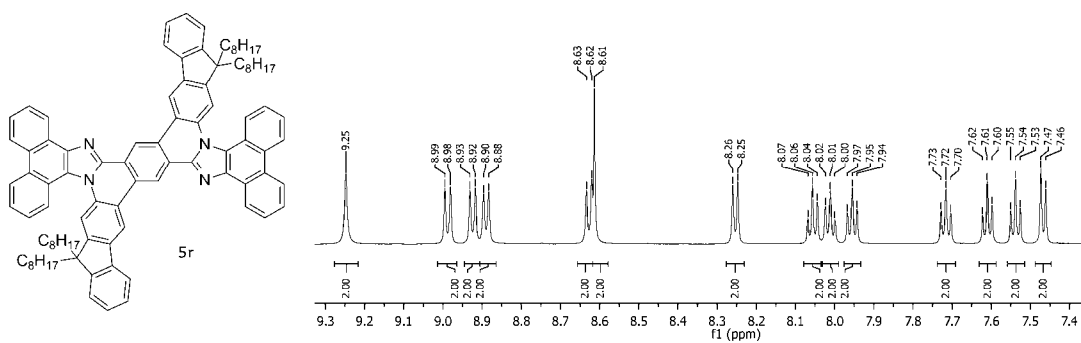


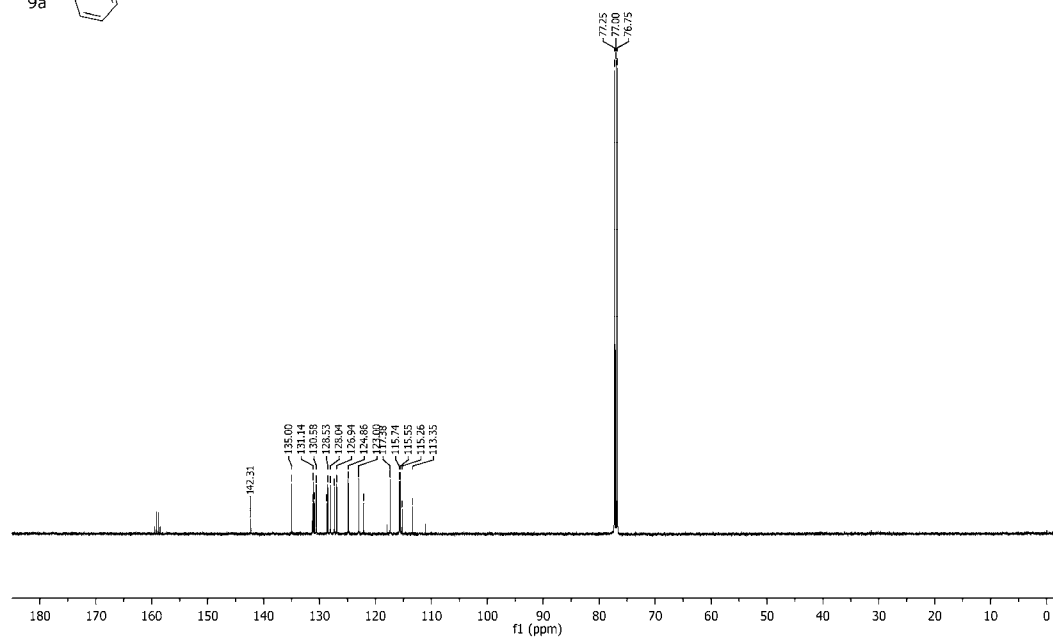
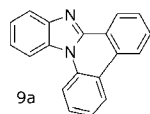
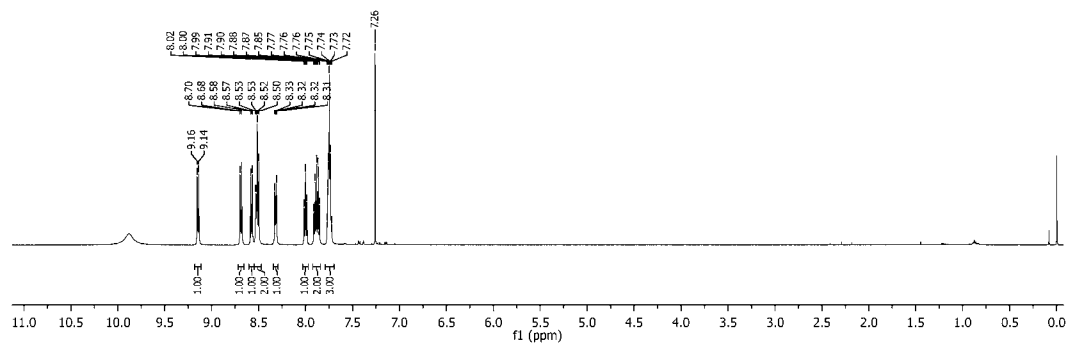
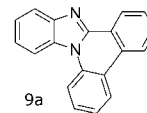
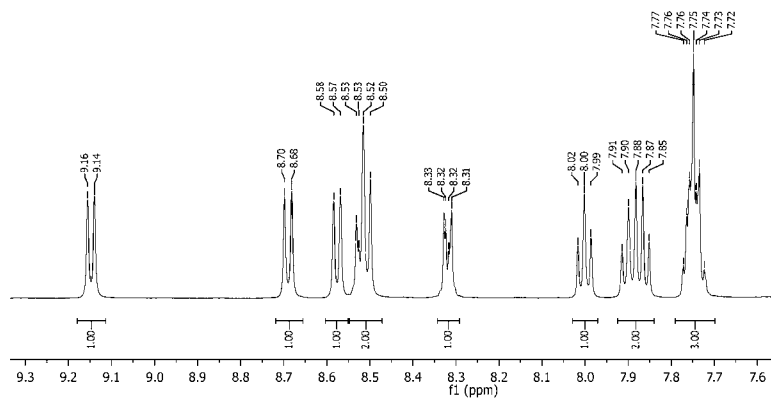


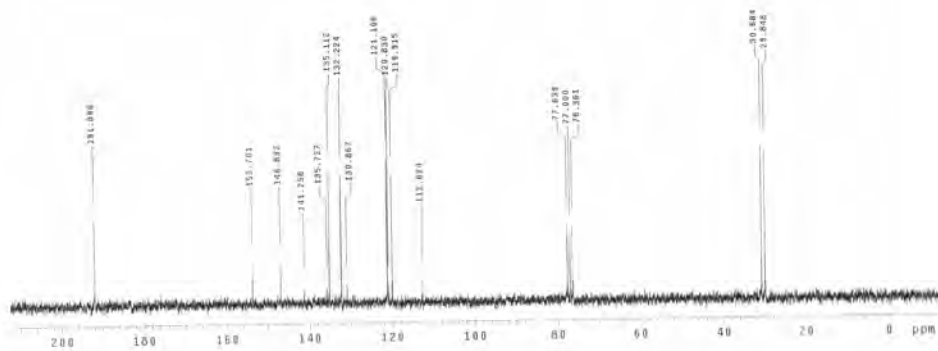
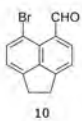
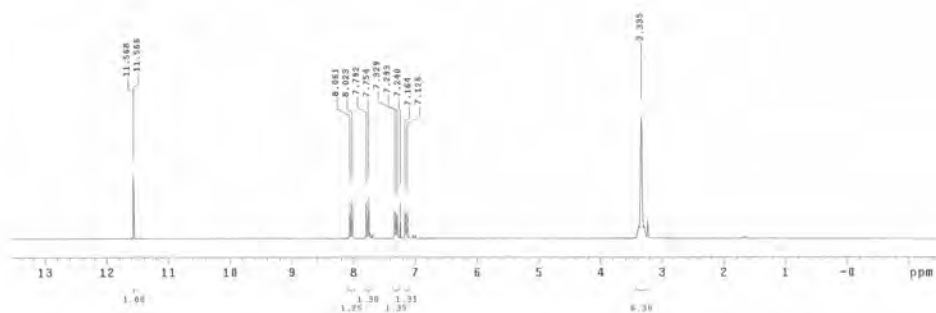
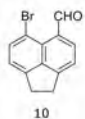


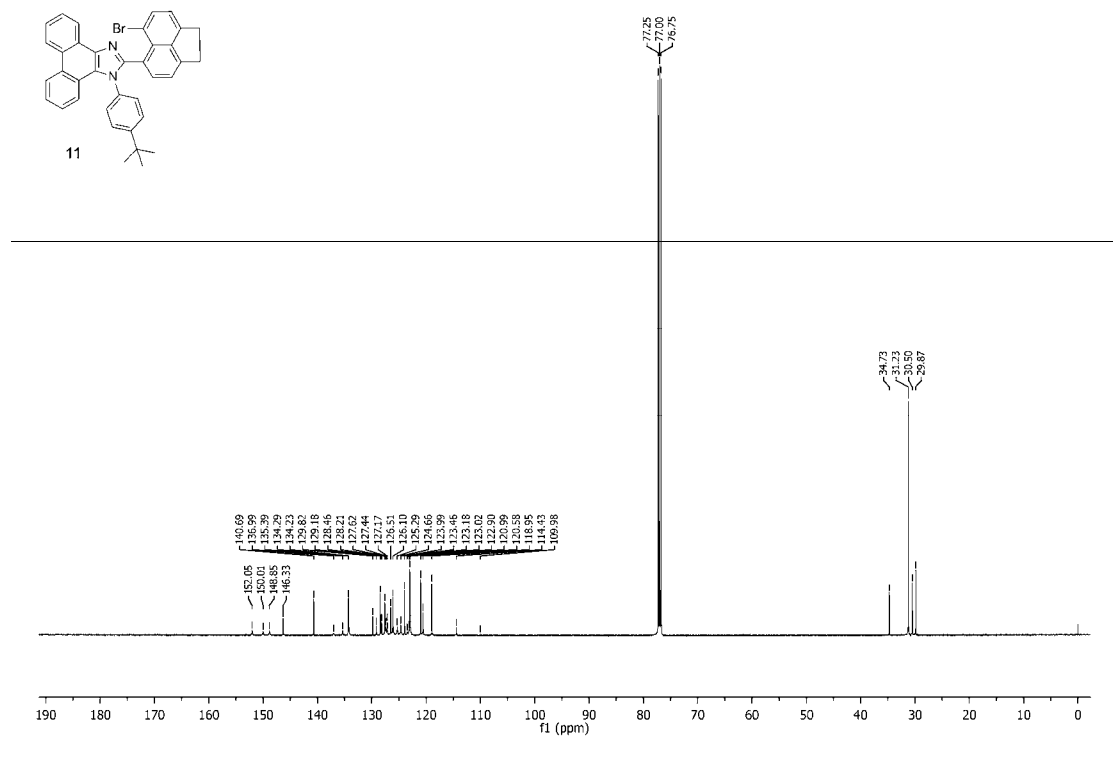
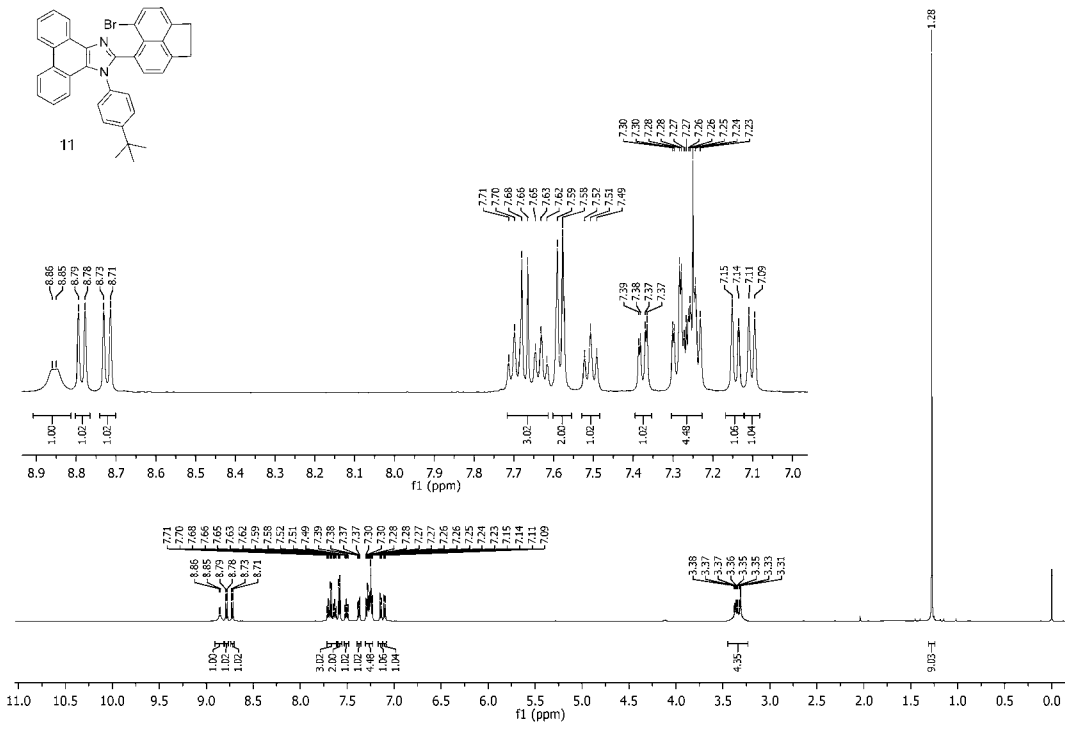












Intramolecular Arylation

Light-Induced Direct Arylation in the Solid Crystalline State as a Strategy Towards π -Expanded ImidazolesKamil Skonieczny and Daniel T. Gryko*^[a]

Dedicated to Prof. Janusz Jurczak on the occasion of his 75th birthday

Abstract: π -Expanded imidazoles bearing the 2-iodophenyl substituent at position 2 undergo direct photoinduced intramolecular arylation in the solid, crystalline state leading to large non-planar heterocycles. An analogous reaction employing 2-bromophenyl and 2-chlorophenyl substituents is considerably slower. Such processes have never before been demonstrated to occur in crystals and have allowed the efficient syntheses of structurally unique compounds containing either the phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-f]phenanthridine moiety or structurally related skeletons. The reaction occurs in the thin crystalline layers irradiated with UV photons in an almost quantitative manner over 48–72 h. Several previously unknown architectures have been prepared using this methodology. Furthermore, the optical properties of these π -expanded imidazoles can be altered with the addition of heteroatoms and/or electron-donating groups.

Introduction

A revived interest in synthetic photochemistry has been apparent from the increase in published reports over the last decade.^[1] Although many light-driven reactions have been known over the past century,^[2] only recently have chemists achieved more structural complexity by employing photochemical processes, which enable new and useful reactions, and most importantly, have expanded the use of photocatalysts.^[3] There has been a tendency to use light (often called 'visible light', although light is by definition visible) rather than UV irradiation.^[4] Among the myriads of synthetically useful reactions which can be mediated by light, one can distinguish reactions of halogenoarenes with arenes leading to larger, often heterocyclic architectures.^[1f,5] This particular process has a potential for increased applications, especially since Pd-mediated direct arylation has had an enormous impact in the syn-

thesis of graphene-like systems.^[6] Since the halogen–arene bond is known to be photolabile, chemists have strived to find mild conditions for this process since typical conditions require the use of a harsh, strong base.^[7]

The field of solid-state photochemistry has received much attention in recent decades^[8] (photochemically driven [2+2] cycloaddition played a role in establishing the Woodward–Hoffman rules)^[9a] and continues to be an active area of research.^[9b] Performing organic reactions in the solid state has additional advantages over solution chemistry, especially in the case when products are large, planar and poorly soluble π -conjugated aromatics.

In studying photoinduced intramolecular direct arylation we focused our efforts on imidazoles and π -expanded imidazoles.^[10,11] Their advantageous photophysical properties have inclined the chemical community to study their applications especially as blue emitters,^[12] electron transfer mediators,^[13] in light-emitting electrochemical cells,^[14] and as fluorescent probes.^[15] Moreover, derivatives of imidazoles play a crucial role in studying excited-state intramolecular proton transfer, pioneered by Park and co-workers.^[11a,16] Last but not least, their photochemical transformations have proven to be an active and fascinating area of research.^[17]

Motivated by our finding of the photochemically driven direct arylation in phenanthro[9,10-*d*]imidazoles and tetrasubstituted imidazoles that occurs with exceptional ease (requiring neither photosensitizer nor base),^[10,11] we hypothesized that such a process can also occur in the solid state, potentially leading to higher yields or the formation of a product directly on the surfaces. Herein, we present the results of our studies.

Results and Discussion

Design and synthesis

Tetrasubstituted derivatives of imidazole and phenanthro[9,10-*d*]imidazole were chosen as model starting materials. Previous studies revealed that intramolecular photochemically driven direct arylation of an imidazole series tolerates the presence of various substituents attached to phenyl rings at positions 1 and 2.^[10,11] For this study we focused on the structure of 1,2-diketones and designed a set of 1,2-diketone derivatives that differ from standard phenanthrene-9,10-dione (**3a**) by *i*) additionally fused rings (pyrene-4,5-dione **3c**), *ii*) heteroatoms (1,10-phenanthroline-5,6-dione **3e** and benzo[1,2-*b*:6,5-*b'*]dithio-

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

Supporting information for this article can be found under <http://dx.doi.org/10.1002/asia.201600752>.

CHEMISTRY

AN **ASIAN** JOURNAL

Supporting Information

Light-Induced Direct Arylation in the Solid Crystalline State as a Strategy Towards π -Expanded Imidazoles

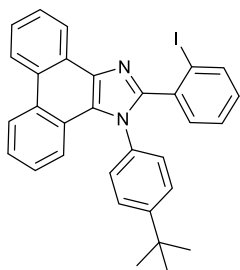
Kamil Skonieczny and Daniel T. Gryko*^[a]

asia_201600752_sm_miscellaneous_information.pdf

Table of Contents

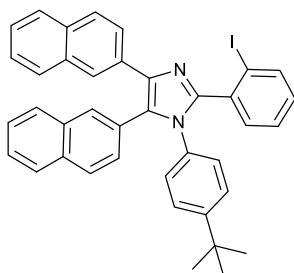
1. Experimental data	S1-S6
2. Photophysical data	S7
3. Spectral data from photoreaction in solid state (without purification)	S8-S11
4. Spectral data	S12-S25

1. Experimental data



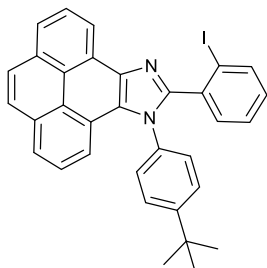
1-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)-2-(2-iodophenyl)-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazole (4a)

Following the general procedure 1. The resulting white solid (0.25 g, 90%); m.p. 294-295 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.85 (dd, $J = 7.9, 0.9$ Hz, 1H), 8.77 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.71 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 8.0, 0.7$ Hz, 1H), 7.74 – 7.70 (m, 1H), 7.67 – 7.61 (m, 1H), 7.54 – 7.49 (m, 1H), 7.45 – 7.39 (m, 4H), 7.34 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1H), 7.29 – 7.24 (m, 2H), 7.20 (dd, $J = 8.2, 0.8$ Hz, 1H), 7.05 – 7.00 (m, 1H), 1.35 (s, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 152.7, 152.4, 138.9, 136.8, 136.6, 134.8, 132.0, 130.7, 129.3, 128.3, 128.0, 127.4, 127.3 (2 signals), 127.2, 126.4, 126.2, 125.5, 124.9, 124.0, 123.1, 123.0, 122.8, 121.0, 100.3, 34.9, 31.3; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{IN}_2$ 552.1062, found 552.1069 [M^+].



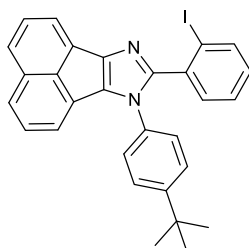
1-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)-2-(2-iodophenyl)-4,5-di(naphthalen-2-yl)-1*H*-imidazole (4b)

Following the general procedure 1. (0.38 g, 91%); m.p. 258-260 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.28 (s, 1H), 7.85 – 7.83 (m, 1H), 7.81 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.76 – 7.66 (m, 4H), 7.64 – 7.59 (m, 3H), 7.50 – 7.46 (m, 1H), 7.44 – 7.36 (m, 4H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 7.12 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.05 – 6.99 (m, 3H), 1.18 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 151.1, 148.7, 139.0, 137.9, 136.9, 133.6, 133.4, 133.2, 132.6, 132.4, 132.3, 132.0, 130.5, 130.3, 129.9, 128.4, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.6, 127.5 (2 signals), 127.4, 126.4, 126.2, 126.1, 126.0, 125.7, 125.5, 125.4, 100.4, 34.5, 31.1; HRMS (EI) calcd for C₃₉H₃₁N₂ 654.1532, found 654.1537 [M⁺].



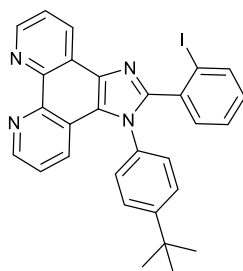
9-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)-10-(2-iodophenyl)-9H-pyreno[4,5-*d*]imidazole (4c)

Following the general procedure 1. The resulting gray solid (0.19 g, 90%); m.p. 298-299 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9.11 (dd, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 8.19 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 8.12 (dd, *J* = 16.1, 8.3 Hz, 2H), 8.04 (t, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.87 (dd, *J* = 8.0, 0.7 Hz, 1H), 7.67 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.52 – 7.47 (m, 4H), 7.44 – 7.40 (m, 2H), 7.31 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.06 (td, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 1.39 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 152.8, 152.6, 138.9, 137.2, 136.6, 134.8, 132.1 (2 signals), 131.7, 130.7, 128.1, 127.9, 127.8, 127.5, 127.4, 126.5, 126.4, 125.3, 124.4, 124.3, 123.6, 122.9, 122.4, 119.9, 118.0, 100.3, 34.9, 31.3; HRMS (EI) calcd for C₃₃H₂₅N₂ 576.1062, found 576.1066 [M⁺].



7-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)-8-(2-iodophenyl)-7H-acenaphtho[1,2-*d*]imidazole (4d)

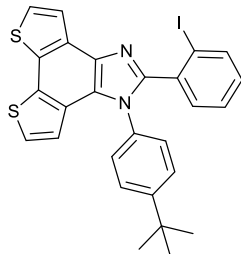
Following the general procedure 1. The product was isolated by silica gel chromatography using hexanes / ethyl acetate / toluene (4/1/2) solution as eluent. Crystallization from methanol afforded a yellow crystalline solid (83 mg, 19%); m.p. = 250-251 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 7.85 (dd, *J* = 8.0, 0.8 Hz, 1H), 7.74 – 7.69 (m, 2H), 7.56 (dd, *J* = 8.2, 6.9 Hz, 1H), 7.46 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.43 – 7.39 (m, 4H), 7.37 – 7.33 (m, 3H), 7.08 (td, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 1.35 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 151.2 (2 signals), 147.6, 139.1, 136.9, 136.7, 134.2, 132.4, 131.6, 130.7, 130.6, 129.5, 127.8, 127.7, 127.2, 127.0, 126.9, 126.5, 126.1, 124.7, 120.7, 119.2, 99.9, 34.7, 31.3; HRMS (EI) calcd for C₂₉H₂₃N₂ 526.0906, found 526.0910 [M⁺].



1-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)-2-(2-iodophenyl)-1H-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline (4e)

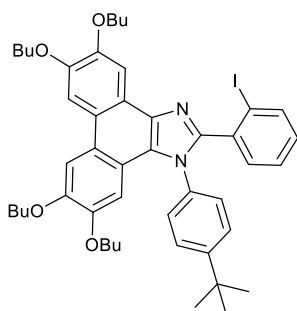
Following the general procedure 1. The product was isolated by silica gel chromatography using dichloromethane / TEA (95/5) solution as eluent. Crystallization from methanol afforded a white crystalline solid (0.11 g, 32%); m.p. = 307-308 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9.20 (dd, *J* = 4.3, 1.7 Hz, 1H), 9.13 (dd, *J* = 8.1,

1.7 Hz, 1H), 9.08 (dd, $J = 4.2, 1.5$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.75 (dd, $J = 8.1, 4.4$ Hz, 1H), 7.51 – 7.47 (m, 3H), 7.45 – 7.42 (m, 2H), 7.37 – 7.29 (m, 3H), 7.10 – 7.04 (m, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1H), 1.37 (s, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 153.6, 153.3, 148.9, 148.1, 145.0, 144.4, 139.0, 135.9, 135.5, 133.9, 131.9, 131.0, 130.5, 128.2, 127.7, 127.5, 126.8, 126.0, 124.2, 123.5, 122.1, 119.8, 99.8, 34.9, 31.3; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{IN}_4$ 554.0967, found 554.0971 [M^+].



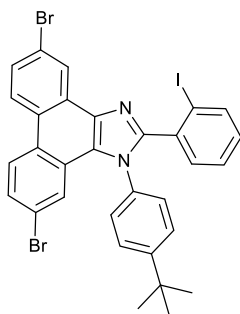
1-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)-2-(2-iodophenyl)-1*H*-dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-*d*]imidazole (4f)

Following the general procedure 1. Crystallization from ethyl acetate afforded a white crystalline solid (0.17 g, 51%); m.p. = 298-299 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 8.4$ Hz, 3H), 7.31 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 7.05 (dd, $J = 11.0, 4.4$ Hz, 1H), 6.60 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 1.35 (s, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 152.6, 151.1, 138.9, 136.5, 135.4, 133.8, 132.0, 130.9, 130.8, 130.2, 129.4, 128.3, 127.9, 127.4, 126.2, 124.8, 123.9, 123.6, 122.2, 120.2, 99.8, 34.9, 31.3; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{S}_2$ 564.0191, found 564.0198 [M^+].



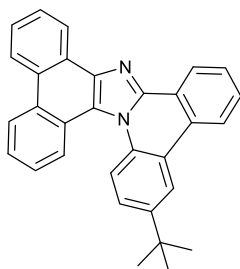
5,6,9,10-tetrabutoxy-1-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-(2-iodophenyl)-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazole (4g)

Following the general procedure 1. Crystallization from methanol afforded a white crystalline solid (0.13 g, 66%); m.p. = 160-161 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.15 (s, 1H), 7.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.44 (s, 4H), 7.37 (dd, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1H), 7.28 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.03 (td, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1H), 6.61 (s, 1H), 4.29 – 4.22 (m, 4H), 4.19 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.44 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 1.97 – 1.84 (m, 6H), 1.65 – 1.52 (m, 8H), 1.46 – 1.37 (m, 2H), 1.33 (s, 9H), 1.07 – 0.98 (m, 9H), 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 152.4, 151.3, 150.0, 148.2, 147.9, 147.4, 138.9, 136.9, 135.7, 135.0, 132.1, 130.6, 128.4, 127.4, 126.5, 126.2, 123.3, 121.9, 121.9, 116.7, 108.4, 108.2, 104.6, 103.7, 100.5, 70.1, 69.7, 68.8, 67.2, 34.8, 31.6, 31.4 (2 signals), 31.3, 31.0, 19.3 (4 signals), 14.0 (2 signals), 13.9, 13.8; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{57}\text{IN}_2\text{O}_4$ 840.3363, found 840.3369 [M^+].



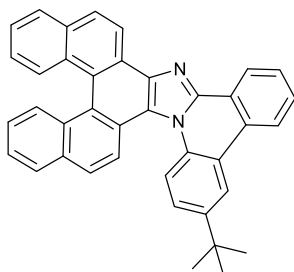
5,10-Dibromo-1-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-2-(2-iodophenyl)-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazole (4h)

Following the general procedure 1. Crystallization from ethyl acetate afforded a white crystalline solid (0.15 g, 48%); m.p. = 337-338 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, one drop of TFA-*d*) δ 8.67 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.60 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 8.57 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.96 – 7.92 (m, 2H), 7.80 (dd, *J* = 9.0, 1.9 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.60 – 7.56 (m, 3H), 7.48 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.30 (td, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 1.41 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, one drop of TFA-*d*) δ 156.4, 149.1, 139.6, 134.1, 132.5, 131.3, 130.5, 128.7, 128.5, 127.9 (2 signals), 127.7, 127.0, 126.1, 125.9, 125.9, 125.6, 125.3, 124.4, 123.7, 122.5, 121.5, 121.4, 97.4, 35.3, 31.1; HRMS (EI) calcd for C₃₁H₂₃Br₂IN₂ 707.9273, found 707.9276 [M⁺].



3-(*Tert*-butyl)phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridine phenanthridine (5a)

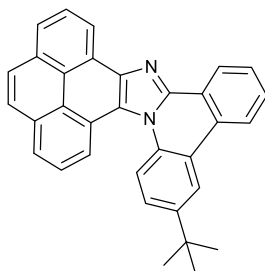
Following the general procedure 2. The product was isolated by silica gel chromatography using toluene as eluent; white crystalline solid (12.3 mg, 93%); m.p. = 285-286 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 10.28 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 9.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.63 (dd, *J* = 8.1, 3.6 Hz, 2H), 8.59 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.39 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.01 – 7.95 (m, 1H), 7.92 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.81 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.78 – 7.70 (m, 2H), 7.70 – 7.60 (m, 2H), 1.55 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 151.8, 142.9, 133.5, 131.0, 130.9, 130.2 (2 signals), 130.0, 129.3, 129.0, 128.9, 128.4, 127.5, 126.7, 126.3, 126.1, 124.7, 123.5, 123.3, 123.0, 122.5, 122.4, 121.2, 121.0, 120.6, 120.2, 117.2, 35.4, 31.4; HRMS (EI) calcd for C₃₁H₂₄N₂ 424.1936, found 424.1941 [M⁺];



17-(*Tert*-butyl)naphtho[2'',1'':3',4']phenanthro[1',2':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridine (5b)

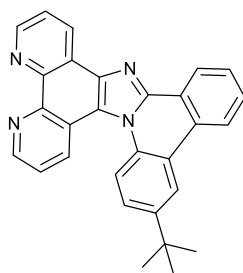
Following the general procedure 2. The product was isolated by silica gel chromatography using toluene as eluent; yellow crystalline solid (12.1 mg, 64%); m.p. = 191-192 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.98 – 8.95 (m, 2H), 8.67 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.50 (t, *J* = 8.9 Hz, 3H), 8.47 – 8.42 (m, 2H), 8.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.00 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.78 – 7.68 (m, 3H), 7.54 – 7.50 (m, 1H), 7.49 – 7.45 (m, 1H), 7.36 – 7.32 (m, 1H), 7.28 – 7.24 (m, 1H), 1.54 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 148.3, 148.2, 142.4, 132.1, 131.7, 131.6 (2 signals), 131.5, 129.7, 129.6, 129.5, 128.5, 128.4, 128.3 (2 signals), 128.2, 127.5,

126.5, 125.7, 125.6, 125.5, 125.4, 125.1, 124.9, 124.6, 124.2, 123.5, 122.5 (2 signals), 122.2, 120.9, 120.7, 120.3, 119.6, 35.0, 31.5; HRMS (EI) calcd for C₃₉H₂₈N₂ 524.2252, found 524.2259 [M⁺].



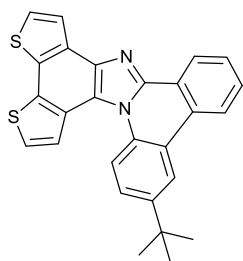
15-(*Tert*-butyl)pyreno[4',5':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridine (5c)

Following the general procedure 2. The product was isolated by silica gel chromatography using toluene as eluent; yellow crystalline solid (16.3 mg, 94%); m.p. = 164-165 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9.20 (dd, *J* = 7.5, 0.8 Hz, 1H), 9.01 – 8.96 (m, 1H), 8.80 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.53 – 8.47 (m, 3H), 8.24 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 8.18 – 8.09 (m, 4H), 8.00 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.76 – 7.70 (m, 2H), 7.66 (dd, *J* = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 1.54 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 148.2, 147.9, 141.8, 132.2, 131.5 (2 signals), 129.8, 129.5, 128.4, 127.7, 127.6, 126.4, 126.2, 125.6, 125.2, 124.7 (2 signals), 124.4 (2 signals), 124.2, 123.6, 123.3, 123.1, 122.8, 122.2, 120.9, 120.6, 120.4, 119.5, 35.0, 31.5; HRMS (EI) calcd for C₃₃H₂₄N₂ 448.1939, found 448.19342 [M⁺].



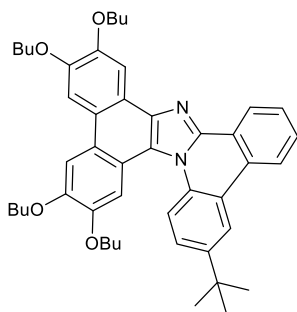
15-(*Tert*-butyl)phenanthridino[5',6':1,2]imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthroline (5e)

Following the general procedure 2. The product was isolated by silica gel chromatography using dichloromethane / TEA (95/5) solution as eluent.; white crystalline solid (14.7 mg, 93%); m.p. = 294-295 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 9.22 (dd, *J* = 4.3, 1.8 Hz, 1H), 9.18 – 9.15 (m, 2H), 8.90 – 8.84 (m, 2H), 8.49 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.46 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.25 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.77 – 7.73 (m, 2H), 7.70 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.66 (dd, *J* = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 7.62 (dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H), 1.52 (s, 9H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 149.6, 148.9, 148.5, 147.8, 145.5, 144.4, 139.9, 131.1, 130.9, 130.0, 129.6, 128.6, 125.5, 125.2, 124.0, 123.7, 123.5, 122.7, 122.5, 122.2, 121.2, 120.8, 118.4, 35.0, 31.5; HRMS (EI) calcd for C₂₉H₂₂N₄ 426.1844, found 426.1842 [M⁺].



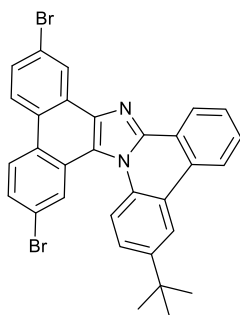
13-(*Tert*-butyl)dithieno[3'',2''':3',4';2''',3''':5',6']benzo[1',2':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridine (5f)

Following the general procedure 2. Crystallization from methanol afforded a yellow crystalline solid (13.7 mg, 81%); m.p. = 249-250 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.92 (dd, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 1H), 8.51 (dd, *J* = 5.3, 3.3 Hz, 2H), 8.47 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 7.76 – 7.68 (m, 3H), 7.58 (dd, *J* = 5.4, 3.4 Hz, 2H), 1.53 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 148.1, 146.1, 139.0, 131.3, 131.2, 130.6, 130.3, 129.6 (2 signals), 128.5, 125.7, 125.3, 124.9, 124.7, 124.2, 124.1, 123.7, 123.5, 122.6, 122.3, 122.2, 120.8, 118.5, 35.0, 31.6; HRMS (EI) calcd for C₂₇H₂₀N₂S₂ 436.1068, found 436.1075 [M⁺].



11,12,15,16-Tetrabutoxy-3-(*tert*-butyl)phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridine (5g)

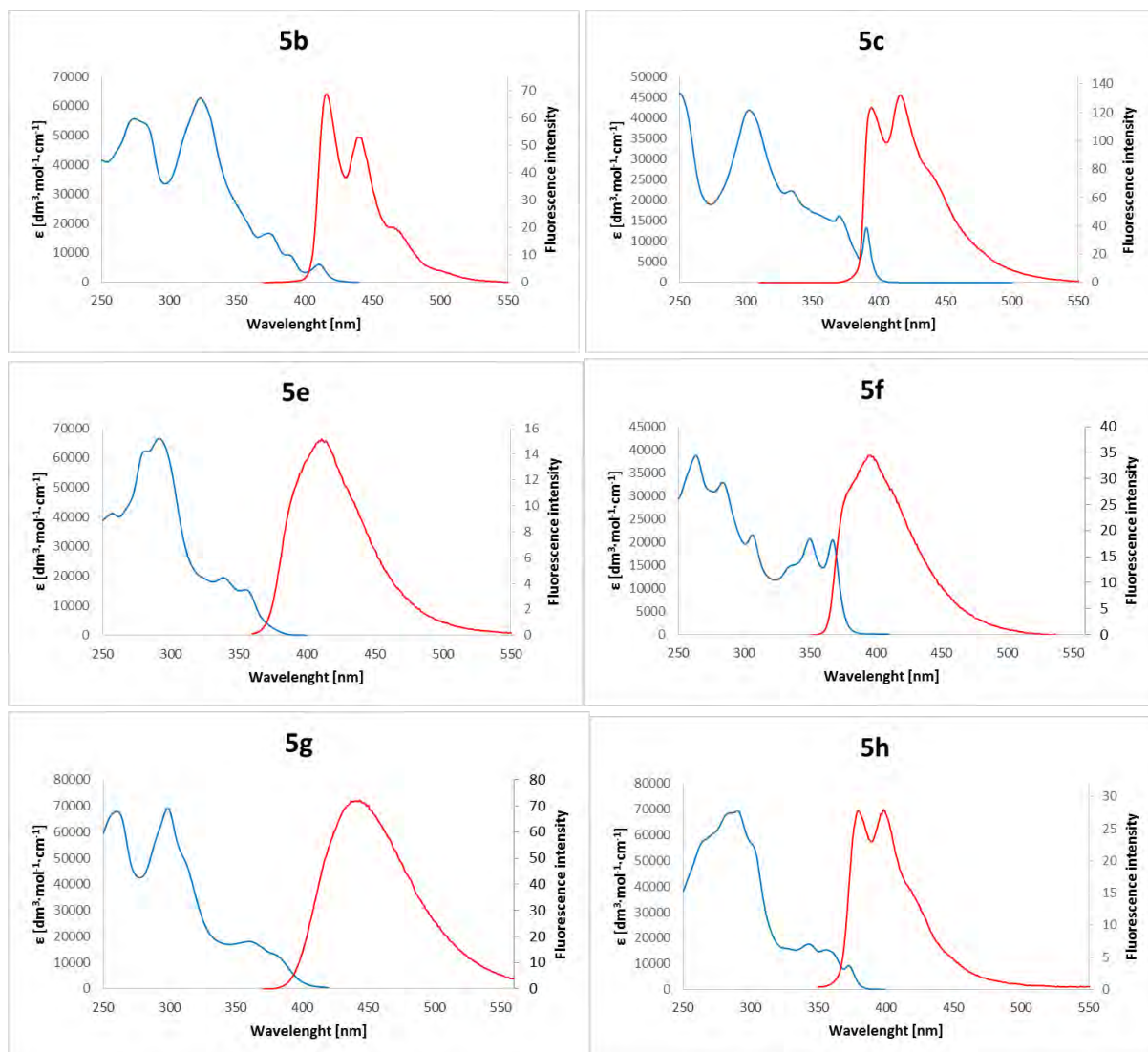
Following the general procedure 2. The product was purified by column chromatography on silica using ethyl acetate/hexanes (1/9) solution as eluent; slightly yellow solid (12.8 mg, 78%); m.p. = 73-74 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.96 – 8.92 (m, 1H), 8.51 – 8.45 (m, 2H), 8.40 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.74 – 7.68 (m, 2H), 7.61 (dd, J = 8.7, 2.0 Hz, 1H), 4.38 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.29 (q, J = 6.4 Hz, 4H), 4.09 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.03 – 1.94 (m, 6H), 1.93 – 1.86 (m, 2H), 1.69 – 1.60 (m, 8H), 1.51 (s, 9H), 1.07 (t, J = 7.4 Hz, 9H), 1.00 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 149.9, 148.8, 147.9, 147.6, 147.5, 146.8, 140.1, 131.5, 129.5, 129.2, 128.4, 125.5, 124.5, 124.2, 123.5, 123.4, 123.2, 122.7, 122.1, 121.5, 120.8, 119.6, 117.6, 108.5, 107.5, 107.1, 105.3, 69.8, 69.7, 68.9, 68.8, 34.9, 31.6, 31.5 (2 signals), 31.4, 31.2, 19.4 (2 signals), 19.2, 14.0 (2 signals), 13.9; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$ 712.4240, found 712.4248 [M^+].



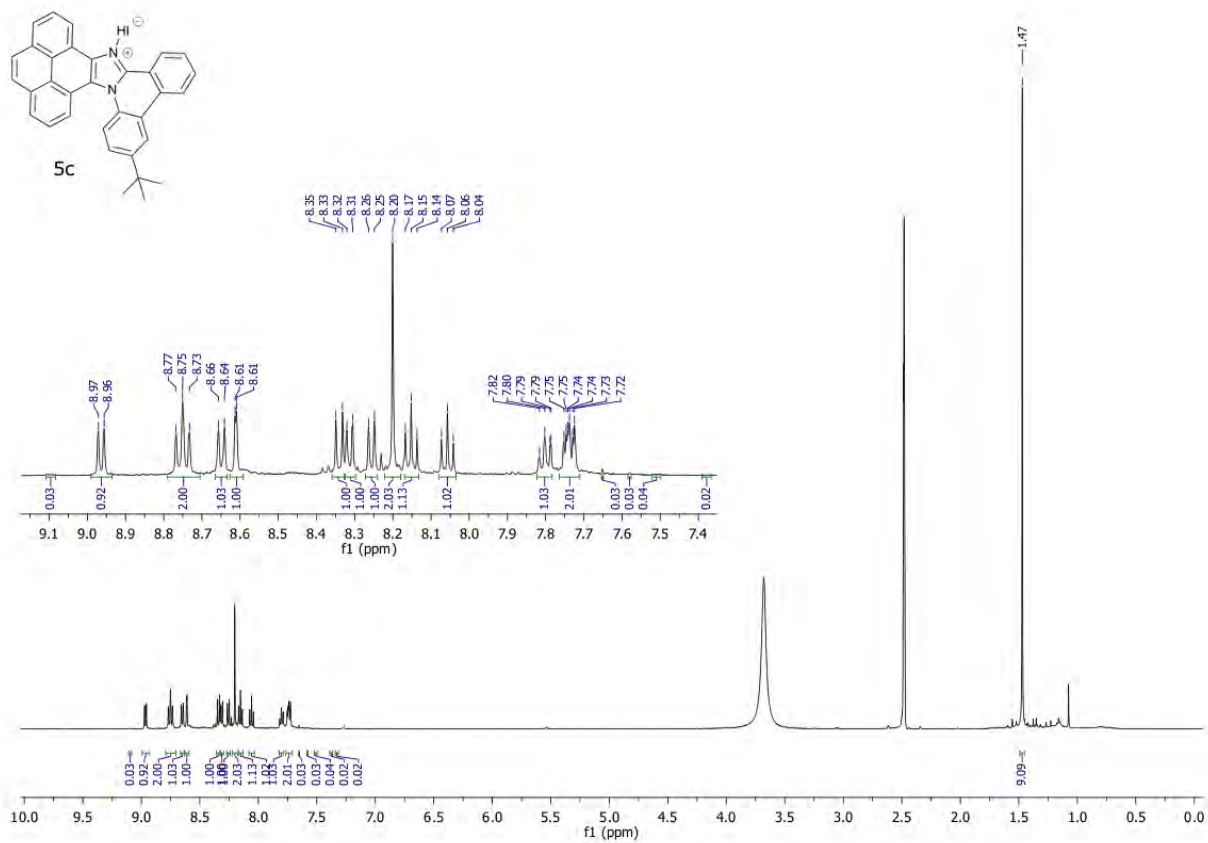
11,16-Dibromo-3-(*tert*-butyl)phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridine (5h)

Following the general procedure 2. The product was purified by column chromatography on silica toluene as eluent. Crystallization from methanol afforded a yellow crystalline solid (14.1 mg, 81%); m.p. = 285-286 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , one drop of TFA-*d*) δ 8.90 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.85 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.72 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.67 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 8.61 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.53 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.43 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 8.10 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.97 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.92 – 7.87 (m, 3H), 1.58 (s, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , one drop of TFA-*d*) δ 153.0, 143.1, 134.6, 133.0, 131.6, 131.3, 130.7, 129.3, 128.7, 128.3, 128.0, 126.7, 126.4, 126.2, 125.8, 125.2, 123.8, 123.5, 123.3, 122.4, 122.3, 121.6, 121.3, 121.2, 120.0, 116.2, 35.5, 31.3; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2$ 580.0150, found 580.0147 [M^+].

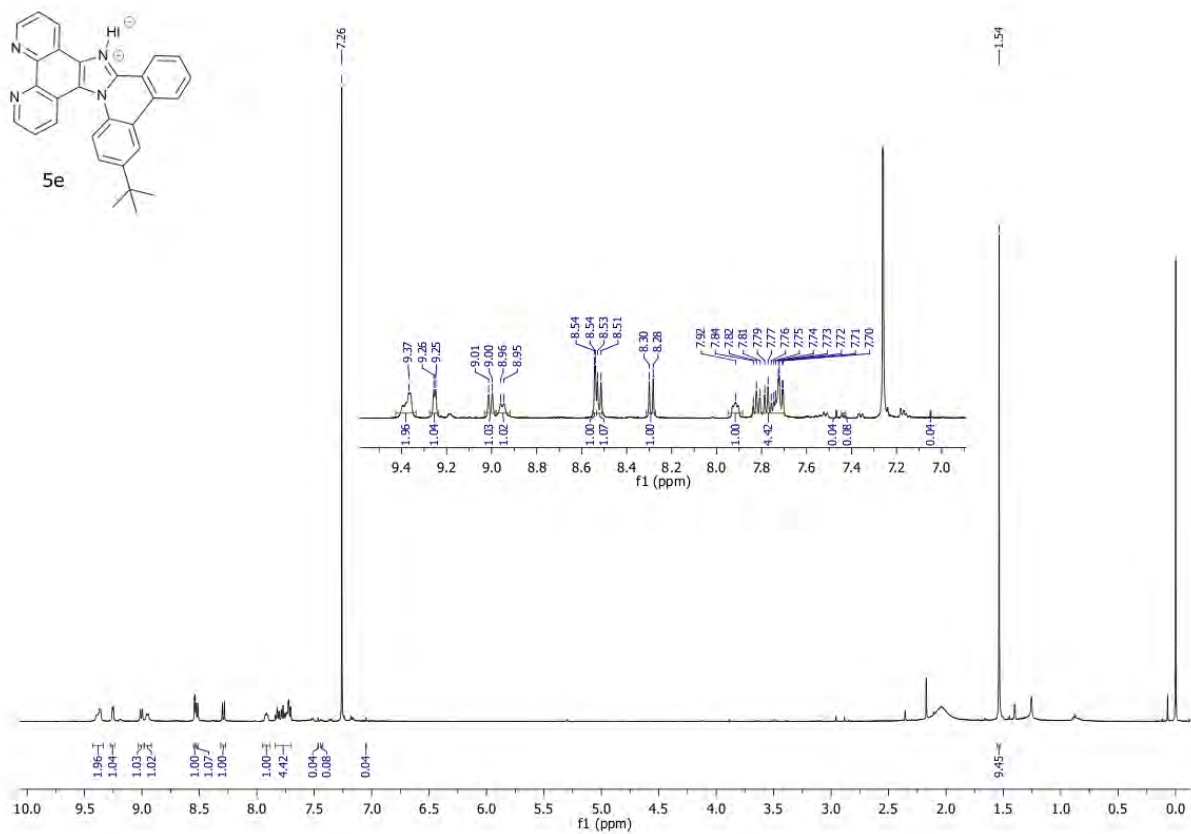
2. Photophysical data



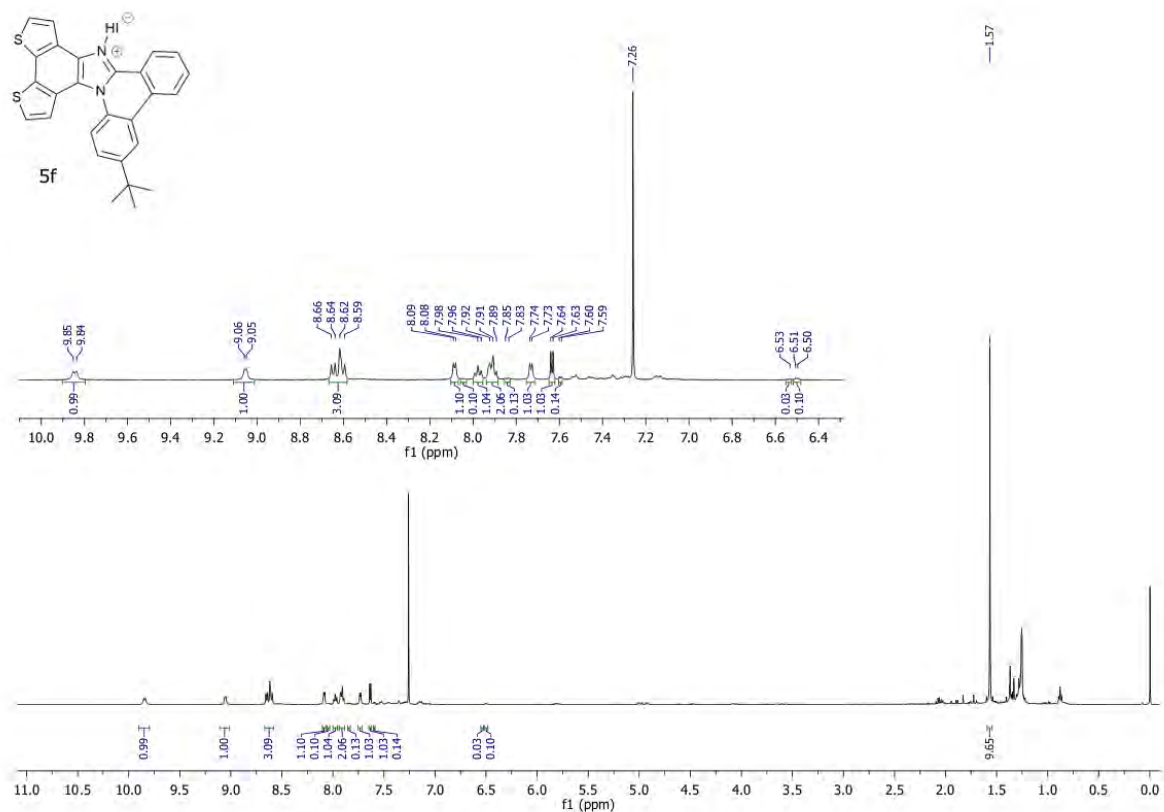
In DMSO-d6



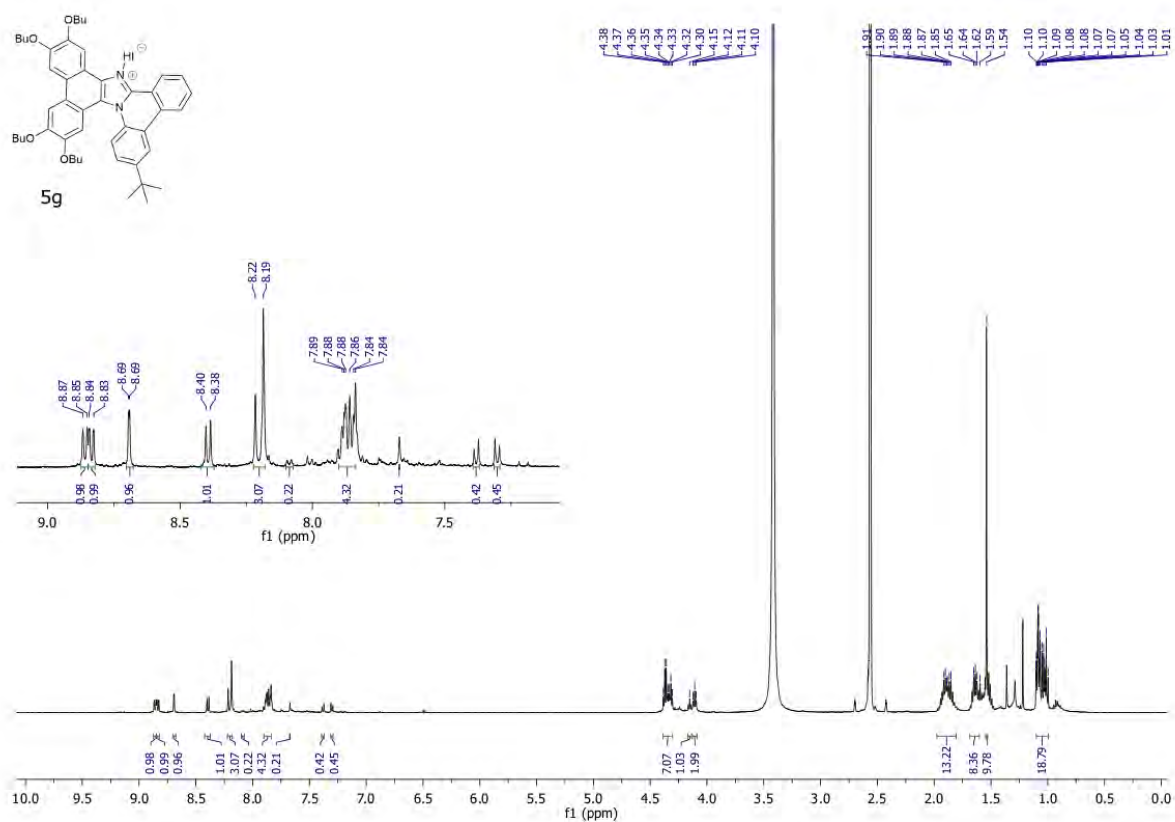
In CDCl₃



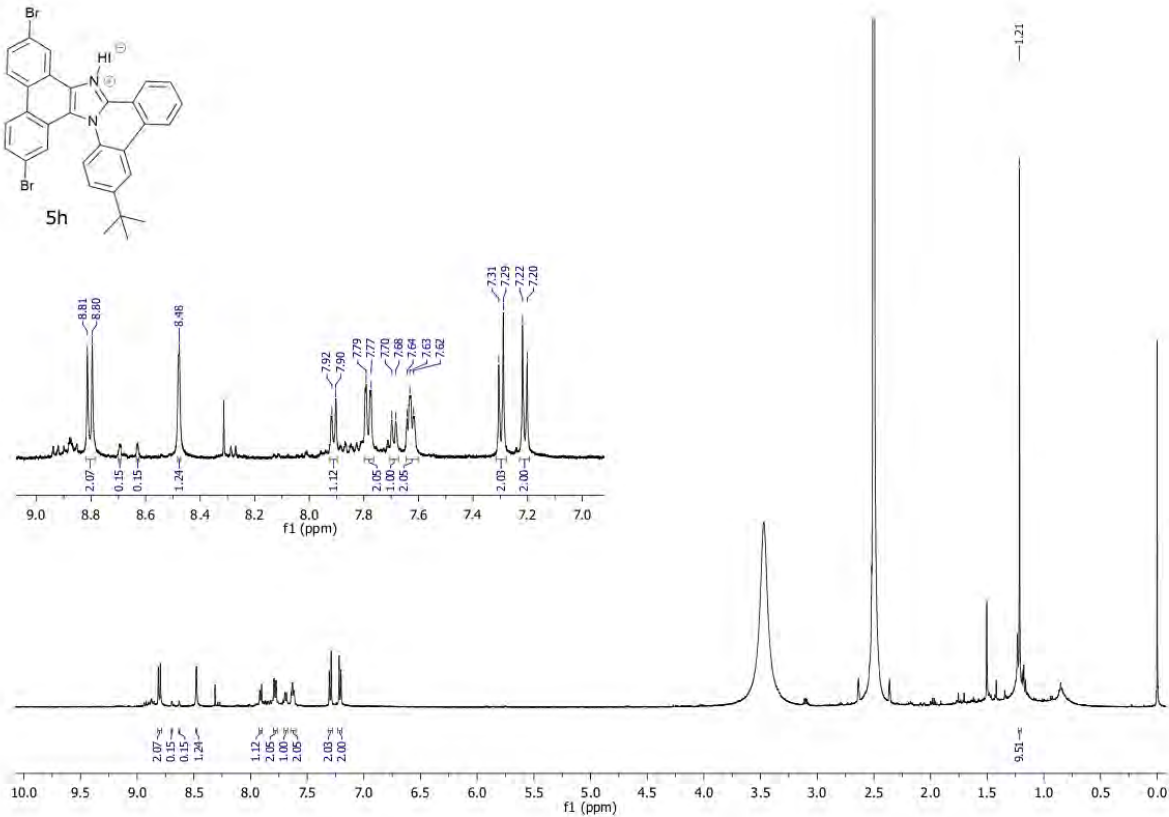
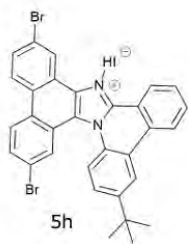
In CDCl₃



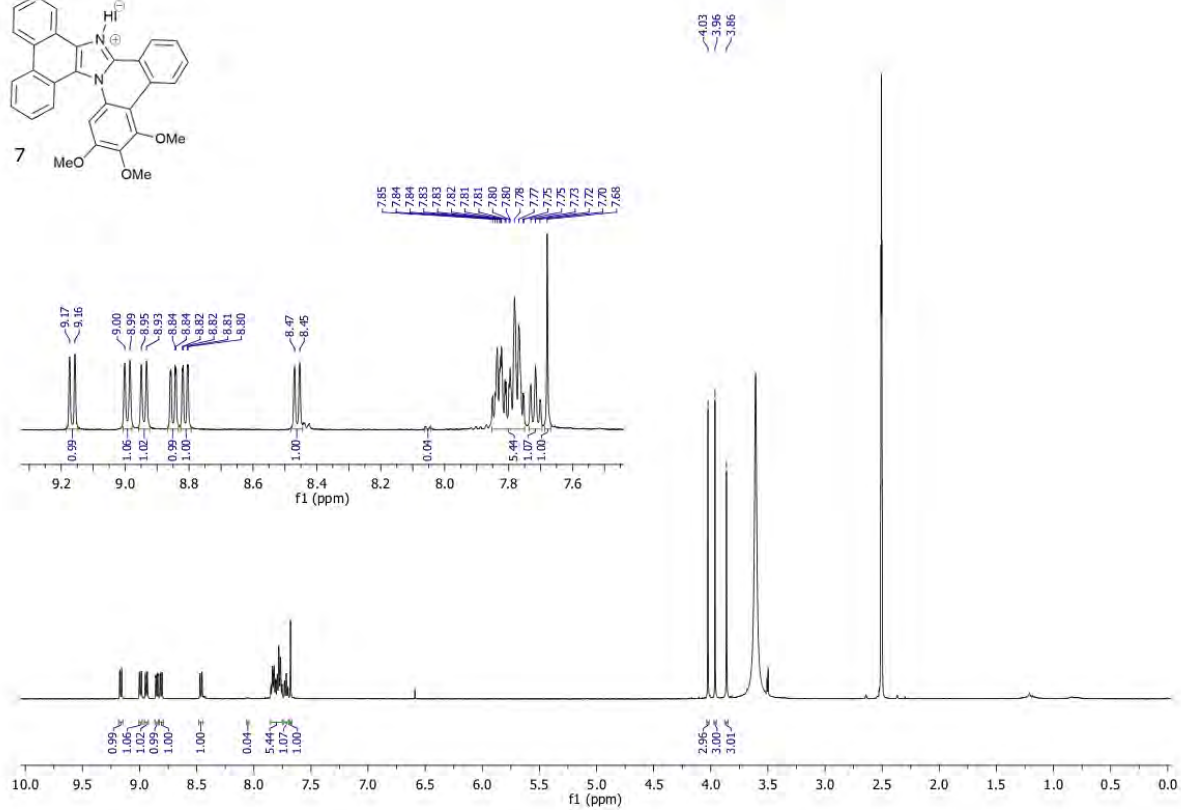
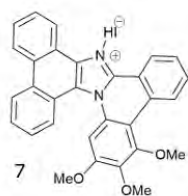
In DMSO-d₆



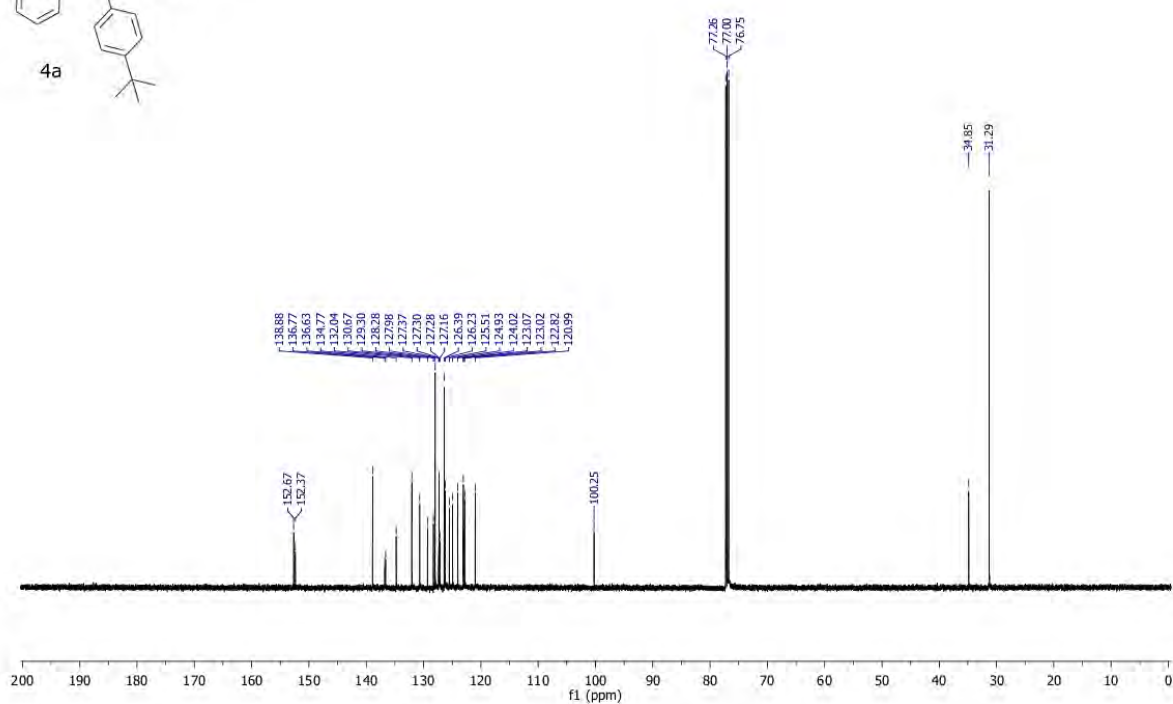
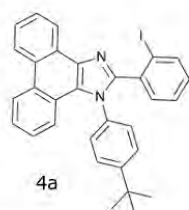
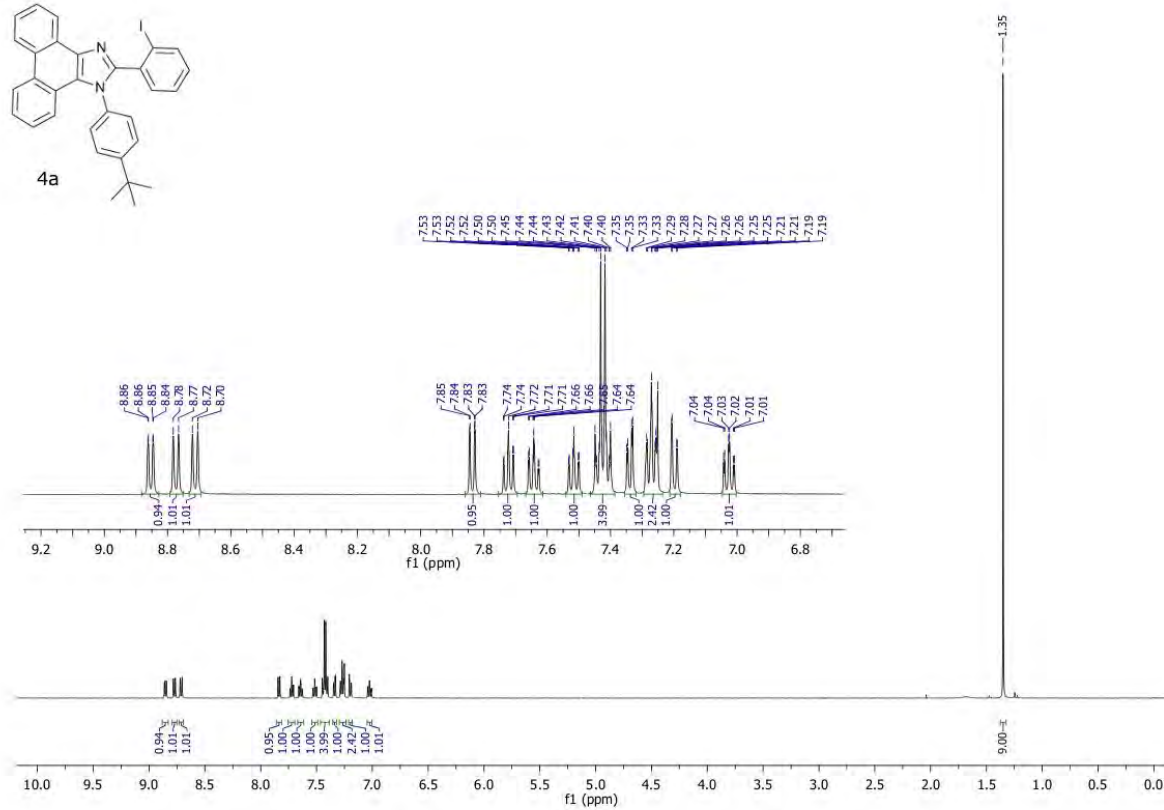
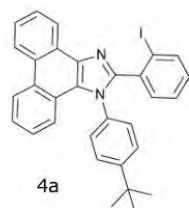
In DMSO-d6

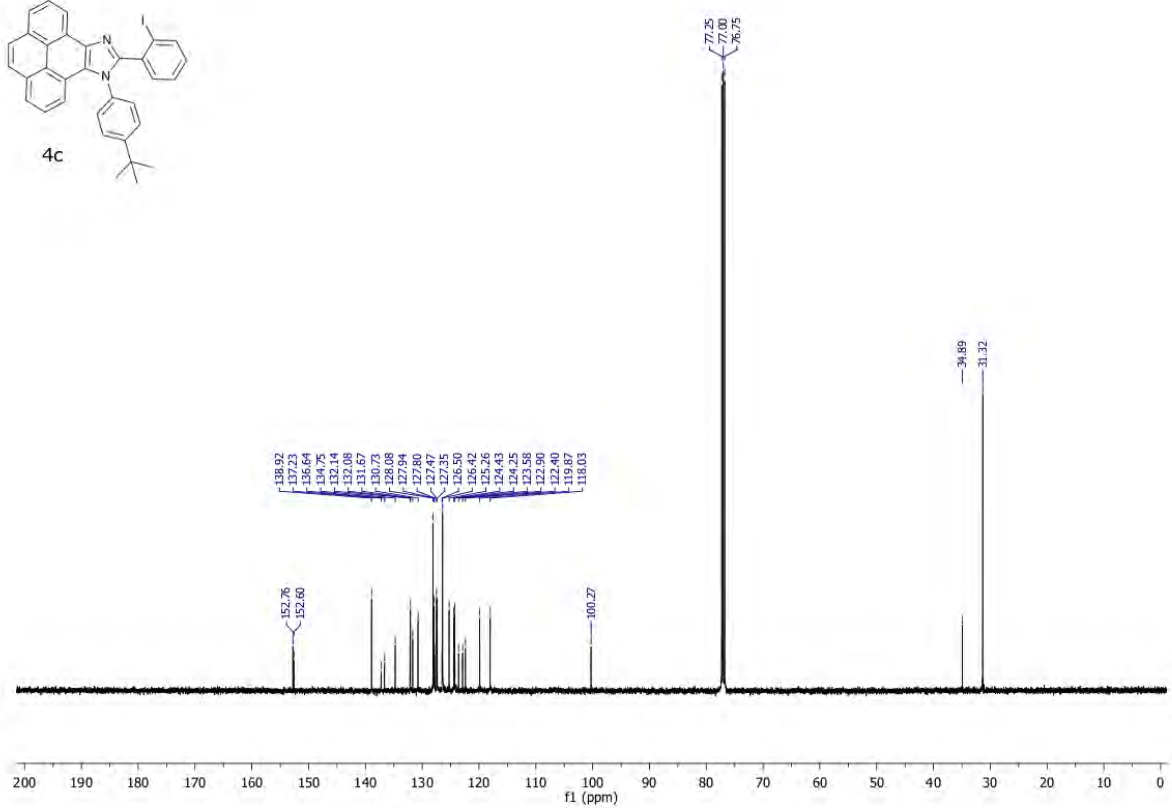
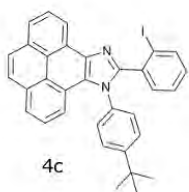
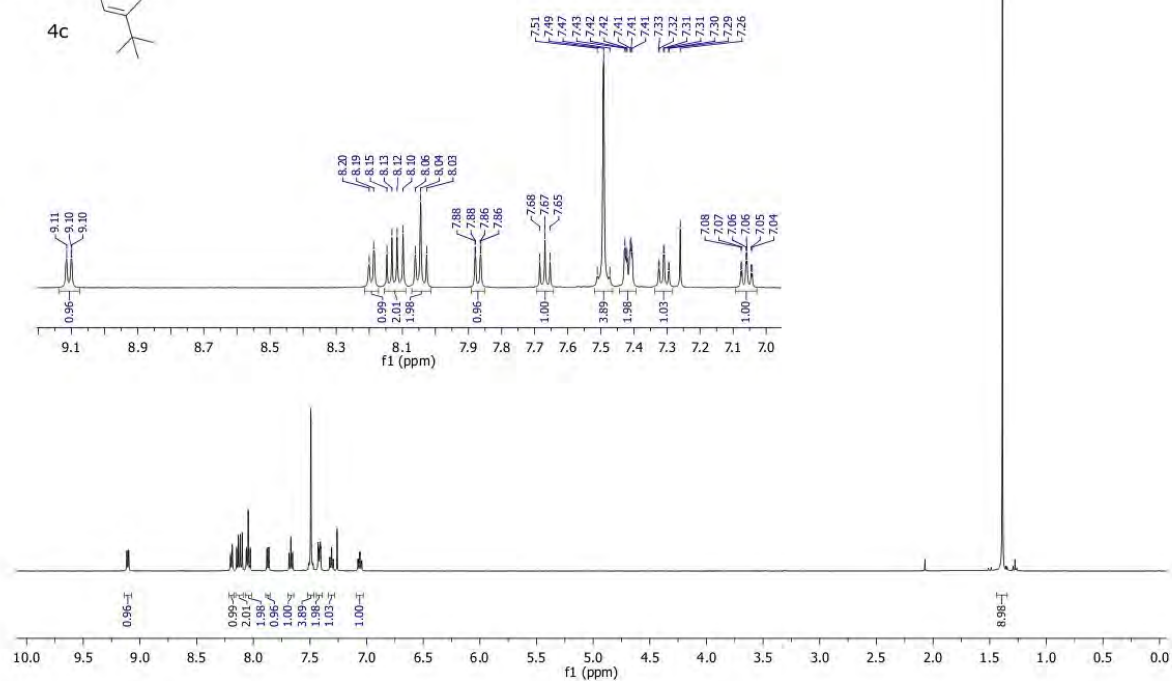
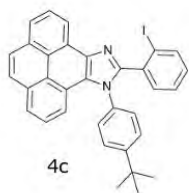


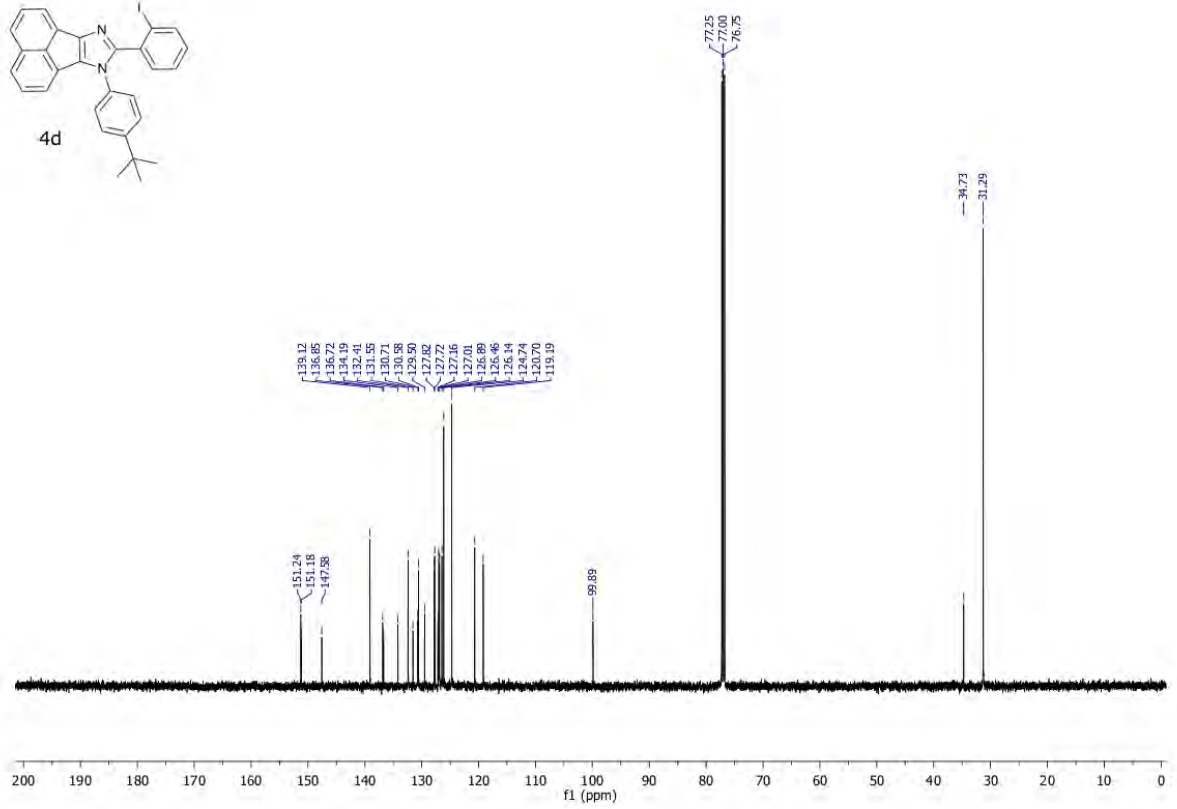
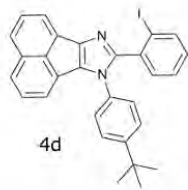
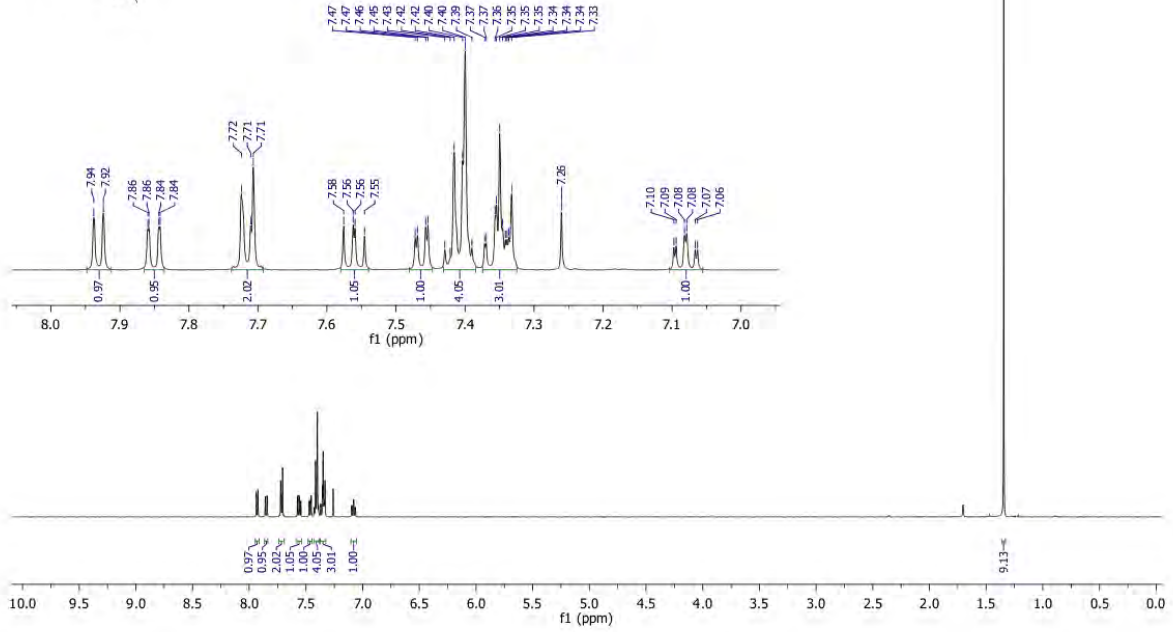
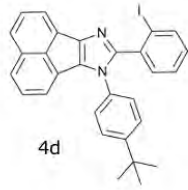
In DMSO-d6

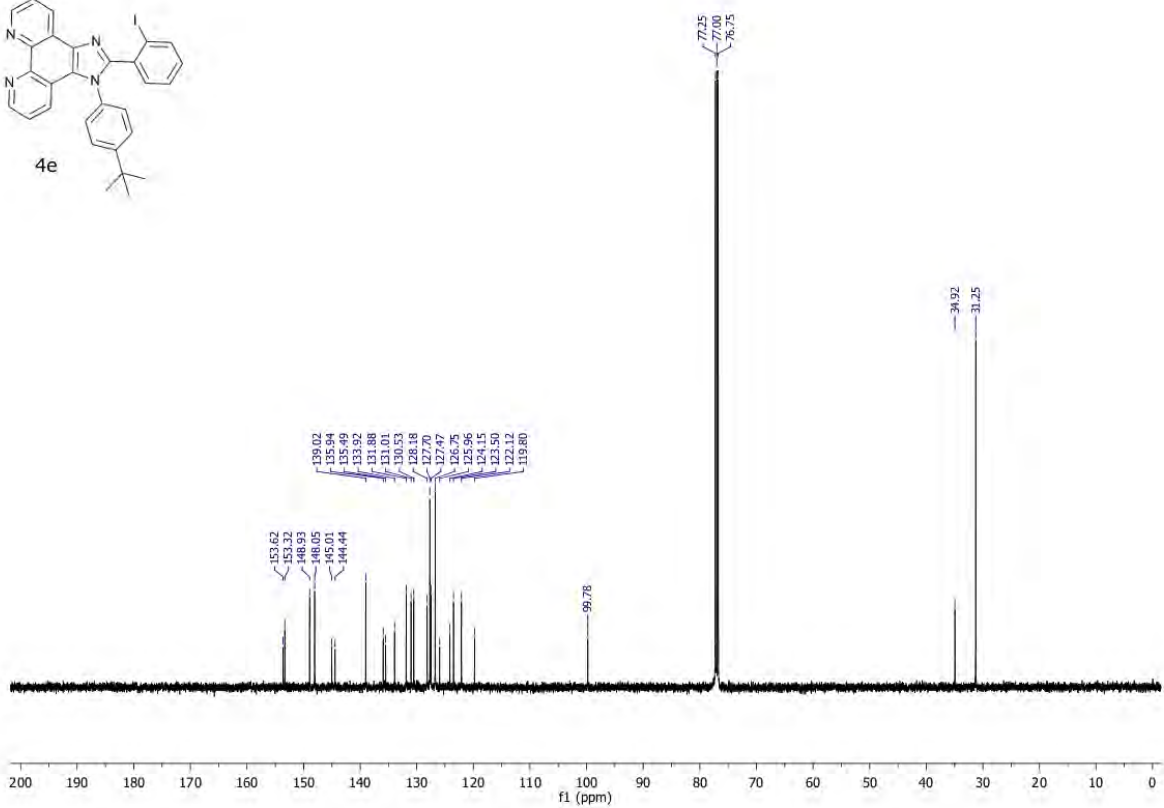
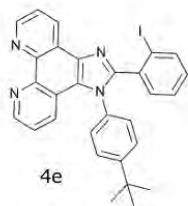
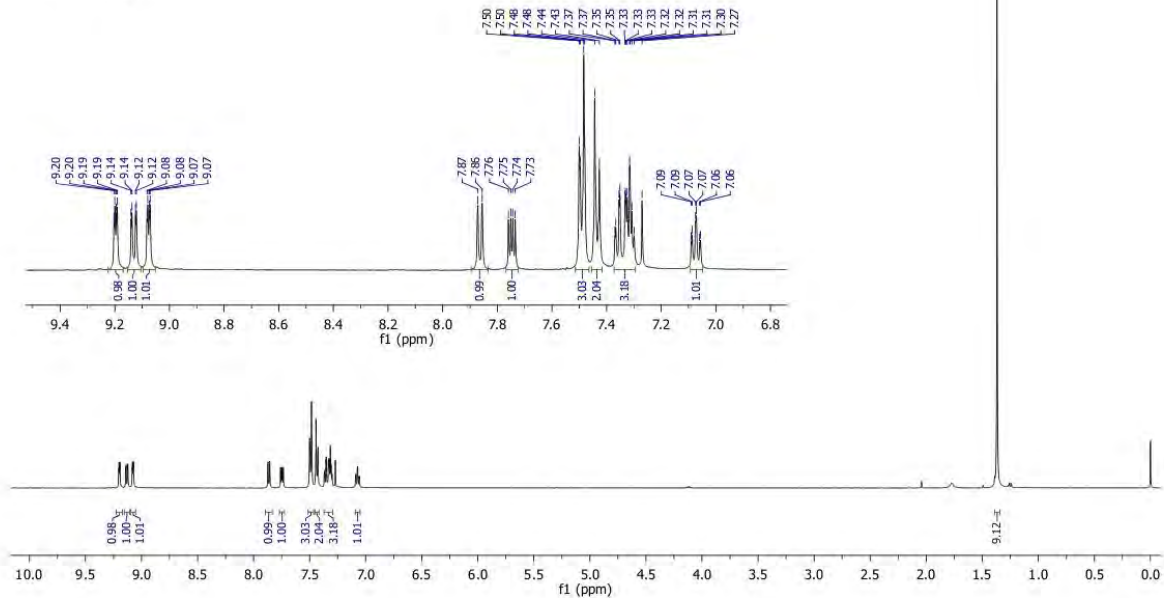
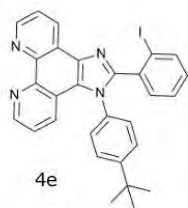


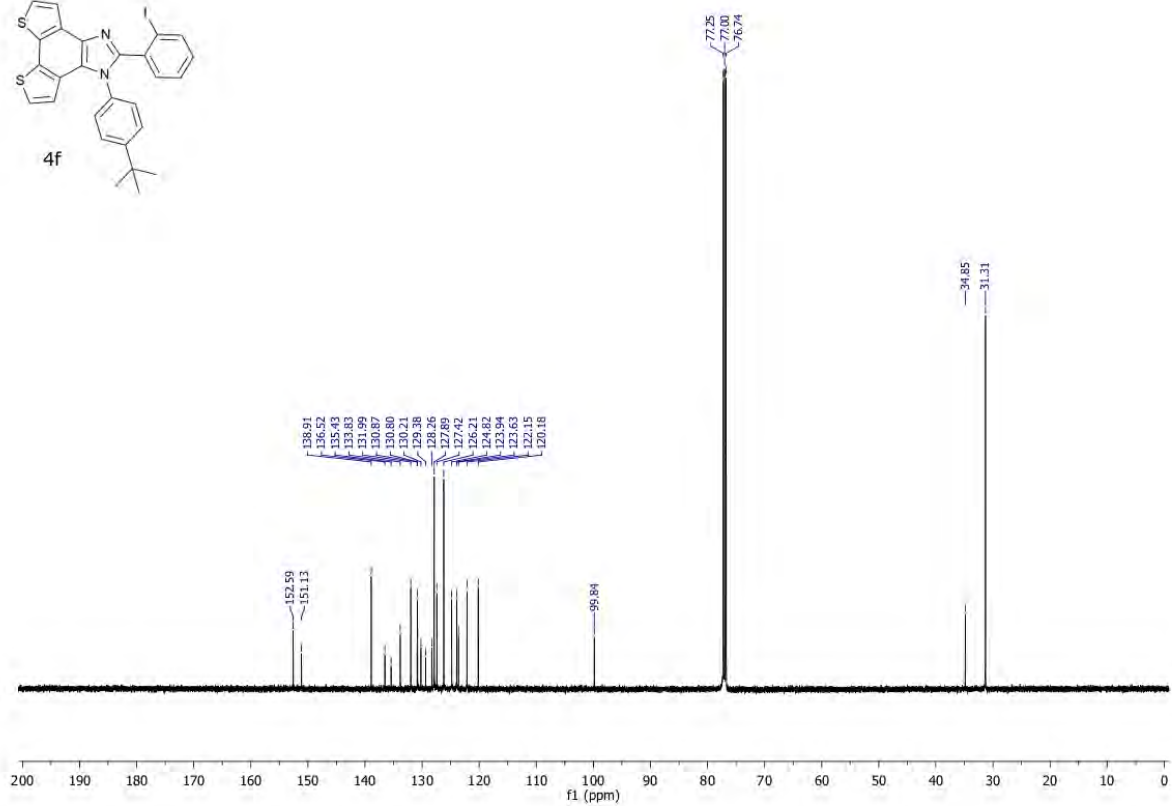
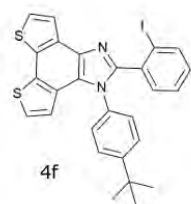
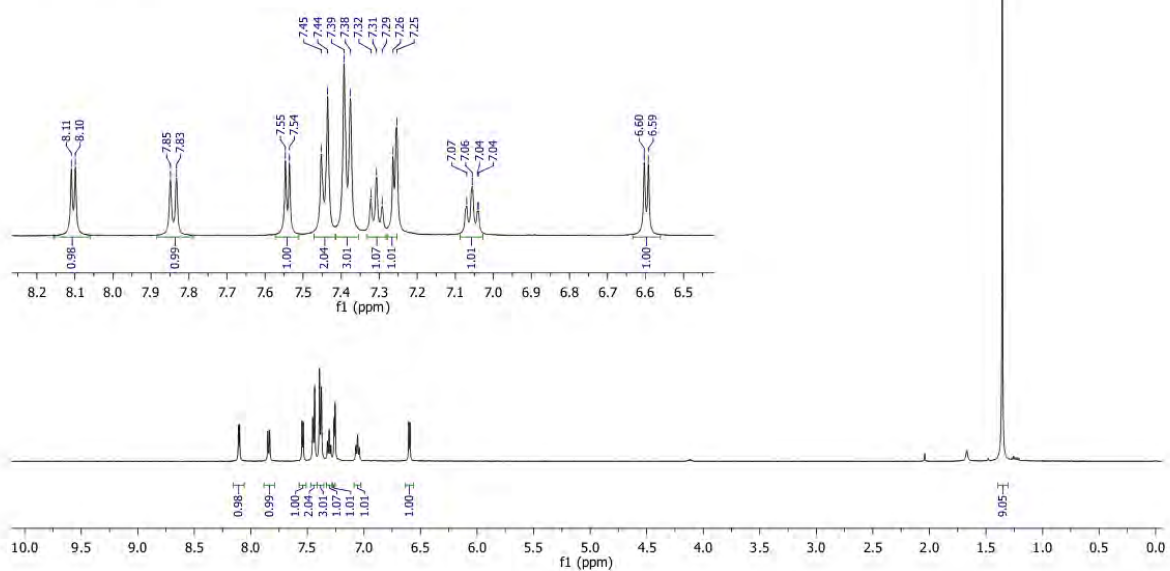
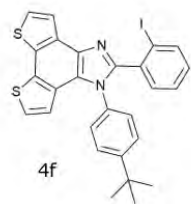
4. Spectral data

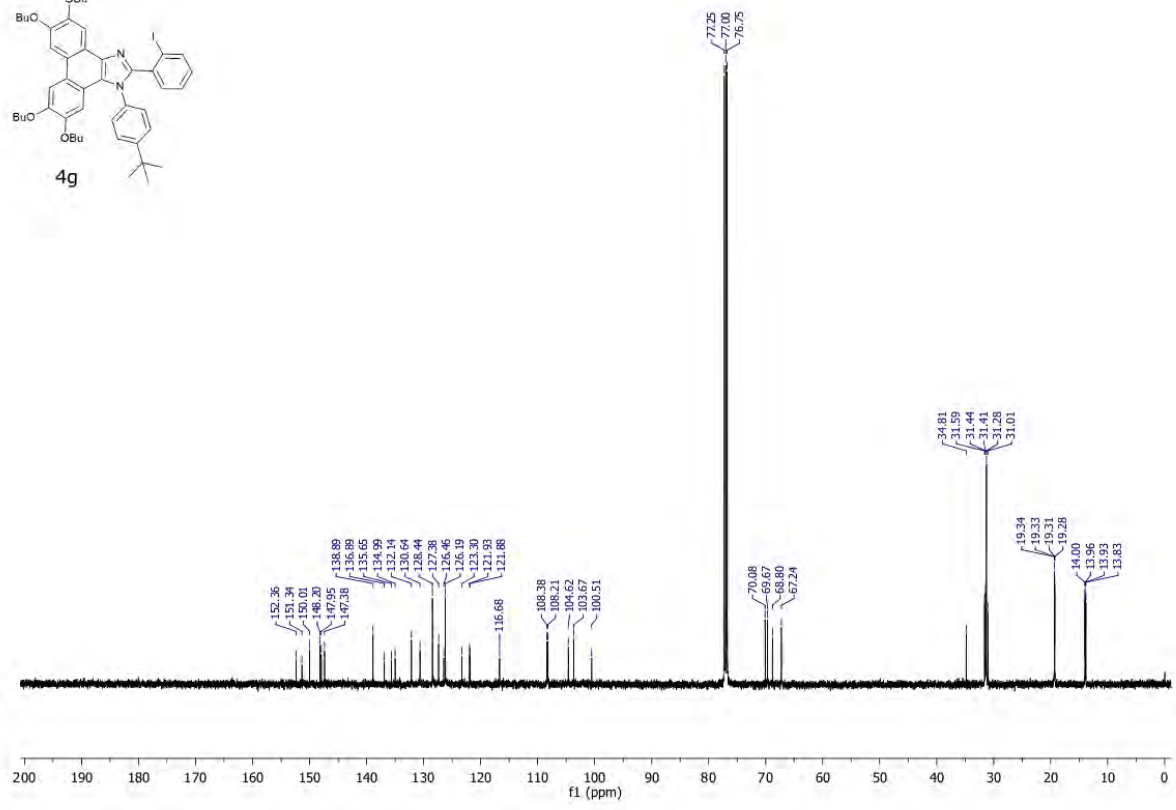
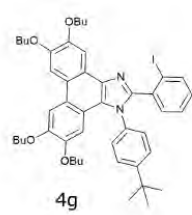
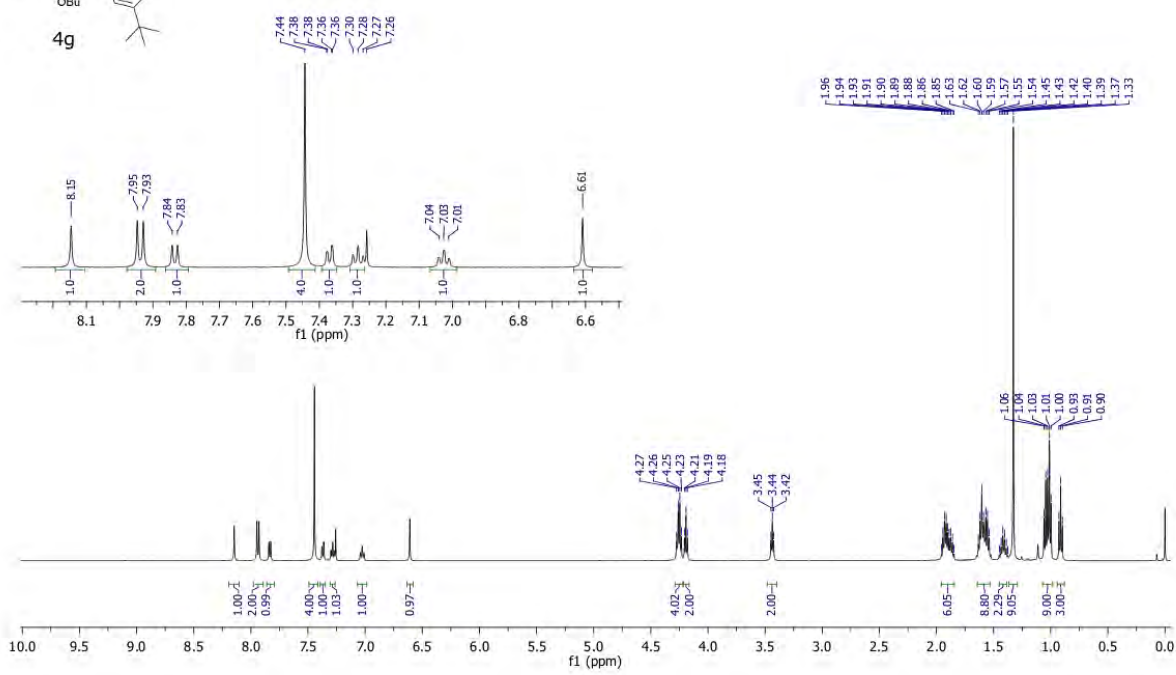
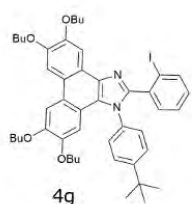


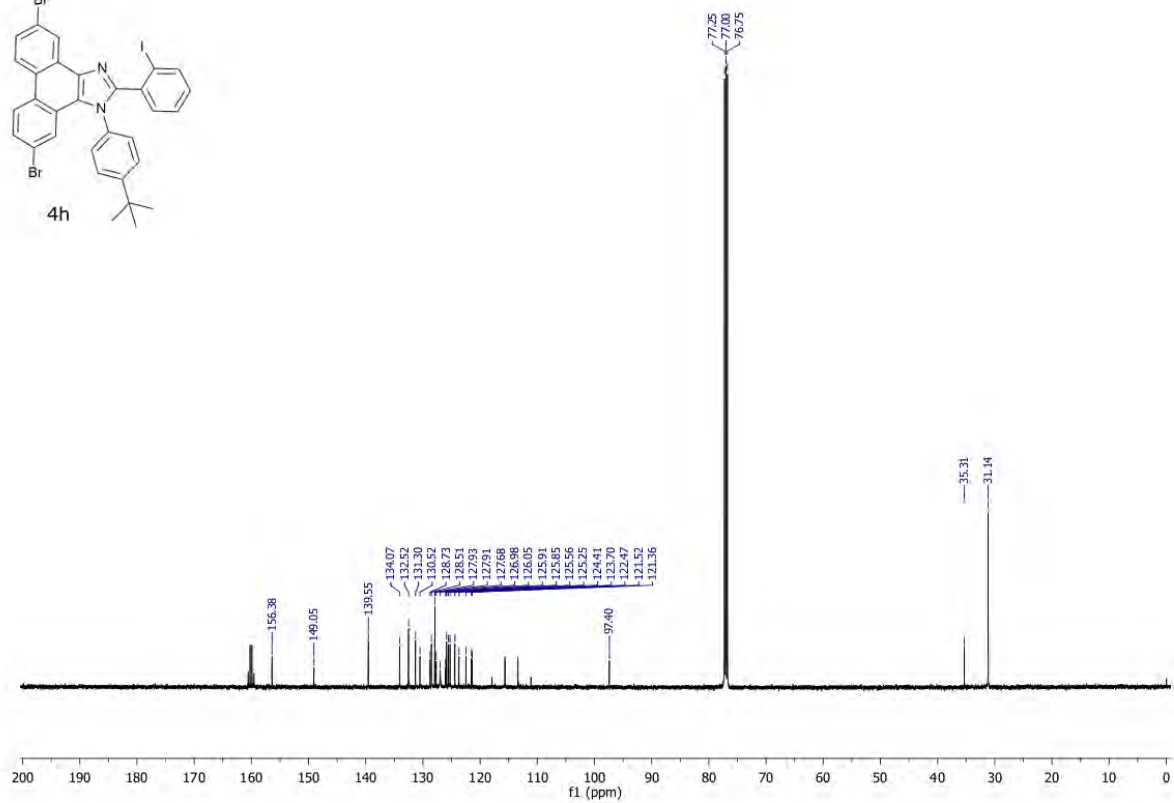
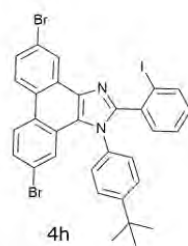
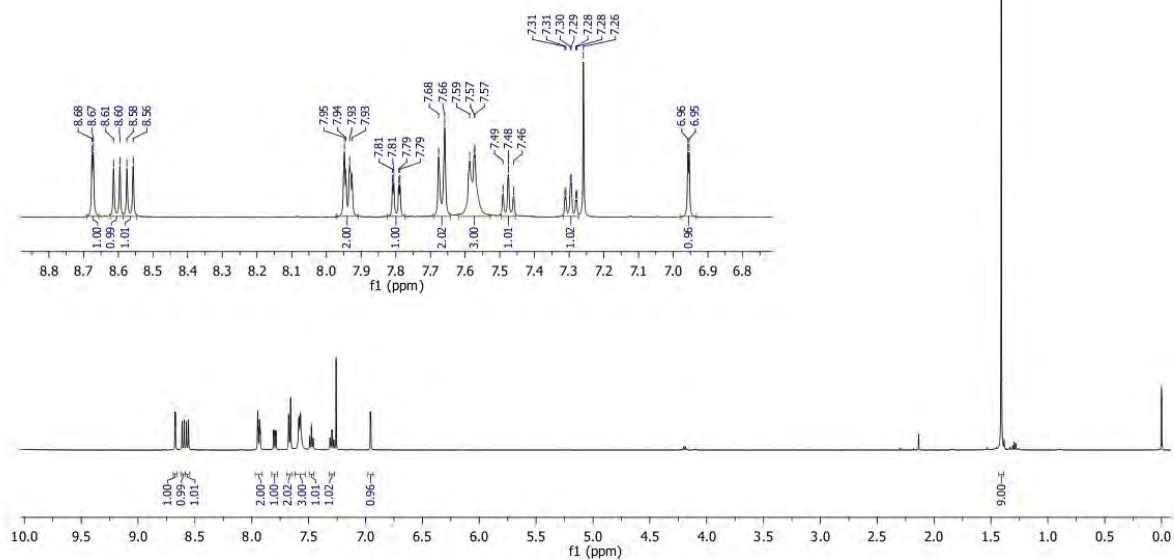
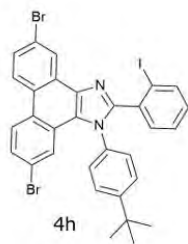


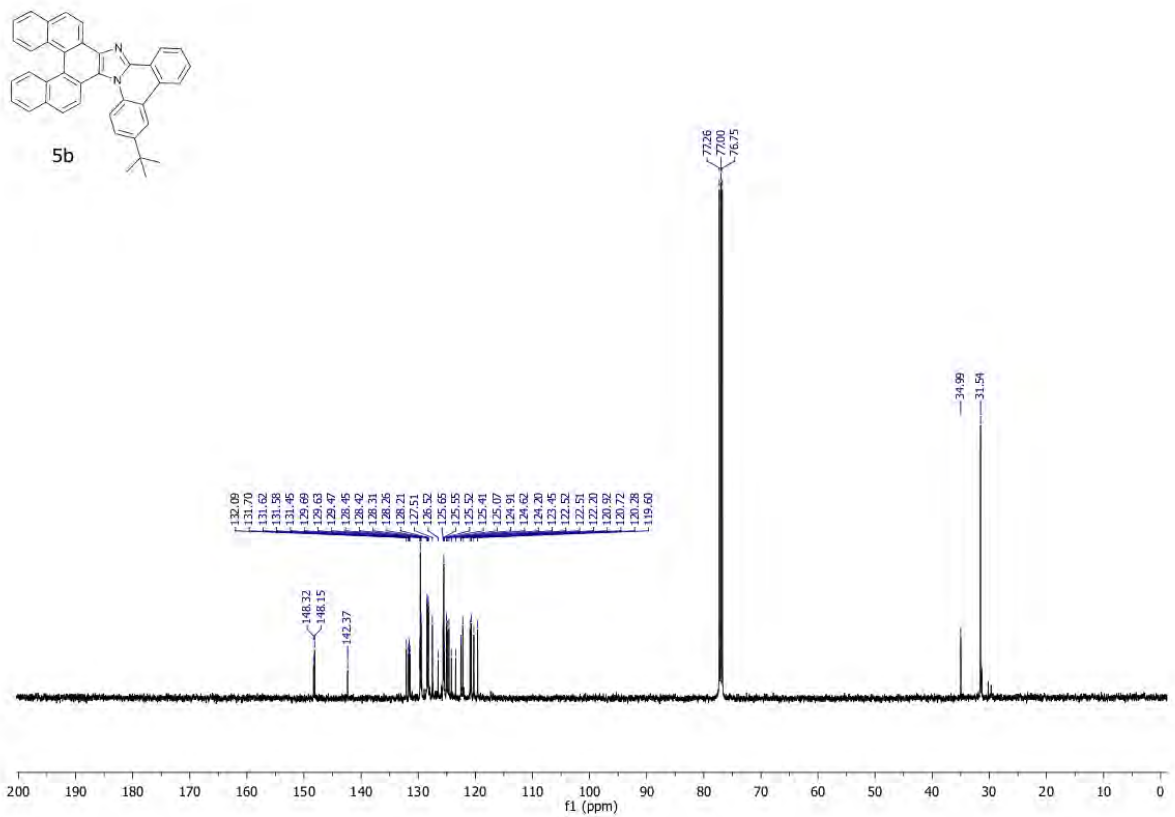
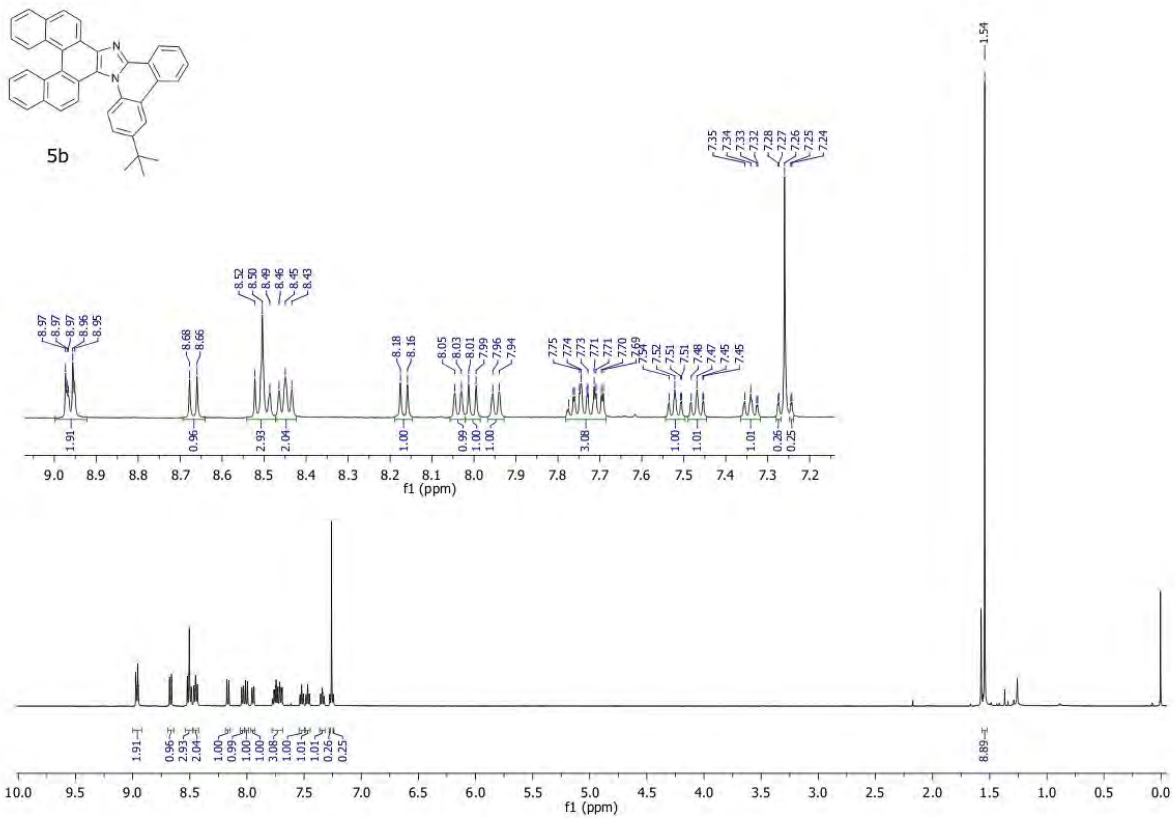


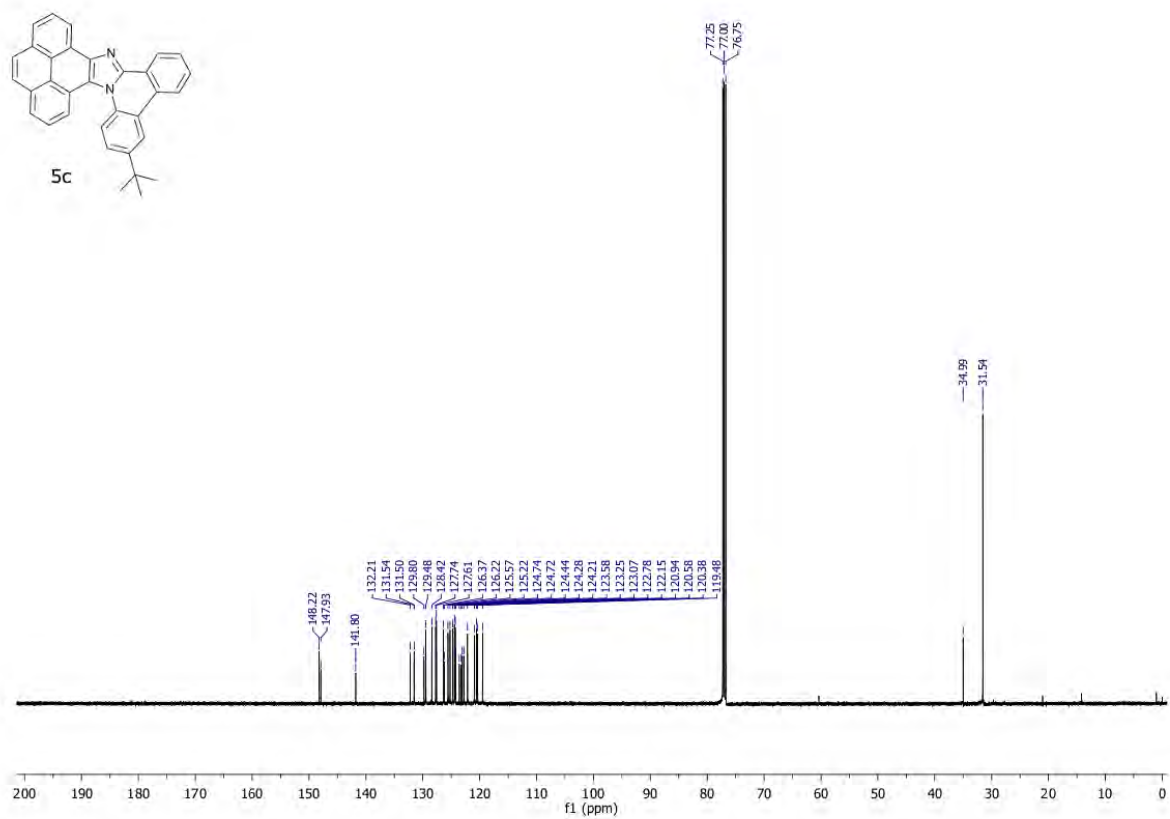
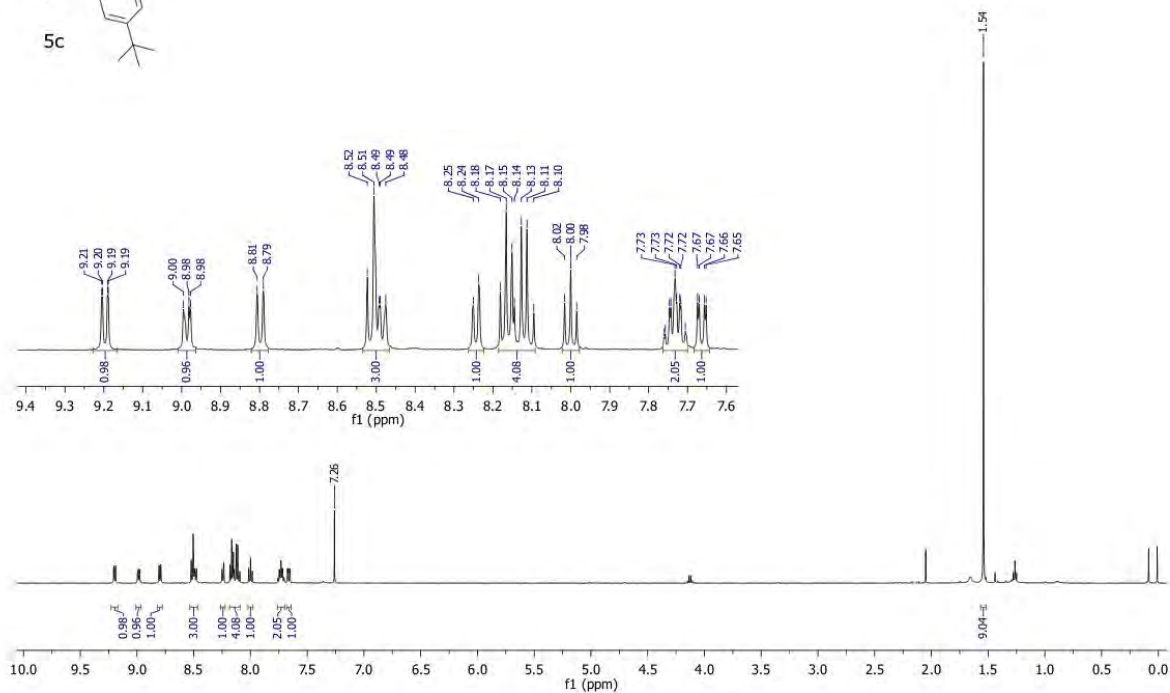
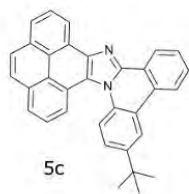


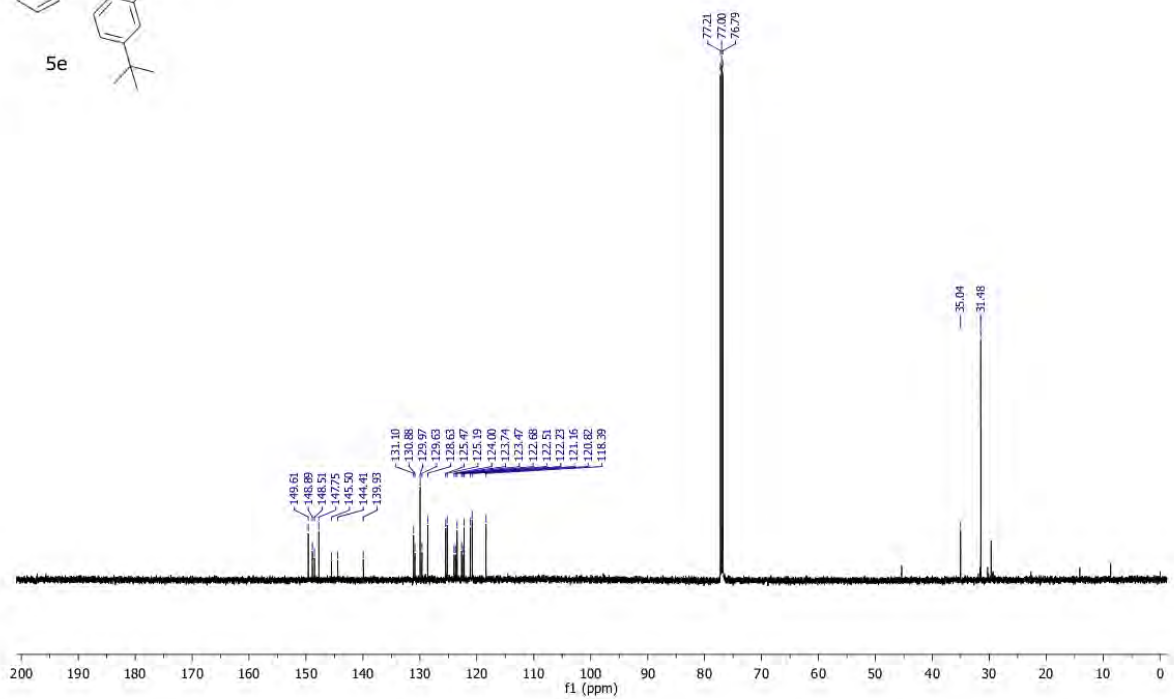
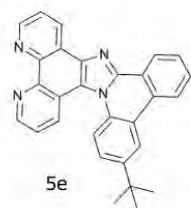
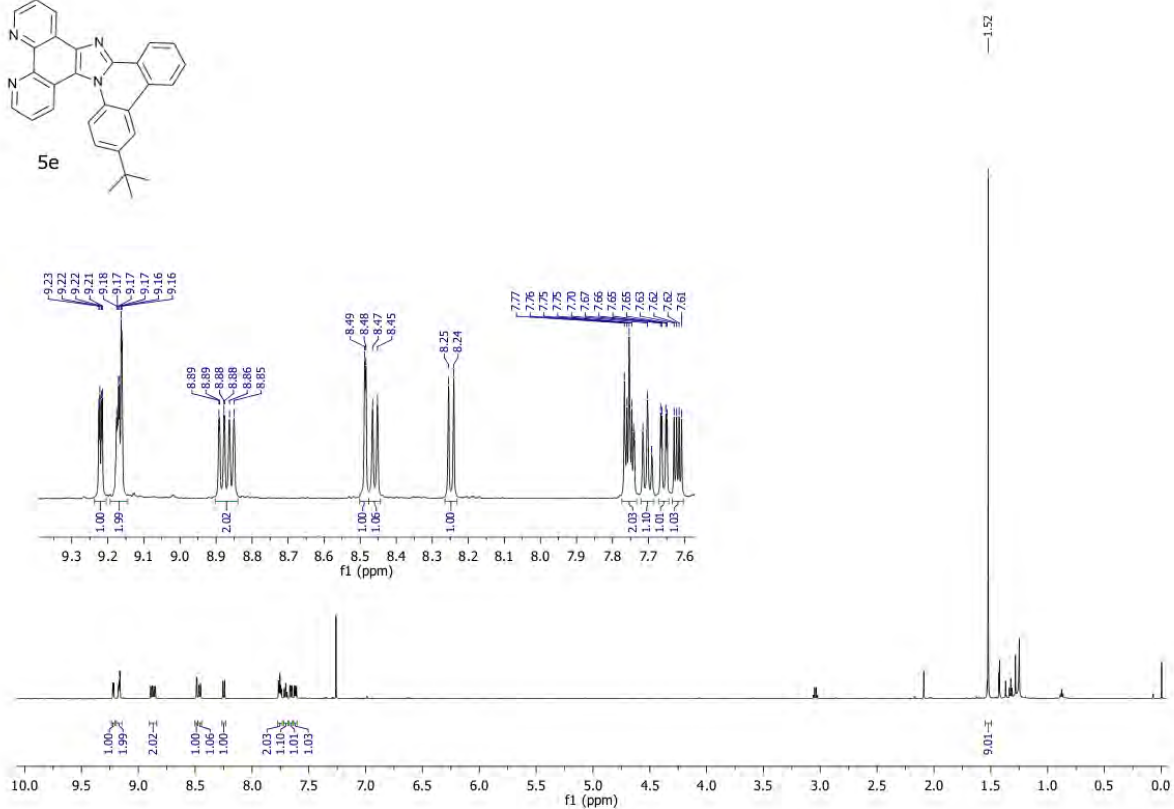
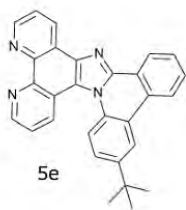


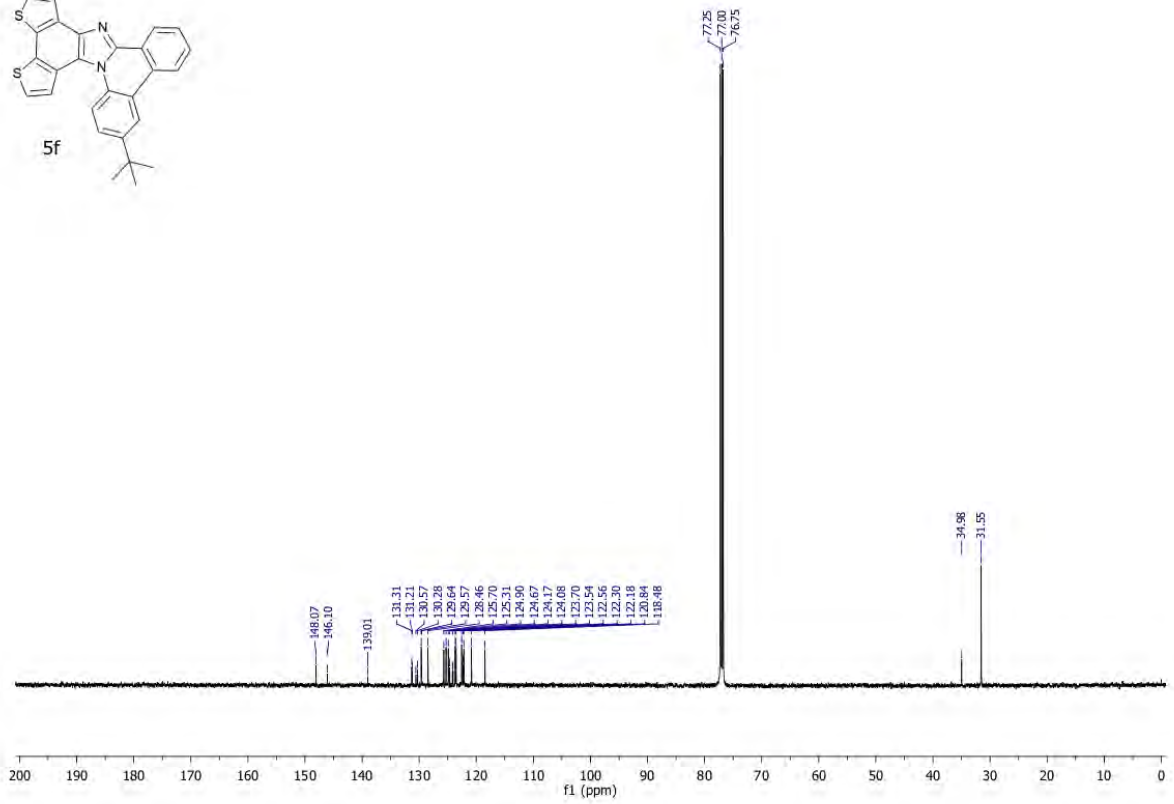
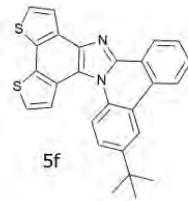
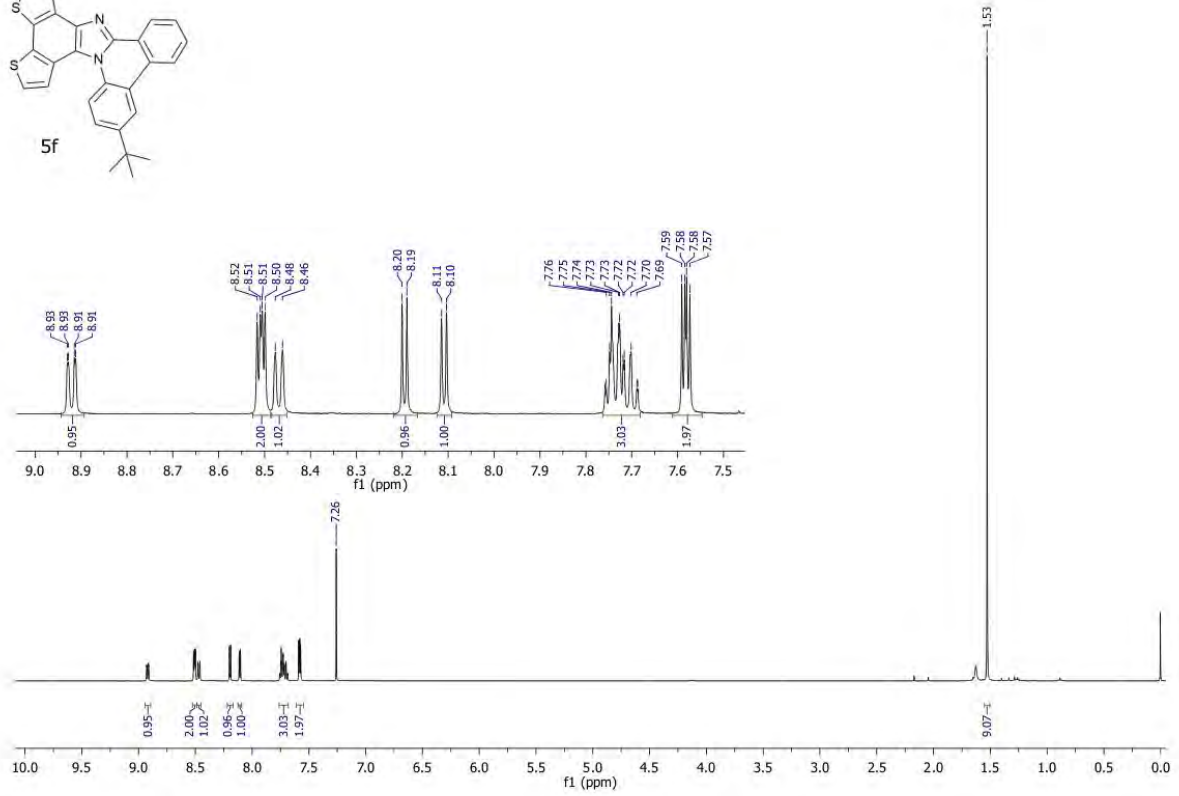
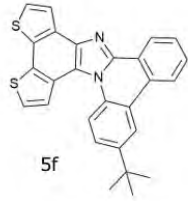


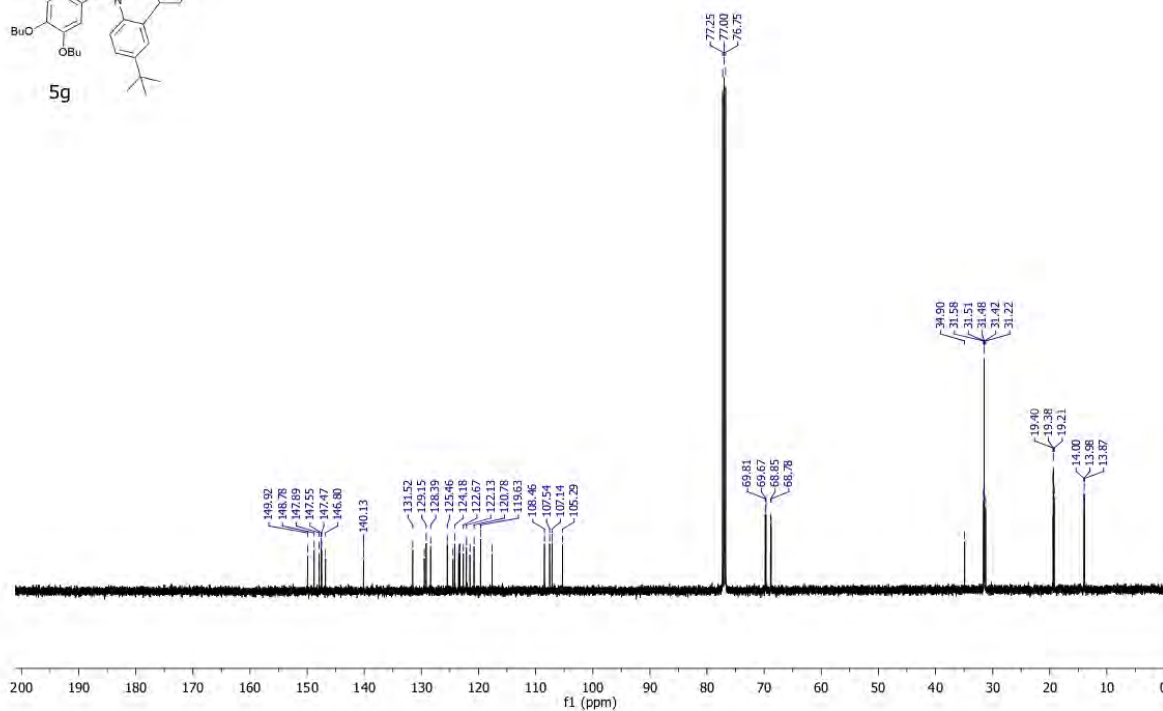
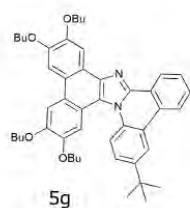
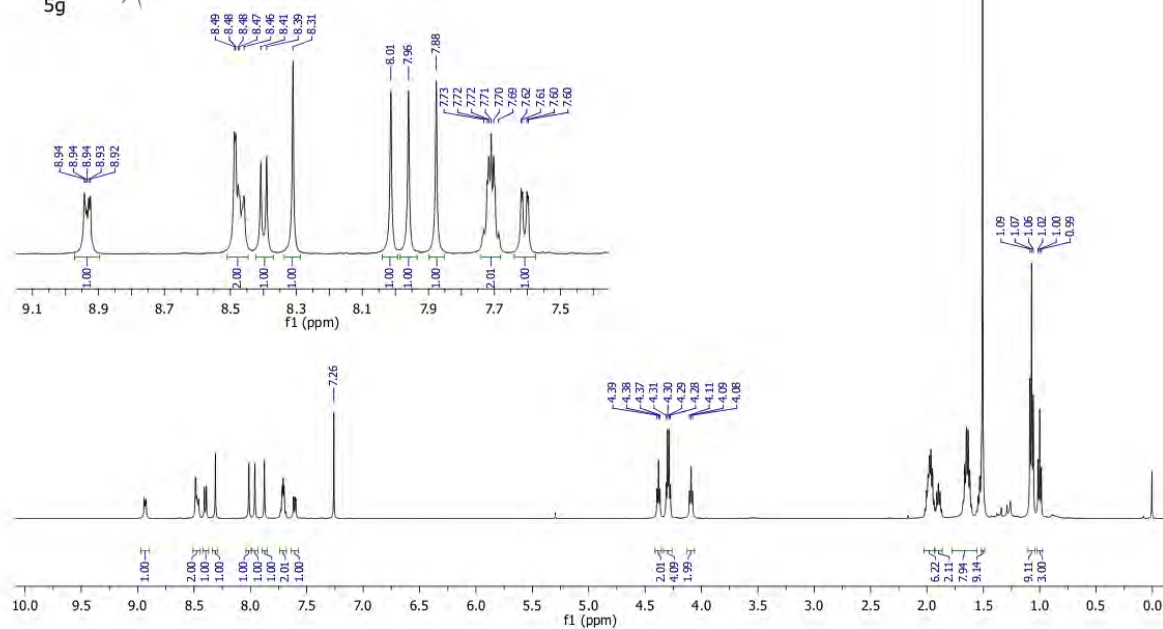
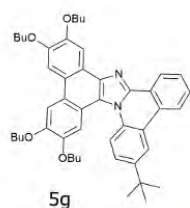


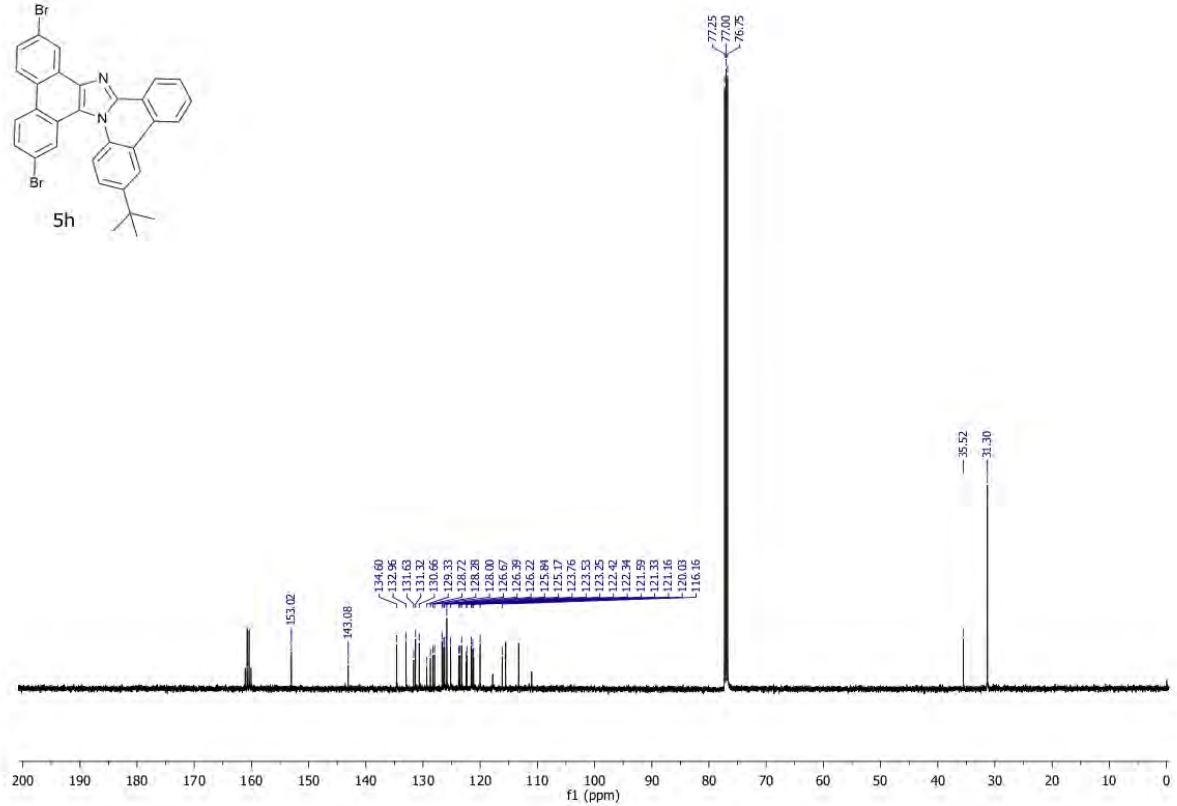
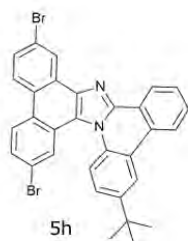
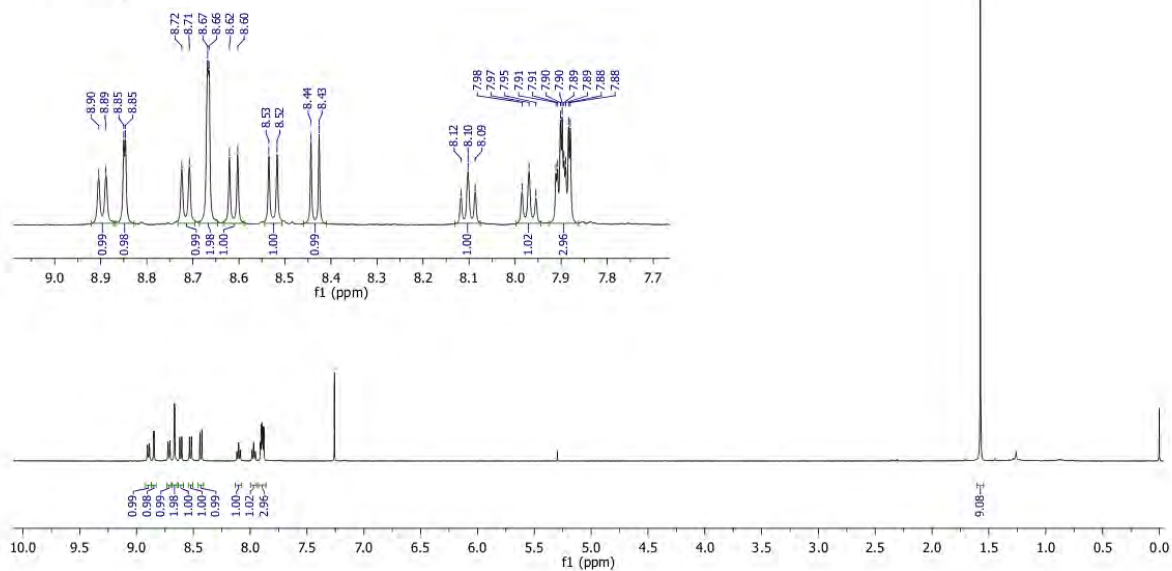
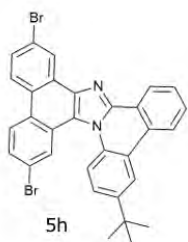


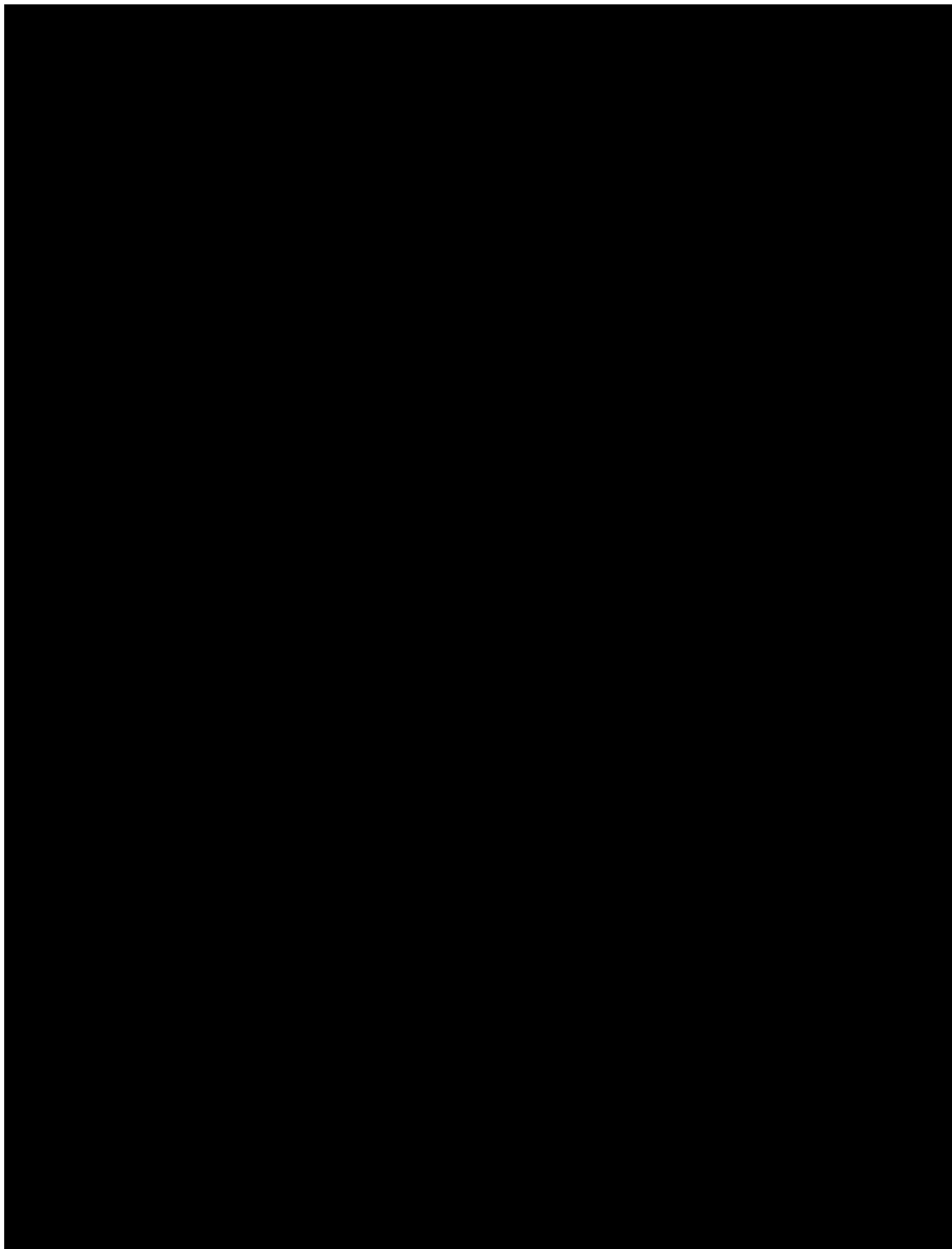


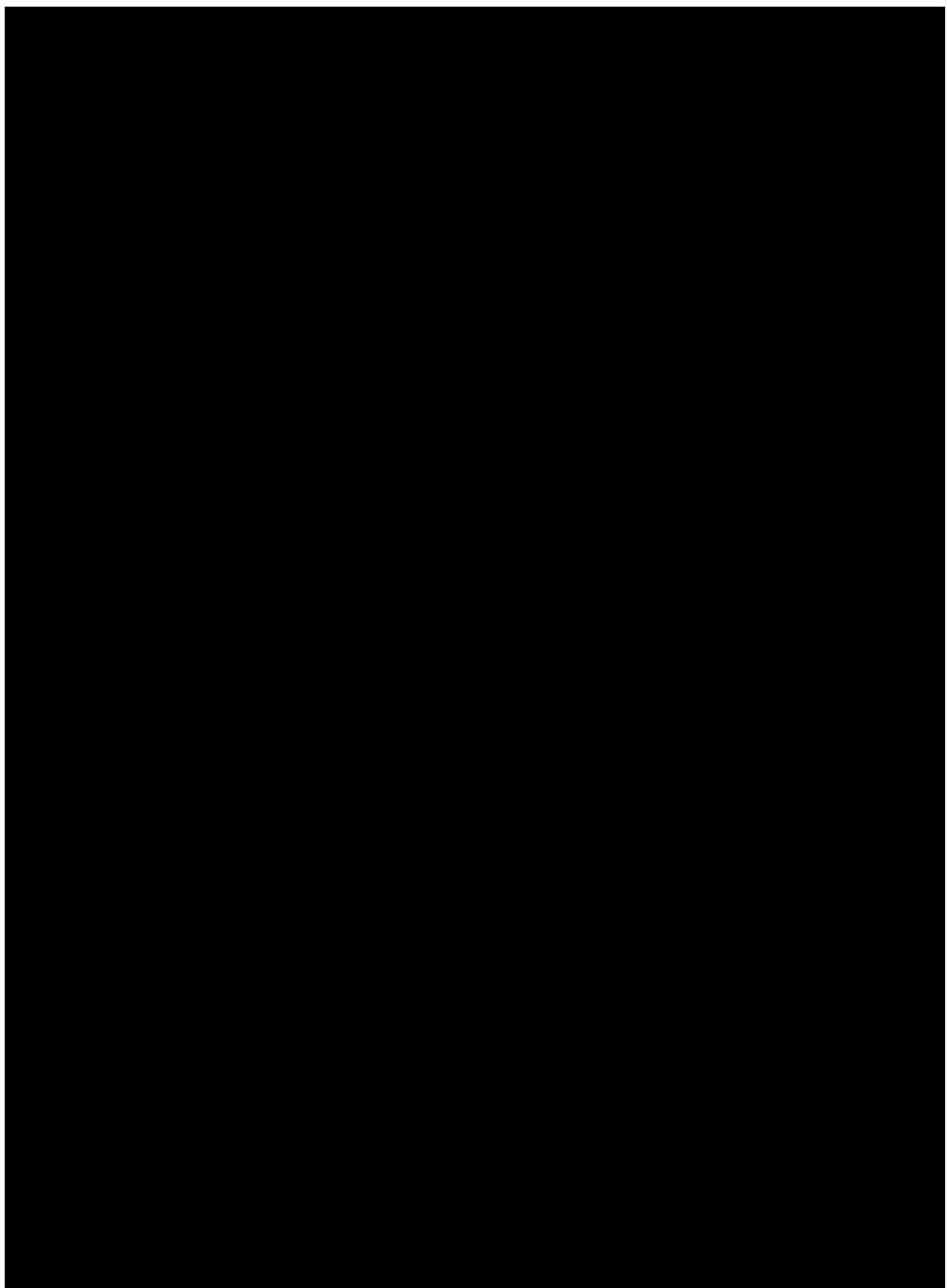


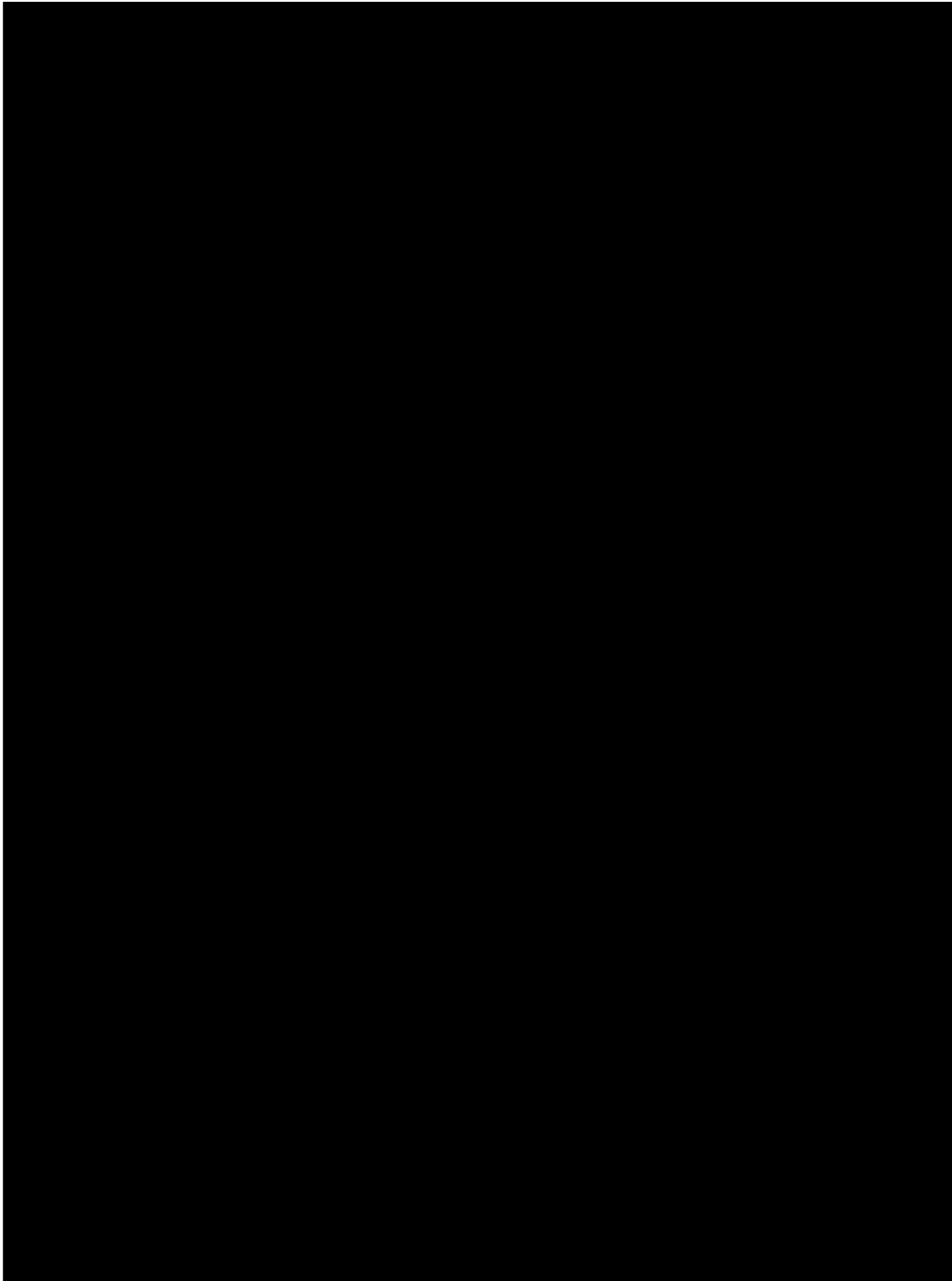


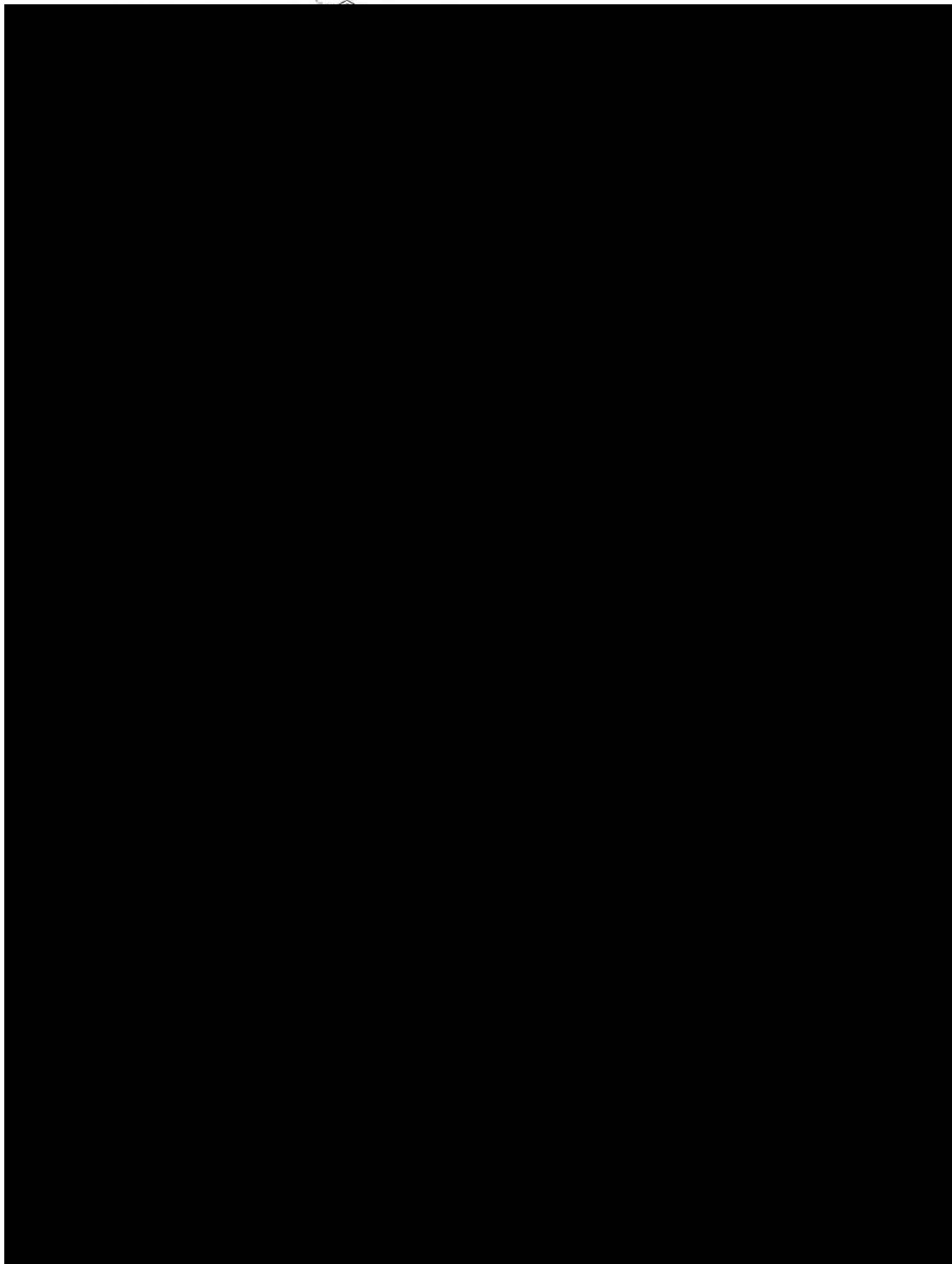


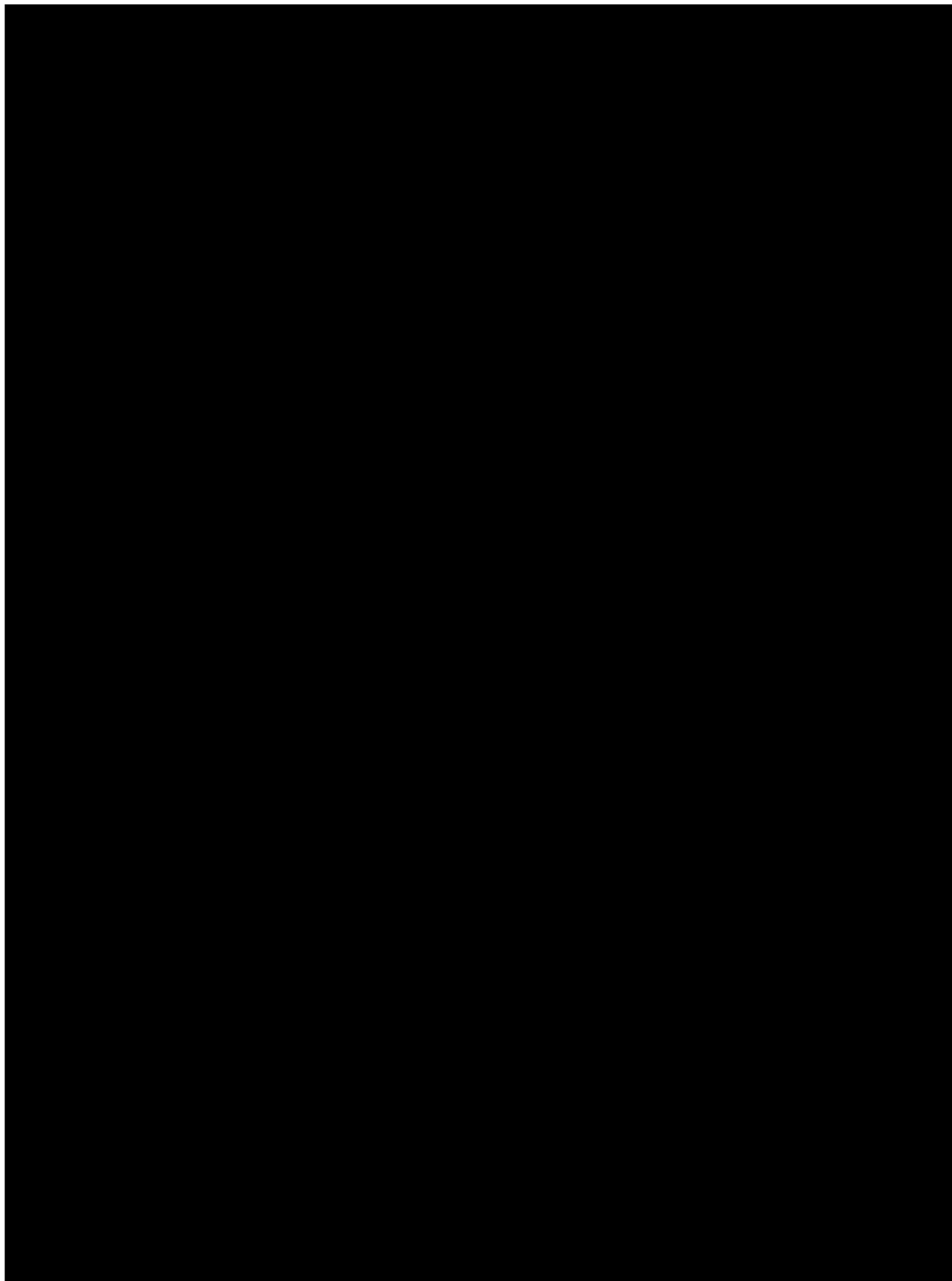


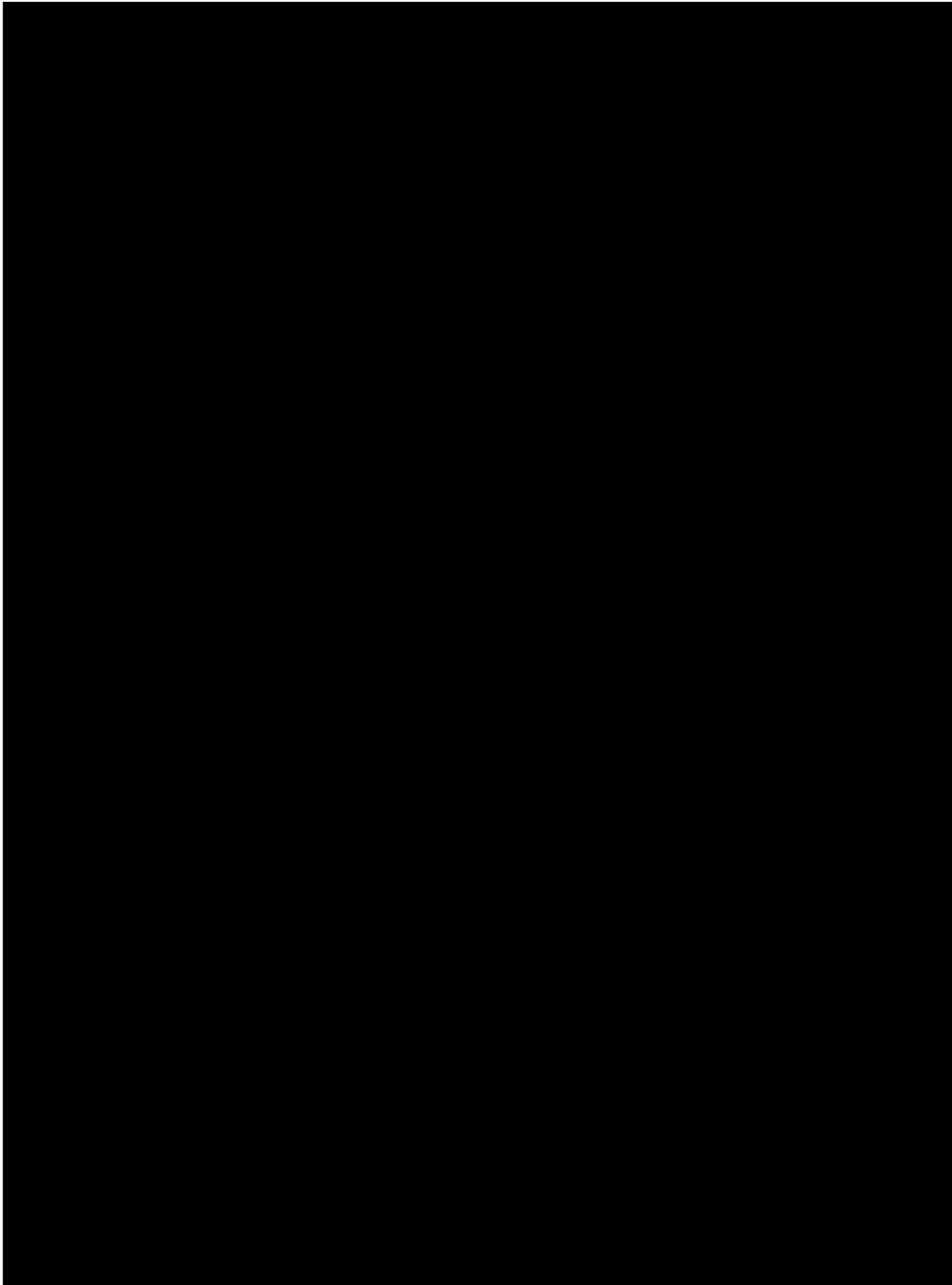


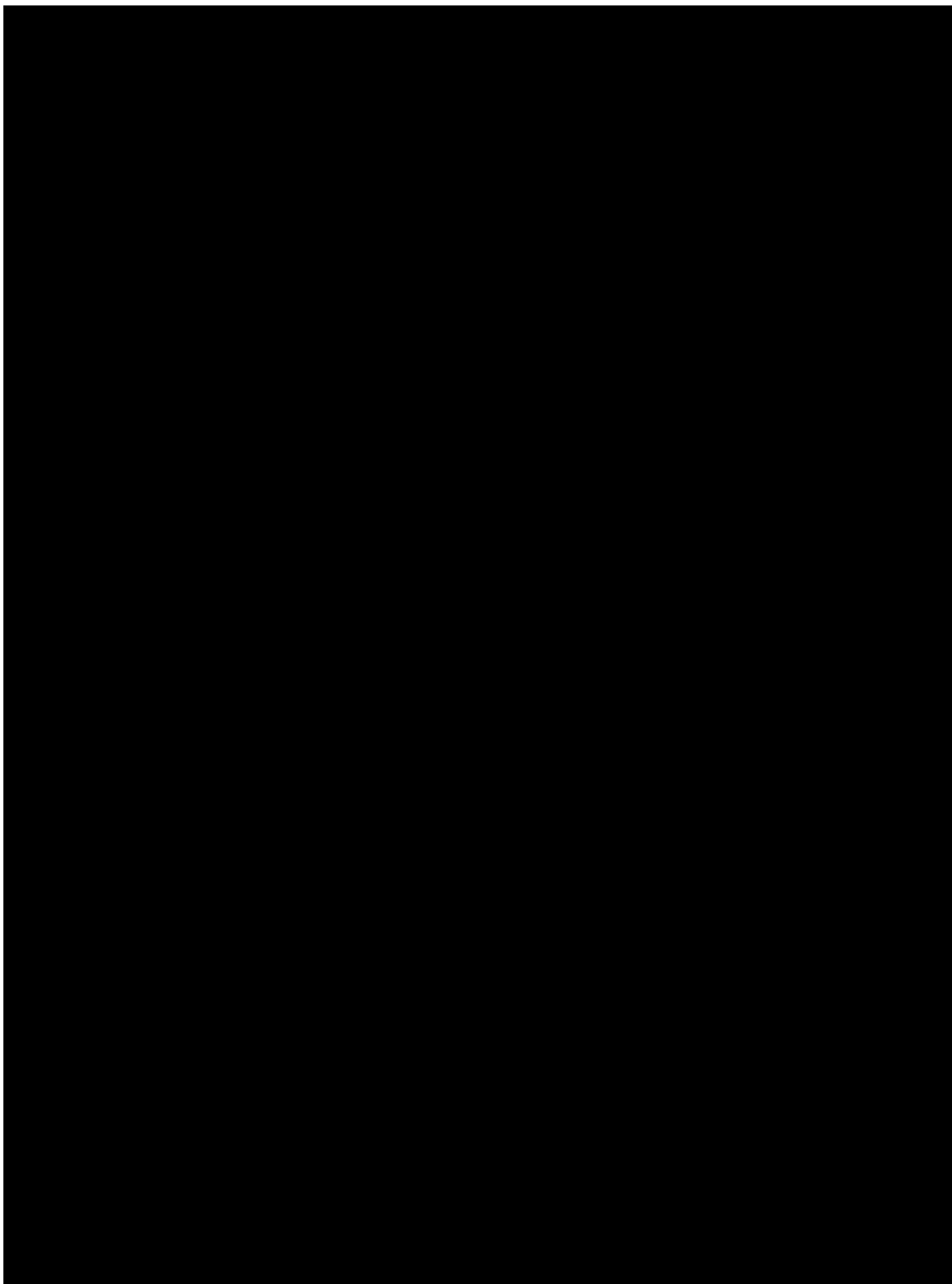


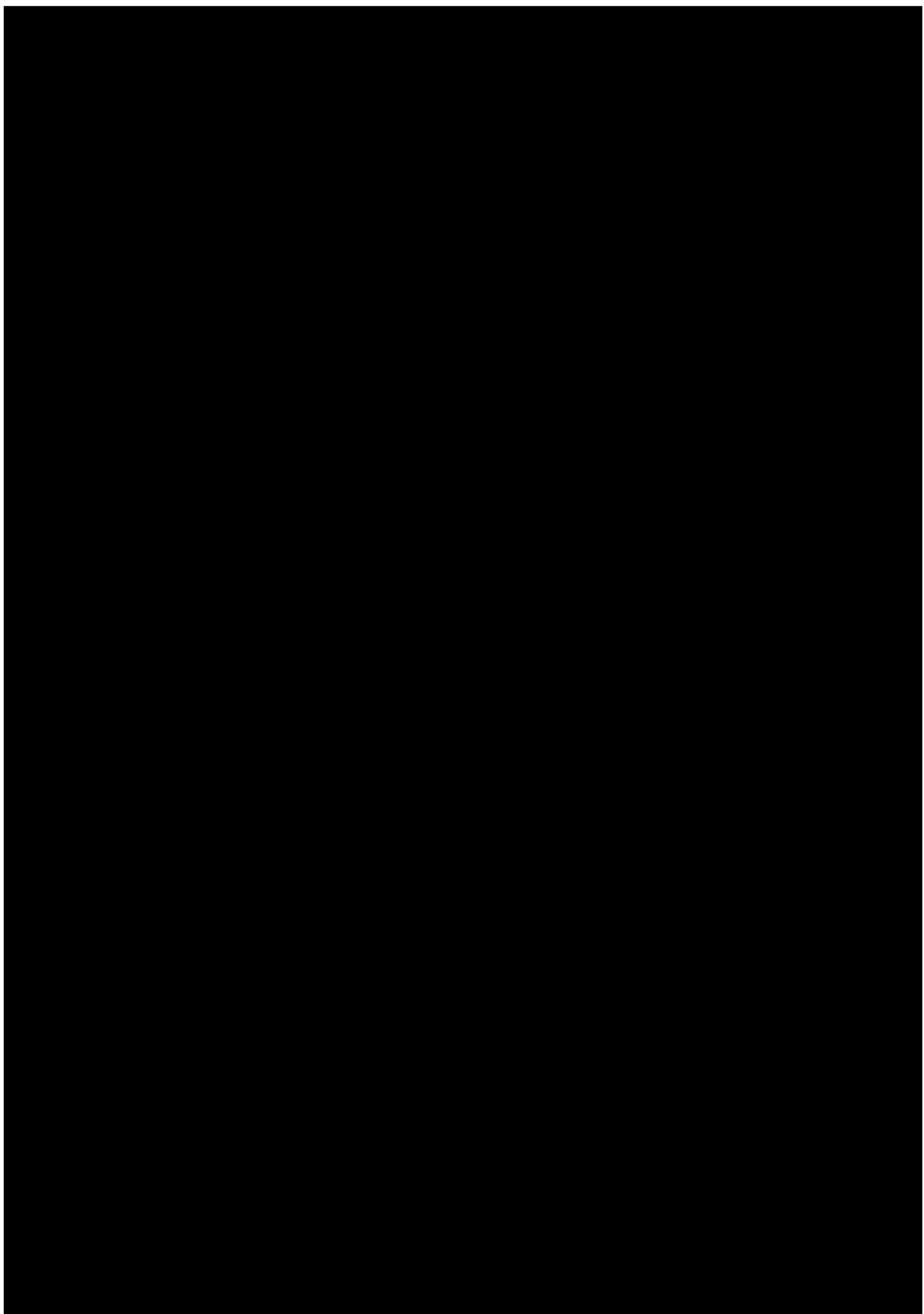


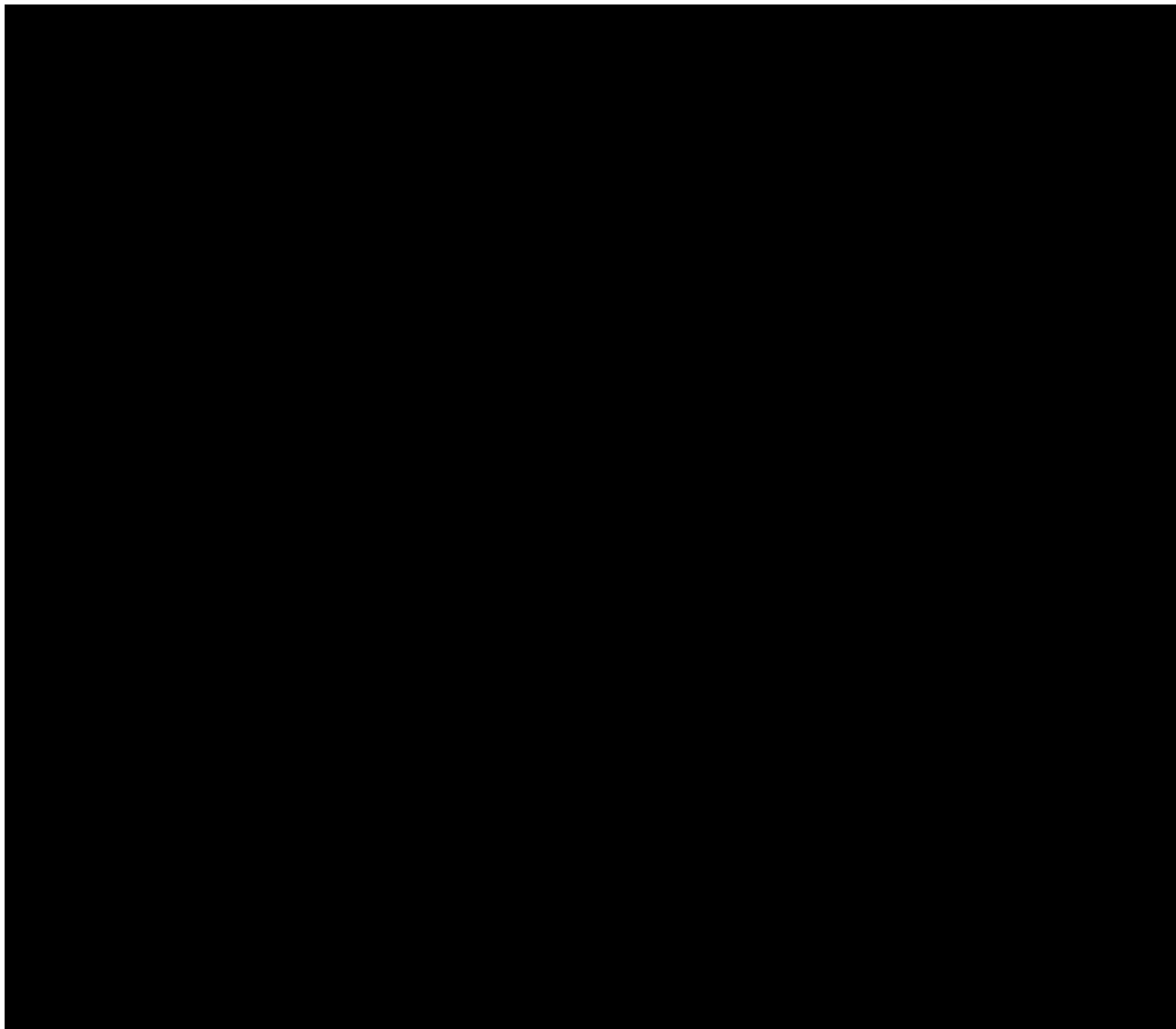












CHEMISTRY

A **European** Journal

Supporting Information

How To Reach Intense Luminescence for Compounds Capable of Excited-State Intramolecular Proton Transfer?

Kamil Skonieczny,^[a, b] Jaeduk Yoo,^[c] Jillian M. Larsen,^[b] Eli M. Espinoza,^[d]
Michał Barbasiewicz,^[e] Valentine I. Vullev,^{*,[b, d]} Chang-Hee Lee,^{*,[c]} and Daniel T. Gryko^{*,[a]}

chem_201504944_sm_miscellaneous_information.pdf

Table of Contents

1. General methods	S1
2. Experimental procedures	S1-S14
3. Photophysical data	S14-S27
4. Spectral data	S28-S56

1. General methods

All chemicals were used as received unless otherwise noted. All reported $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra were recorded on 500 or 600 MHz spectrometer. Chemical shifts (δ ppm) were determined with TMS as the internal reference; J values are given in Hz. Mass spectra were obtained *via* EI, FD or electrospray MS (ESI-MS). UV-Vis and fluorescence spectra were recorded in dichloromethane. For the determination of quantum yields, 2-aminopyridine (or quinine sulfate) in 0.5 M H_2SO_4 was used as a standard. Chromatography was performed on silica (Kieselgel 60, 200-400 mesh). 9,9-Dioctyl-9H-fluoren-2-amine (**3b**), 2-bromo-6-hydroxybenzaldehyde (**1a**), 2-bromo-6-methoxybenzaldehyde (**1b**) were prepared according to procedures from literature.

2. Experimental procedures

General procedure 1:

Aromatic 1,2-diketones (1 equiv) and ammonium acetate (5 equiv) were added to a solution of benzaldehyde (1 equiv) and aniline (1.5 equiv) in glacial acetic acid (15 mL). After the mixture was stirred at 110 °C for 4 h, 10 mL MeOH was added to the hot solution followed by the addition of water until the solution became cloudy. The suspension was cooled down to room temperature to produce a precipitate, which was filtered, washed extensively with water/MeOH 1:1, 50 mL, and dried overnight under a high vacuum to give the expected, pure product. In some cases recrystallization was performed from ethyl acetate/hexanes or ethanol solution.

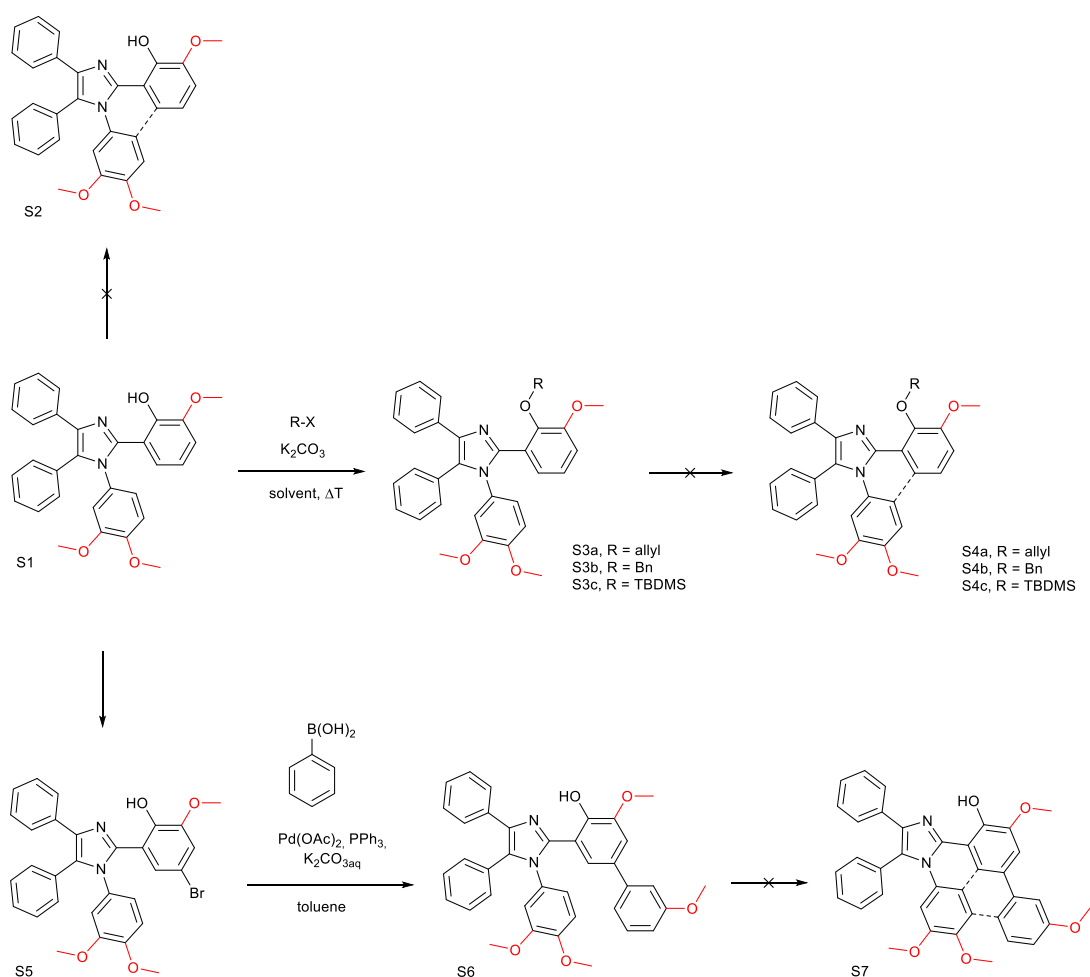
General Procedure 2: (cyclization reaction)

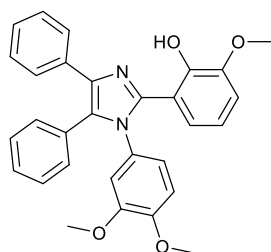
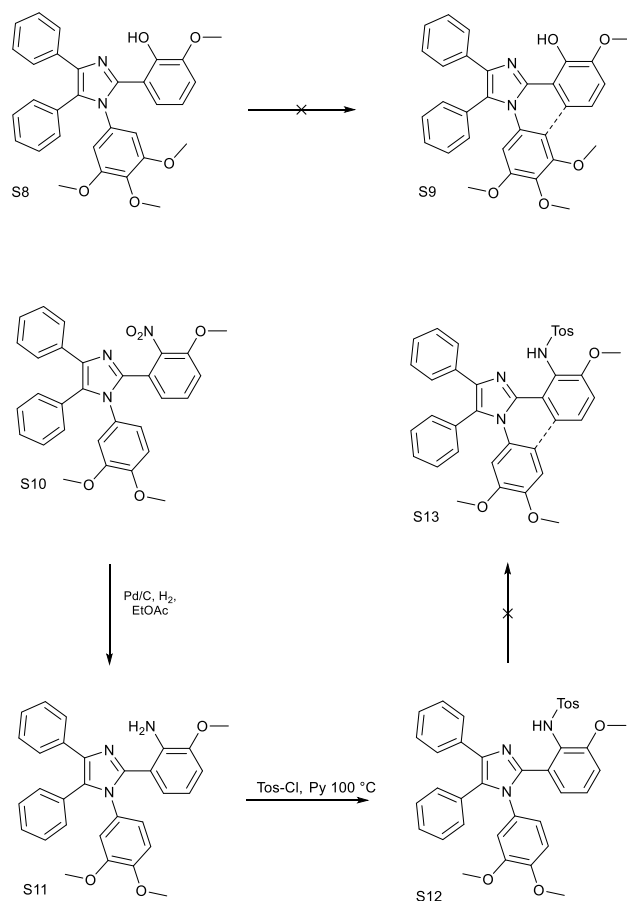
In a 100 mL round-bottom quartz flask was dissolved imidazole derivatives in dichloromethane (other solvents also was good). The mixture was irradiated overnight using lamps at $\lambda = 254$ nm. When conversion was complete, to the mixture was added hexanes to get the precipitates, which was filtered, washed with ethanol or EtOAc, and dried overnight under high vacuum to give the expected, pure product. In some cases chloroform/hexanes was used for recrystallization.

2.1 Attempts of oxidative coupling

General procedure 3:

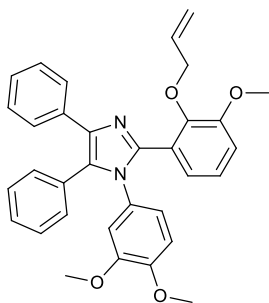
To a stirred solution of imidazole (1 eq.) in dry DCM at 0 °C under argon atmosphere, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5 eq.) and bis(trifluoroacetoxy)iodobenzene (PIFA) (2 eq.) were added. The resulting brown solution was stirred for 1-3 h and allowed to warm to room temperature. The solution was poured into copious amount of water and extracted with dichloromethane. Combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by silica gel chromatography using hexanes / ethyl acetate solution as eluent.





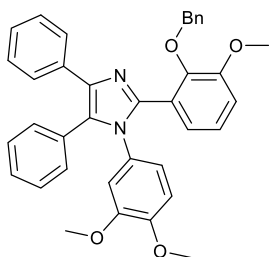
2-(1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)-6-methoxyphenol (S1)

Following the general procedure 1. Crystallization from chloroform/hexanes afforded a white crystalline solid (2.74 g, 71%); m.p. 180.5 °C (CHCl₃ / hexanes); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 13.98 (bs, 1H), 7.56 – 7.53 (m, 2H), 7.32 – 7.15 (m, 8H), 6.83 – 6.76 (m, 3H), 6.63 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 6.48 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.30 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 3.68 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 149.3, 149.1, 148.7, 145.0, 134.7, 132.9, 131.3, 130.5, 130.0, 129.7, 128.5, 128.5, 128.3, 127.0, 126.8, 121.0, 118.1, 117.4, 113.1, 111.9, 111.7, 110.9, 56.1, 55.9; HRMS (EI) calcd for C₃₀H₂₆N₂O₄ 478.1893, found 478.1884 [M⁺].



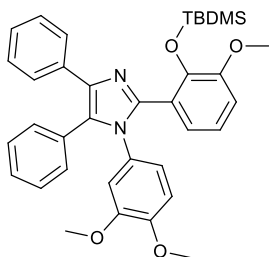
2-(2-(Allyloxy)-3-methoxyphenyl)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole (S3a)

Allyl bromide (0.15 ml, 1.75 mmol) was added dropwise to a suspension of **S1** (0.7 g, 1.46 mmol) and K_2CO_3 (0.6 g, 4.38 mmol) in acetonitrile (40 ml). The reaction was refluxed overnight. The solution was poured into copious amount of water and extracted with dichloromethane. Combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by silica gel chromatography using hexanes/ethyl acetate (2/1) solution as eluent. Crystallization from chloroform/hexanes afforded a white crystalline solid (0.67 g, 88%); m.p. = 128-129 °C; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.61 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.28 – 7.22 (m, 5H), 7.20 – 7.16 (m, 3H), 7.08 – 7.00 (m, 2H), 6.90 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.57 – 6.51 (m, 2H), 6.49 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 5.96 – 5.86 (m, 1H), 5.18 (dd, J = 17.2, 1.6 Hz, 1H), 5.12 – 5.07 (m, 1H), 4.43 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.51 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 152.7, 148.1, 147.0, 144.8, 134.3, 131.0, 129.9, 128.4, 128.1, 127.9, 127.3, 126.4, 123.9, 123.6, 119.8, 117.2, 113.5, 111.4, 110.1, 74.6, 55.8, 55.7, 55.6; HRMS (EI) calcd for $C_{33}H_{30}N_2O_4$ 518.2206, found 518.2209 [M^+].



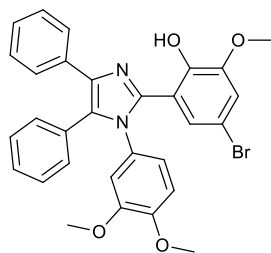
2-(2-(Benzyloxy)-3-methoxyphenyl)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole (S3b)

Benzyl bromide (0.06 ml, 0.53 mmol) was added dropwise to a suspension of **S1** (0.21 g, 0.44 mmol) and K_2CO_3 (0.18 g, 1.32 mmol) in acetonitrile (40 ml). The reaction was refluxed overnight. The solution was poured into copious amount of water and extracted with dichloromethane. Combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by silica gel chromatography using hexanes/ethyl acetate solution as eluent. Crystallization from chloroform/hexanes afforded a white crystalline solid (0.2 g, 80%); m.p. = 108-109 °C; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.63 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.28 – 7.18 (m, 11H), 7.17 – 7.12 (m, 3H), 7.09 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 6.95 (dd, J = 8.1, 1.1 Hz, 1H), 6.49 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.40 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 6.22 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 4.91 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.28 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 152.8, 147.9, 147.1, 144.9, 137.7, 130.9, 130.0, 128.7, 128.4, 128.2, 128.1, 127.8, 127.5, 126.5, 124.1, 123.7, 119.6, 113.6, 111.6, 109.9, 75.7, 55.8, 55.6, 55.4; HRMS (EI) calcd for $C_{37}H_{32}N_2O_4$ 568.2362, found 568.2364 [M^+].



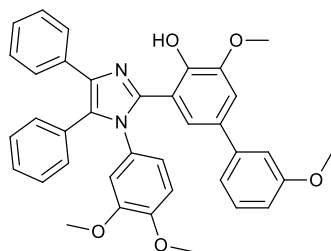
2-(2-(*Tert*-butyldimethylsilyloxy)-3-methoxyphenyl)-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole (S3c)

Tert-butyldimethylchlorosilane (25 mg, 0.16 mmol) was added dropwise to a suspension of **S1** (74 mg, 0.13 mmol) and K₂CO₃ (35 mg, 0.25 mmol) in acetonitrile (40 ml). The resultant mixture was stirred overnight at room temperature. The solution was poured into copious amount of water and extracted with dichloromethane. Combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Crystallization from hexanes afforded a white crystalline solid (85 mg, 96%); m.p. = 119-120 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.57 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 5H), 7.19 – 7.13 (m, 3H), 6.99 (dd, *J* = 7.3, 1.7 Hz, 1H), 6.89 – 6.82 (m, 2H), 6.63 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.54 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.47 (dd, *J* = 8.5, 2.2 Hz, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.53 (s, 3H), 0.81 (s, 4H), 0.08 (s, 6H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 150.4, 148.1, 147.8, 145.2, 144.4, 130.9, 129.6, 128.4, 128.0, 127.7, 127.5, 126.3, 123.8, 120.9, 119.7, 112.6, 111.0, 110.0, 55.7, 55.6, 55.0, 25.7, 18.5, -4.5; HRMS (EI) calcd for C₃₆H₄₀N₂O₄Si 592.2757, found 592.2761 [M⁺].



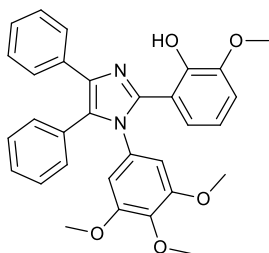
4-Bromo-2-(1-(3,4-dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-2-yl)-6-methoxyphenol (**S5**)

Following the general procedure 1. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (3.06 g, 77%); m.p. = 194-195 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 14.08 (s, 1H), 7.52 (dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 2H), 7.33 – 7.19 (m, 6H), 7.19 – 7.15 (m, 2H), 6.88 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.85 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.78 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 6.62 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.39 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 3.90 (s, 6H), 3.70 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 149.8, 149.6, 147.9, 143.8, 134.8, 132.6, 131.2, 130.8, 129.6, 129.0, 128.6 (2 signals), 128.3, 127.2, 126.8, 121.0, 120.4, 114.9, 114.0, 111.7, 111.2, 109.1, 56.3, 56.1; HRMS (EI) calcd for C₃₀H₂₅BrN₂O₄ 556.0998, found 556.0999 [M⁺].



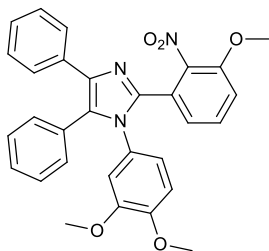
3-(1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-2-yl)-3',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-4-ol (**S6**)

S5 (0.8 g, 1.43 mmol), K₂CO₃ (0.4 g, 2.87 mmol), 3-methoxyphenylboronic acid (0.26 g, 1.72 mmol), Pd(PPh₃)₄ (2 mol %) were taken in THF/water (1:1) (12 mL). The mixture was stirred at 80 °C under an atmosphere of nitrogen for 12 h. The solution was poured into copious amount of water and extracted with dichloromethane. Combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by silica gel chromatography using hexanes/ethyl acetate solution as eluent. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (0.72 g, 68%); m.p. = 214-215 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 13.91 (s, 1H), 7.58 – 7.55 (m, 2H), 7.32 – 7.24 (m, 5H), 7.21 (dd, *J* = 11.0, 4.4 Hz, 3H), 7.03 – 6.99 (m, 3H), 6.88 – 6.82 (m, 2H), 6.80 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H), 6.70 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.52 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.68 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 158.6, 149.7, 149.6, 149.2, 147.7, 145.0, 134.7, 133.3, 131.3, 130.5, 129.9, 129.8, 128.5, 128.3, 127.2, 127.1, 126.8, 121.2, 116.5, 114.0, 113.0, 112.0, 111.2, 110.5, 56.3 (2 signals), 56.2, 55.3; HRMS (EI) calcd for C₃₇H₃₂N₂O₅ 584.2311, found 584.2318 [M⁺].



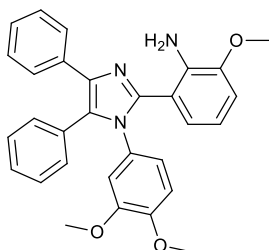
2-(4,5-Diphenyl-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1H-imidazol-2-yl)-6-methoxyphenol (S8)

Following the general procedure 1. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (0.6 g, 42%); m.p. = 178-179 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 13.83 (s, 1H), 7.56 – 7.53 (m, 2H), 7.33 – 7.15 (m, 8H), 6.82 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 6.51 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.39 – 6.35 (m, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.64 (s, 6H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 153.5, 149.1, 148.6, 144.8, 138.5, 134.8, 132.8, 132.2, 131.2, 130.3, 129.9, 128.6, 128.5, 128.3, 127.1, 126.8, 118.2, 117.5, 112.9, 112.0, 106.2, 61.1, 56.3, 56.1; HRMS (EI) calcd for C₃₁H₂₈N₂O₅ 508.1998, found 508.1994 [M⁺].



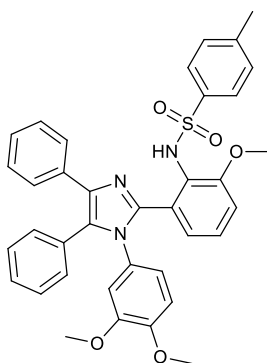
1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(3-methoxy-2-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole (S10)

Following the general procedure 1. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (1.02 g, 61%); m.p. = 200-201 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.56 – 7.53 (m, 2H), 7.30 – 7.14 (m, 9H), 7.00 (dd, *J* = 8.5, 0.9 Hz, 1H), 6.77 (dd, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 6.69 – 6.63 (m, 2H), 6.57 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.59 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 151.2, 148.8, 148.6, 141.5, 141.4, 138.5, 134.0, 131.0, 130.9, 130.5, 128.8, 128.4, 128.2, 128.0, 127.2, 126.6, 125.8, 122.8, 120.3, 113.0, 111.4, 110.4, 56.6, 55.9, 55.8; HRMS (EI) calcd for C₃₀H₂₅N₃O₅ 507.1794, found 507.1798 [M⁺].



2-(1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)-6-methoxyaniline (S11)

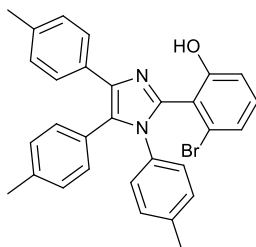
Compound **S10** (0.29 g, 0.57 mmol) was dissolved in 150 ml of ethanol/ethyl acetate (1/1) and reduced with hydrogen (1 atm) on 10% Pd-C (0.06 g) as a catalyst. The catalyst was filtered off and the filtrate was evaporated under reduced pressure. Recrystallization from ethyl acetate solution afforded a yellow crystalline solid (0.22 g, 81%); m.p. = 186-187 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.61 – 7.57 (m, 2H), 7.29 – 7.22 (m, 5H), 7.20 – 7.14 (m, 3H), 6.69 – 6.66 (m, 2H), 6.59 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 6.48 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.38 – 6.32 (m, 2H), 5.64 (s, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.56 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 148.7, 148.4, 147.5, 145.3, 137.3, 136.9, 134.6, 131.2, 131.0, 130.0, 129.6, 128.4, 128.0, 127.9, 127.2, 126.4, 122.0, 120.5, 115.5, 113.7, 111.7, 110.5, 109.7, 55.9, 55.8, 55.7; HRMS (EI) calcd for C₃₀H₂₇N₃O₃ 477.2052, found 477.2058 [M⁺].



***N*-(2-(1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-2-yl)-6-methoxyphenyl)-4-methylbenzenesulfonamide (S12)**

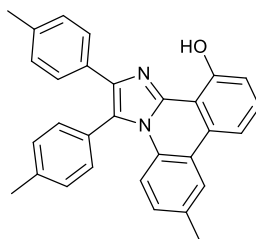
p-Toluenesulfonyl chloride (0.11 g, 0.56 mmol) was added to a solution of **S11** (0.18g, 0.37 mmol) in pyridine (3 ml), and the mixture was heated at reflux for 16 h. After cooling, the solution was poured into a copious amount of water. The light brown precipitate was filtered and washed with water. The product was purified by column chromatography on silica using dichloromethane/methanol (99/2) solution as eluent. Recrystallization from ethyl acetate/hexane solution afforded a white crystalline solid (0.17 g, 72%); m.p. = 257-258 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 10.12 (s, 1H), 7.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.32 – 7.20 (m, 6H), 7.14 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 6.88 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.82 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.65 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.41 – 6.28 (m, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 2.33 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 155.8, 148.9, 148.6, 143.4, 142.4, 138.8, 137.4, 133.8, 131.1, 130.1, 128.9, 128.5, 128.2, 127.1, 127.0, 126.1, 125.7, 125.4, 121.7, 120.3, 112.5, 111.5, 110.4, 56.1, 55.8, 55.7, 21.5; HRMS (EI) calcd for C₃₇H₃₃N₃O₅S 631.2141, found 631.2144 [M⁺].

2.2 ESIPT derivatives



3-Bromo-2-(1,4,5-tri-*p*-tolyl-1*H*-imidazol-2-yl)phenol (5a)

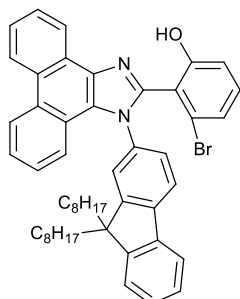
Following the general procedure 1. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (0.53 g, 62%); m.p. = 231-232 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.41 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.09 – 7.03 (m, 3H), 7.00 – 6.94 (m, 4H), 6.91 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.87 – 6.79 (m, 5H), 2.33 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.22 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 158.6, 143.1, 138.4, 138.2, 136.9, 132.6, 132.0, 130.8, 129.7, 129.1, 129.0, 128.7, 127.5, 127.3, 127.1, 126.1, 124.1, 123.0, 116.7, 21.3, 21.3, 21.1; HRMS (EI) calcd for C₃₀H₂₅N₂OBr 508.1150, found 508.1142 [M⁺].



7-Methyl-2,3-di-*p*-tolylimidazo[1,2-*f*]phenanthridin-12-ol (6a)

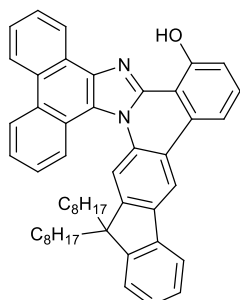
Following the general procedure 2. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (0.08 g, 92%); m.p. = 255-256 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 12.87 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.83 (d, *J* = 8.1 Hz,

1H), 7.54 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.15 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 2.54 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 156.9, 142.3, 139.5, 138.4, 136.9, 134.4, 131.5, 131.1, 130.6, 130.4, 129.8, 129.5, 129.1, 128.9, 127.3, 124.7, 123.6, 122.9, 117.1, 114.4, 112.2, 109.7, 21.6, 21.2; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ 428.1889, found 428.1891 [M^+].



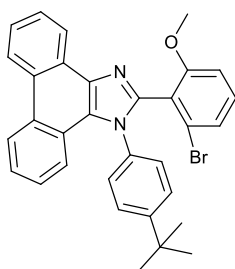
3-Bromo-2-(1-(9,9-dioctyl-9H-fluoren-2-yl)-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)phenol (5c)

Following the general procedure 1. The product was purified by column chromatography on silica using ethyl acetate/hexanes (1/9) solution as eluent. Recrystallization from methanol solution afforded a white solid (0.17 g, 51%); Because of steric hindrance, the compound is in the form of isomers; m.p. = 95-96 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 12.53 (s, 1H), 8.39 – 7.72 (m, 6H), 7.48 – 7.26 (m, 5H), 7.19 – 6.63 (m, 7H), 2.25 – 1.84 (m, 4H), 1.77 – 0.46 (m, 30H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 158.8, 158.7, 152.1, 151.8, 151.1, 151.0, 147.7, 147.6, 142.6, 139.9, 135.7, 132.0, 131.9, 128.9, 127.9, 127.0, 126.8, 126.1, 125.7, 124.8, 124.1, 123.3, 123.1, 122.8, 122.3, 122.1, 121.8, 121.2, 120.4, 120.3, 120.2, 120.1, 118.2, 55.6, 55.4, 40.7, 40.4, 31.9, 31.8, 30.4, 30.2, 30.0, 29.8, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 24.3, 24.0, 23.6, 23.5, 22.6, 22.5, 14.1; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{BrN}_2\text{O}$ 508.1150, found 508.1154 [M^+].



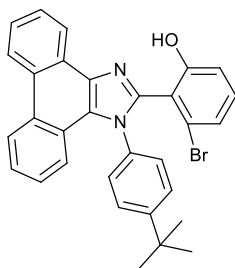
15,15-Dioctyl-15H-indeno[1,2-b]phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-f]phenanthridin-6-ol (6c)

Following the general procedure 2. The product was purified by column chromatography on silica using ethyl acetate/hexanes (1/30) solution as eluent. Crystallization from methanol afforded a white solid (0.15 g, 89%); m.p. = 125-126 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 12.65 (s, 1H), 8.84 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.77 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.75 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.72 (s, 1H), 8.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.77 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.73 – 7.64 (m, 3H), 7.56 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.47 – 7.42 (m, 1H), 7.41 – 7.37 (m, 2H), 7.26 – 7.24 (m, 2H), 2.14 – 2.06 (m, 2H), 2.06 – 1.96 (m, 2H), 1.17 – 0.97 (m, 20H), 0.74 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 0.70 – 0.57 (m, 4H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 157.4, 150.9, 150.6, 147.7, 140.2, 139.2 (2 signals), 132.5, 131.1, 131.0, 129.6, 129.1, 127.8, 127.5, 127.2, 126.7, 126.1, 125.4, 125.2, 124.7, 123.5, 123.2 (2 signals), 123.1, 123.0, 122.8, 122.7, 120.0, 115.7, 114.8, 114.0, 112.6, 109.5, 41.0, 31.7, 30.2, 29.7, 29.3, 29.2, 24.0, 22.5, 14.0; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}$ 696.4080, found 696.4083 [M^+].



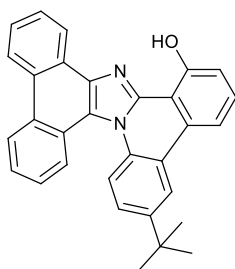
2-(2-Bromo-6-methoxyphenyl)-1-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazole (4b)

Following the general procedure 1. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (0.29 g, 82%); m.p. = 318-319 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.87 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 8.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.71 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.71 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.63 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.54 – 7.45 (m, 2H), 7.45 – 7.40 (m, 2H), 7.37 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, 1H), 7.30 – 7.26 (m, 1H), 7.22 – 7.15 (m, 3H), 6.75 (t, *J* = 4.7 Hz, 1H), 3.66 (s, 3H), 1.36 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 159.7, 152.5, 147.9, 137.5, 135.0, 131.7, 129.1, 128.1, 127.2 (2 signals), 127.1, 126.3, 126.1, 125.8, 125.3, 124.7, 124.4, 124.0, 123.0, 121.0, 109.4, 55.7, 34.8, 31.3; HRMS (EI) calcd for C₃₂H₂₇BrN₂O 534.1307, found 534.1305 [M⁺].



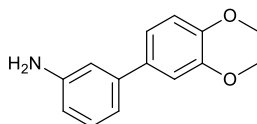
3-Bromo-2-(1-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazol-2-yl)phenol (5b)

Under inert atmosphere, a solution of BBr₃ (0.02 mL, 0.2 mmol) was added to a solution of **4b** (0.1 g, 0.19 mmol) in anhydrous CH₂Cl₂ (40 mL) at -78 °C. The mixture was stirred overnight and then the reaction was quenched with a 1 N NaHCO₃ aqueous solution. The product was extracted with CH₂Cl₂, and the resulting organic layers was dried with MgSO₄. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (94 mg, 97%); m.p. = 284-285 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 12.10 (s, 1H), 8.38 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.24 – 8.14 (m, 1H), 8.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.94 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.46 – 7.34 (m, 3H), 7.17 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.10 – 7.02 (m, 1H), 7.01 – 6.94 (m, 2H), 6.94 – 6.88 (m, 1H), 6.85 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 1.38 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 158.4, 152.9, 147.5, 134.3, 132.0, 128.9, 127.4, 126.9, 126.4, 126.2, 125.9, 125.0, 124.9, 124.8, 124.2, 123.5, 122.3, 122.1, 121.6, 121.1, 118.1, 34.9, 31.3; HRMS (EI) calcd for C₃₁H₂₅BrN₂O 520.1150, found 520.1152 [M⁺].



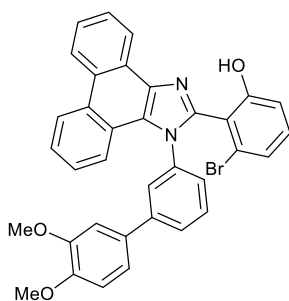
3-(*Tert*-butyl)phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridin-8-ol (6b)

Following the general procedure 2. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white solid (65 mg, 96%); m.p. = 226-227 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 12.72 (s, 1H), 8.68 – 8.64 (m, 1H), 8.60 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.49 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 8.40 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.40 – 8.37 (m, 1H), 8.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.69 – 7.62 (m, 3H), 7.59 – 7.53 (m, 3H), 7.35 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 1.50 (s, 9H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 157.3, 149.0, 131.6, 130.8, 130.4, 129.5, 128.9, 127.5, 126.8, 125.6, 125.0, 124.4, 123.2, 123.0 (2 signals), 122.8, 122.4, 121.5, 119.1, 115.2, 112.5, 35.0, 31.5; HRMS (EI) calcd for C₃₁H₂₄N₂O 440.1889, found 440.1888 [M⁺].



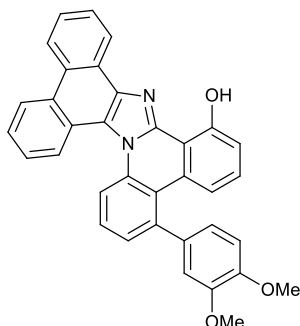
3',4'-Dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3-amine (3c)

3-Bromoaniline (1.5 g, 8.72 mmol), K_2CO_3 (2.41 g, 17.4 mmol), 3,4-dimethoxyphenylboronic acid (1.74 g, 9.54 mmol) and $Pd(PPh_3)_4$ (1.5 mol %) were taken in toluene/water (1:1) (12 mL). The mixture was stirred at 100 °C under an atmosphere of nitrogen for 12 h. The solution was poured into copious amount of water and extracted with ethyl acetate. Combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by silica gel chromatography using hexanes/ethyl acetate (6/1) solution as eluent. Crystallization from ethanol afforded a white crystalline solid (1.60 g, 80%); m.p. = 111-112 °C; 1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 7.27 – 7.07 (m, 3H), 6.99 – 6.85 (m, 3H), 6.69 – 6.62 (m, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (50 MHz, $CDCl_3$) δ 149.0, 146.7, 142.3, 134.4, 129.6, 119.3, 117.4, 113.7, 113.6, 111.4, 110.5, 56.0, 55.9; HRMS (EI) calcd for $C_{14}H_{15}NO_2$ 229.1103, found 229.1105 [M^+].



3-Bromo-2-(1-(3',4'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)phenol (5d)

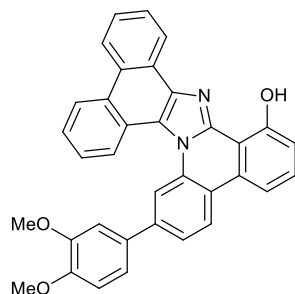
Following the general procedure 1. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (0.3 g, 52%); Because of steric hindrance, the compound is in the form of isomers; m.p. = 165-166 °C; 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.36 (s, 1H), 8.33 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.19 – 8.10 (m, 2H), 8.04 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.73 – 7.65 (m, 3H), 7.63 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.47 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.40 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.30 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.21 – 7.13 (m, 4H), 7.11 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.05 – 6.78 (m, 11H), 6.69 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 6.64 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 4.04 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 3.88 (s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 158.7, 158.6, 149.4, 149.3, 149.1, 149.0, 147.6, 147.5, 142.1, 137.6, 134.9, 132.5, 132.4, 132.2, 129.8, 129.5, 128.9, 127.8, 127.5, 127.3, 126.7, 126.5, 126.2, 126.0, 125.9, 125.5, 124.9, 124.8, 124.4, 124.2, 123.6, 123.5, 123.4, 122.2, 122.0, 121.3 (2 signals), 121.2, 121.1, 119.4, 119.3, 118.5, 118.3, 111.7, 111.5, 110.3, 110.2, 56.1, 56.0 (2 signals), 55.9; HRMS (EI) calcd for $C_{35}H_{25}N_2O_3Br$ 600.1049, found 600.1035 [M^+];



4-(3,4-Dimethoxyphenyl)phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-f]phenanthridin-8-ol (6da)

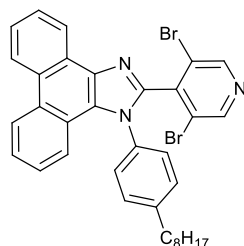
Following the general procedure 2. The product was isolated by silica gel chromatography using hexanes/ethyl acetate (9/1) solution as eluent. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (52 mg, 29%); m.p. = 248-249 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 10.94 (s, 1H), 8.90 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.85 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.70 – 8.67 (m, 1H), 8.52 – 8.47 (m, 2H), 7.94 – 7.88 (m, 2H), 7.87 – 7.84 (m, 1H), 7.78 – 7.71 (m,

2H), 7.68 (dd, $J = 7.4, 1.1$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.93 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 3.87 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 155.4, 149.2, 148.9, 142.8, 142.0, 134.8, 134.5, 132.8, 132.0, 131.4, 130.6, 130.2, 129.6, 129.0, 128.4, 128.2, 127.6, 126.8, 125.1, 123.9, 123.5, 122.5, 122.4, 121.0, 120.2, 120.1, 119.4, 117.4, 115.8, 115.5, 113.6, 112.3, 111.7, 105.7, 56.1 (2 signals); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ 520.1787, found 520.1772 [M^+].



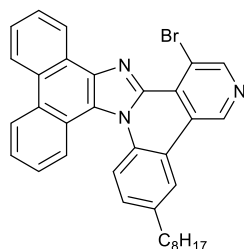
2-(3,4-Dimethoxyphenyl)phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-f]phenanthridin-8-ol (6db)

Following the general procedure 2. The product was isolated by silica gel chromatography using hexanes / ethyl acetate (9/1) solution as eluent. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (32 mg, 60%); m.p. = 257-258 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 11.41 (s, 1H), 8.91 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.64 – 8.57 (m, 3H), 8.18 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.98 – 7.88 (m, 3H), 7.86 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.73 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.33 (dd, $J = 8.3, 1.6$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.91 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 155.4, 149.4, 148.9, 141.9, 141.3, 136.1, 132.3, 131.5, 131.0, 130.7, 130.5, 129.9, 129.2, 128.5, 128.3, 127.0, 126.6, 126.4, 125.5, 124.0, 123.5, 122.3 (3 signals), 121.1, 120.7, 119.3, 118.0, 115.8, 115.0, 112.3, 110.4, 104.9, 56.2, 56.1; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ 520.1787, found 520.1775 [M^+];



2-(3,5-Dibromopyridin-4-yl)-1-(4-octylphenyl)-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole (9)

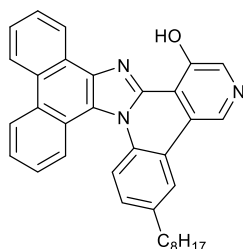
Following the general procedure 1. Crystallization from methanol afforded a slightly yellow crystalline solid (1.09 g, 71%); m.p. = 76-77 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.82 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.72 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.67 (s, 2H), 7.77 – 7.72 (m, 1H), 7.70 – 7.65 (m, 1H), 7.58 – 7.52 (m, 3H), 7.32 – 7.27 (m, 3H), 7.21 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 2.72 – 2.68 (m, 2H), 1.73 – 1.62 (m, 2H), 1.38 – 1.26 (m, 10H), 0.91 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 150.1, 146.3, 145.4, 141.7, 137.3, 134.1, 129.6, 129.6, 128.4, 127.5, 127.3, 127.0, 126.4, 126.0, 125.5, 124.1, 123.9, 123.1, 122.9, 122.7, 121.1, 35.6, 31.8, 30.9, 29.4, 29.3, 22.7, 14.1; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_3$ 639.0885, found 639.0891 [M^+].



1-Bromo-6-octylbenzo[c]phenanthro[9',10':4,5]imidazo[2,1-a][2,6]naphthyridine (10)

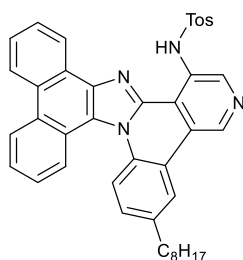
Following the general procedure 2. The product was isolated by silica gel chromatography using hexanes / ethyl acetate (6/1) solution as eluent. Crystallization from methanol afforded a white crystalline solid (471 mg, 74%); m.p. = 157-158 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 9.56 (s, 1H), 8.95 (s, 1H), 8.83 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.73 (d, J

= 8.3 Hz, 1H), 8.65 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.31 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.18 – 8.12 (m, 2H), 7.71 (dt, $J = 15.3, 6.8$ Hz, 2H), 7.63 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.34 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 2.82 – 2.73 (m, 2H), 1.81 – 1.67 (m, 2H), 1.47 – 1.23 (m, 10H), 0.90 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 150.9, 142.8, 142.7, 141.4, 140.9, 131.7, 129.8, 129.6, 129.1, 128.1, 127.6, 127.0, 126.8, 126.1, 125.9, 125.5, 124.6, 124.3, 123.9, 123.7 (2 signals), 123.0, 122.9, 120.1, 119.0, 116.6, 35.8, 31.9, 31.5, 29.5, 29.4, 29.3, 22.7, 14.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{BrN}_3$ 560.1701, found 560.1714 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



6-Octylbenzo[*c*]phenanthro[9',10':4,5]imidazo[2,1-*a*][2,6]naphthyridin-1-ol (**11**)

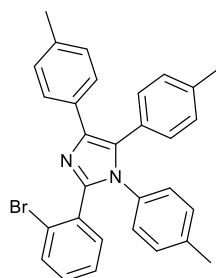
Under argon atmosphere, CuI (1.5 mg, 10 mol %), Phenantroline (ligand) (5 mg, 40 mol %), **10** (42 mg, 0.07 mmol) and DMSO (4 mL) was placed into a flame-dried Schlenk tube. The reaction mixture was stirred for 10 min at room temperature. To the solution was added $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (34 mg, 0.22 mmol) in H_2O (1 mL) under argon atmosphere. The mixture was then stirred at 110 °C until complete consumption of starting material which was monitored by TLC. The reaction mixture was then allowed to cool to ambient temperature, carefully acidified with dilute aqueous HCl and extracted with dichloromethane. Combined organic layers were dried over MgSO_4 . The product was purified by silica gel chromatography using hexanes/ethyl acetate (5/1) solution as eluent. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white solid (33 mg, 89%); m.p. = 159-160 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 11.77 (s, 1H), 9.20 (s, 1H), 8.72 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.65 – 8.61 (m, 1H), 8.58 – 8.55 (m, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.41 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.26 – 8.21 (m, 2H), 7.70 – 7.62 (m, 3H), 7.58 – 7.54 (m, 1H), 7.39 (dd, $J = 8.6, 1.5$ Hz, 1H), 2.84 – 2.79 (m, 2H), 1.81 – 1.74 (m, 2H), 1.49 – 1.30 (m, 10H), 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 151.1, 144.7, 141.1, 139.4, 136.1, 135.0, 131.5, 129.6, 129.4, 128.4, 127.5, 126.9, 125.9, 125.7, 125.5, 124.5, 124.2, 123.4 (2 signals), 123.0 (2 signals), 122.8, 121.3, 119.3, 114.0, 35.8, 31.9, 31.5, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 22.7, 14.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}$ 498.2545, found 498.2550 $[\text{M}+\text{H}]^+$.



4-Methyl-*N*-(6-octylbenzo[*c*]phenanthro[9',10':4,5]imidazo[2,1-*a*][2,6]naphthyridin-1-yl)benzenesulfonamide (**12**)

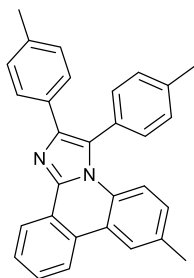
Under argon atmosphere, benzenesulfonamide (18 mg, 0.11 mmol), CuI (2.4 mg, 10 mol %), **10** (70 mg, 0.12 mmol), potassium carbonate (33 mg, 0.24 mmol), acetonitrile (4 mL) and *N,N'*-dimethylethane-1,2-diamine (5 mg, 0.06 mmol) was placed into a flame-dried Schlenk tube. The mixture was stirred at 80 °C until complete consumption of starting material which was monitored by TLC. The reaction mixture was then allowed to cool to ambient temperature, carefully acidified with dilute aqueous HCl and extracted with dichloromethane. Combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The product was purified by silica gel chromatography using toluene/ethyl acetate (20/1) solution as eluent. Crystallization from methanol afforded a slightly yellow solid (42 mg, 52%); m.p. = 120-121 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 12.74 (s, 1H), 9.35 (s, 1H), 9.12 (s, 1H), 8.71 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.69 – 8.66 (m, 1H), 8.62 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.37 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.22 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.86 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.71 – 7.63 (m, 3H), 7.58 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 2.85 – 2.78 (m, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.75 (dt, $J = 15.5, 7.6$ Hz, 2H), 1.46 – 1.24 (m, 10H), 0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 143.9, 143.7,

141.3, 139.6, 138.9, 137.3, 136.5, 131.3, 131.1, 129.6 (3 signals), 128.7, 127.9, 127.4, 127.1, 126.2, 125.7 (2 signals), 124.6, 123.9, 123.7, 123.5 (2 signals), 123.1, 123.0, 122.7, 120.7, 119.3, 115.6, 35.8, 31.9, 31.5, 29.5, 29.4, 29.3, 22.7, 21.4, 14.1; HRMS (ESI) calcd for C₄₁H₃₉N₄O₂S 651.2794, found 651.2799 [M+H]⁺.



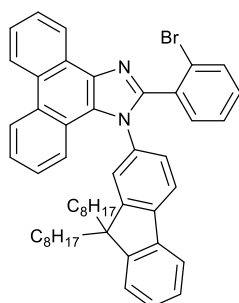
2-(2-Bromophenyl)-1,4,5-tri-*p*-tolyl-1*H*-imidazole (7a)

Following the general procedure 1. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (0.73 g, 81%); m.p. = 213-214 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.50 (dd, *J* = 8.1, 2.8 Hz, 3H), 7.43 – 7.38 (m, 1H), 7.24 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.17 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.08 – 7.00 (m, 6H), 6.89 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 2.32 (s, 1H), 2.31 (s, 1H), 1.20 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 150.8, 145.9, 137.5, 136.1, 133.0, 132.6, 130.8, 130.4, 129.3, 129.0, 128.8, 127.4, 127.3, 126.7, 125.3, 124.9, 34.5, 31.2, 21.3, 21.2; HRMS (EI) calcd for C₃₀H₂₅BrN₂ 492.1201, found 492.1206 [M⁺].



7-Methyl-2,3-di-*p*-tolylimidazo[1,2-*f*]phenanthridine (8a)

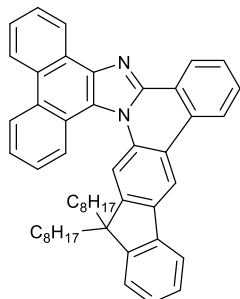
Following the general procedure 2. The product was isolated by silica gel chromatography using hexanes/ethyl acetate (5/1) solution as eluent. Crystallization from ethyl acetate/hexanes afforded a white crystalline solid (53 mg, 34%). Yield of photochemical cyclization is low due to the instability of the product in 254nm wavelength; m.p. = 235-236 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.90 (s, 1H), 8.44 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.42 – 8.38 (m, 1H), 7.65 (dd, *J* = 5.5, 3.8 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 2H), 7.07 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.52 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 1.39 (s, 9H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 147.1, 142.1, 140.8, 139.1, 136.5, 131.5, 131.4, 130.3, 130.1, 128.8, 128.4, 128.2, 127.9, 127.6, 125.6, 124.9, 124.8, 123.8, 122.2, 121.9, 120.1, 117.2, 34.7, 31.3, 21.6, 21.2; HRMS (EI) calcd for C₃₀H₂₄N₂ 412.1939, found 412.1947 [M⁺].



2-(2-bromophenyl)-1-(9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)-1*H*-phenanthro[9,10-*d*]imidazole (7c)

Following the general procedure 1. The product was isolated by silica gel chromatography using hexanes/ethyl acetate (7/1) solution as eluent. Crystallization from methanol afforded a slightly yellow solid (0.24 g, 94%); m.p. = 63-64 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.89 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 8.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.74 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.78 – 7.70 (m, 3H), 7.69 – 7.65 (m, 1H), 7.56 – 7.46 (m, 4H), 7.43 – 7.31 (m, 5H), 7.28 – 7.23 (m, 1H), 7.22

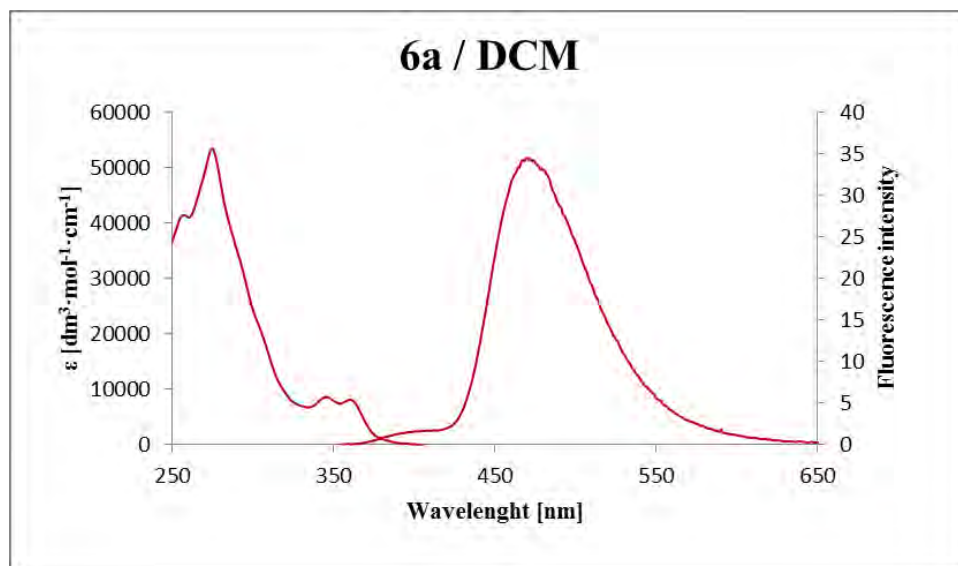
– 7.15 (m, 2H), 1.99 – 1.79 (m, 4H), 1.30 – 0.98 (m, 20H), 0.89 – 0.78 (m, 6H), 0.77 – 0.61 (m, 2H), 0.40 – 0.18 (m, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 152.1, 151.0, 150.4, 142.4, 139.7, 136.0, 132.8, 132.4, 131.0, 129.4, 128.3, 128.0, 127.4, 127.2, 127.0, 126.9, 126.6, 126.2, 125.6, 125.1, 124.9, 124.1, 123.1, 122.9, 122.8, 121.1, 120.4, 120.2, 55.4, 40.6, 40.3, 31.9, 31.8, 30.1, 30.0, 29.5, 29.4, 29.2, 24.0, 23.6, 22.6, 22.5, 14.1 (2 signals); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{BrN}_2$ 760.3392, found 760.3396 [M^+].

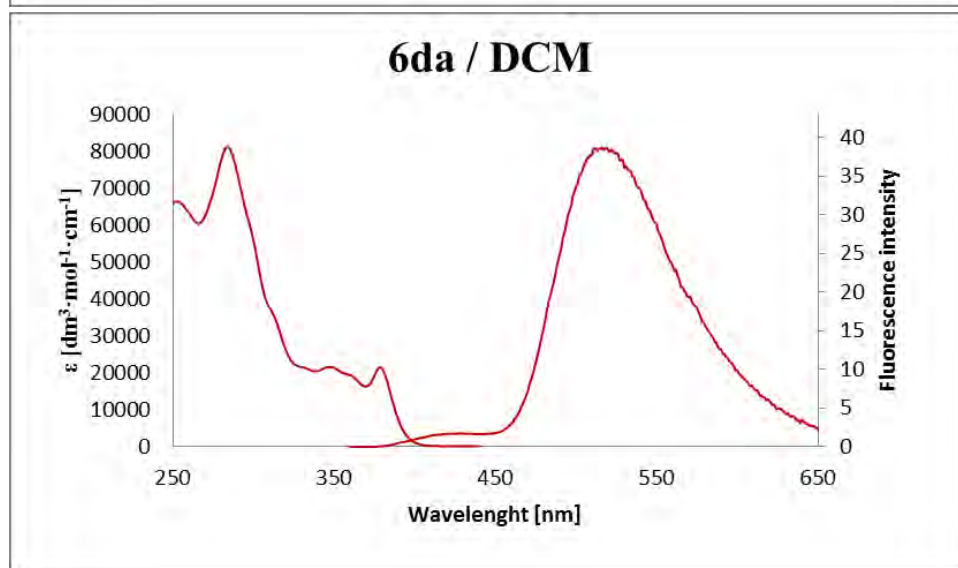
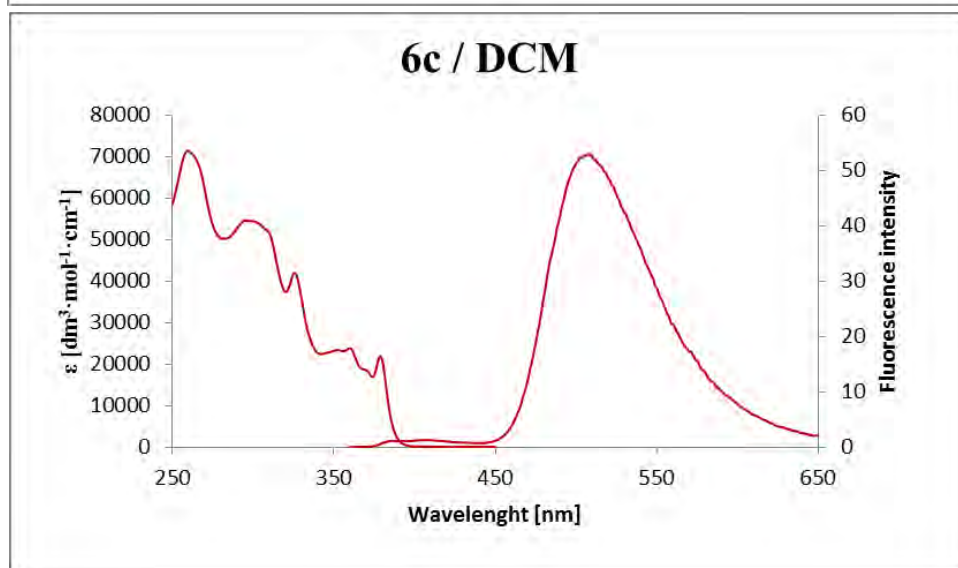
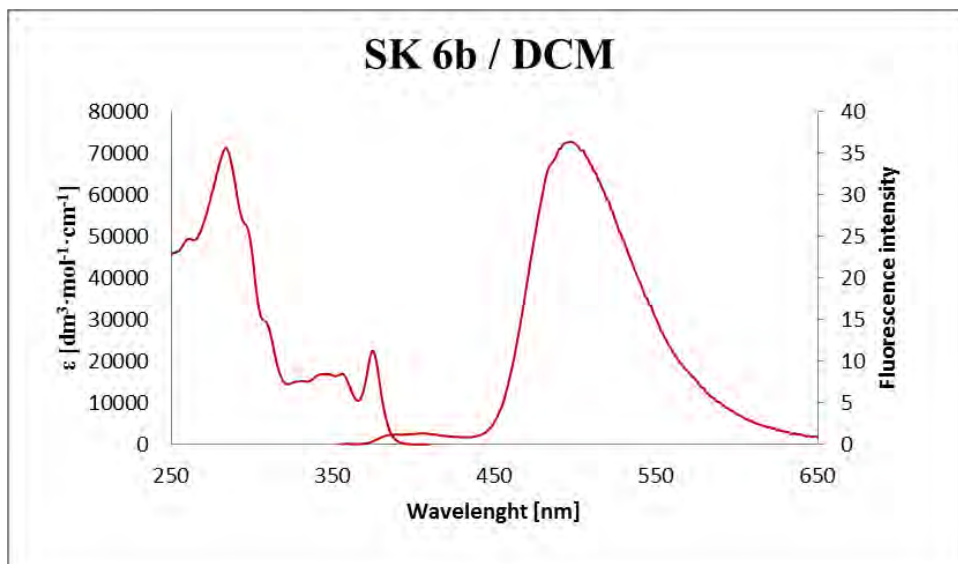


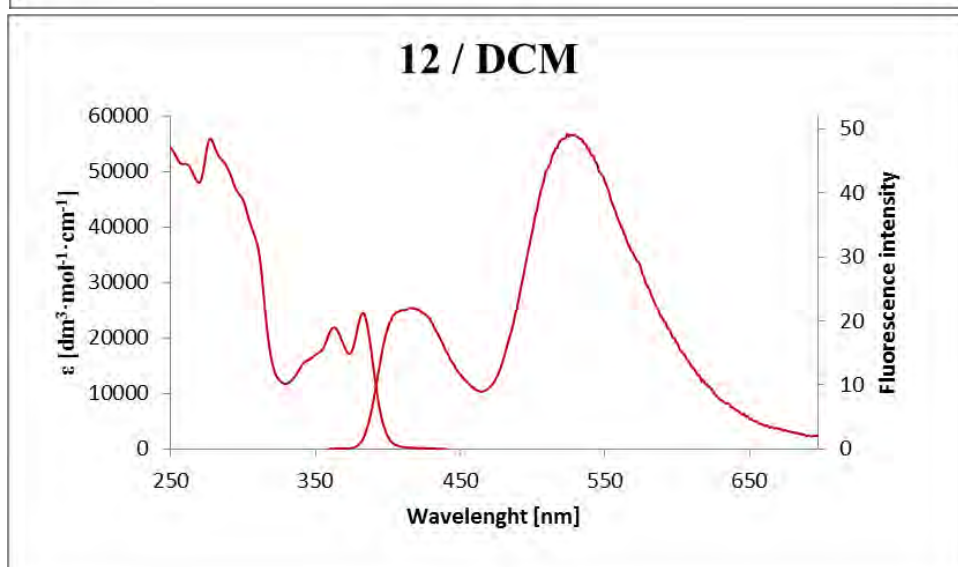
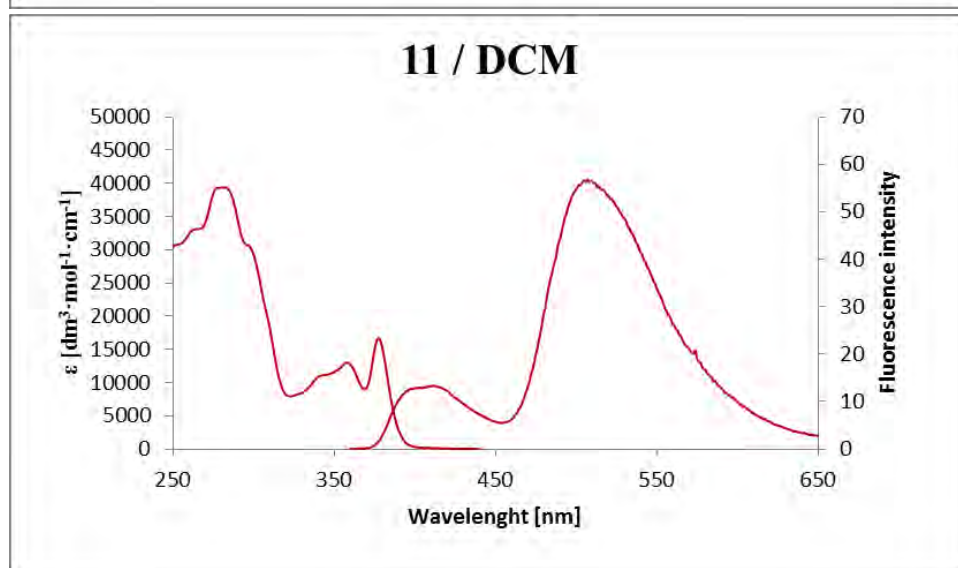
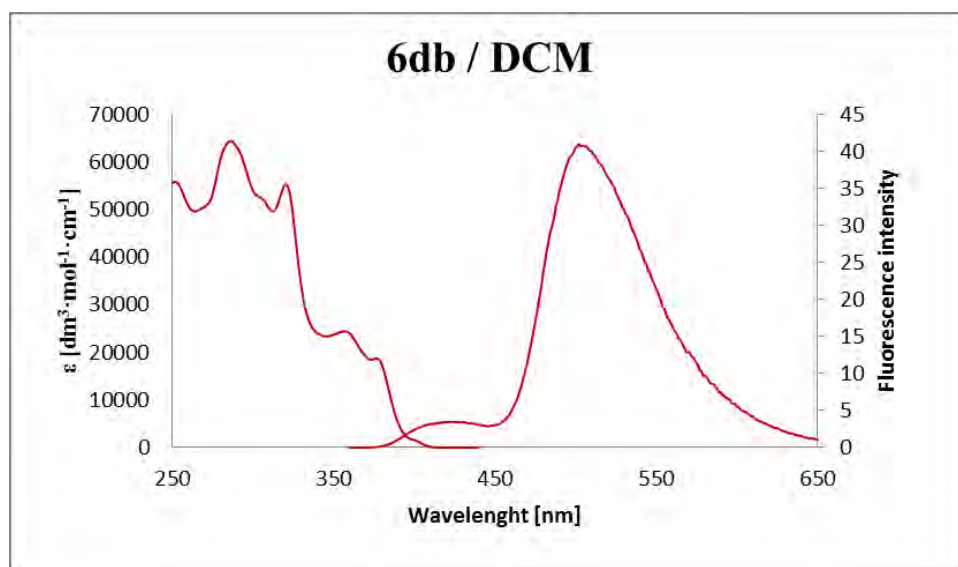
15,15-dioctyl-15H-indeno[1,2-*b*]phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridine (8c)

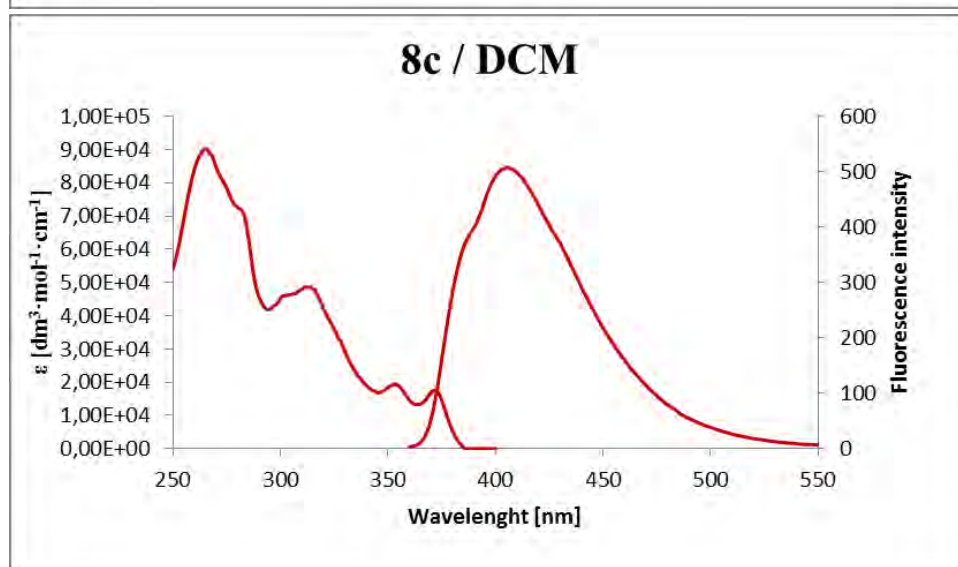
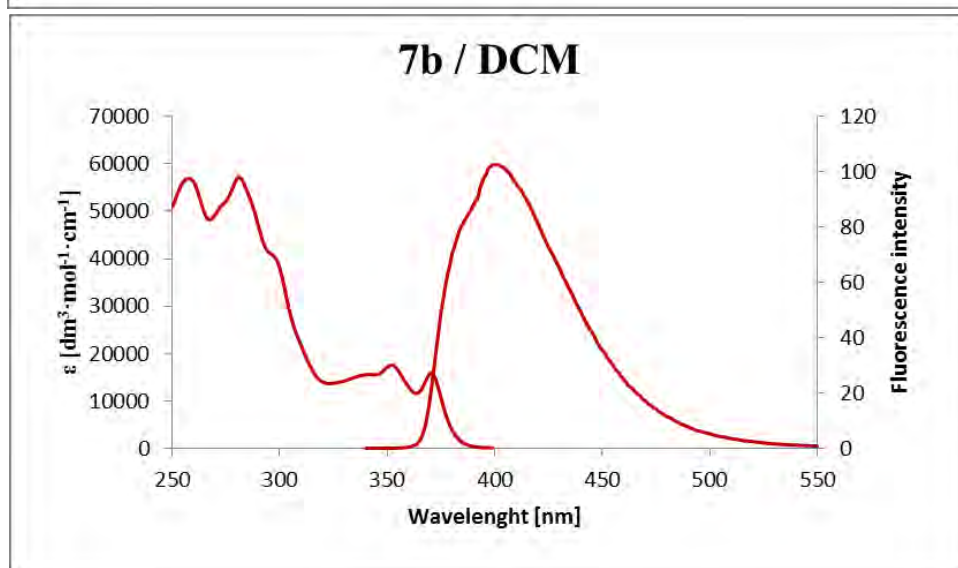
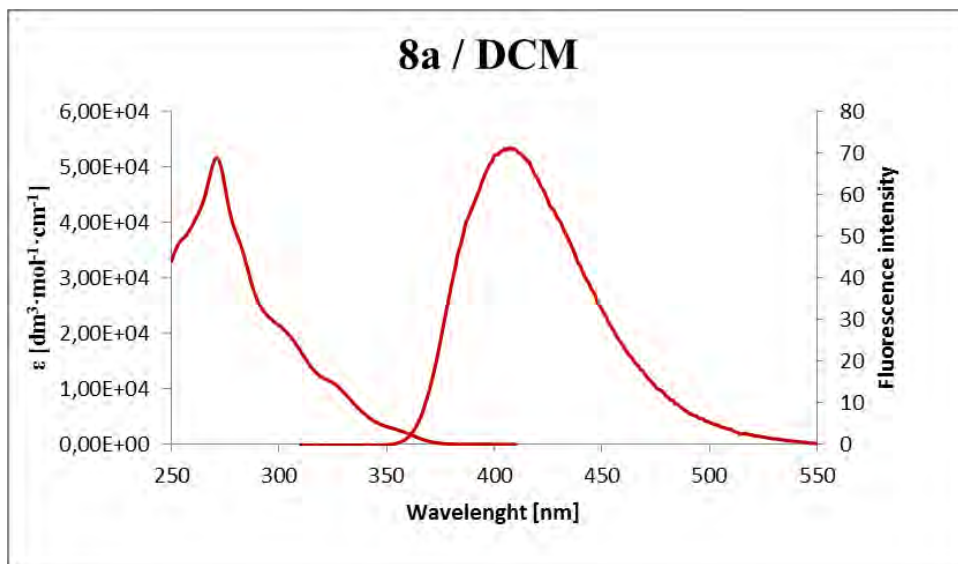
Following the general procedure 2. The product was isolated by silica gel chromatography using hexanes/ethyl acetate (20/1) solution as eluent. Crystallization from methanol afforded a white solid (72 mg mg, 46%); m.p. = 64–66 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 9.00 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 8.86 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.78 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.58 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.50 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.39 (s, J = 6.6 Hz, 1H), 7.94 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.82 – 7.71 (m, 4H), 7.70 – 7.65 (m, 1H), 7.57 – 7.53 (m, 1H), 7.47 – 7.43 (m, 1H), 7.42 – 7.38 (m, 2H), 2.15 – 1.98 (m, 4H), 1.21 – 0.94 (m, 20H), 0.75 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 0.72 – 0.54 (m, 4H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 150.7, 150.6, 147.8, 141.4, 140.3, 138.9, 132.8, 129.9, 129.6, 129.1, 128.3, 127.7, 127.4, 127.2, 127.1, 126.5, 125.6, 125.1 (2 signals), 124.7, 124.0, 123.8, 123.4, 123.1, 123.0, 122.4, 122.3, 119.9, 115.1, 114.1, 55.8, 41.0, 31.7, 30.2, 29.3, 29.2, 24.0, 22.5, 14.0; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{N}_2$ 680.4130, found 680.4133 [M^+].

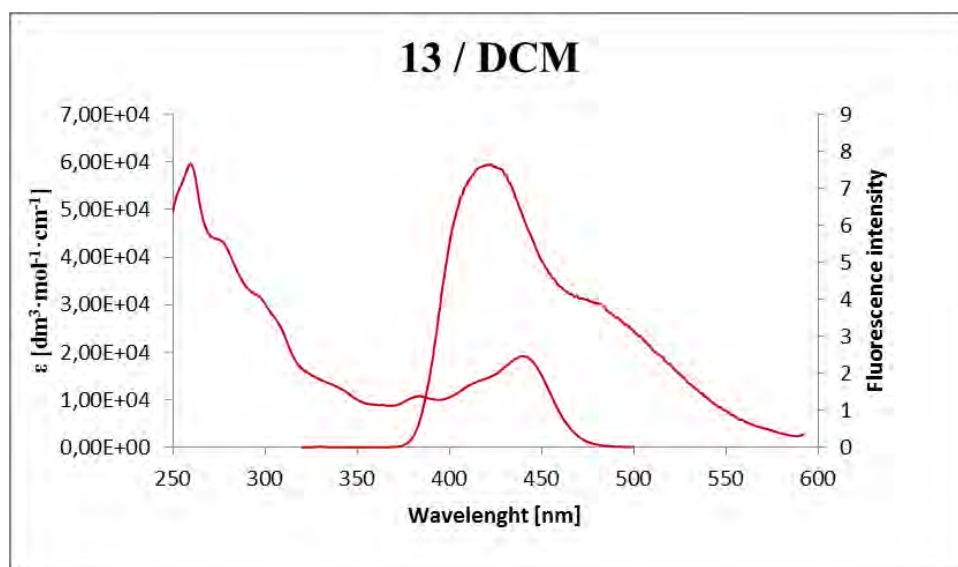
3. Photophysical data



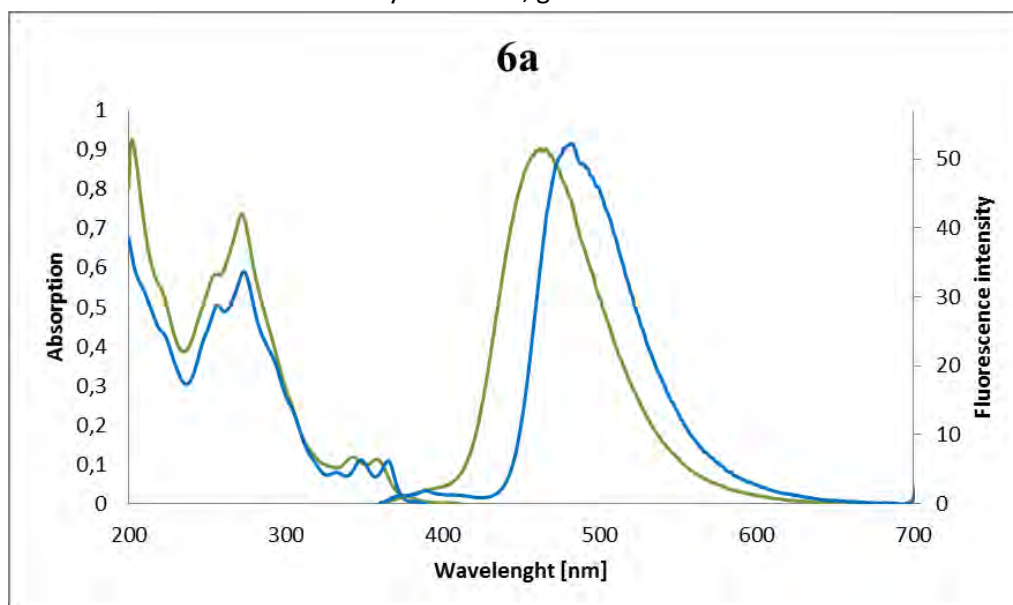


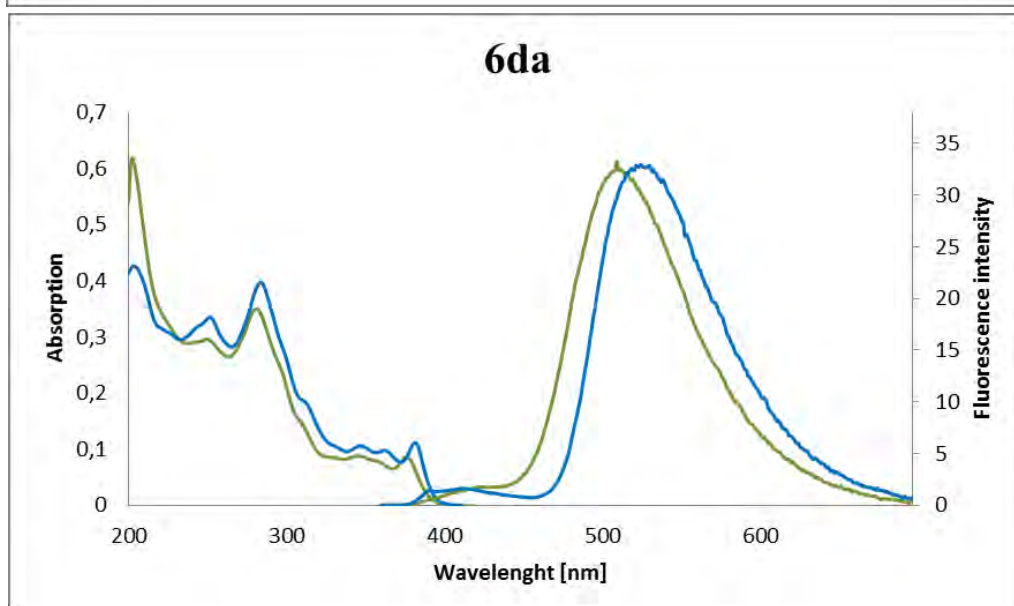
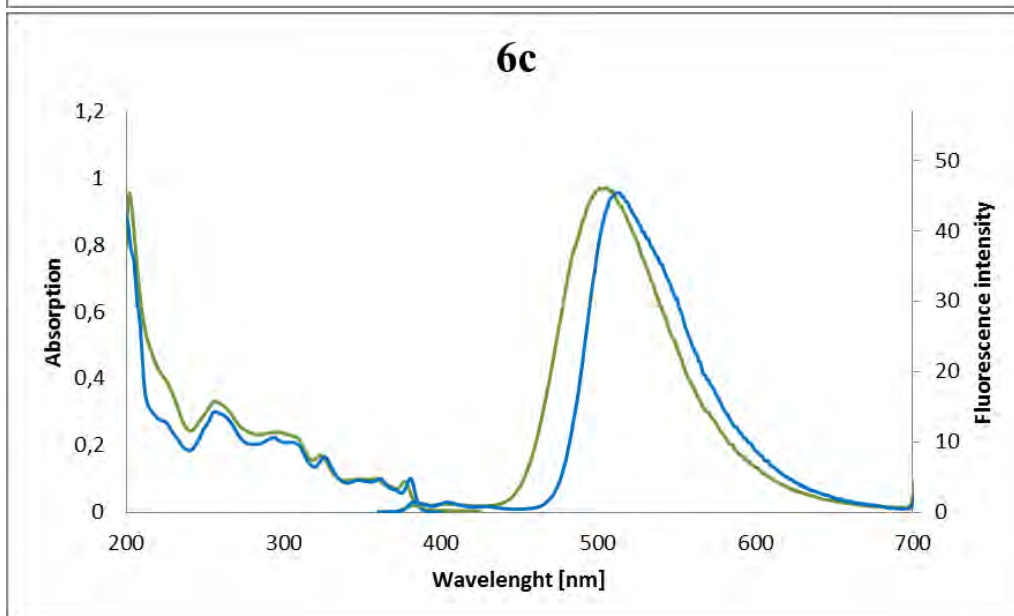
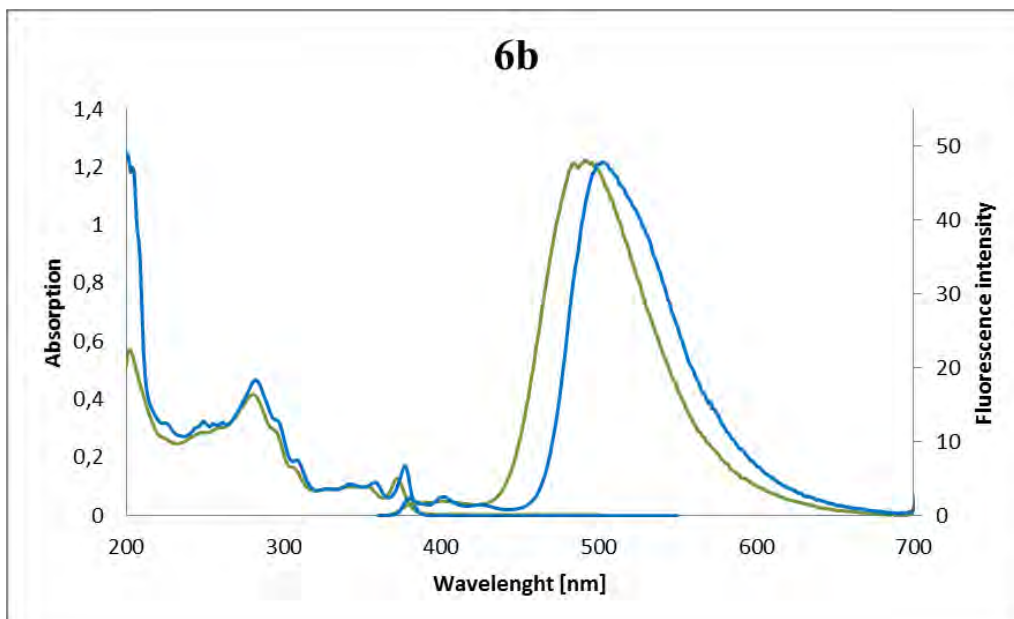


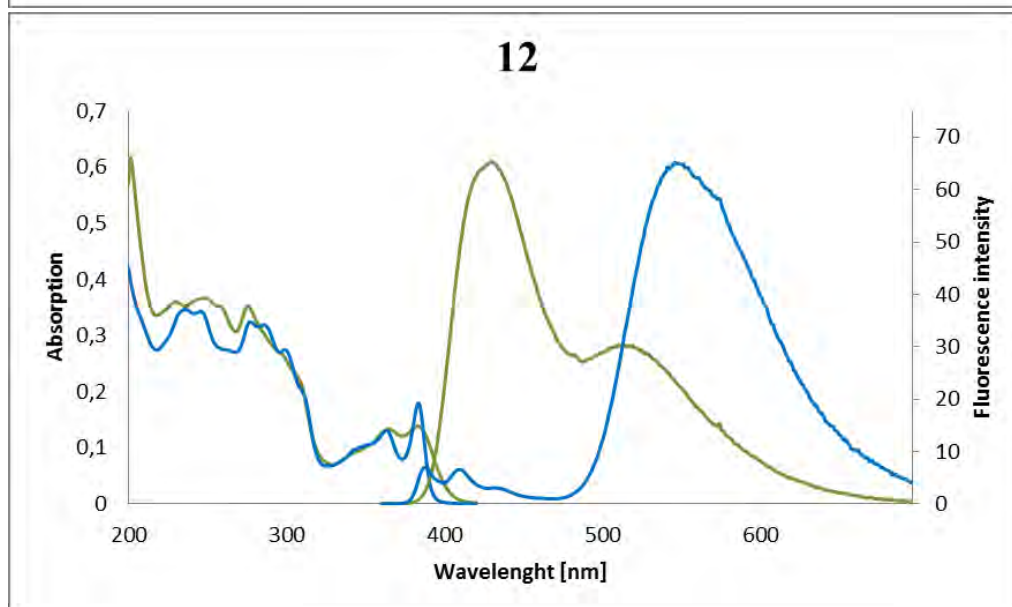
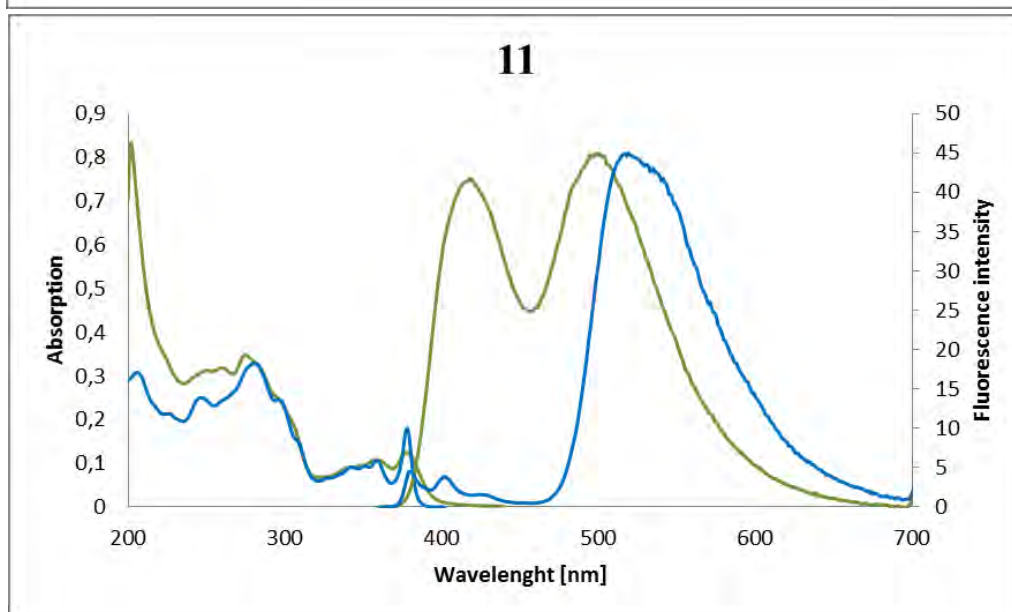
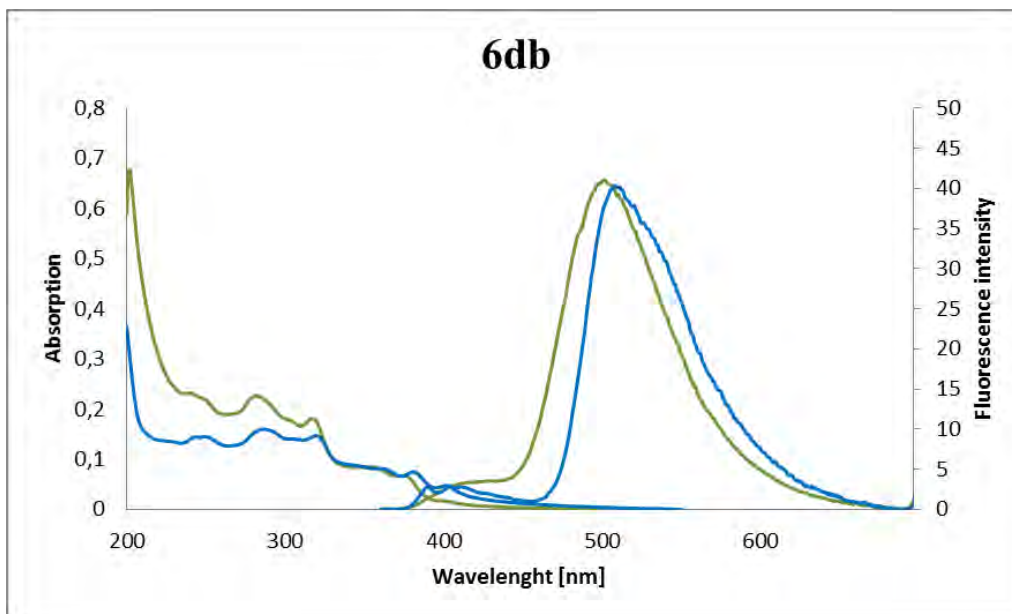


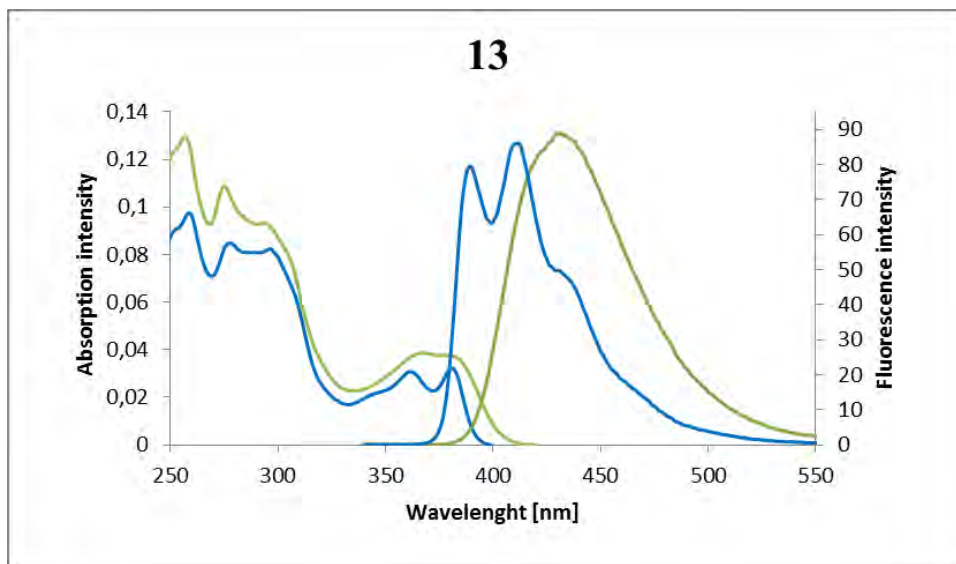


Spectra in other solvents:
blue – cyclohexane, green - methanol



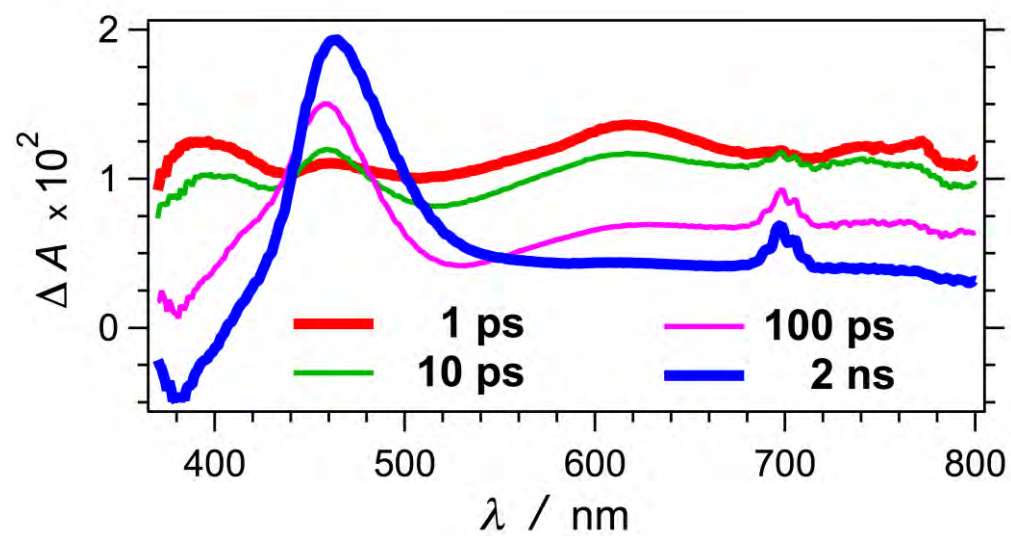




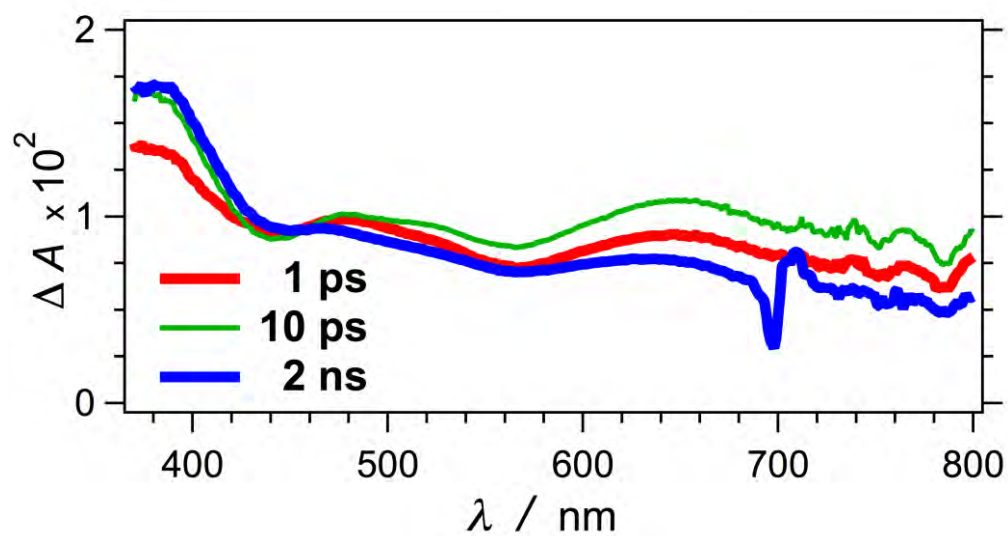


Transient absorption (TA) spectra

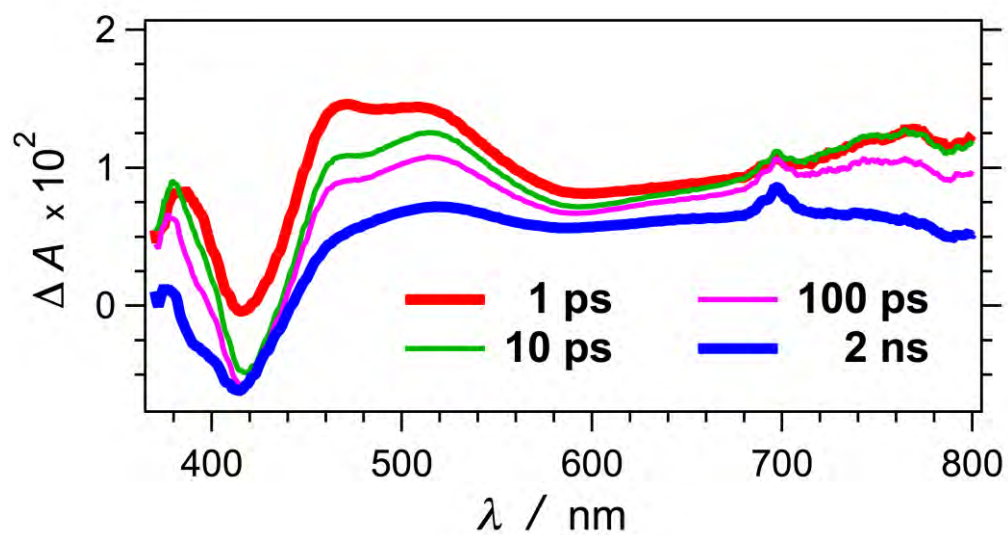
6a / DCM



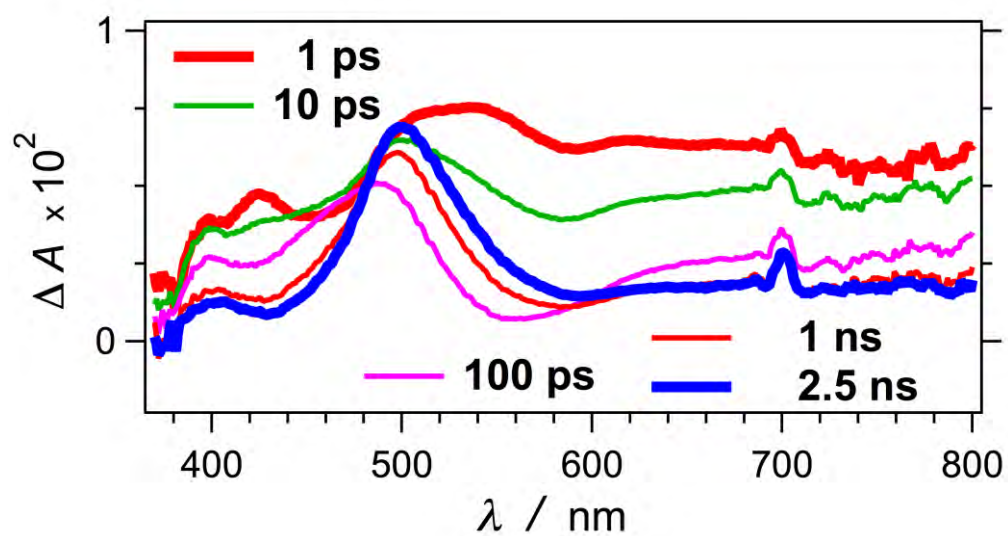
8a / DCM



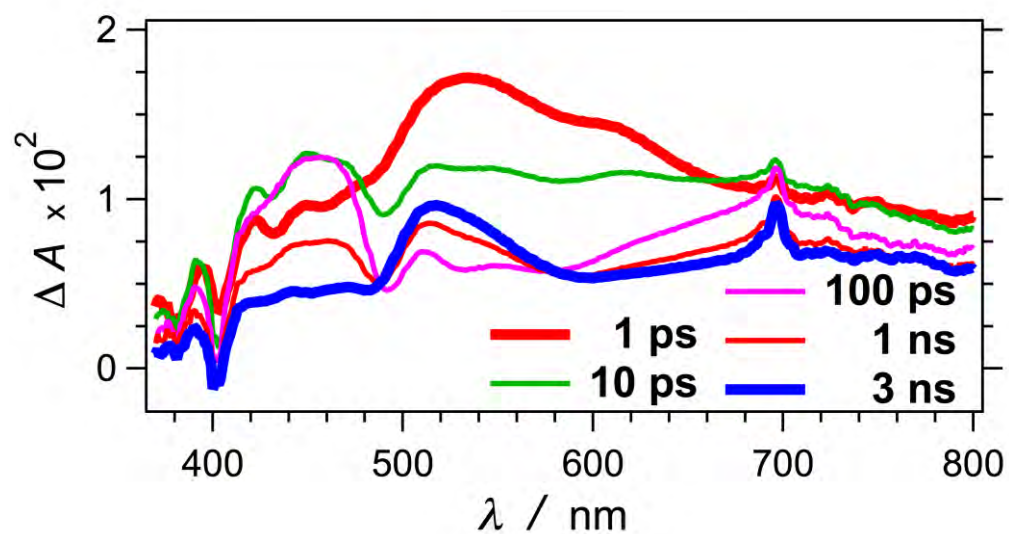
7b / DCM



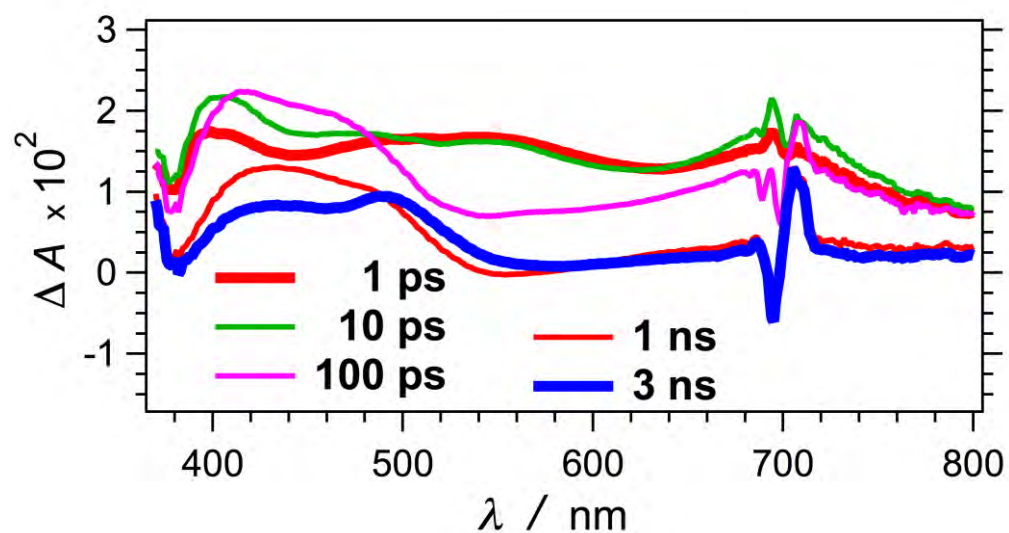
6c / DCM



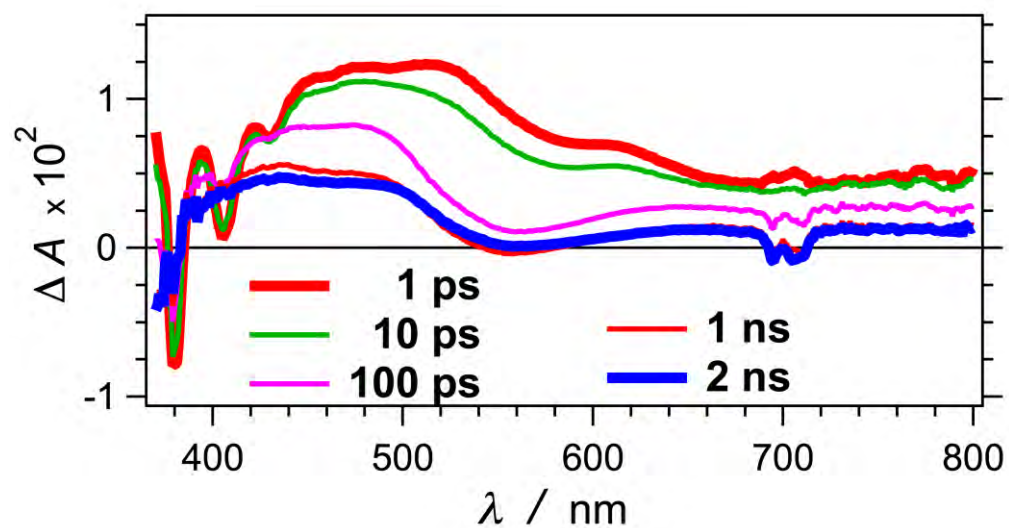
6da / DCM



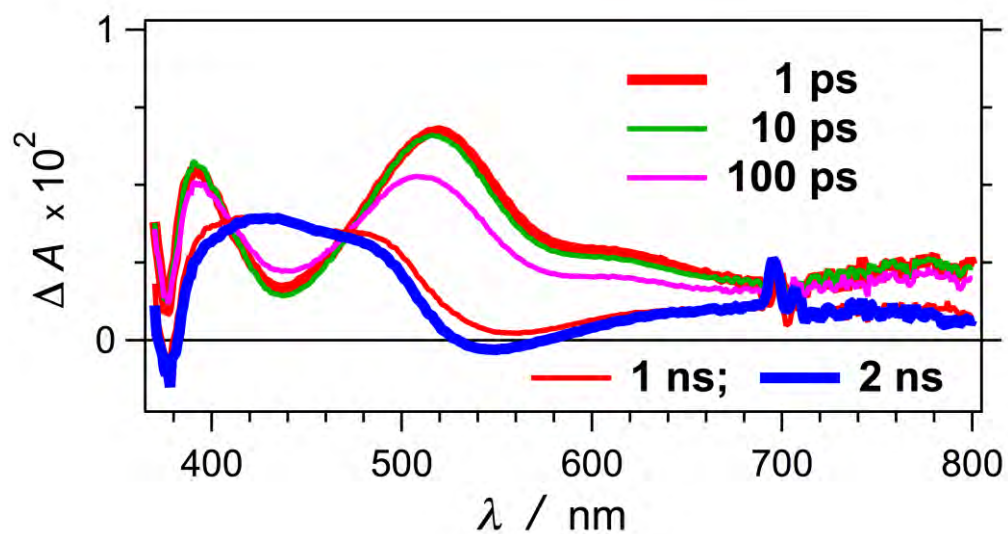
6db / DCM



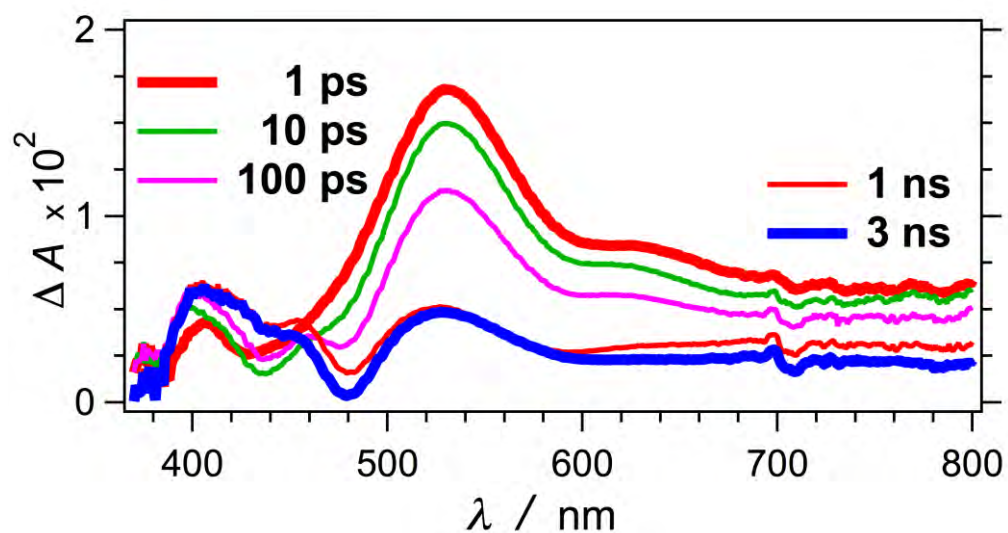
11 / Cyclohexane



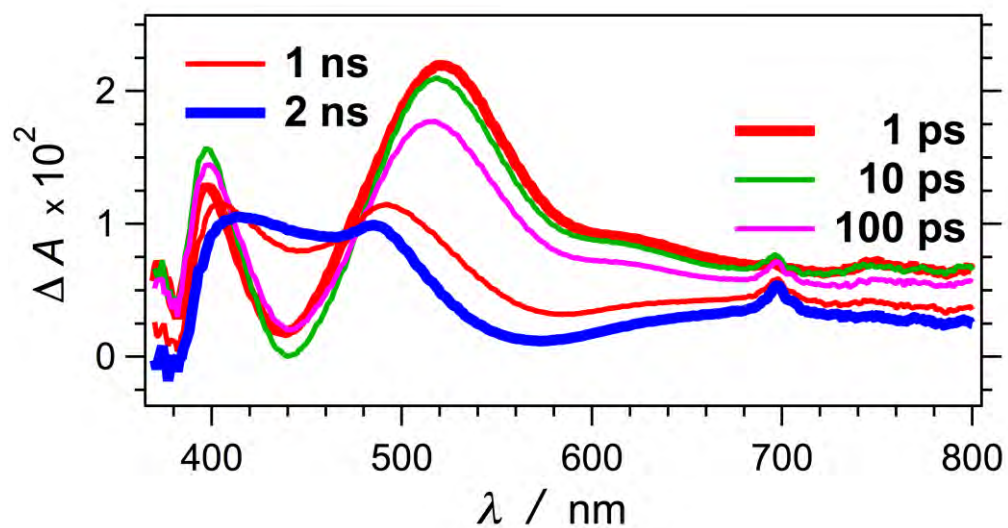
11 / MeCN



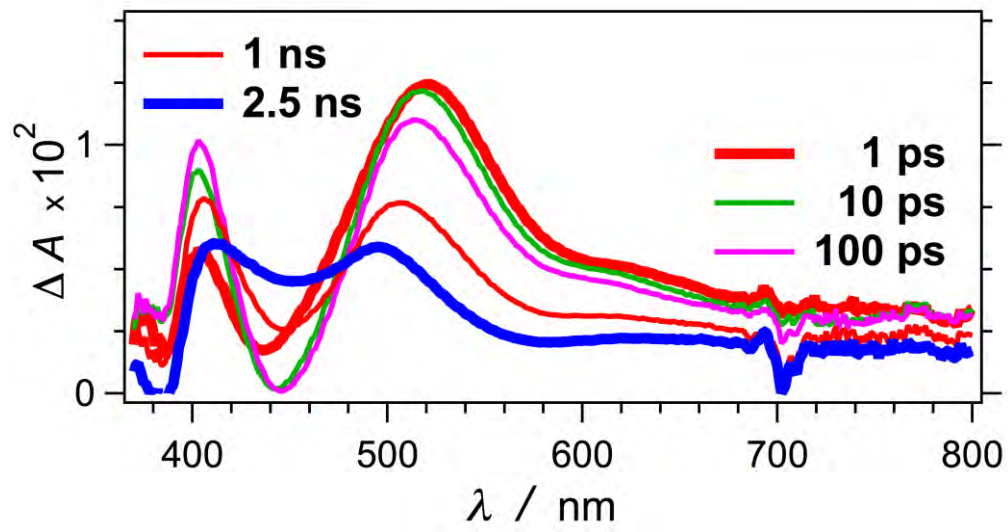
12 / DCM



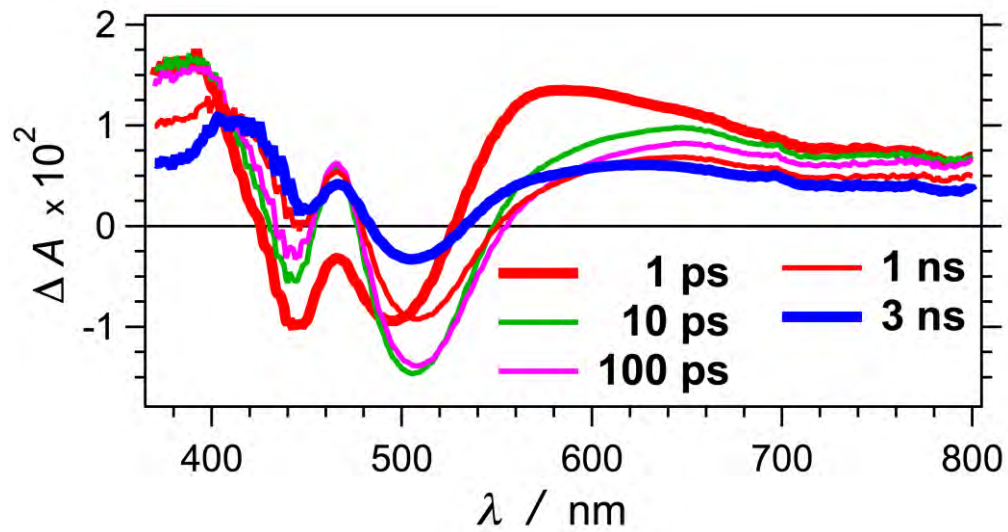
12 / MeCN



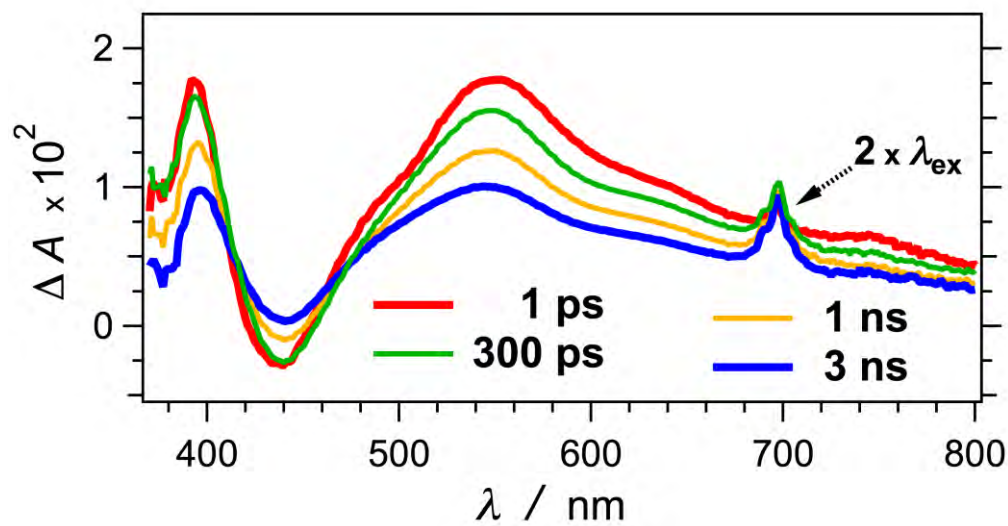
12 / MeOH

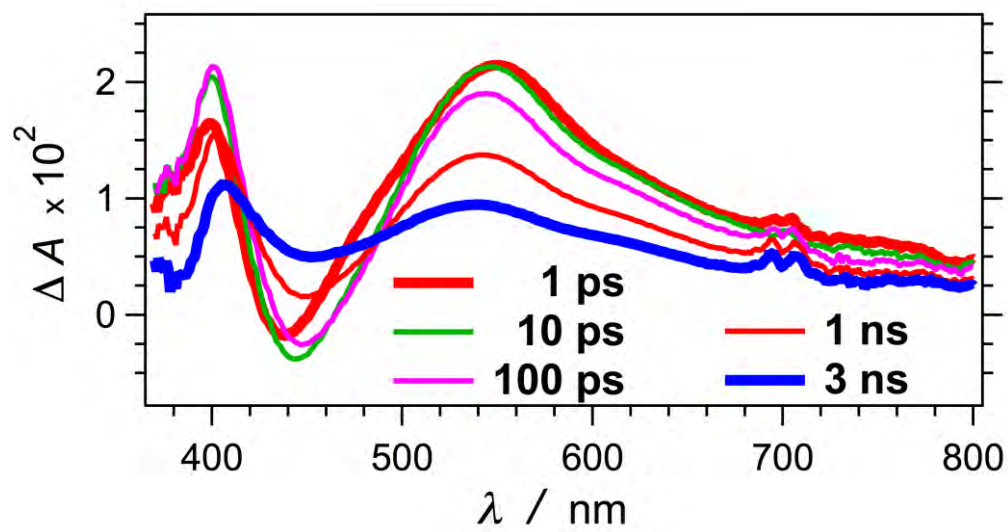


13 / DCM

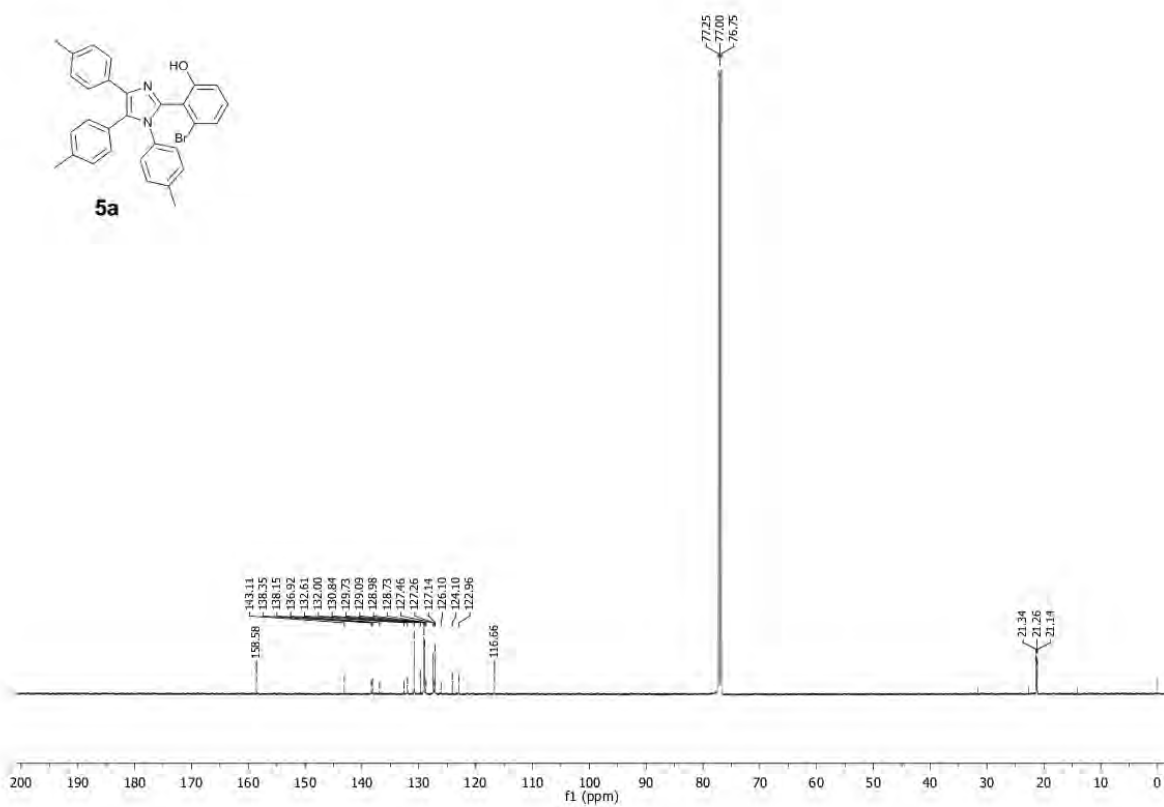
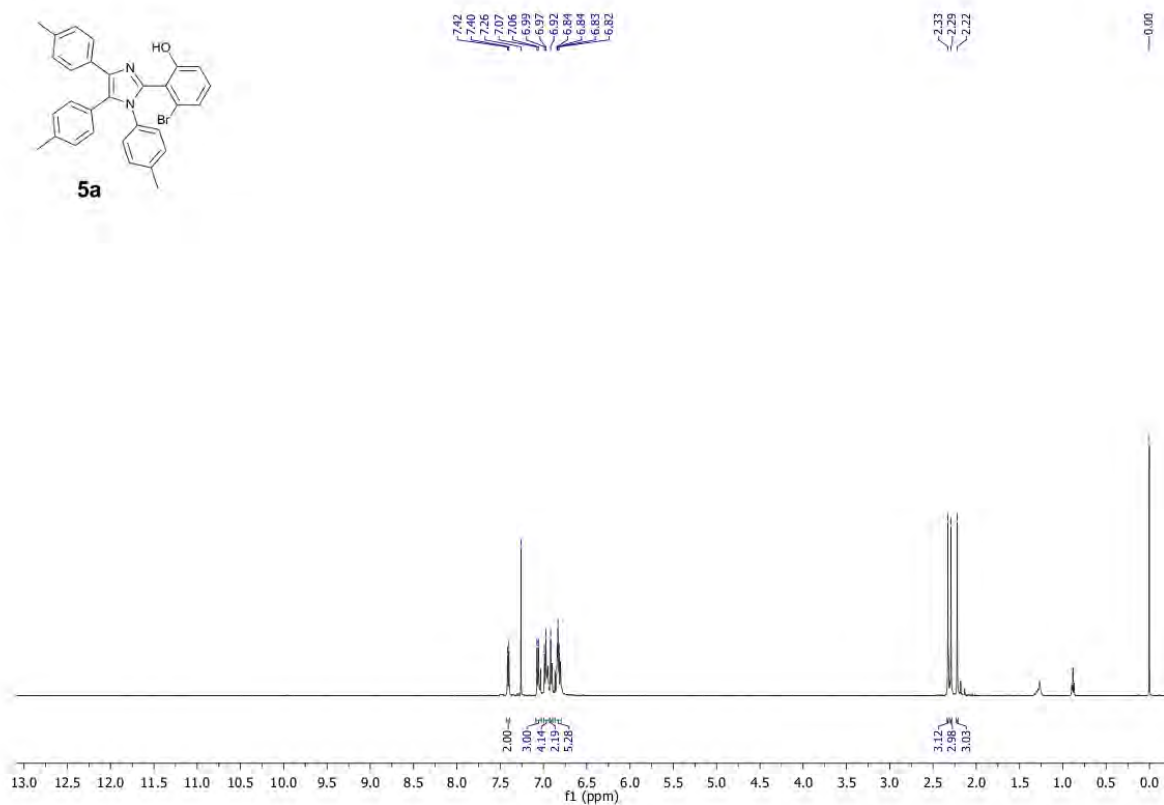


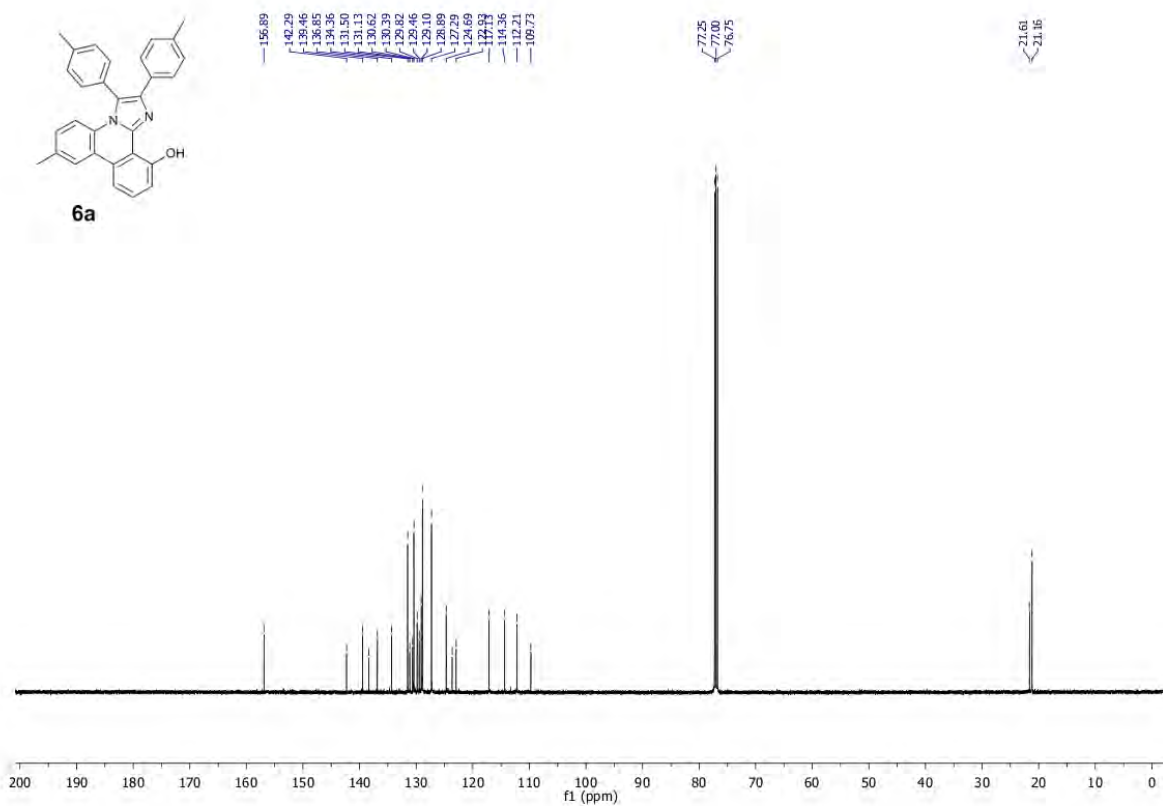
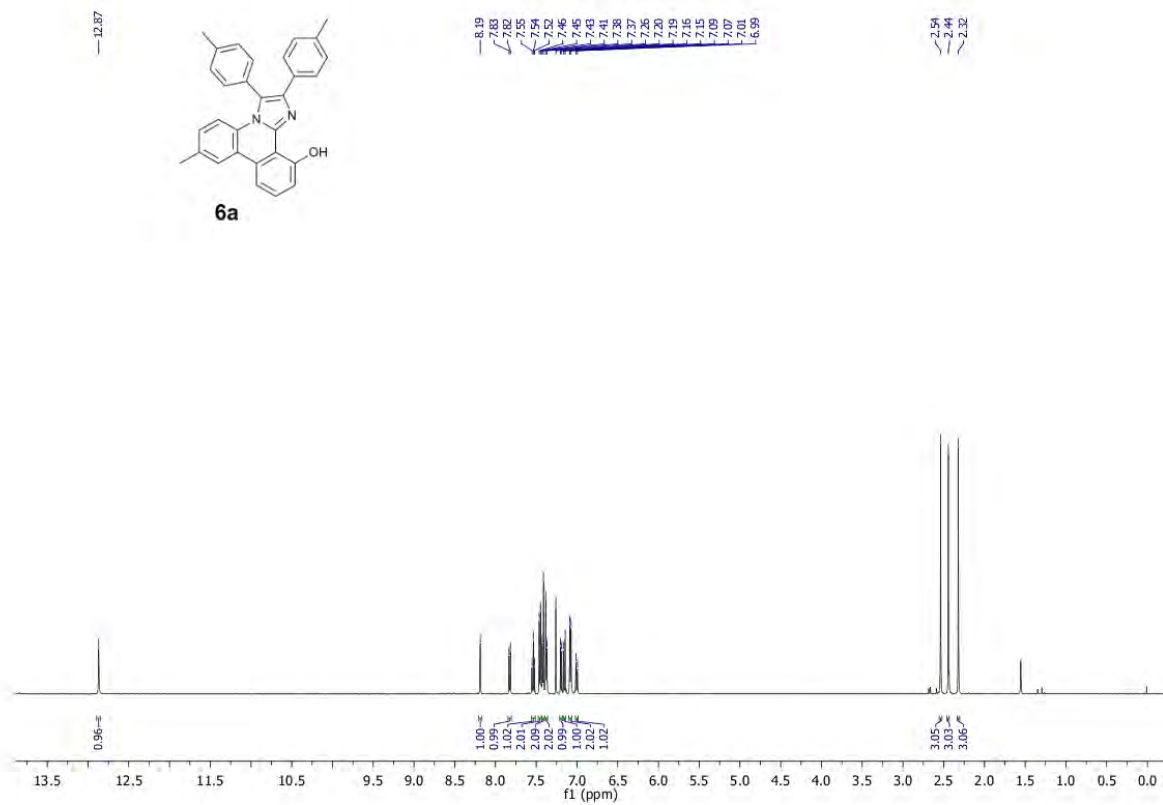
13 / MeCN

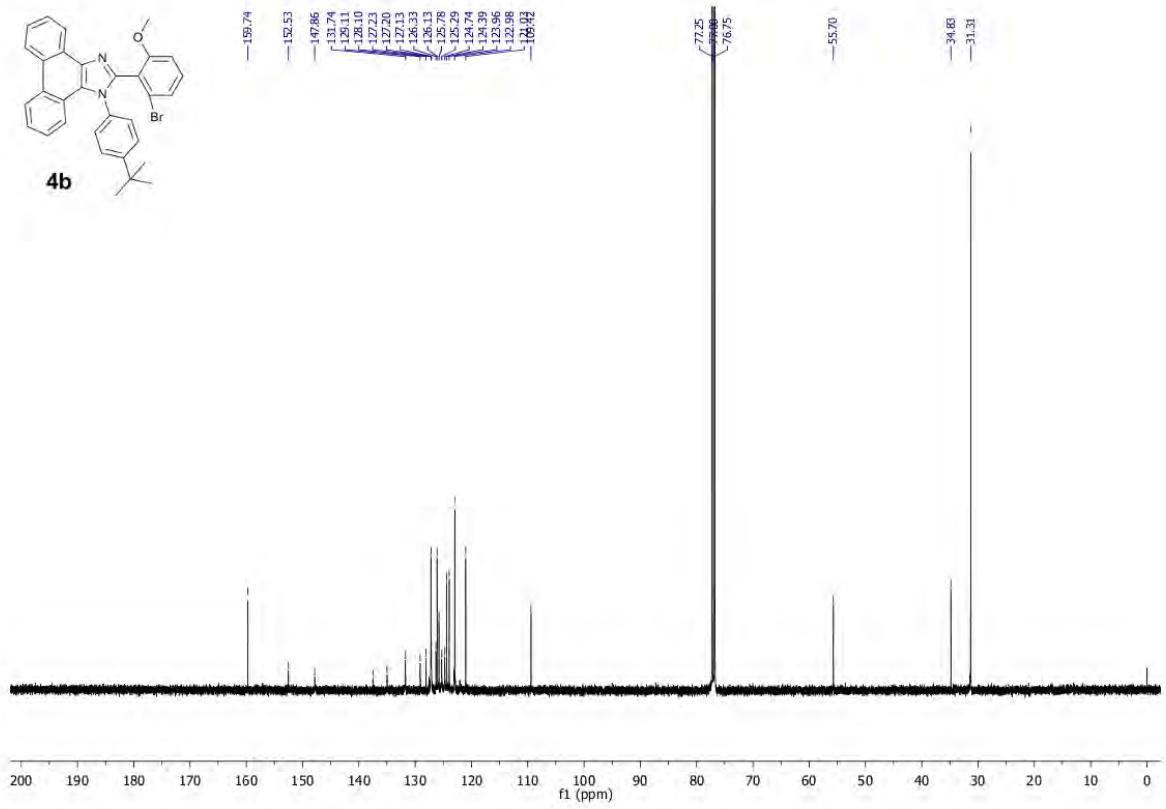
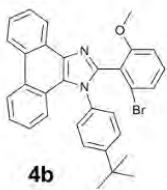
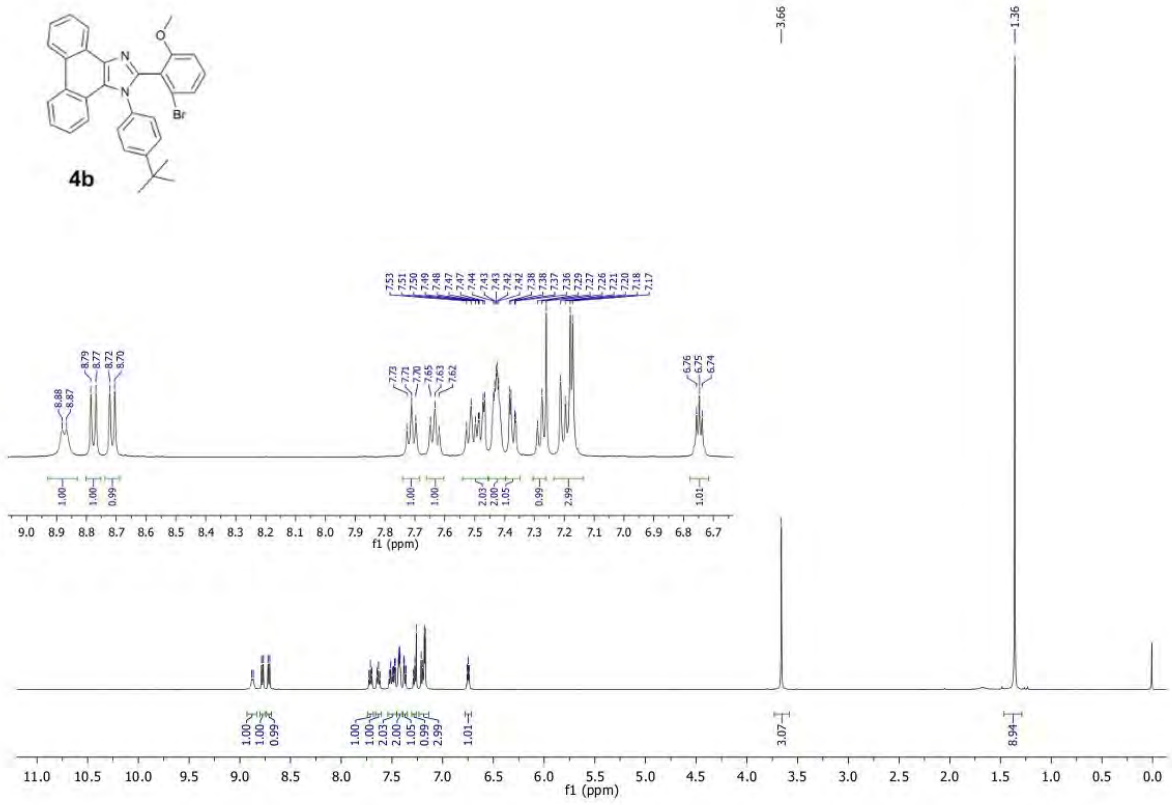
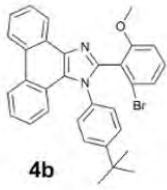


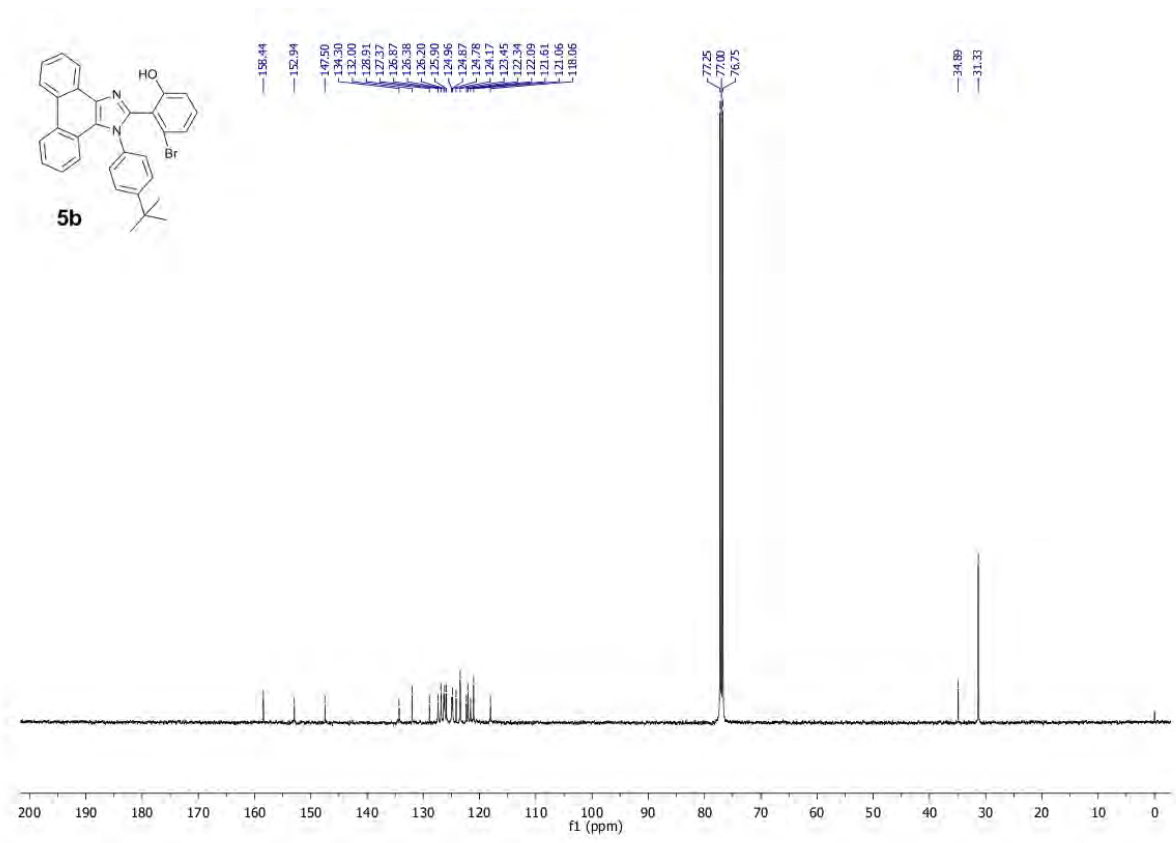
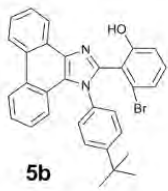
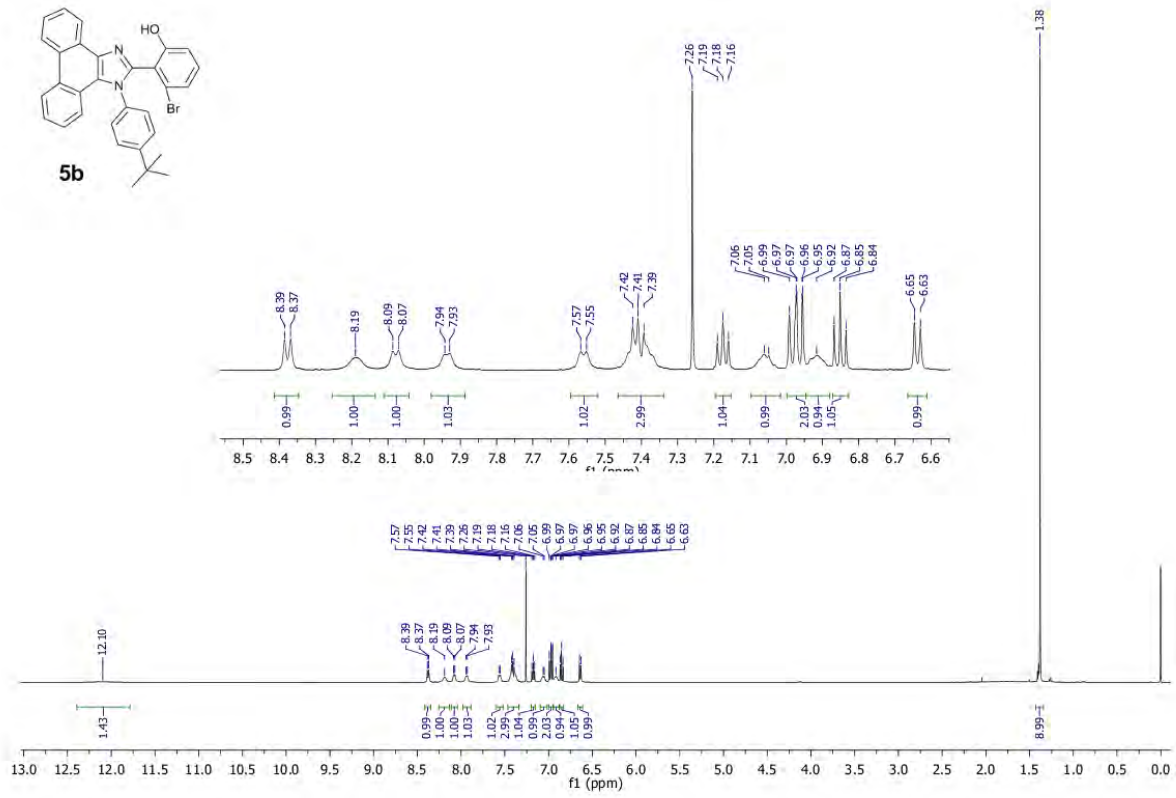
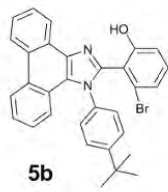


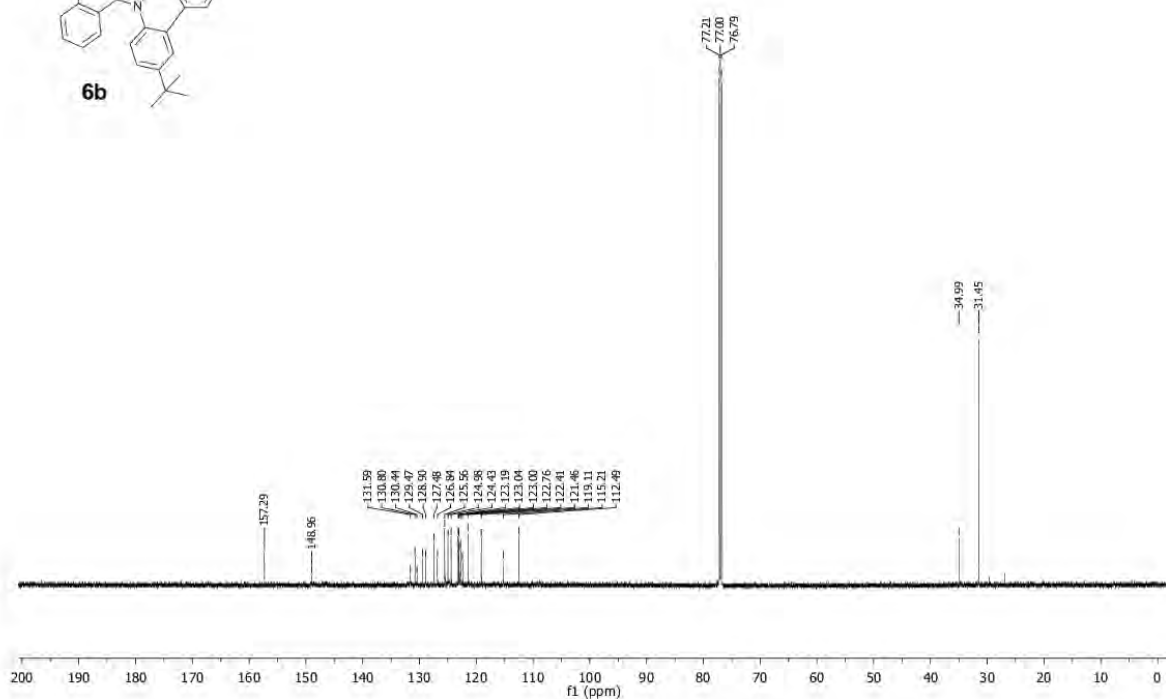
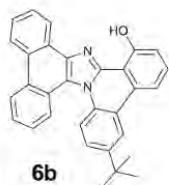
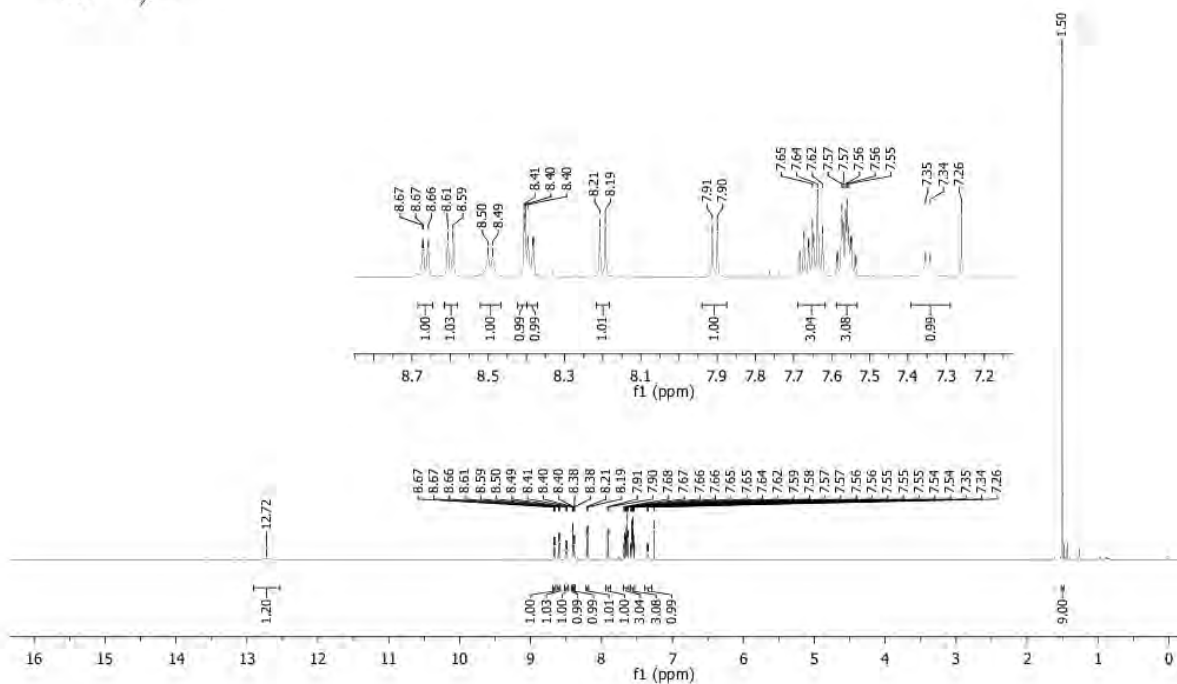
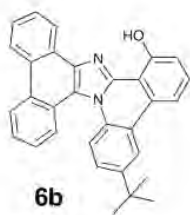
4. Spectral data

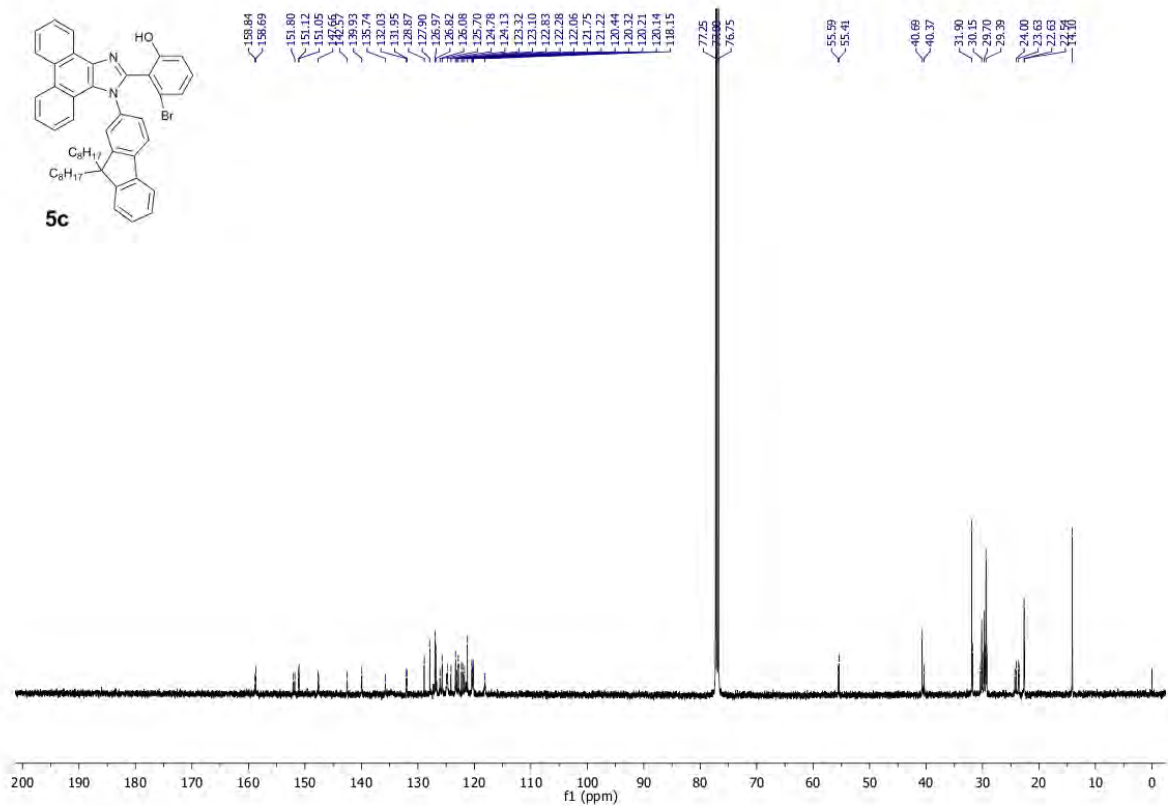
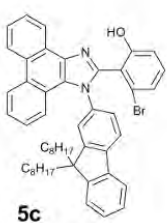
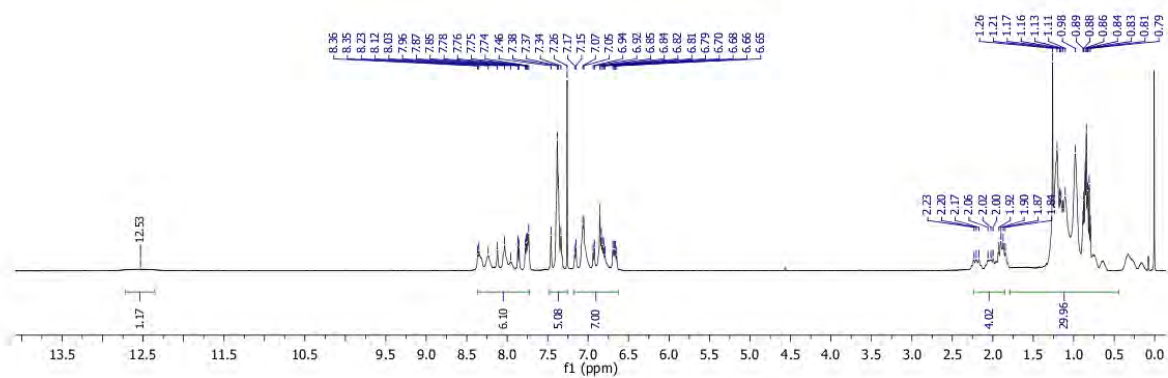
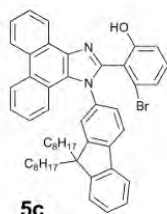


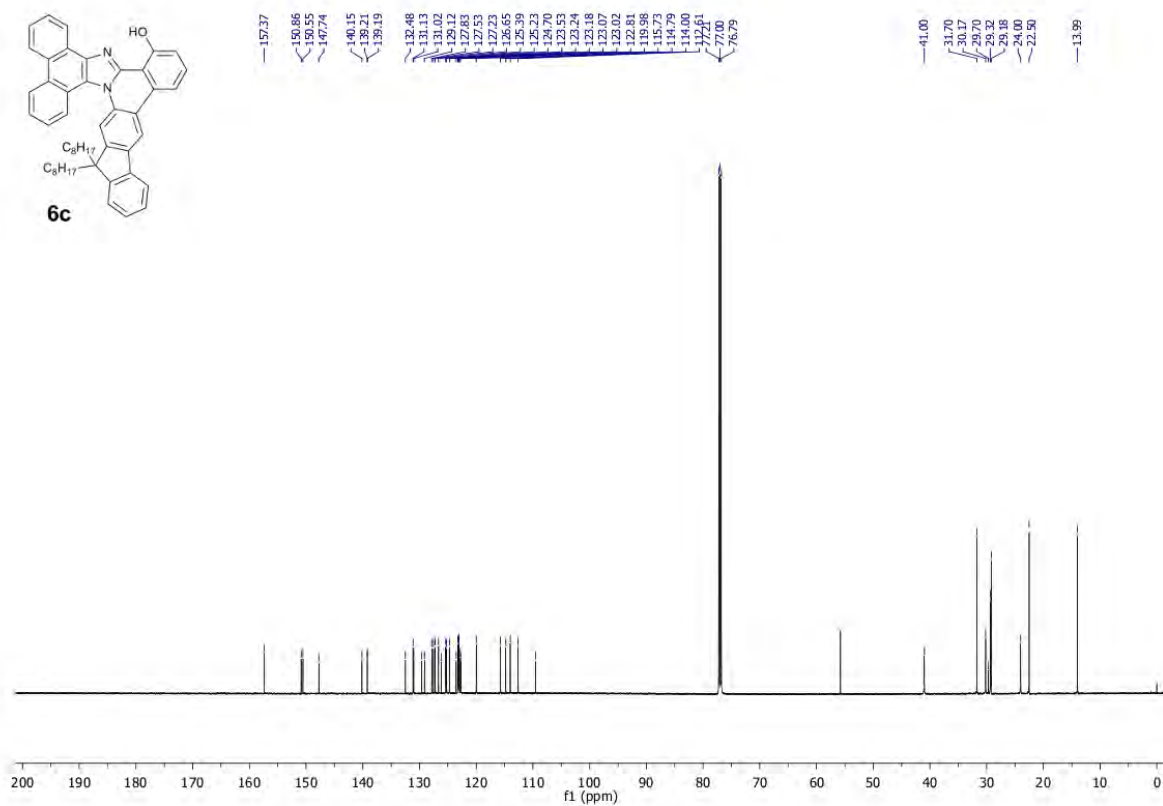
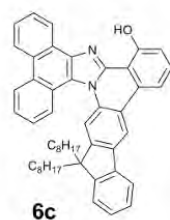
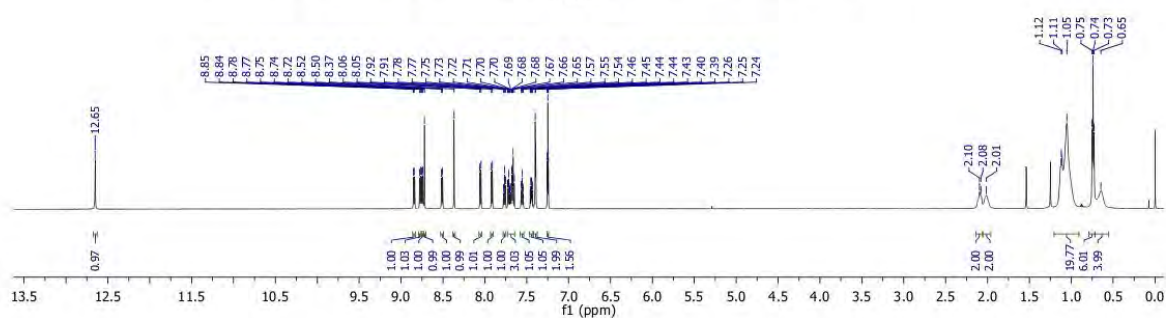
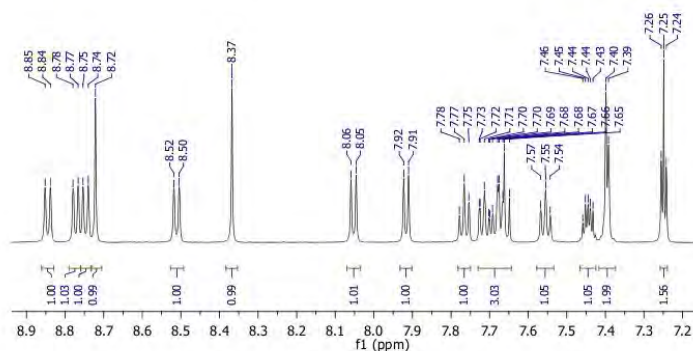
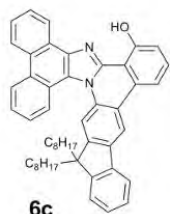


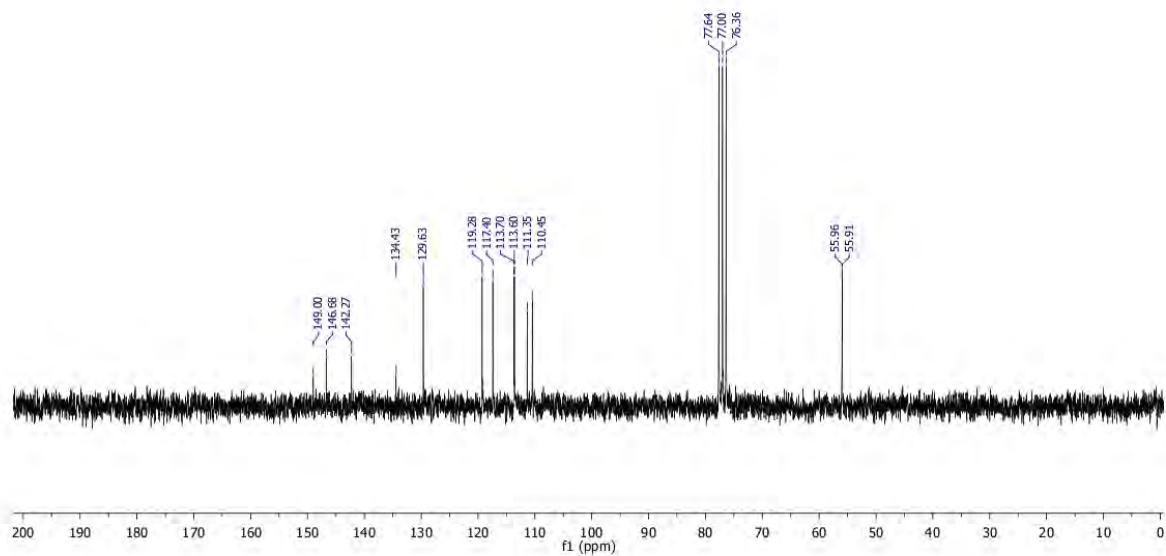
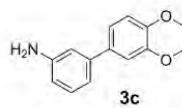
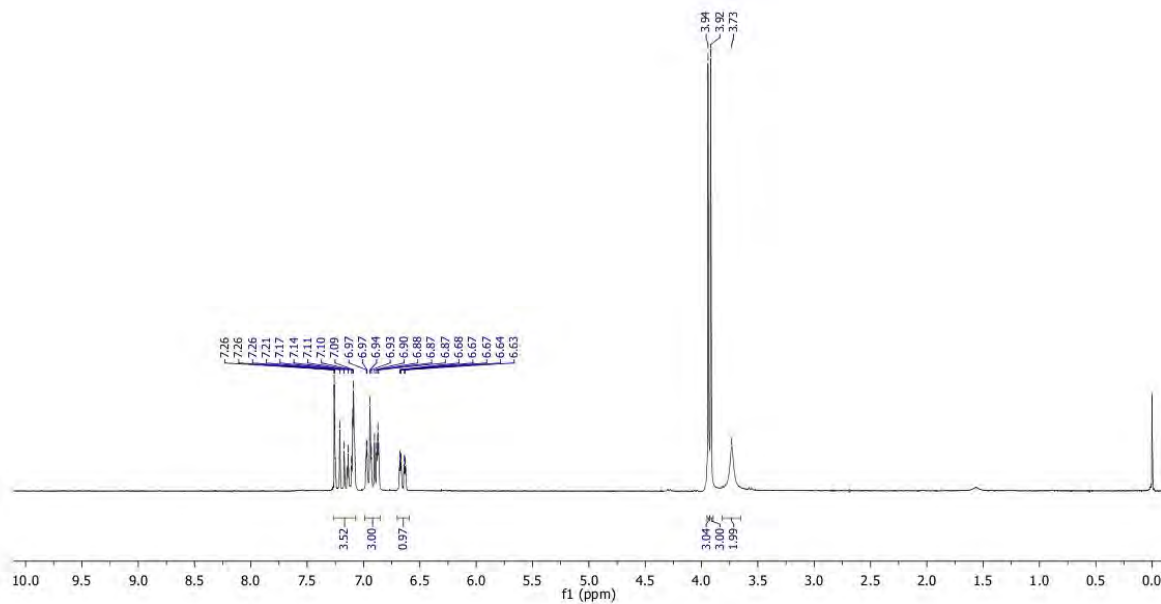
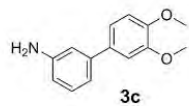


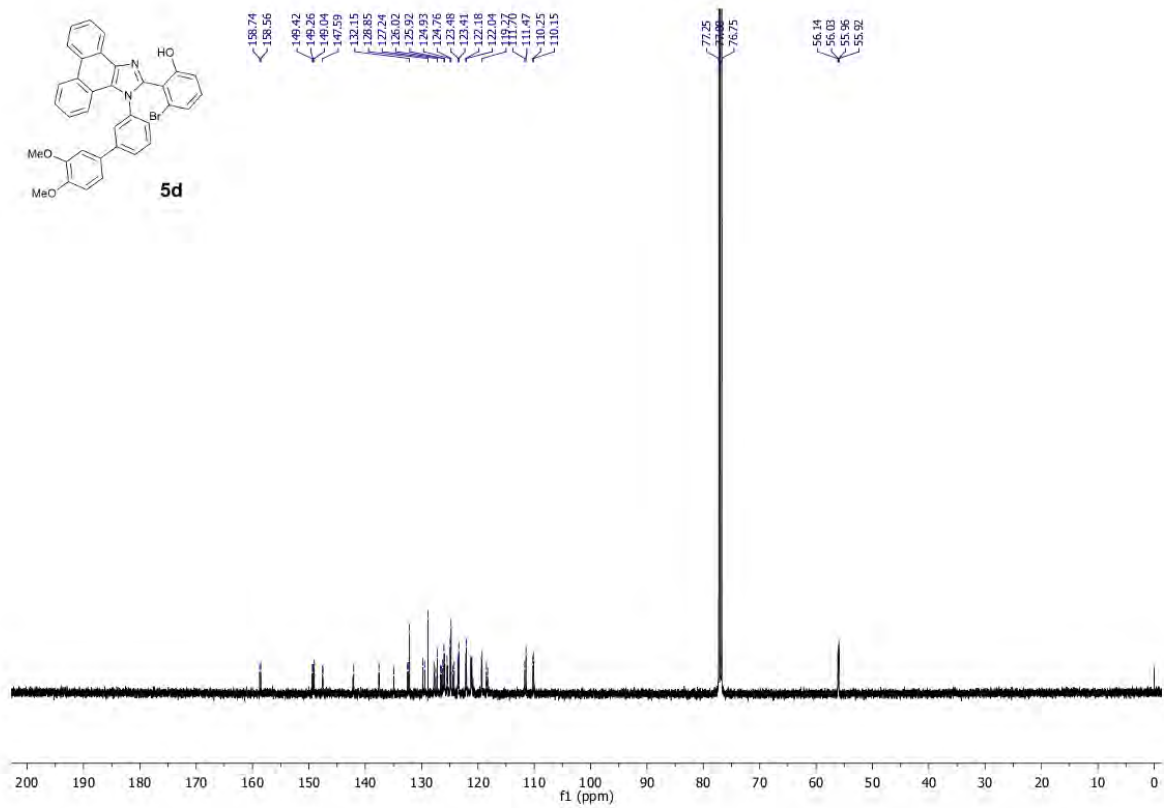
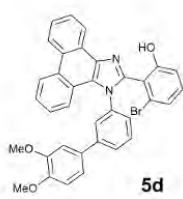
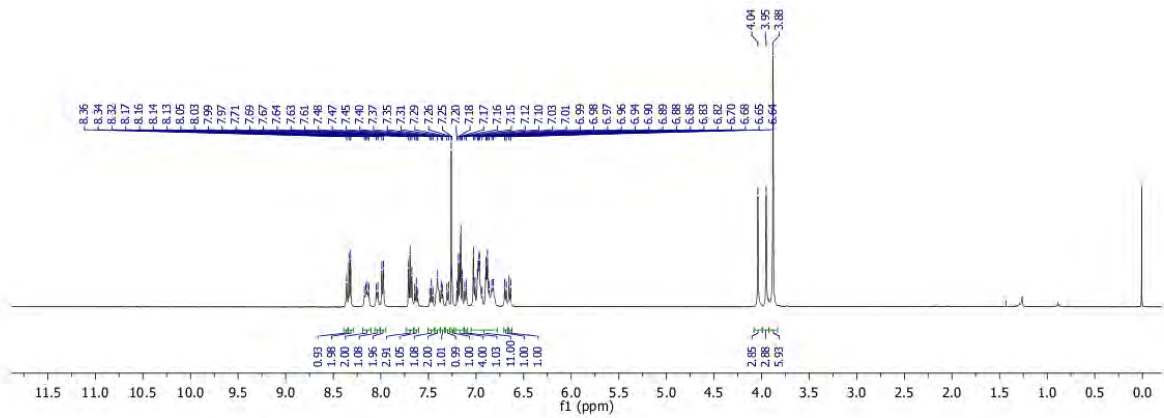
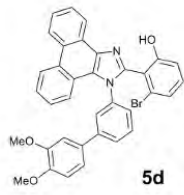


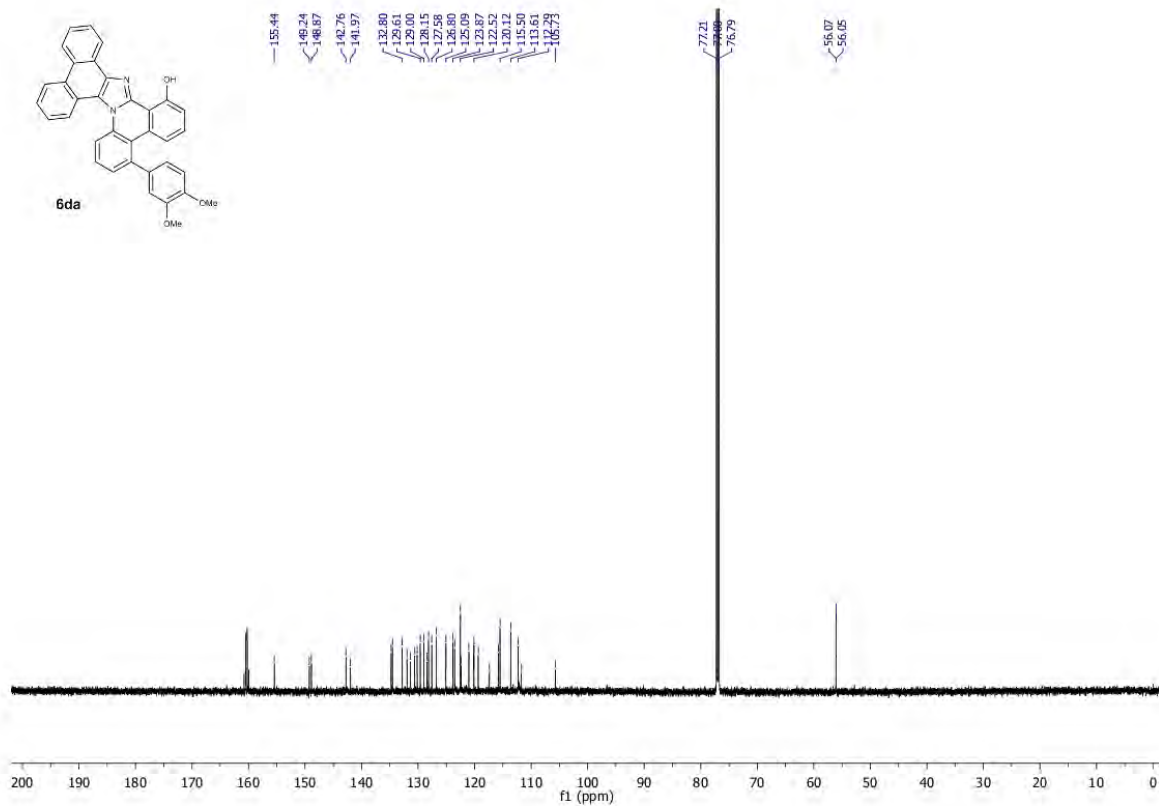
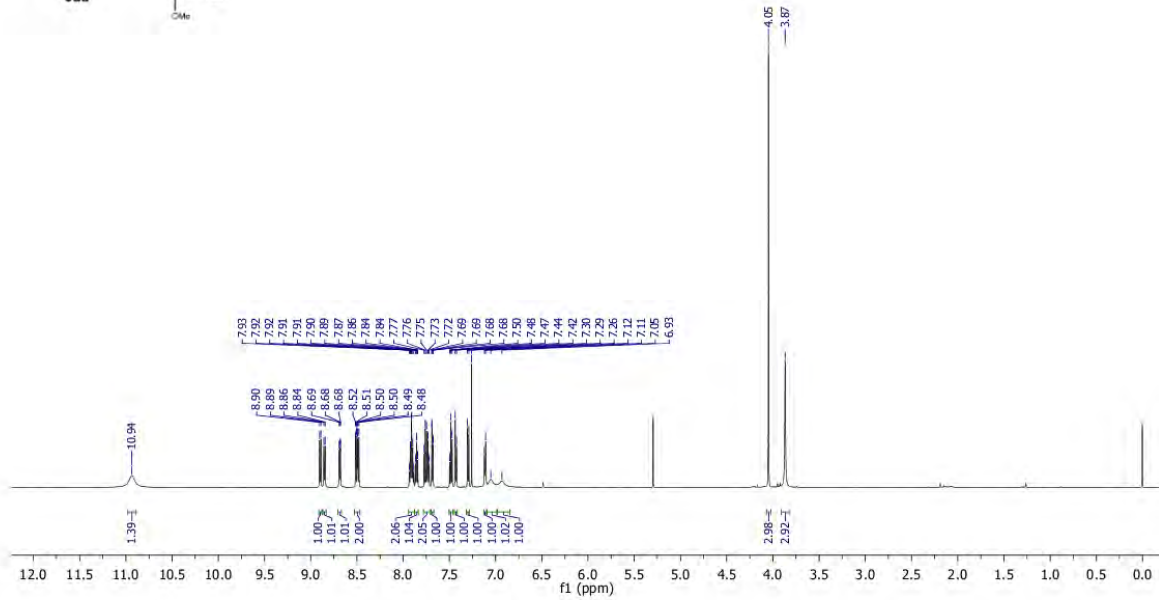
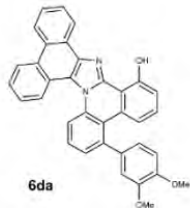


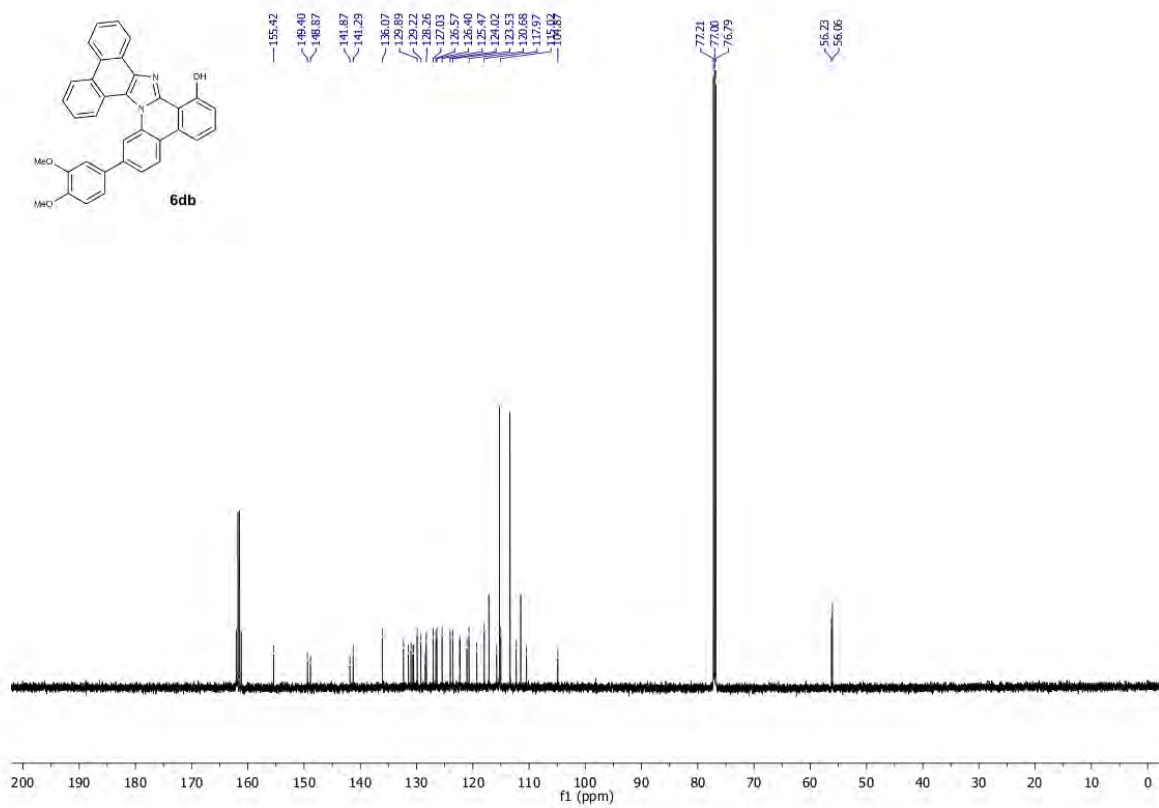
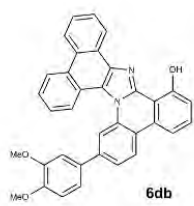
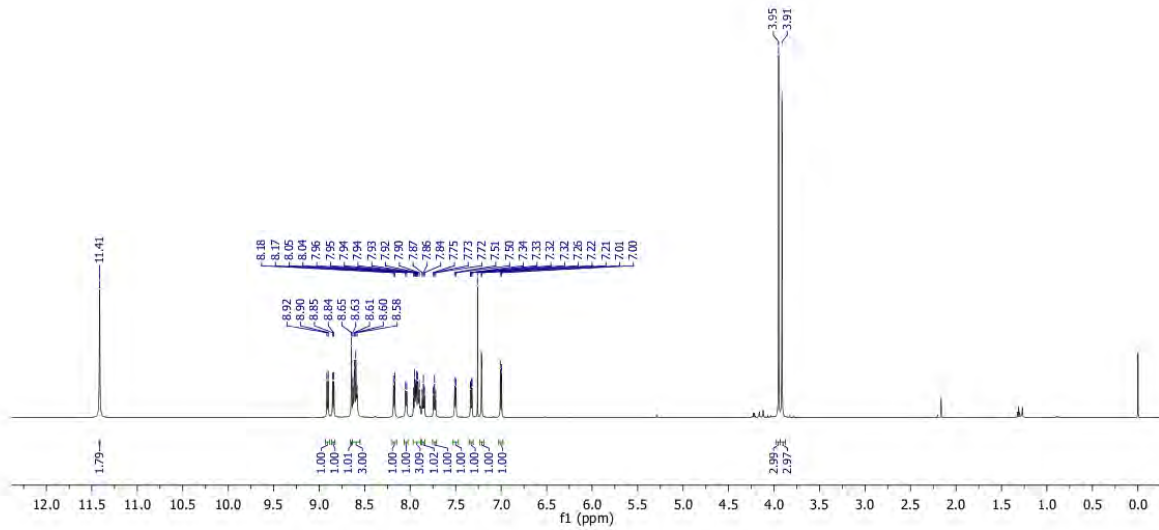
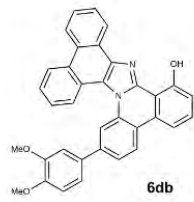


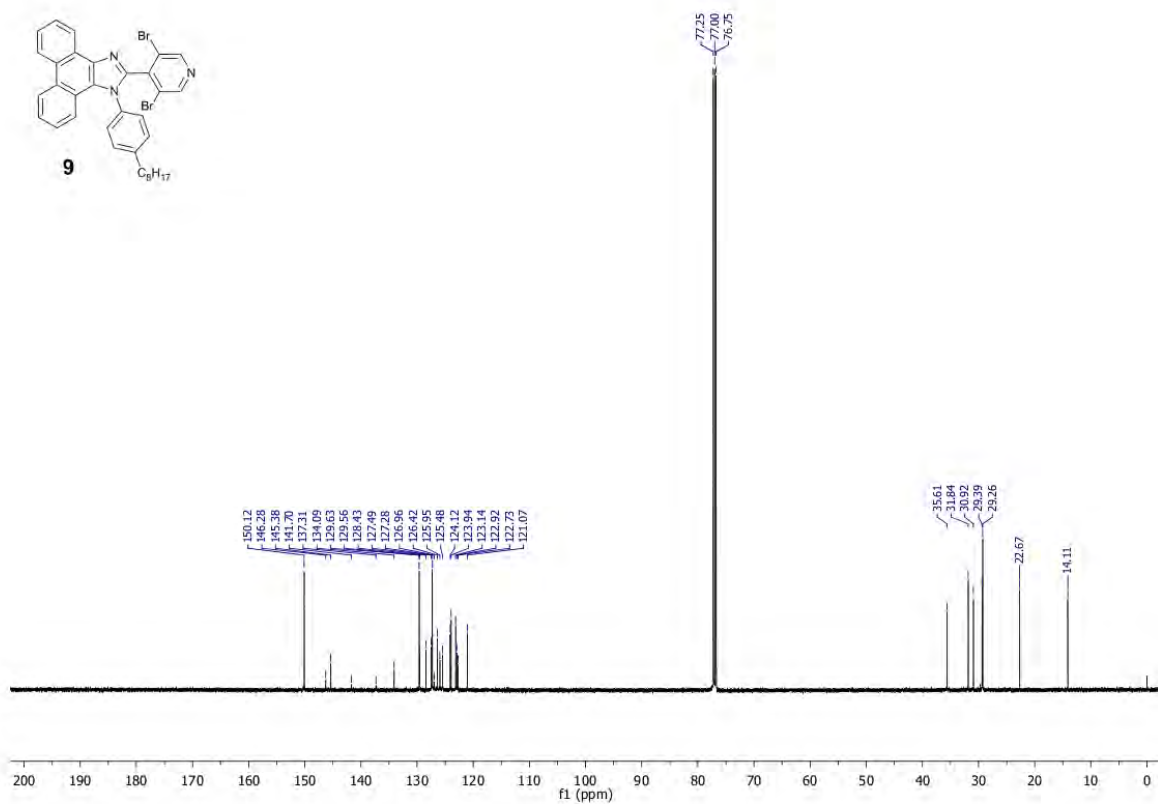
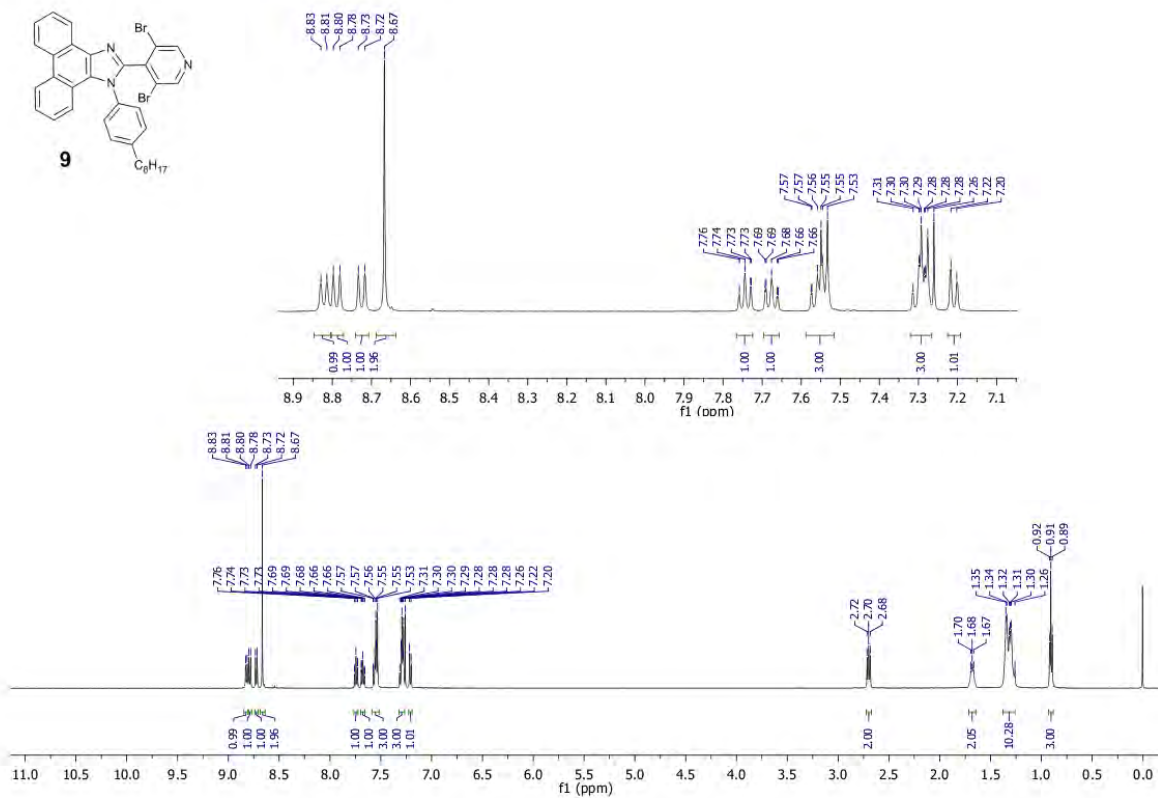


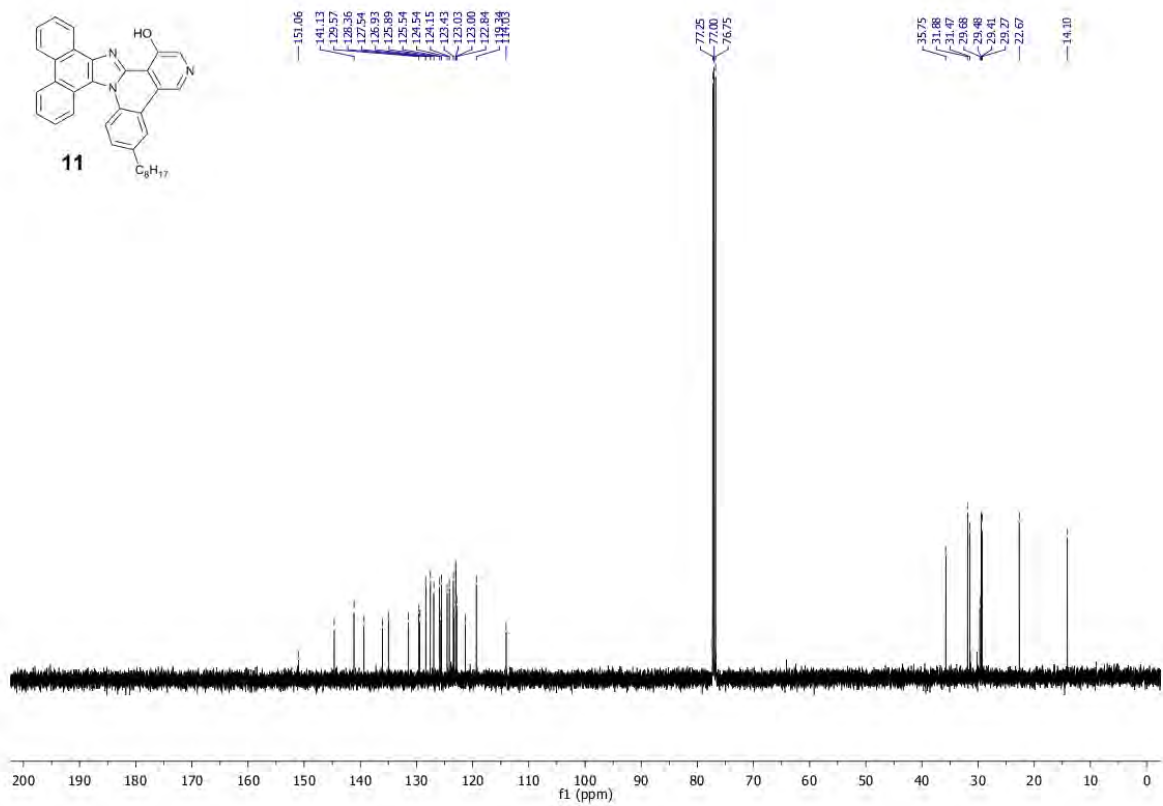
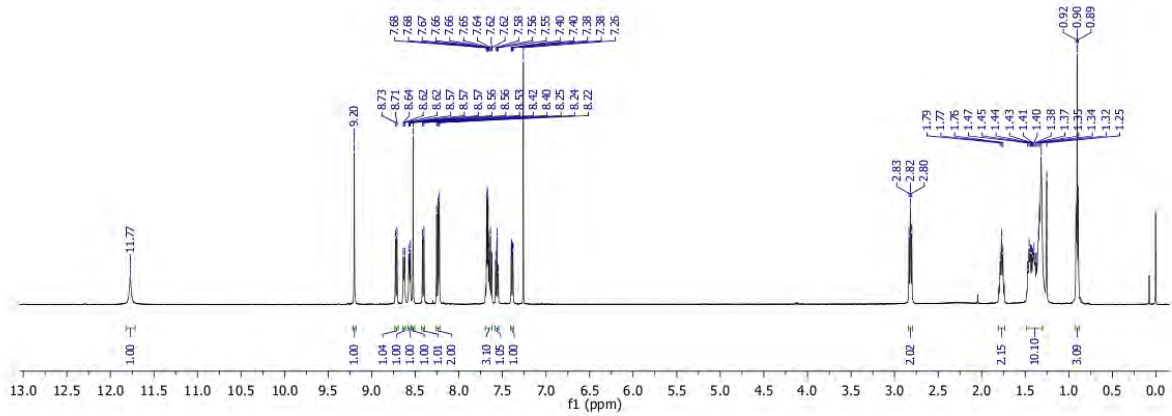
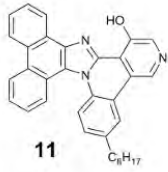


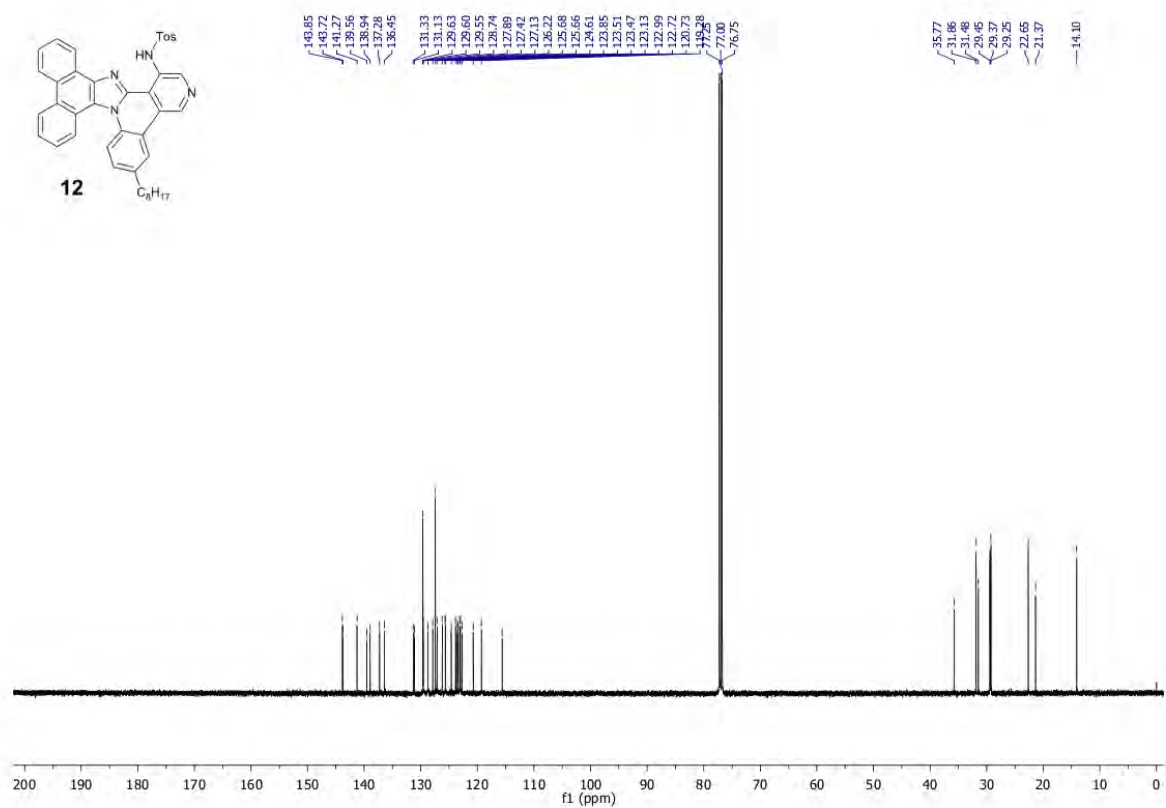
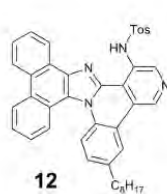
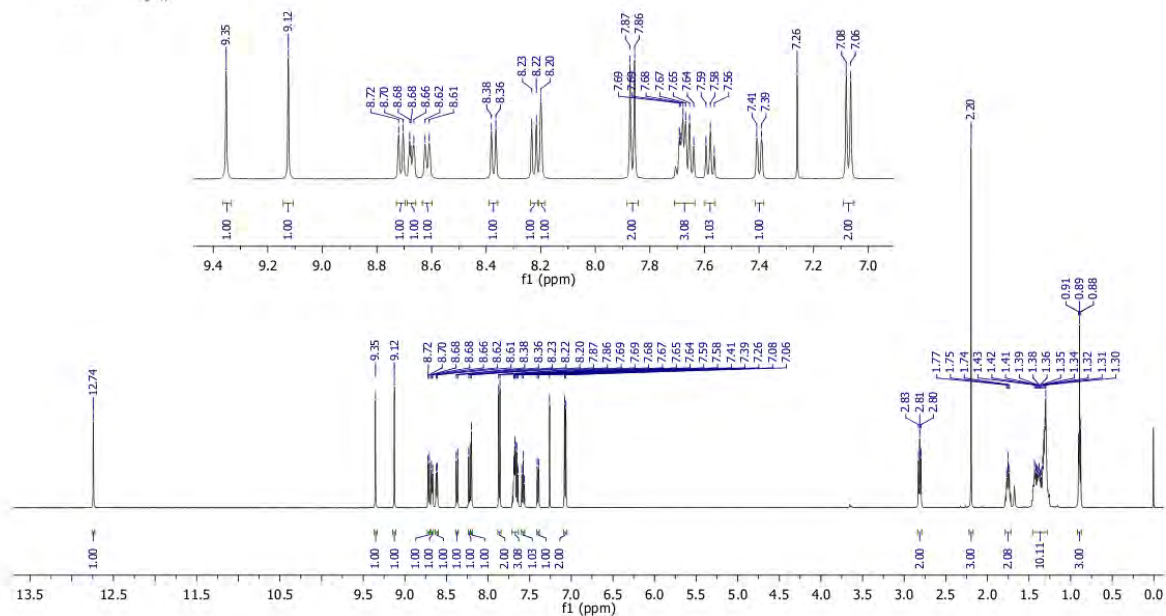
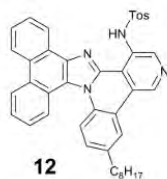


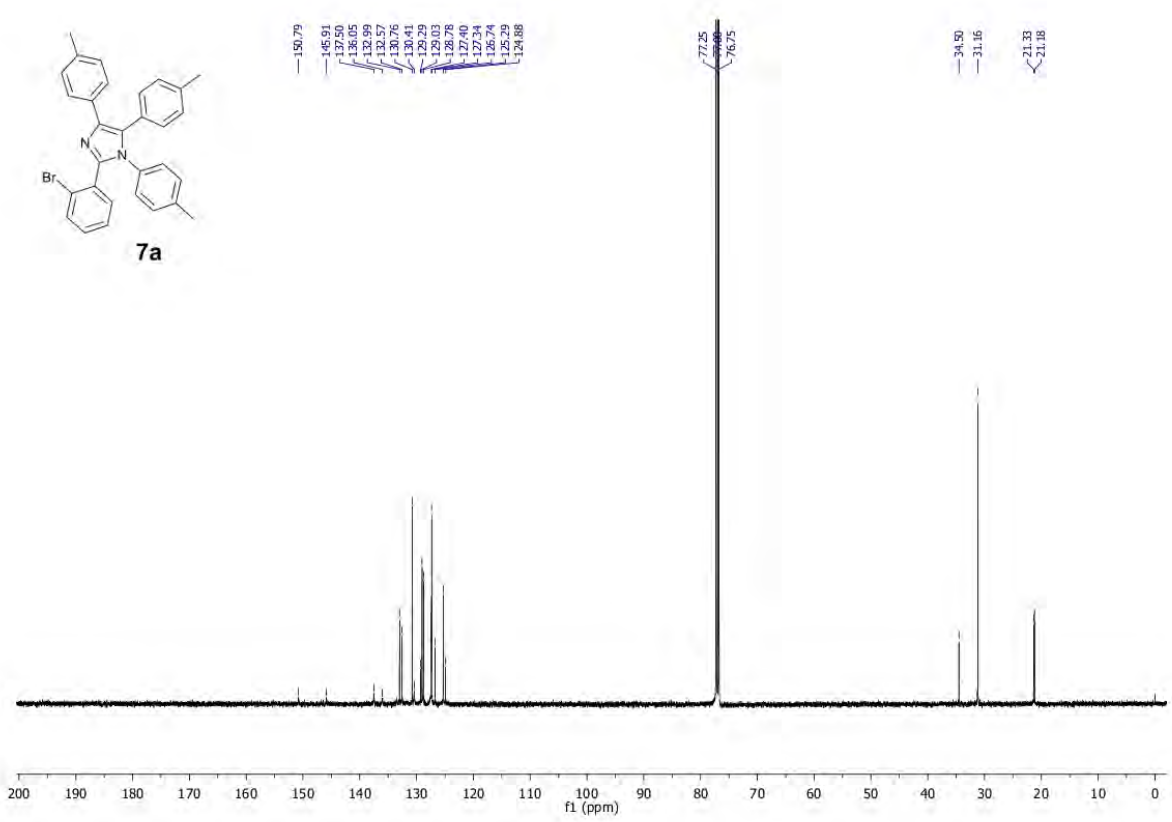
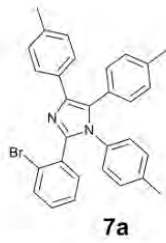
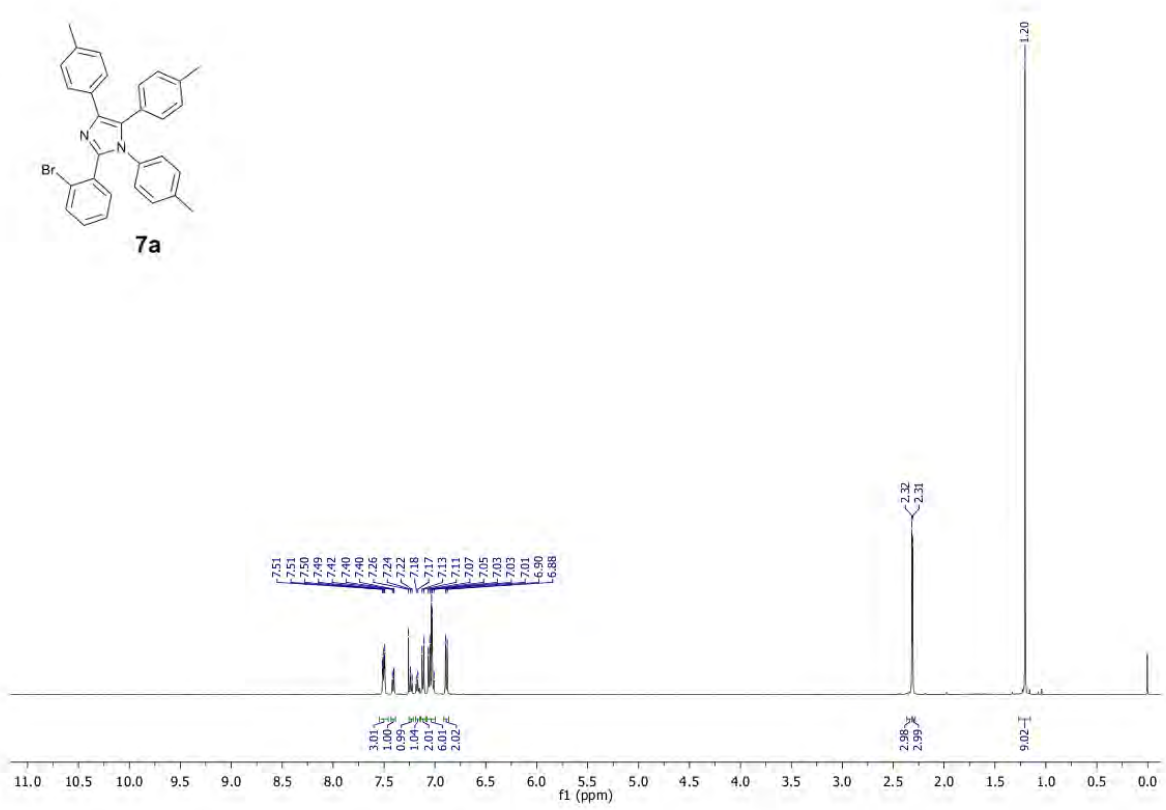
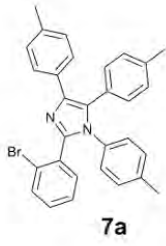


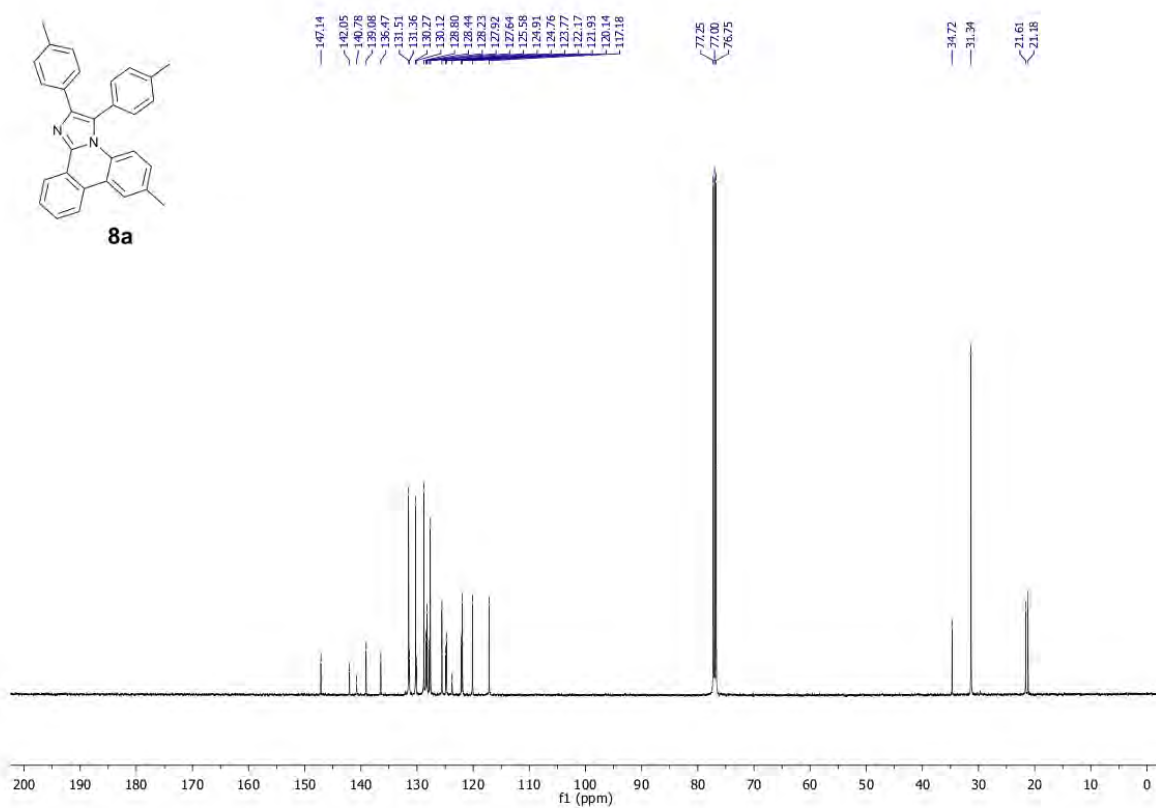
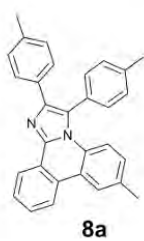
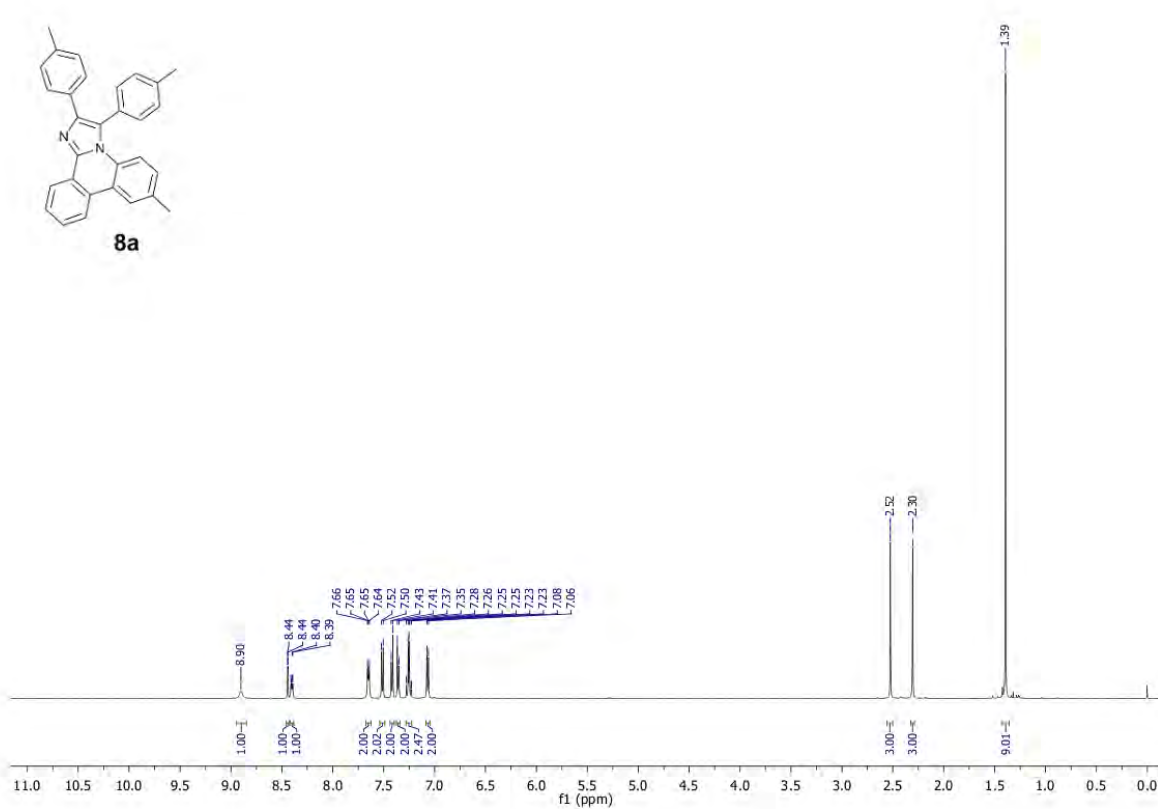
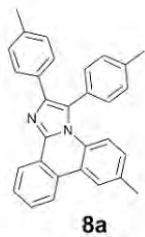


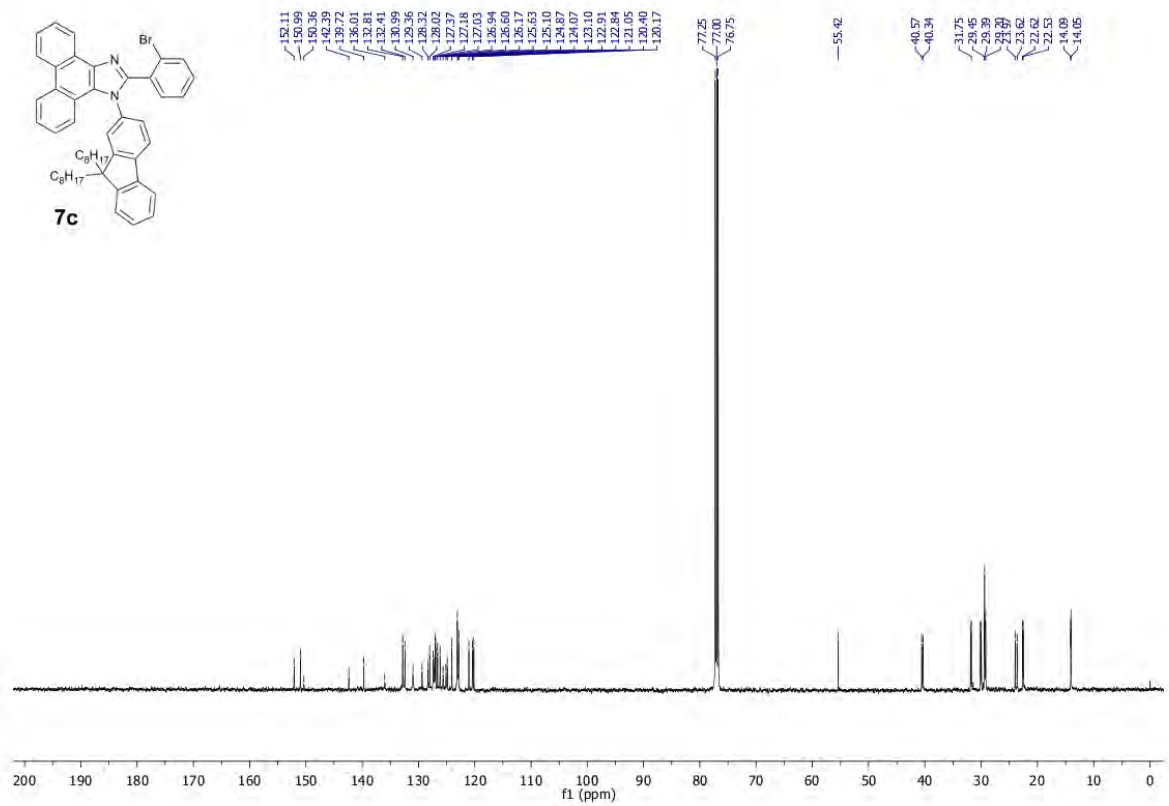
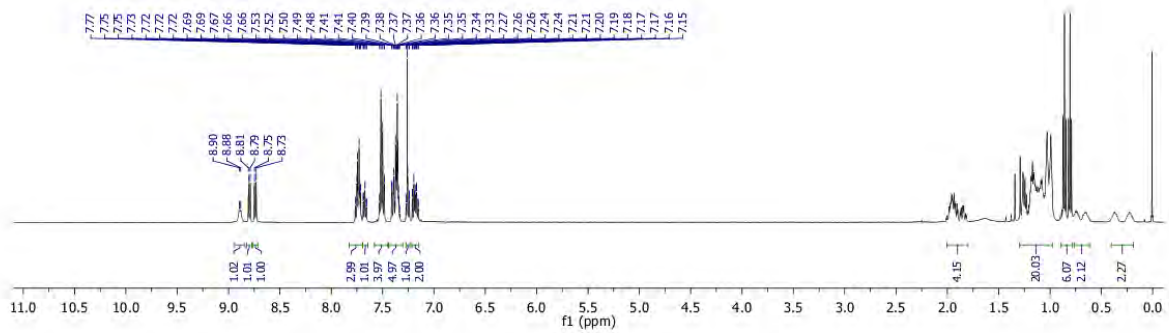
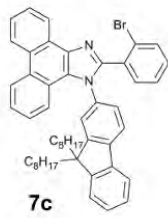


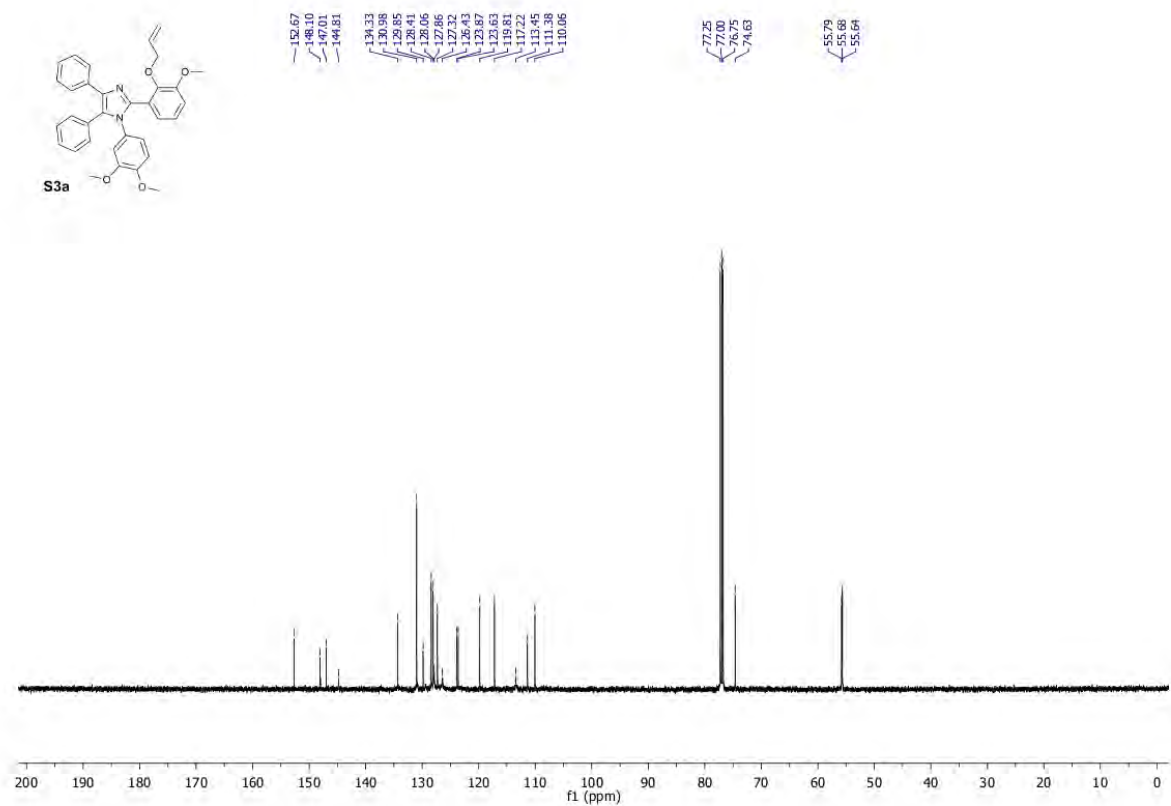
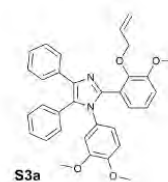
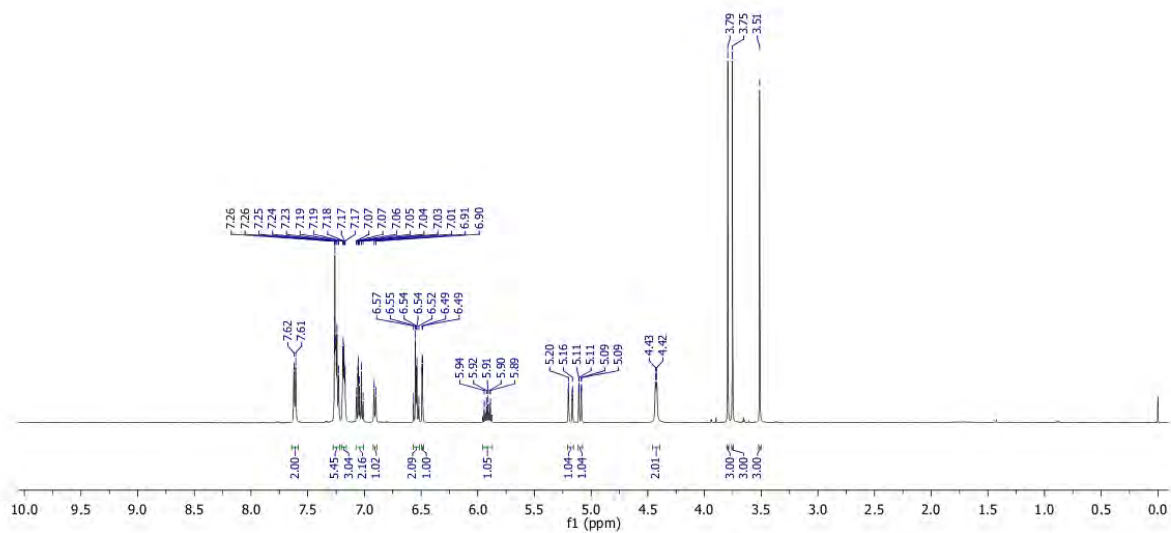
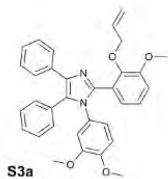


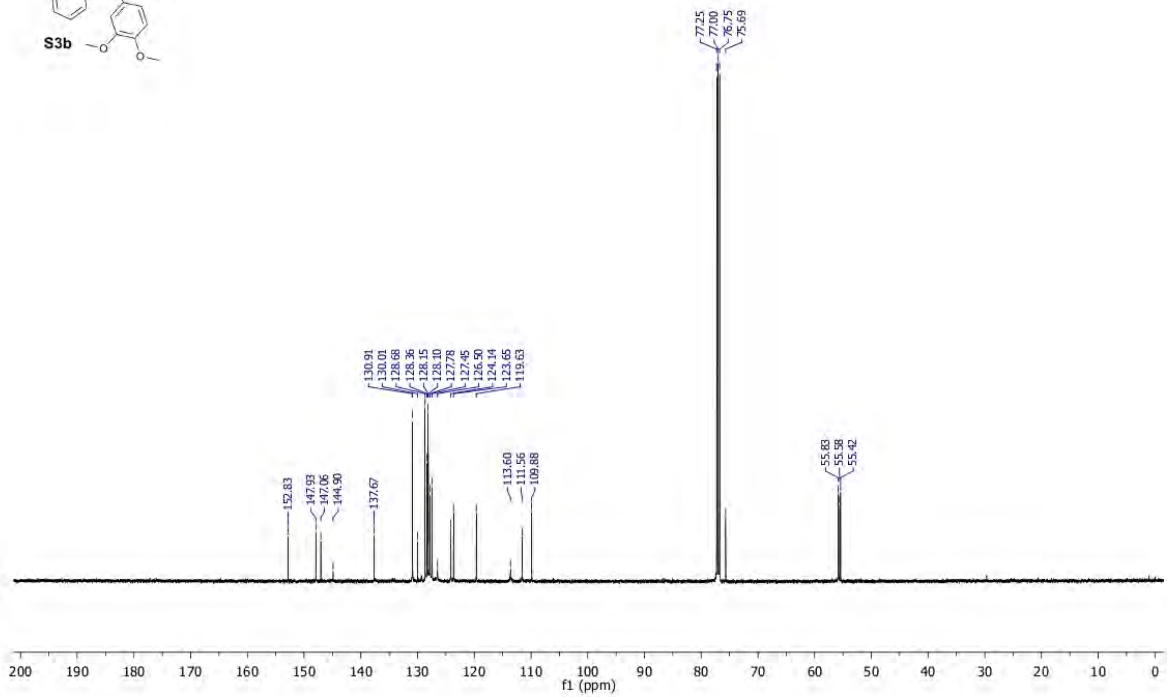
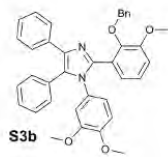
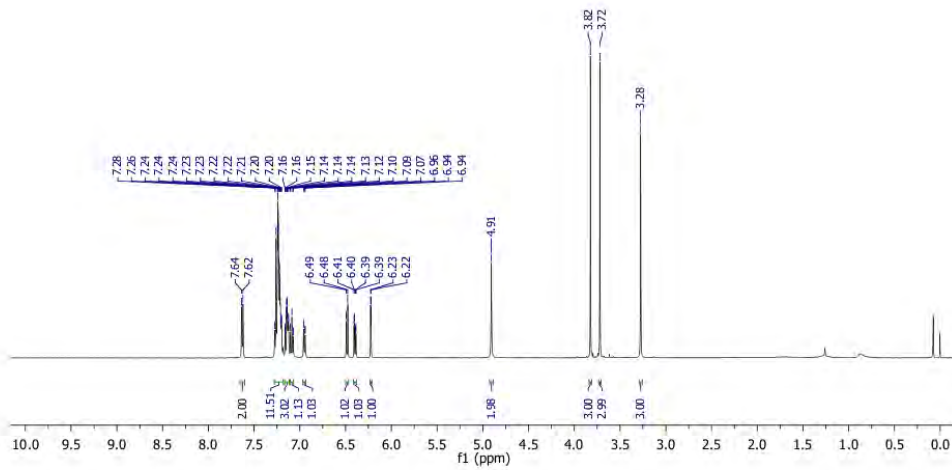
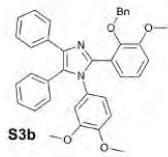


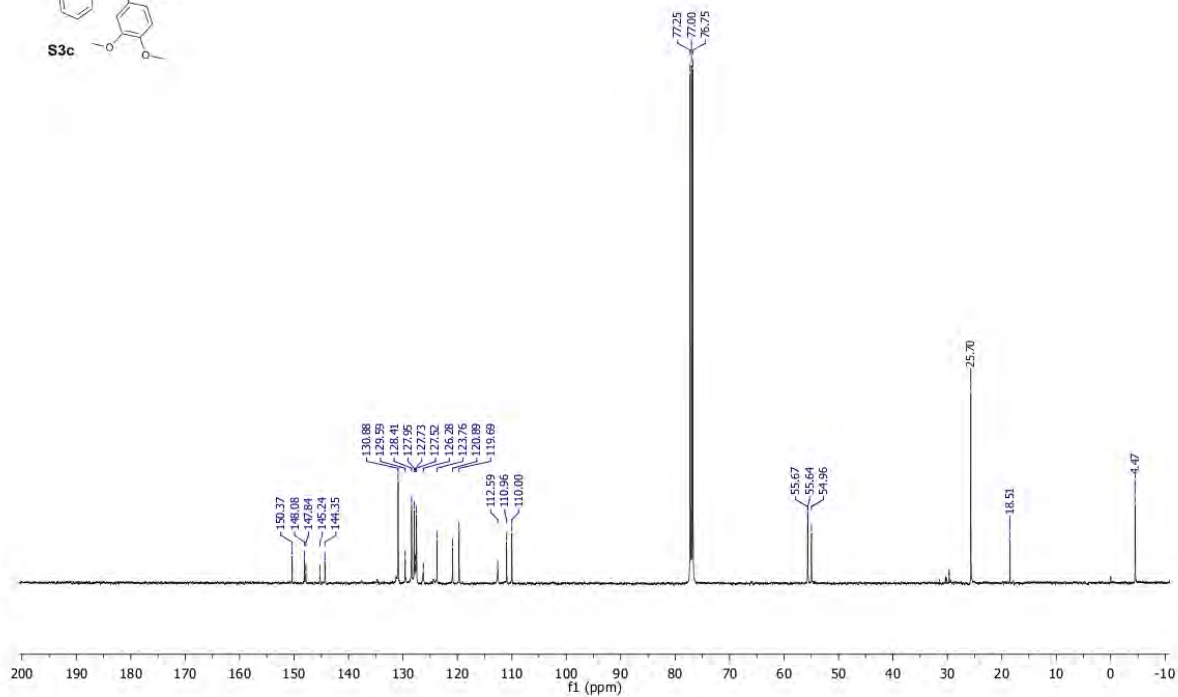
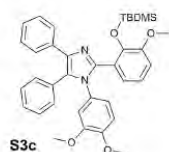
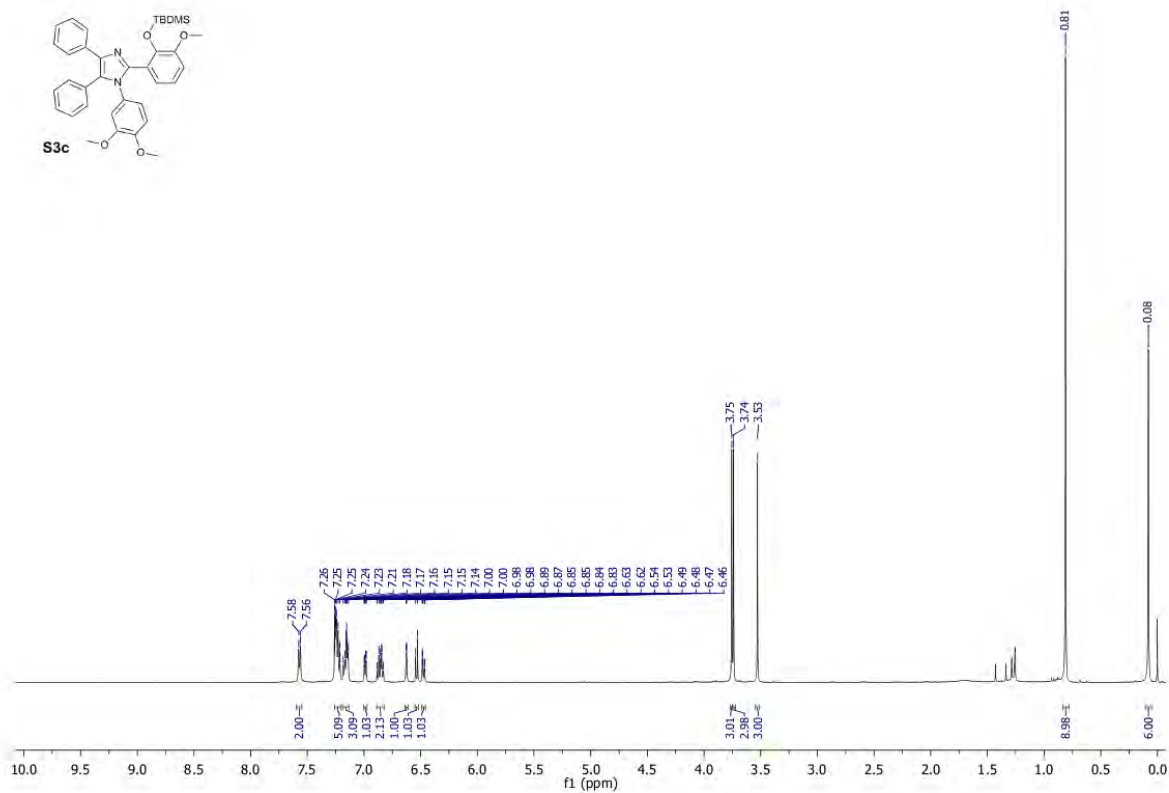
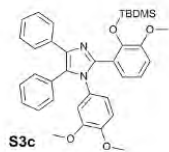


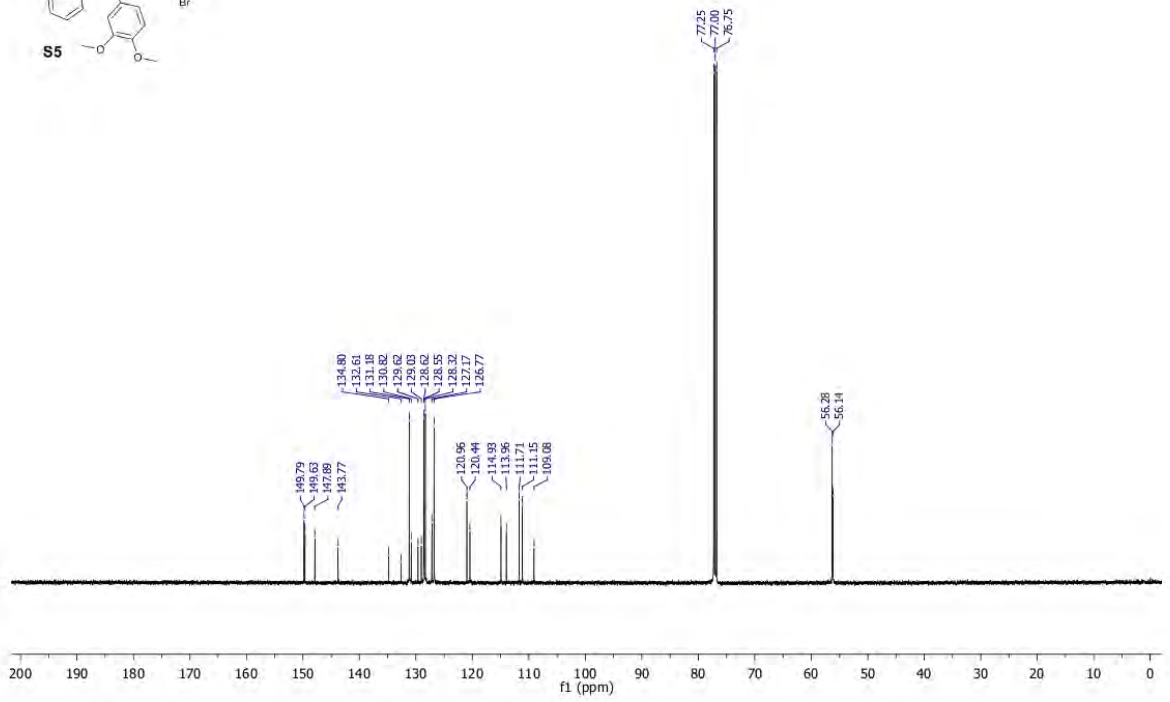
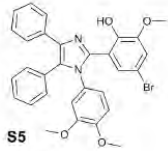
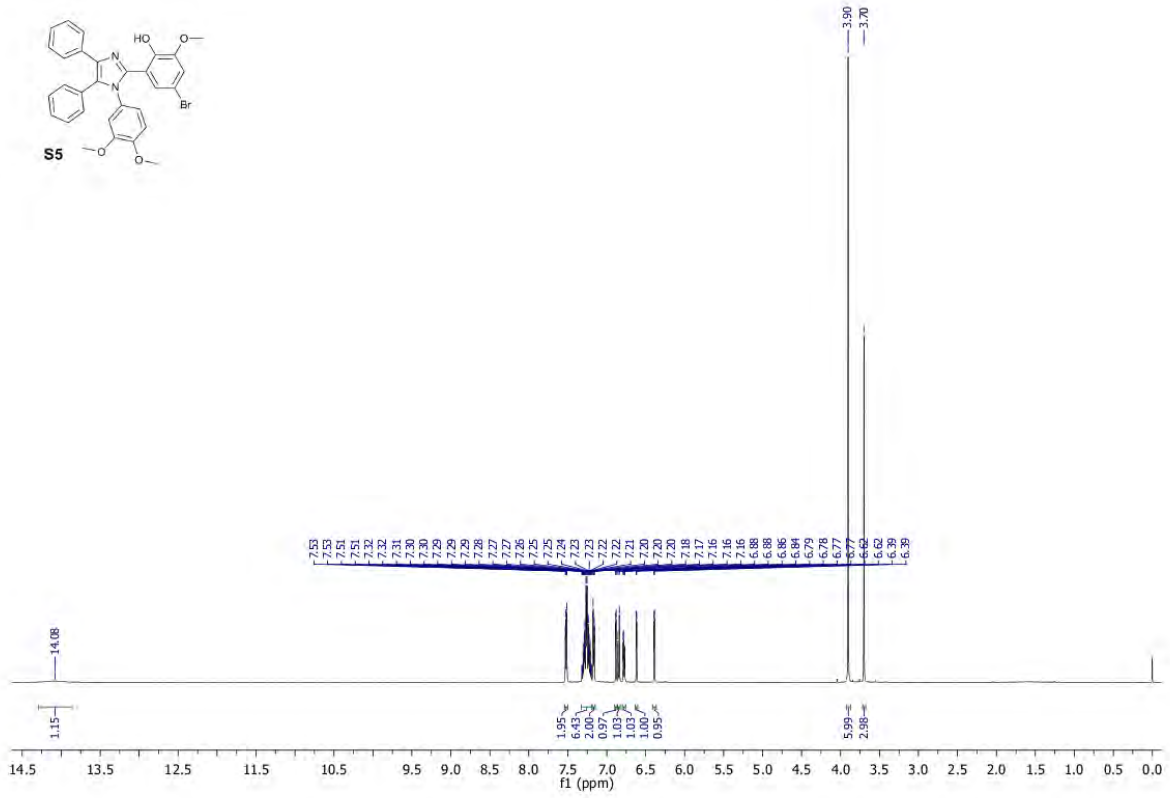
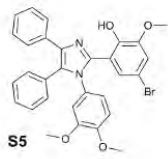


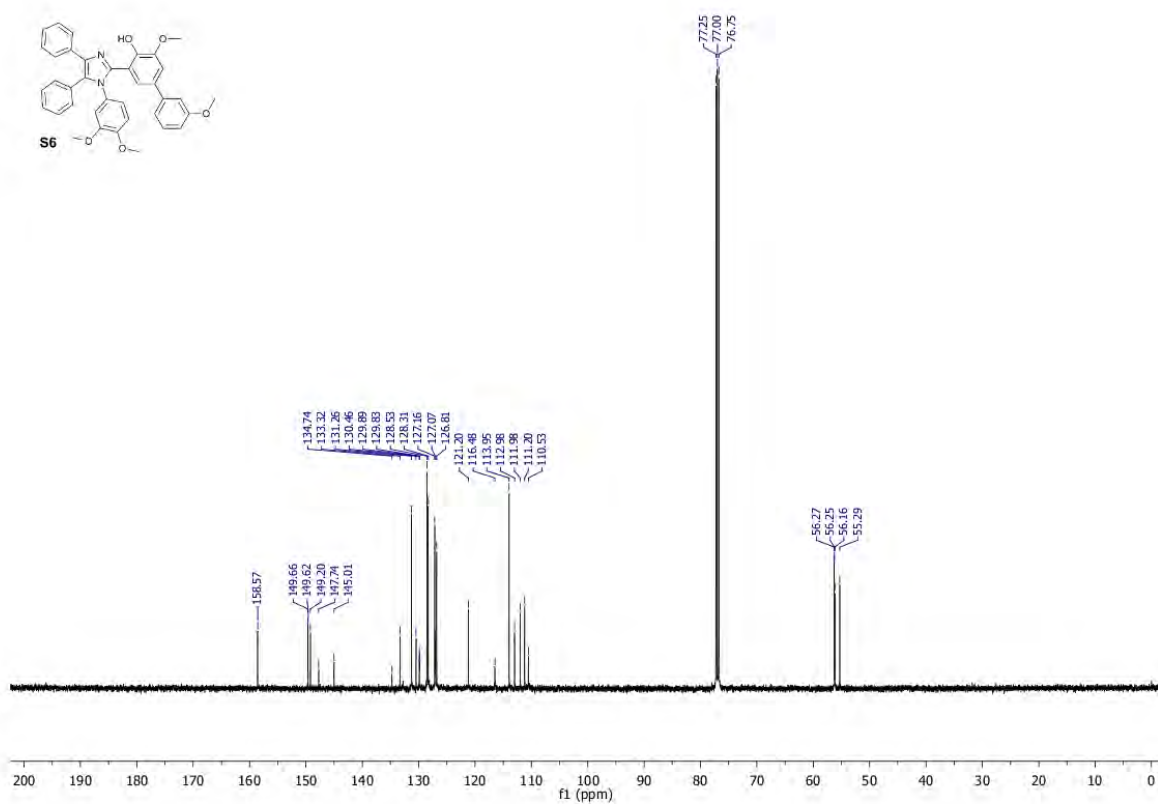
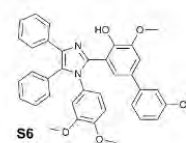
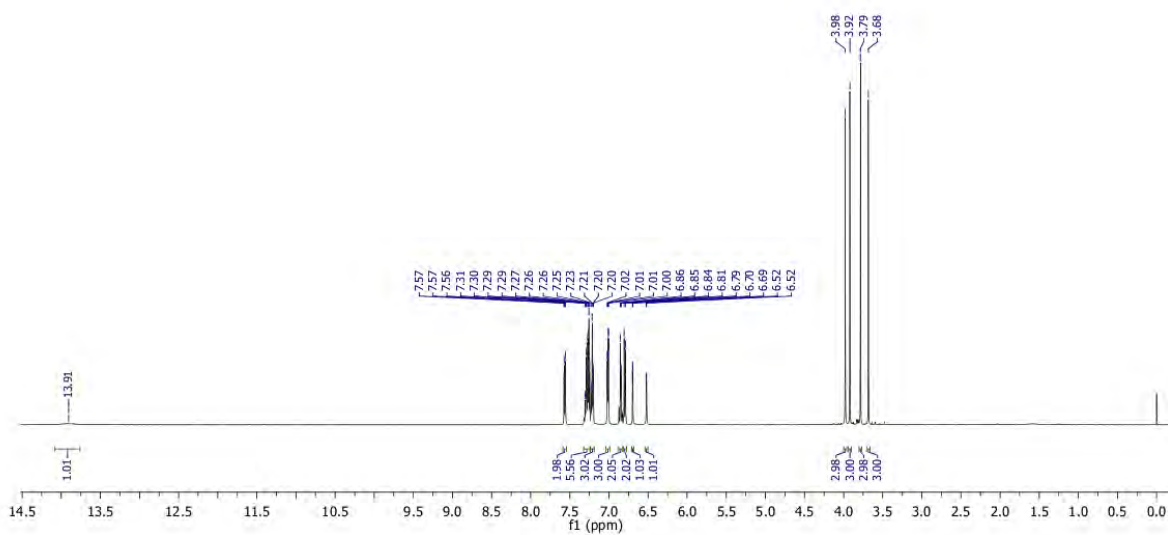
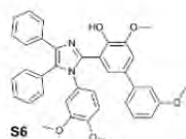


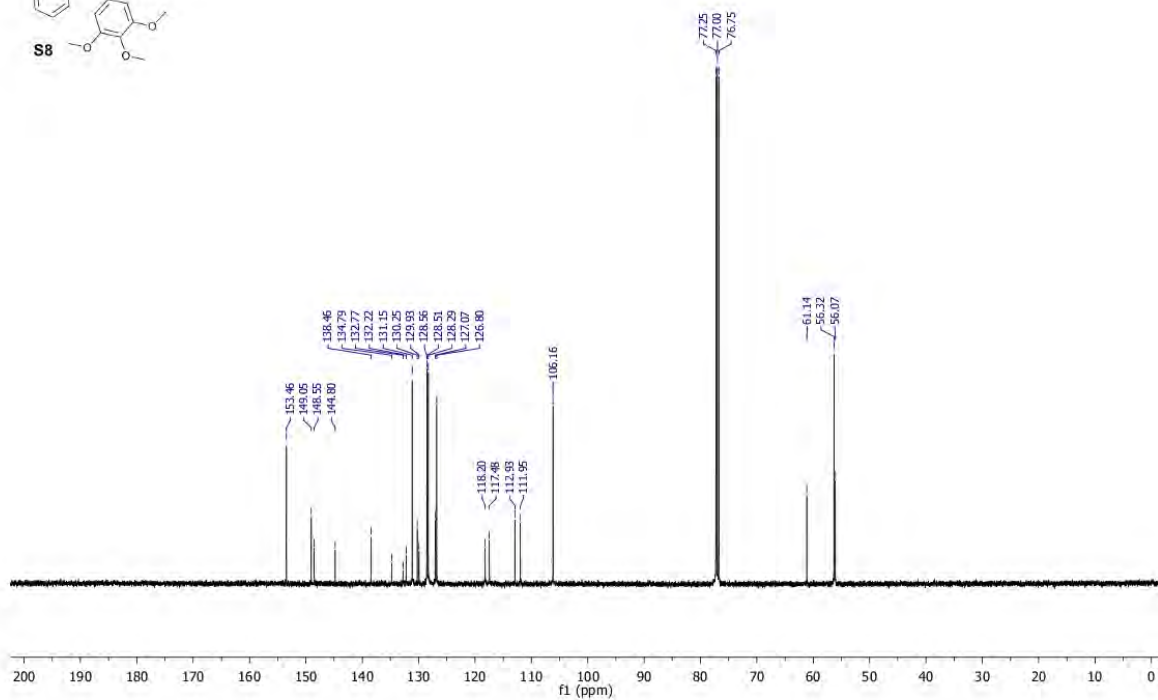
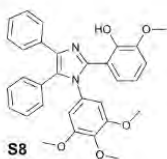
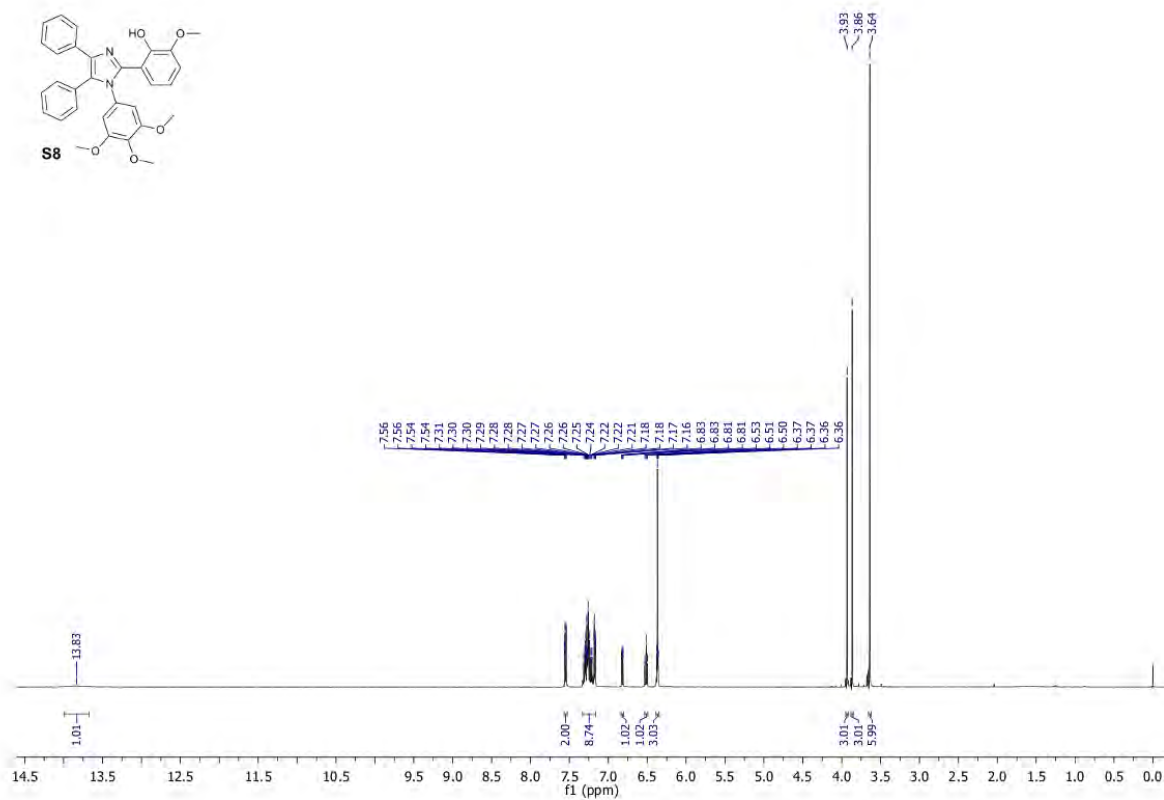
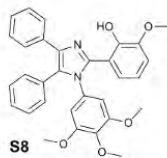


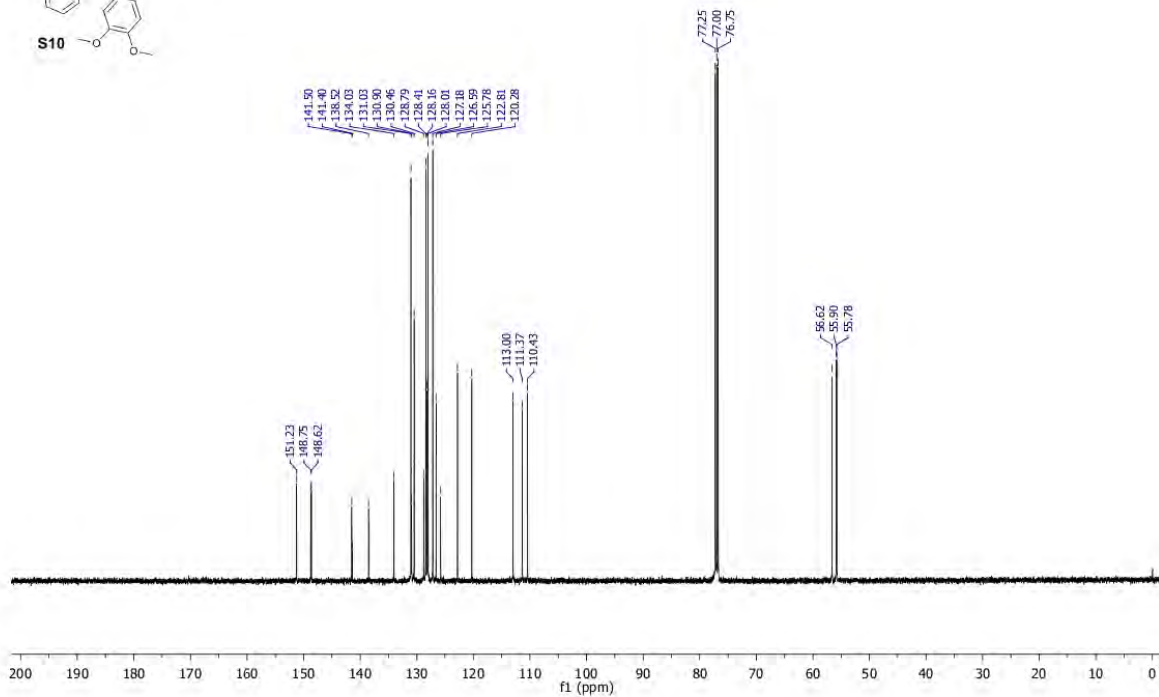
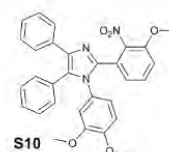
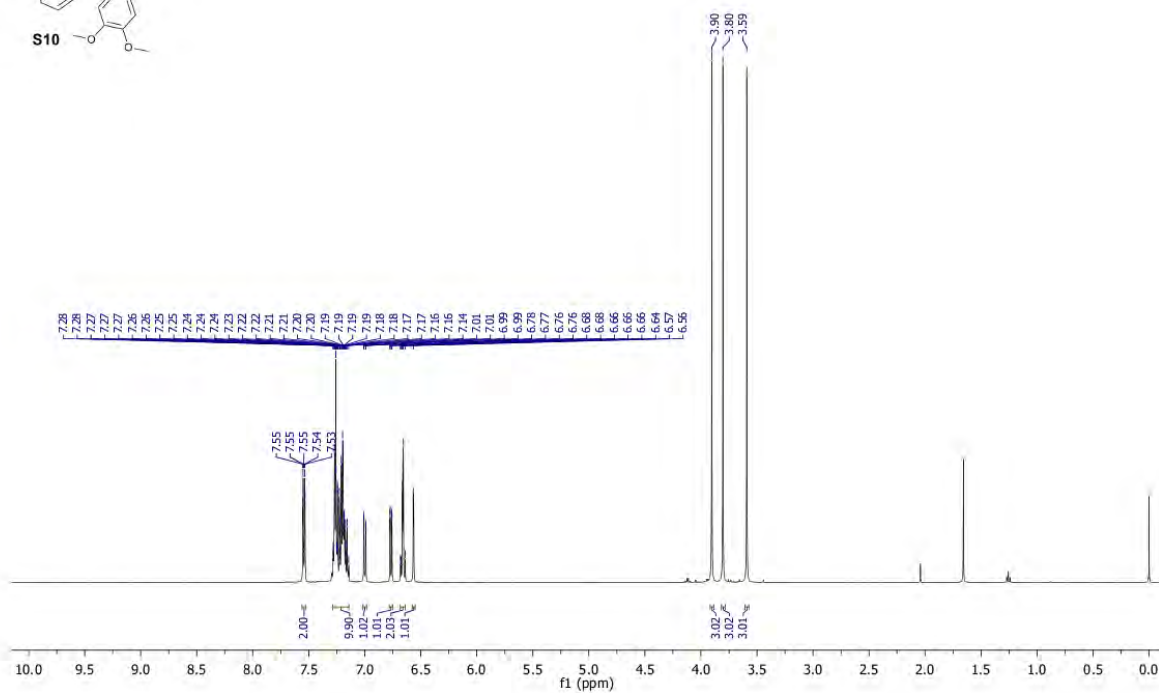
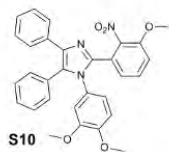


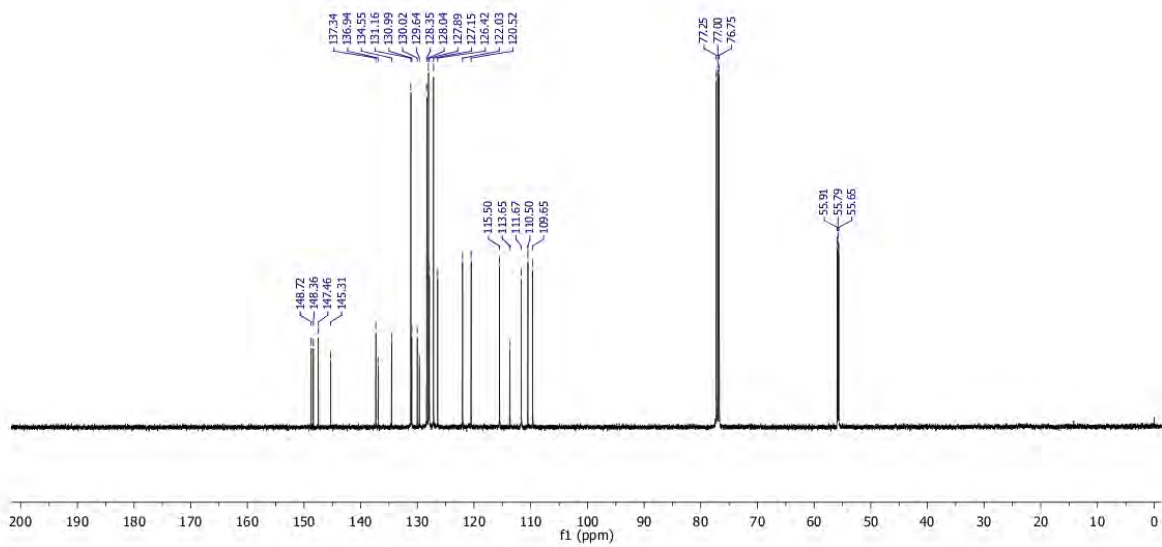
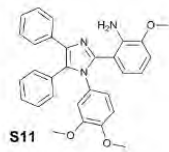
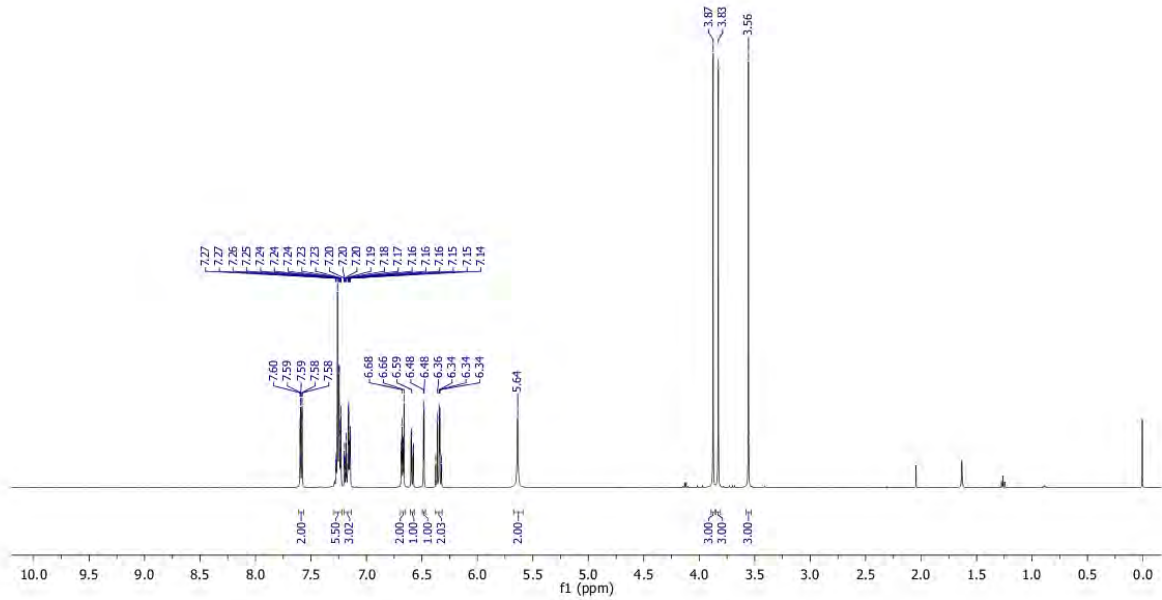
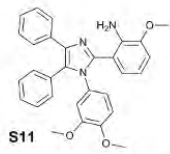


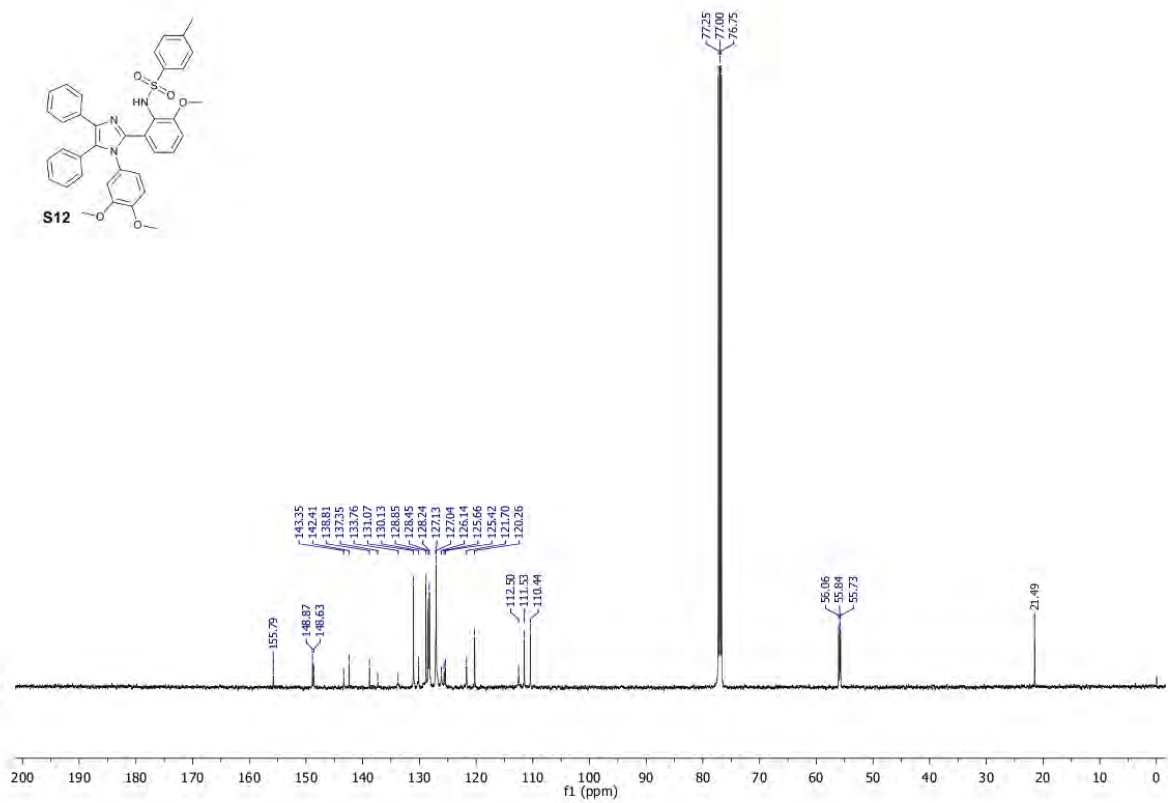
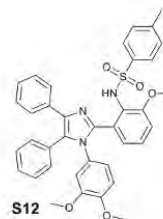
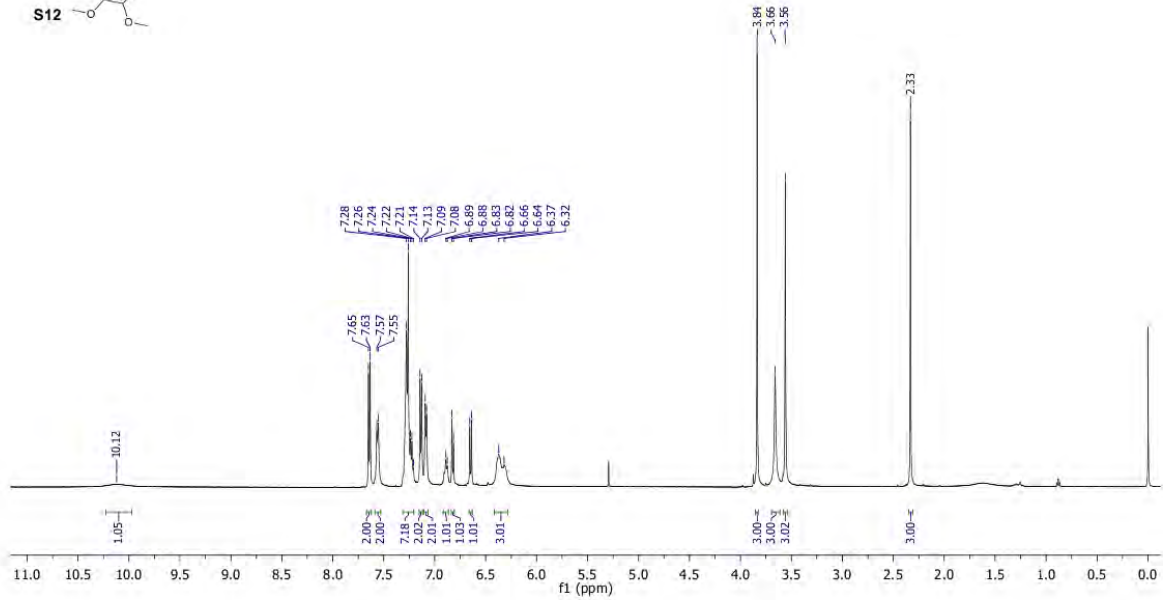
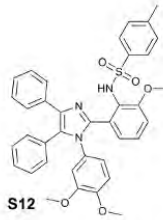












10. OŚWIADCZENIA AUTORÓW PUBLIKACJI

mgr Kamil Skonieczny

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

1. **K. Skonieczny**, A. I. Ciuciu, E. M. Nichols, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, L. Flamigni, D. T. Gryko, *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 20649-20664. "Bright, emission tunable fluorescent dyes based on imidazole and π -expanded imidazole".

Zsyntezowałem i zanalizowałem związki podane w publikacji za wyjątkiem związków 6, 12 i 22. Uczestniczyłem w planowaniu eksperymentów. Wykonałem wstępne pomiary absorpcji i emisji dla związków wykazujących ESIPT.

2. **K. Skonieczny**, J. Jaźwiński, D. T. Gryko, *Synthesis* 2017, DOI: 10.1055/s-0036-1589053. "The Synthesis of Imidazo[1,2-*f*]phenanthridines, Phenanthro[9,10-*d*]imidazoles and Phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridines via Intramolecular Oxidative Aromatic Coupling".

Uczestniczyłem w tworzeniu koncepcji i metodyki badań. Dobrałem warunki umożliwiające przebieg reakcji oraz uzyskanie wysokich wydajności produktów. Zaprojektowałem, zsyntezowałem i zanalizowałem wszystkie związki umieszczone w publikacji. Wykonałem i zanalizowałem pomiary fotofizyczne. Wyhodowałem kryształy związków 13 i 14, co pozwoliło na ustalenie ich struktury za pomocą rentgenografii strukturalnej. Uczestniczyłem w przygotowaniu manuskryptu.

3. M. Grzybowski, **K. Skonieczny**, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 9900-9930. "Comparison of Oxidative Aromatic Coupling and the Scholl Reaction"; *Angew. Chem.* 2013, 125, 10084-10115. "Oxidative aromatische Kupplung und Scholl-Reaktion im Vergleich".

Dokonałem ogólnego przeglądu literatury i napisałem rozdział zatytułowany "Intramolecular Oxidative Aromatic Coupling".

4. **K. Skonieczny**, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* 2015, 80, 5753-5763. „Photochemical Conversion of Phenanthro[9,10-*d*]imidazoles into π -Expanded Heterocycles" (opisane w *Synfacts* 2015, 11, 812-812. "The Light at the End of the Tunnel is 254 nm").

Odkryłem metodę fotochemicznego arylowania i wykonałem eksperymenty mające na celu wyjaśnienie jej mechanizmu. Zbadałem zakres stosowalności i ograniczenia tego procesu. Zaprojektowałem, zsyntezowałem i zanalizowałem wszystkie związki umieszczone w publikacji. Wykonałem i zanalizowałem pomiary fotofizyczne. Uczestniczyłem w przygotowaniu manuskryptu.

5. **K. Skonieczny**, D. T. Gryko, *Chem. Asian. J.* 2016, 11, 2513-2517. "Light-Induced Direct Arylation in the Solid Crystalline State as a Strategy Towards π -Expanded Imidazoles".

Uczestniczyłem w tworzeniu koncepcji i metodyki badań. Zbadałem zakres stosowalności i ograniczenia metody. Zaprojektowałem, zsyntezowałem i zanalizowałem wszystkie związki umieszczone w publikacji. Wykonałem i zanalizowałem pomiary fotofizyczne. Uczestniczyłem w przygotowaniu manuskryptu.

6. K. Skonieczny, J. Yoo, J. M. Larsen, E. M. Espinoza, M. Barbasiewicz, V. I. Vullev, C.-H. Lee, D. T. Gryko, *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 7485–7496. "How To Reach Intense Luminescence for Compounds Capable of Excited-State Intramolecular Proton Transfer?".

*Opracowałem koncepcję i metodykę badań. Zaprojektowałem, zsyntezowałem i zanalizowałem wszystkie związki umieszczone w publikacji. Wyhodowałem kryształ związku **6da** do pomiaru rentgenografii strukturalnej. Wykonałem i zanalizowałem pomiary fotofizyczne procesu ESIPT w różnych środowiskach z rozróżnieniem na poszczególne tautomery (Tabela 1). Wykonałem większość pomiarów czasowo-rozdzielczych absorpcji za wyjątkiem pomiarów wykonanych w MeCN+1% Et₃N, MeCN+0.1% TFA. Uczestniczyłem w przygotowaniu manuskryptu.*

K. Skonieczny

Prof. dr hab. Daniel Gryko

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

1. Skonieczny, K.; Ciuciu, A. I.; Nichols, E.; Hugues, V.; Blanchard-Desce, M.; Flamigni, L.; Gryko, D. T. 'Bright, emission tunable fluorescent dyes based on imidazole and π -expanded imidazole', *J. Mat. Chem.* **2012**, *22*, 20649-20664.

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

2. Grzybowski, M.; Skonieczny, K.; Butenschön, H.; Gryko, D. T., 'Oxidative aromatic coupling versus Scholl reaction', *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930.

Opracowałem koncepcję przeglądu, uczestniczyłem w pisaniu manuskryptu.

3. Skonieczny, K.; Gryko, D. T. 'Photochemical Conversion of Phenanthro[9,10-d]imidazoles into π -Expanded Heterocycles', *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5753-5763.

Uczestniczyłem w interpretacji wyników i w pisaniu manuskryptu.

4. Skonieczny, K.; Yoo, J.; Larsen, J. M.; Espinoza, E. M.; Barbasiewicz, M.; Vullev, V. I.; Lee, C.-H.; Gryko, D. T. 'How to reach the intense luminescence for compounds capable of excited state intramolecular proton transfer?', *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7485-7496.

Uczestniczyłem w interpretacji wyników i w pisaniu manuskryptu.

5. Skonieczny, K.; Gryko, D. T. 'Light-Induced Direct Arylation in the Solid Crystalline State as a Strategy Towards π -Expanded Imidazoles' *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 2513-2517.

Współpracowałem koncepcję badań oraz uczestniczyłem w pisaniu manuskryptu.

6. Skonieczny, K.; Jaźwiński, J.; Gryko, D. T. 'The synthesis of imidazo[1,2-f]phenanthridines, phenanthro[9,10-d]imidazoles and phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-f]phenanthridines via intramolecular oxidative aromatic coupling', *Synthesis*, **2017**, DOI: 10.1055/s-0036-1589053.

Uczestniczyłem w pisaniu manuskryptu.



Romania, 19th of June 2017

Statement

Hereby I would like to declare that my contribution to the publication:

Skonieczny, K.; Ciuciu, A. I.; Nichols, E.; Hugues, V.; Blanchard-Desce, M.; Flamigni, L.; Gryko, D. T. 'Bright, emission tunable fluorescent dyes based on imidazole and π -expanded imidazole', *J. Mat. Chem.* **2012**, *22*, **20649-20664**

included the experimental work for determining luminescence properties of the compounds along with a contribution to the manuscript writing for the part related to linear spectroscopic properties.

Adina I. Ciuciu



Eva Nichols

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

1. Skonieczny, K.; Ciuciu, A. I.; Nichols, E.; Hugues, V.; Blanchard-Desce, M.; Flamigni, L.; Gryko, D. T. 'Bright, emission tunable fluorescent dyes based on imidazole and π -expanded imidazole', *J. Mat. Chem.* **2012**, **22**, 20649-20664.

I synthesized several of the imidazole compounds and assisted in correcting the manuscript.



Eva Nichols
PhD Candidate
UC Berkeley Department of Chemistry

Vincent Hugues

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

1. Skonieczny, K.; Ciuciu, A. I.; Nichols, E.; Hugues, V.; Blanchard-Desce, M.; Flamigni, L.; Gryko, D. T. 'Bright, emission tunable fluorescent dyes based on imidazole and π -expanded imidazole', *J. Mat. Chem.* **2012**, *22*, 20649-20664.

I was involved in fluorescence measures.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized 'V' followed by a horizontal line that curves upwards at the end.

M. Blanchard-Desce, DR CNRS

Tél. : (33) 05 40 00 67 32

E .mail : mireille.blanchard-desce@u-bordeaux1.fr

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

"Bright, emission tunable fluorescent dyes based on imidazole and π -expanded imidazole", K. Skonieczny, A. I. Ciuciu, E. Nichols, V. Hugues, M. Blanchard-Desce,* L. Flamigni,* D. T. Gryko,* *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20649-20664.

I supervised the two-photon excited fluorescence experiments and analyzed the experimental data. I was also involved in writing the two-photon absorption part of the manuscript.



Mireille Blanchard-Desce



Bologna June 13 2017

Statement

Hereby I would like to declare that my contribution to the publication:

Skonieczny, K.; Ciuciu, A. I.; Nichols, E.; Hugues, V.; Blanchard-Desce, M.; Flamigni, L.; Gryko, D. T. 'Bright, emission tunable fluorescent dyes based on imidazole and π -expanded imidazole', *J. Mat. Chem.* **2012**, *22*, **20649-20664**

was as follows:

- supervision of the experimental work of my student Adina Ciuciu aimed at determining luminescence properties of the compounds
- contribution to the interpretation of the luminescence data and to the writing of the manuscript for the part related to linear spectroscopic properties.

Lucia Flamigni

Prof. dr hab. Jarosław Jaźwiński

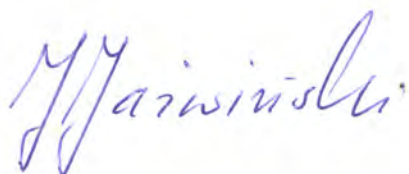
Oświadczam, że mój wkład w powstanie publikacji

Skonieczny, K.; Jaźwiński, J; Gryko, D. T.

The Synthesis of Imidazo[1,2-*f*]phenanthridines, Phenanthro[9,10-*d*]imidazoles, and Phenanthro[9',10':4,5]imidazo[1,2-*f*]phenanthridines via Intramolecular Oxidative Aromatic Coupling

Synthesis, **2017**, DOI: 10.1055/s-0036-1589053.

polegał na potwierdzeniu struktury jednego z produktów w oparciu o analizę widm NMR oraz na korelacji wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C z wartościami obliczonymi teoretycznie.



Warszawa, 18.07.2017

Dr inż. Marek Grzybowski

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższej publikacji:

1. M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900–9930 „Comparison of Oxidative Aromatic Coupling and the Scholl Reaction”;
wydanej również w wersji niemieckiej: M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10084–10115 „Oxidative aromatische Kupplung und Scholl-Reaktion im Vergleich”

polegał na:

Zgromadziłem i zapoznałem się z aktualną literaturą naukową dotyczącą opisywanego zagadnienia, w szczególności międzycząsteczkowych reakcji oksydacyjnego sprzęgania arenów, a także uczestniczyłem w pisaniu przeglądu. Mój wkład w powstanie tego artykułu wynosił około 35%.

Marek Grzybowski

09.06.2017r.

Prof. Dr. Holger Butenschön

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

1. M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, Comparison of Oxidative Aromatic Coupling and the Scholl Reaction, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10084-10115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930.

I performed extended literature searches in German language journals and assisted in the final formulation of the text of this review article.



June 7, 2017

Prof. Dr. Holger Butenschön
Institut für Organische Chemie
Leibniz Universität Hannover
Schneiderberg 1B
D-30167 Hannover
Germany

holger.butenschoen@mbox.oci.uni-hannover.de

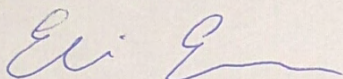
Eli M. Espinoza

I hereby declare that my contribution of the following publication is as follows:

1. Skonieczny, K.; Yoo, J.; Larsen, J. M.; Espinoza, E. M.; Barbasiewicz, M.; Vullev, V. I.; Lee, C.-H.; Gryko, D. T. 'How to reach the intense luminescence for compounds capable of excited state intramolecular proton transfer?', *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7485-7496

I helped perform time correlated single photon counting experiments.

Sincerely yours,



Eli M. Espinoza
Ph.D Candidate
University of California, Riverside
Department of Chemistry

Dr. Yoo, Jaedeok


Skonieczny, K.; Yoo, J.; Larsen, J. M.; Espinoza, E. M.; Barbasiewicz, M.; Vullev, V. I.; Lee, C.-H.; Gryko, D. T. 'How to reach the intense luminescence for compounds capable of excited state intramolecular proton transfer?', Chem. Eur. J. 2016, 22, 7485-7496.

I hereby declare that my contribution to above mentioned publication is;

Supporting and do active discussion including manuscript proof and corrections.

July 8, 2017

Jaedeok Yoo Ph. D.
Department of Chemistry
Kangwon National University, Chun Cheon 24341 Korea

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jaedeok Yoo', with a stylized flourish at the beginning.

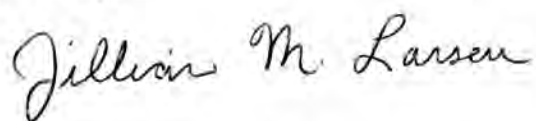
Jillian M. Larsen, Ph.D.

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

1. Skonieczny, K.; Yoo, J.; Larsen, J. M.; Espinoza, E. M.; Barbasiewicz, M.; Vullev, V. I.; Lee, C.-H.; Gryko, D. T. 'How to reach the intense luminescence for compounds capable of excited state intramolecular proton transfer?', *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7485-7496.

I performed some of the photophysical studies specifically, time-resolved spectroscopy.

Sincerely,



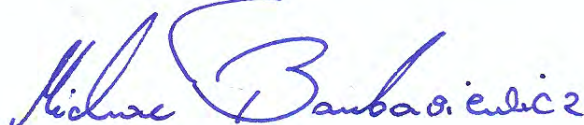
Jillian M. Larsen
Ph.D Bioengineering
University of California, Riverside
Riverside, California 92521, U.S.A.

dr hab. Michał Barbasiewicz

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

1. Skonieczny, K.; Yoo, J.; Larsen, J. M.; Espinoza, E. M.; Barbasiewicz, M.; Vullev, V. I.; Lee, C.-H.; Gryko, D. T. "How to reach the intense luminescence for compounds capable of excited state intramolecular proton transfer?", *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 7485-7496.

Pełniłem rolę doradczą podczas planowania syntez niektórych substratów.



Warszawa, 12 czerwca 2017 r.

Valentine I. Vullev, Ph.D.

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

1. Skonieczny, K.; Yoo, J.; Larsen, J. M.; Espinoza, E. M.; Barbasiewicz, M.; Vullev, V. I.; Lee, C.-H.; Gryko, D. T. 'How to reach the intense luminescence for compounds capable of excited state intramolecular proton transfer?', *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7485-7496.

I advised and supervised K. Skonieczny, J. M. Larsen, and E. M. Espinoza with the performance of the time-resolved spectroscopy studies and carried out the data analysis and interpretation.

Sincerely,



Valentine I. Vullev
Professor of Bioengineering, Chemistry,
Biochemistry, and Materials Science and Engineering
University of California, Riverside
Riverside, California 92521, U.S.A.

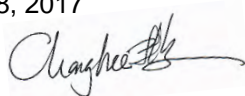
Professor Lee, Chang Hee

Skonieczny, K.; Yoo, J.; Larsen, J. M.; Espinoza, E. M.; Barbasiewicz, M.; Vullev, V. I.; Lee, C.-H.; Gryko, D. T. 'How to reach the intense luminescence for compounds capable of excited state intramolecular proton transfer?', Chem. Eur. J. 2016, 22, 7485-7496.

I hereby declare that my contribution to above mentioned publication is;

Supervision and discussion including manuscript proof and corrections.

June 8, 2017



Chang Hee Lee, Ph.D.
President of the Korean Chemical Society
Professor, Department of Chemistry
Kangwon National University, Chun Cheon 24341 Korea
<http://kalix.kangwon.ac.kr>
<http://new.kcsnet.or.kr/>

