

Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk

Donorowo-akceptorowe analogi pentacenu

Krzysztof Tomasz Nowak

Promotor

prof. dr hab. Daniel T. Gryko

Promotor pomocniczy

Dr Marek Grzybowski

Praca wykonana w zespole X A

Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk

WARSZAWA 2026

Praca doktorska zrealizowana w ramach grantu:

SONATA BIS 2022/46/E/ST4/00146

Dziękuję mojemu promotorowi dr Markowi Grzybowskiemu
za nieustającą pracę mentorską od czasów pracy inżynierskiej,
dobór interesującej tematyki badawczej,
przekazaną wiedzę, wsparcie przy opracowywaniu własnego projektu
oraz pomoc przy realizacji niniejszej pracy doktorskiej.

Dziękuję dr hab. Cinie Foroutan-Nejadowi, dr Krzysztofowi Noworycie,
dr Olafowi Morawskiemu oraz dr Mai Morawiak
za wszystkie badania wykonane w ramach współpracy
przy tematyce niniejszej rozprawy.

Dziękuję również moim przyjaciołom Irenie Woźniak, Marcinowi Piekarczykowi,
Angeli Sperelakis, Olafowi Krymskiemu i Michałowi Jastrzębskiemu
za nieustające wsparcie duchowe oraz chwile spokoju od początku studiów.

Streszczenie

W niniejszej rozprawie przedstawiłem opracowanie syntezy oraz charakterystykę analogów pentacenu zawierających rdzeń ***para*-chinodimetanu** (**QDM**), silnie spolaryzowany przez niesymetryczny układ typu donor–akceptor. Związki z niesymetrycznie sfunkcjonalizowanym rdzeniem **QDM** — szczególnie interesujące ze względu na silną polaryzację cząsteczki — pozostają w dużej mierze niezbadane i mogą umożliwić dostęp do stabilnych analogów długich acenów. Głównym celem pracy było opracowanie syntez analogów pentacenu podstawionych heteroatomami lub grupami donorowymi i akceptorowymi w pozycjach C5 i C12 (**DA-pentaceny**) oraz zbadanie wpływu takiej funkcjonalizacji na ich właściwości.

Część literaturowa zawiera omówienie acenów, w tym ich charakteru dirodnikowego oraz metod stabilizacji. Szczególną uwagę poświęciłem heteroacenom oraz układom pochodnych chinodimetanu, które umożliwiają dostęp do struktur otwartopowłokowych lub spolaryzowanych, wykazujących właściwości zbliżone do klasycznych acenów.

W pierwszej części badań własnych omówiłem dwie ścieżki syntetyczne prowadzące do produktów docelowych. Pierwsza, oparta na polibromowanych prekursorach, charakteryzowała się niskimi wydajnościami i niestabilnymi półproduktami. Druga metoda, która okazała się bardziej efektywna, wykorzystywała sfunkcjonalizowane estry tereftalanowe do tworzenia wiązań C–N, C–S oraz C–P w reakcjach sprzęgania katalizowanych palladem, a następnie ich cyklizację do analogów chinakrydonów. Następnie otrzymałem szereg **DA-pentacenów** poprzez addycję nukleofilową odczynników litoorganicznych oraz redukcję. Wprowadzenie grupy karbonylowej wymagało jednak opracowania odrębnej ścieżki syntetycznej. Otrzymane **DA-pentaceny** obejmują pochodne azasulfonylowe, azafosfinotlenkowe oraz azaketonowe, których właściwości steryczne i elektronowe modulowałem poprzez wprowadzenie podstawników o różnym stopniu rozbudowania przestrzennego oraz różnym wpływie elektronowym.

W dalszej części szczegółowo omówiłem właściwości fotofizyczne, elektrochemiczne oraz aromatyczność **DA-pentacenów** w oparciu o wyniki eksperymentalne i obliczenia teoretyczne. Uzyskane analogi wykazują wąskie przerwy energetyczne, wyraźny solwatochromizm w absorpcji i emisji oraz ulegają odwracalnym procesom redoks. Kluczowym osiągnięciem było wykazanie wpływu polarności rozpuszczalnika oraz siły układu donor-akceptor na charakter aromatyczny centralnego chinodimetanu. Otrzymane wyniki sugerują możliwość wykorzystania **DA-pentacenów** do zastosowań optoelektronicznych.

Summary

This dissertation reports the design, synthesis, and characterization of pentacene analogues incorporating the ***para*-quinodimethane** (**QDM**) core, which is highly polarized by non-symmetrically incorporated heteroatoms or groups, thereby creating a donor-acceptor system. Molecules with a non-symmetric QDM core, particularly interesting for their strong molecular polarization, remain largely unexplored and may lead to highly stable acene analogues. Therefore, the main goal was to develop synthetic routes to analogues of pentacene substituted at positions C5 and C12 with electronically distinct donor and acceptor heteroatoms/groups (**DA-pentacenes**), and to study how this functionalization influences their properties.

The first part of the research involves a comprehensive review of acenes, their diradicaloid behavior, and stabilization methods. Special focus is placed on heteroacenes and quinodimethane-derived systems, which enable access to open-shell or polarized structures while maintaining acene-like properties.

The first part of the experimental results discusses the synthesis and evaluates two strategies. The first, using polybrominated precursors, had low yields and unstable intermediates. The second, more efficient method employed functionalized terephthalate esters for forming C–N, C–S, and C–P bonds via palladium-catalyzed coupling reactions, followed by Friedel–Crafts cyclizations. Nucleophilic additions of lithiated reagents and controlled reductions produced various **DA-pentacenes**. Introduction of a carbonyl group required a separate synthetic pathway. The resulting **DA-pentacenes** include azasulfonyl, azaphosphine oxide and azaketone derivatives, whose steric and electronic environments were tuned through substituents varying in steric and electronic effects.

The second experimental part focuses on characterizing the properties of **DA-pentacenes**. The pentacene analogues exhibit narrow bandgaps with noticeable solvatochromism in absorption and emission, along with reversible redox behaviors consistent with strongly polarized electronic structures. A key achievement was demonstrating how solvent polarity and donor-acceptor strength influence the aromatic character of the central quinodimethane unit.

Overall, this work demonstrates practical synthetic methods for non-symmetric pentacene analogs, revealing how incorporation of highly polarized QDM affects their aromaticity, photophysics, redox properties, and stability. These findings emphasize the potential of polarized acene systems as tunable organic semiconductors for future optoelectronic applications.

Wykaz skrótów i nazw potocznych

ACN, MeCN – acetonitryl

AcOH – kwas octowy

DCM – dichlorometan

DCE – 1,2-dichloroetan

DDQ – 2,3-dichloro-5,6-dicyjano-1,4-benzochinon

DFT – teoria funkcjonału gęstości (*ang.* Density Functional Theory)

DIPA – diizopropyloamina

DIPEA – diizopropyloetyloamina

DMF – *N,N*-dimetyloformamid

DMSO – dimetylosulfotlenek

dppf – 1,1'-(difenylofosfino)ferrocen

dppp – 1,3-(difenylofosfino)propan

EtOH – etanol

FET – tranzystor polowy (*ang.* Field-Effect Transistor)

Hex – *n*-heksan

HOMO – najwyższy obsadzony orbital molekularny (*ang.* Highest Occupied Molecular Orbital)

LDA – diizopropyloamidek litu

LED – diody elektroluminescencyjne (*ang.* Light-Emitting Diodes)

LUMO – najniższy nieobsadzony orbital molekularny (*ang.* Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

mCPBA – kwas *meta*-chloroperoksybenzoesowy

MeOH – metanol

NICS − niezależnego od jądra przesunięcia chemicznego (*ang.* Nucleus-Independent Chemical Shifts

OFET – organiczne tranzystory polowe (*ang.* Organic Field-Effect Transistor)

OLED – organiczne diody elektroluminescencyjne (*ang.* Organic Light-Emitting Diodes)

OPV – organiczne ogniwa fotowoltaiczne (*ang.* Organic Photovoltaics)

Odczynnik Eatona – roztwór 7.5-7.7%$_{wag}$ pięciotlenku fosforu w kwasie metanosulfonowym

PAH – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (*ang.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

PCC – chlorochromian pirydyny

PV – ogniwa fotowoltaiczne

QDM – *para*-chinodimetan

RT – temperatura pokojowa (*ang.* Room temperature)

TBAB – bromek tetrabutyloamoniowy

TD-DFT – teoria funkcjonału gęstości zależnego od czasu

THF – tetrahydrofuran

TFA – kwas trifluorocotowy

TIPS – tri(izopropylo)silil

TIPSA – grupa (triizopropylosililo)etynylowa

Spis Treści

1. Wprowadzenie i cel pracy 10
2. Badania literaturowe 12
2.1. Aceny i ich analogi 12
2.2. *Para*-chinodimetan i jego pochodne 24
3. Badania własne 30
3.1. Wstęp 30
3.2. Plan prac badawczych 32
3.3. Synteza analogów chinakrydonów 33
3.4. Synteza analogów pentacenu 49
3.5. Właściwości otrzymanych analogów pentacenu 60
4. Podsumowanie 98
5. Część eksperymentalna 100
5.1. Informacje ogólne 100
5.2. Procedury syntetyczne 102
5.3. Obliczenia DFT 138
5.4. Aromatyczność 139
5.5. Struktury krystaliczne 140
6. Suplement 142
7. Bibliografia 143
8. Spis tabel 156
9. Spis wykresów 157
10. Spis rysunków 158

1. Wprowadzenie i cel pracy

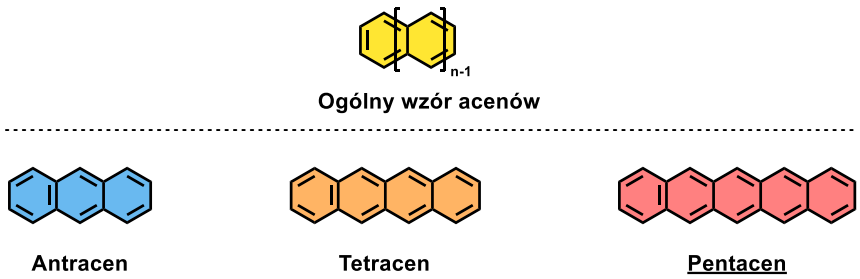
Początek XXI wieku można określić jako okres wielkich zmian i dynamicznego rozwoju, dostrzegalnego zwłaszcza w dokonanym postępie technologicznym. Możliwości współczesnej elektroniki są stale zwiększane, dzięki czemu obecnie niemal każdy człowiek nosi w swojej kieszeni telefon o mocy obliczeniowej stukrotnie przewyższającej komputer Apollo 11, kluczowy dla wysłania pierwszego człowieka na Księżyc w 1969 roku.[1] Nie byłoby to możliwe bez znacznego postępu w procesie miniaturyzacji elektroniki połączonego z wdrożeniem nowych rozwiązań technologicznych, takich jak tranzystory polowe (FET), kluczowe przy konstrukcji bramek logicznych w nowoczesnych chipach komputerowych, czy diody elektroluminescencyjne (LED), stanowiące małe, acz jasne źródła kolorowego światła.

Elektronika wypełnia nasze życie w coraz większym stopniu, naturalnie zwiększając zapotrzebowanie na energię elektryczną. Współcześnie energetyka przechodzi swoistą ewolucję, polegając w coraz większym stopniu na niewyczerpywalnych źródłach energii, alternatywnych dla paliw kopalnych. Jednym z nich jest energia słoneczna, możliwa do konwersji na energię elektryczną w ogniwach fotowoltaicznych (PV).

Wspólnym elementem dla LED-ów, FET-ów oraz ogniw fotowoltaicznych jest zastosowanie półprzewodników, a więc materiałów o pasmach walencyjnych i przewodnictwa rozdzielonych przerwą energetyczną.[2, 3] W uproszczeniu oznacza to konieczność przyłożenia pewnego zewnętrznego źródła energii, przykładowo w postaci promieniowania elektromagnetycznego lub napięcia elektrycznego, by wspomniany materiał zaczął przewodzić prąd elektryczny. Jednakże obecnie półprzewodniki muszą posiadać również szereg innych cech, takich jak niska gęstość, wysoka stabilność, elastyczność oraz wysoka mobilność elektronów.[3, 4] Klasyczne materiały nieorganiczne często okazują się niewystarczające ze względu na wysoką gęstość oraz koszty produkcji wynikające z konieczności stosowania drogich metali szlachetnych i lantanowców.

Jedną z obiecujących alternatyw dla klasycznych półprzewodników są półprzewodzące materiały organiczne, wśród których wyróżniają się liniowe wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH) – aceny (Rysunek 1).[5] Unikalna struktura tych związków nadaje im wiele pożądanych właściwości, takich jak wąskie przerwy między najwyższym obsadzonym poziomem elektronowym (HOMO) a najniższym nieobsadzonym (LUMO), jak również silne oddziaływania dwuwymiarowe w ciele stałym, które mają bezpośrednie przełożenie na mobilność ładunku. Niestety, wyższe aceny (posiadające więcej niż cztery skondensowane pierścienie benzenowe) cechują się skrajną niestabilnością wynikającą z otwartopowłokowego

charakteru dirodnikowego,[6, 7] co uniemożliwia ich komercjalizację. Z tego powodu od ponad dwóch dekad opracowywane są strategie ich stabilizacji, m.in. poprzez zastąpienie niektórych atomów węgla w strukturze acenu heteroatomami takimi jak azot, tlen, bor, itd. [8–11] Takie modyfikacje nie tylko mogą stabilizować cząsteczkę, ale również często nadają jej nowe właściwości poprzez modulację poziomów energetycznych HOMO-LUMO, zmianę charakteru oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych czy modyfikację właściwości fotofizycznych.[6]

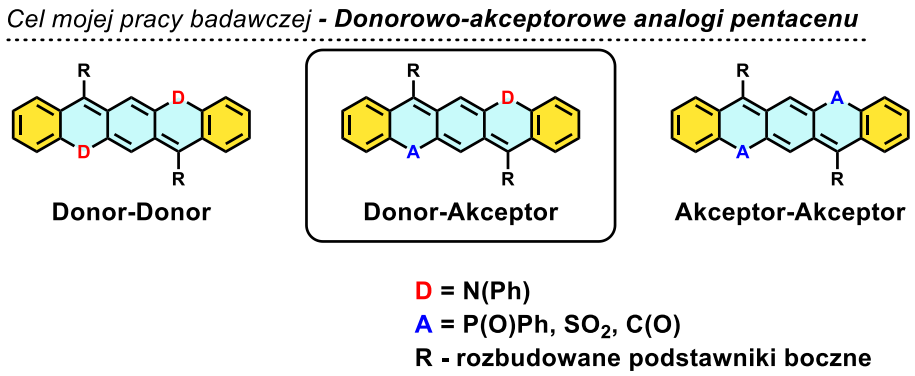


Rysunek 1. Ogólna struktura acenów oraz przykłady trzech podstawowych homologów: antracenu, tetracenu i pentacenu.

Co ciekawe, dotychczas relatywnie niezbadaną ścieżką jest wprowadzenie heteroatomów do szkieletu acenu w sposób niesymetryczny, czego efektem powinna być znaczna polaryzacja cząsteczki i spowodowana tym zależność właściwości od polarności środowiska. W związku z powyższym, celem niniejszej pracy było opracowanie metod syntezy analogów pentacenu, w których atomy węgla w pozycjach C5 i C12 zastąpione będą atomami/grupami silnego donora i akceptora, a następnie zbadanie wpływu nowo utrzymanego układu na właściwości cząsteczki. Kluczowym efektem takiej modyfikacji strukturalnej jest wkomponowanie systemu *para*-chinodimetanu w strukturę analogu acenu (Rysunek 2). Polaryzacja tego rdzenia przez skondensowane pierścienie donorowe i akceptorowe umożliwia wydzielenie struktur rezonansowych w formie jonów obojnaczych (zwitterjonowych), w których pierścień centralny ulega aromatyzacji. Ponadto, udział form zwitterjonowych powinien zwiększać się w rozpuszczalnikach polarnych dzięki dodatkowej stabilizacji rozdzielonych ładunków przez cząsteczki rozpuszczalnika oraz zwiększonej przenikalności elektrycznej ośrodka.

Tym samym uzyskałbym efekt modulacji charakteru aromatycznego cząsteczki w zależności od polarności rozpuszczalnika, co powinno być obserwowalne w silnym solwatochromizmie ich absorpcji oraz emisji. Dlatego też kluczową częścią niniejszych badań było teoretyczne oraz doświadczalne zbadanie właściwości elektronicznych, fotofizycznych i elektrochemicznych otrzymanych donorowo-akceptorowych analogów acenów, oraz

porównanie ich z niespolaryzowanymi odpowiednikami typu donor-donor oraz akceptor-akceptor (Rysunek 2).



Rysunek 2 Cel pracy badawczej - Donorowo-akceptorowe analogi pentacenu

2. Badania literaturowe

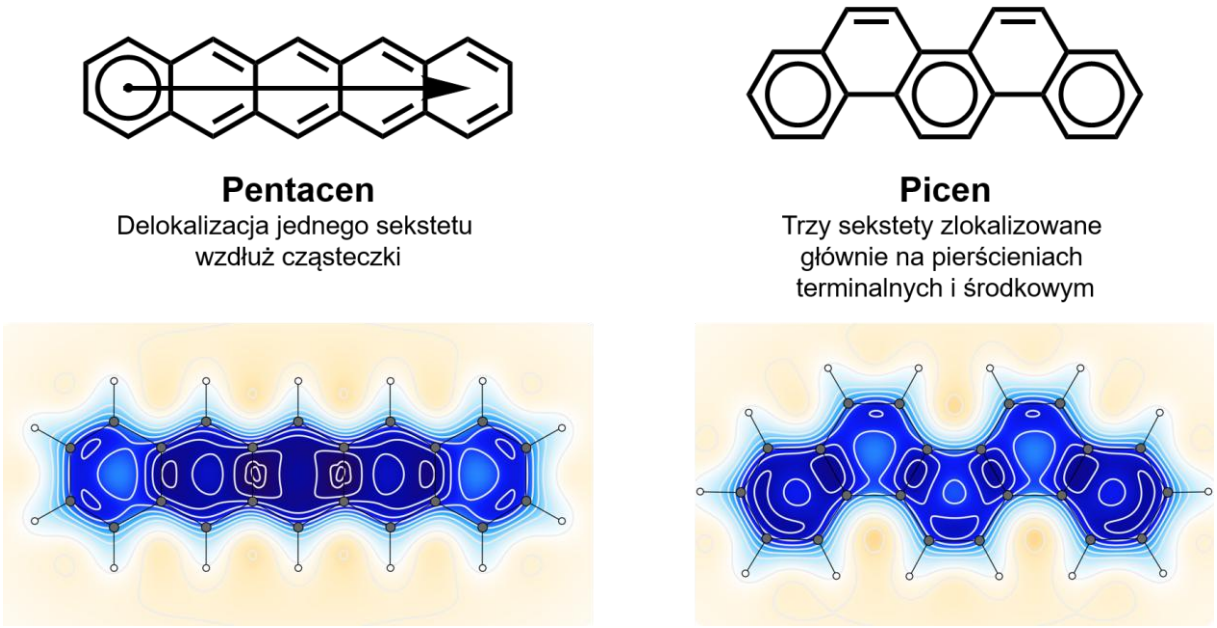
2.1. Aceny i ich analogi

2.1.1. Informacje ogólne

Jak wspominałem w poprzednim rozdziale, aceny są rodziną policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) o układzie liniowo skondensowanych pierścieni benzenu.[12] W zrozumieniu właściwości acenów w porównaniu do innych PAH bardzo pomocna jest teoria sformułowana przez Erica Clara,[12] która głosi, że dla opisu właściwości danego PAH najważniejszą strukturą rezonansową (mezomeryczną) jest ta, która zawiera największą liczbę aromatycznych sekstetów π (‘sekstetów Clara’), czyli fragmentów o charakterze pojedynczego pierścienia benzenowego. Ponadto, im więcej takich sekstetów, tym bardziej stabilny jest dany związek aromatyczny. Zgodnie z tą regułą, [12] niezależnie od liczby pierścieni w cząsteczce acenu, jego struktury rezonansowe mogą zawierać tylko jeden sekstet Clara. Tak więc niezależnie od tego, czy mówimy o antracenie (trzy pierścienie), pentacenie (pięć pierścieni) czy nonacenie (dziewięć pierścieni), ich struktura rezonansowa posiada tylko jeden dostępny do delokalizacji sekstet Clara. Odróżnia je to przykładowo od fenacenów – izomerów strukturalnych acenów o zygzakowatej budowie, w których wraz z wydłużaniem struktury zwiększa się liczba możliwych do narysowania sekstetów Clara (Rysunek 3).[13]

Niemniej szczególną właściwością acenów jest ich globalny charakter aromatyczny – elektrony π zostają zdelokalizowane po całej strukturze. Sekstet Clara lokalizuje się przede wszystkim na centralnym pierścieniu, ponieważ zapewnia to najbardziej równomierne i stabilne

rozłożenie gęstości elektronowej oraz najmniejszą alternację długości wiązań w centralnej części cząsteczki.[13] W przeciwieństwie do acenów, struktura Clara fenacenów zawiera większą liczbę zlokalizowanych sekstetów (np. picen, Rysunek 3). Ma to odzwierciedlenie w prądach pierścieniowych indukowanych przez pole magnetyczne. Przykładowo, porównując mapy dwuwymiarowe NICS(1.7)$_{ZZ}$ pentacenu i picenu można zauważyć, że pierwszy wykazuje najsilniejszy prąd aromatyczny na centralnym pierścieniu, zaś w picenie jest równie silny na pierścieniach pierwszym, trzecim i piątym (Rysunek 3).



Rysunek 3 Porównanie charakterów aromatycznych izomerów pięciopierścieniowych PAH: pentacenu, należącego do szeregu acenów, oraz picenu, należącego do fenacenów, na podstawie ich struktur Clara oraz map 2D NICS(1)$_{ZZ}$ (LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP w modelu solwatacji SMD (dichlorometan)).

Wyjątkowa struktura acenów ma szczególne znaczenie dla ich właściwości elektronicznych i fotofizycznych. Globalna delokalizacja chmur elektronów π przekłada się na występowanie bardzo silnych oddziaływań międzycząsteczkowych w postaci tzw. oddziaływań π-π (π-π stacking). Prosta liniowa struktura w połączeniu z wysoką gęstością elektronową umożliwia efektywne nakładanie się orbitali molekularnych, co skutkuje gęstym upakowaniem cząsteczek. Dzięki temu ładunek osiąga wysoką gęstość oraz może łatwo przemieszczać się przez ciało stałe, co jest szczególnie pożądane w OFET oraz OPV.[5, 14] Efekt ten wzmacnia się wraz z wydłużaniem długości acenu, co z jednej strony jest pożądane, z drugiej drastycznie obniża ich rozpuszczalność.

Innym efektem powiązanym z długością acenów jest zmniejszanie przerwy energetycznej HOMO-LUMO.[5] Ma to przełożenie na właściwości fotofizyczne, gdyż powoduje znaczące przesunięcie batochromowe pasm absorpcji i emisji – maksymalna długość absorpcji światła dla antracenu występuje przy 357 nm,[15] tetracenu przy 457 nm,[15] pentacenu przy 613 nm[16] i heksacenu przy 675 nm.[17] Co więcej, ich pasma absorpcji oraz emisji są wąskie, dość intensywne i wykazują strukturę oscylacyjną. Wąska przerwa energetyczna zwiększa również łatwość generacji ekscytonu (sprzężonej pary elektron-dziura) oraz obniża energię jego wiązania z cząsteczką, co potencjalnie może zostać wykorzystane w OPV.[18]

Najczęściej przyjmuje się, że najmniejszym przedstawicielem acenów jest naftalen, występujący naturalnie w smole węglowej, z której uzyskuje się go w ramach destylacji frakcjonowanej jako tzw. olej naftalenowy.[19] Kolejnym jest antracen o trzech liniowo skondensowanych pierścieniach benzenu, występujący w dużych ilościach w nierafinowanej ropie naftowej, z której izoluje się go podczas destylacji w 270 °C w postaci tzw. oleju antracenowego.[20] Są to jedyne występujące naturalnie aceny, co wynika z ich relatywnie wysokiej stabilności. Wyższe aceny, począwszy od tetracenu, są otrzymywane wyłącznie syntetycznie.

Rewolucję w postrzeganiu acenów przyniosło zbadanie właściwości półprzewodnikowych rubrenu,[21] pochodnej tetracenu (n = 4) z centralnymi pierścieniami podstawionymi grupami fenylowymi, oraz pentacenu (n = 5), obecnie najlepiej poznanego i scharakteryzowanego spośród dłuższych acenów. Niespotykaną cechą rubrenu jest zdolność do tworzenia zwartej sieci krystalicznej, skutkująca wysokimi wartościami mobilności elektronów rzędu 40-44 cm^2/Vs[22, 23] oraz zdolnością do przewodnictwa pasmowego – zjawiska charakterystycznego niemal wyłącznie dla półprzewodników nieorganicznych.[21] Pentacen zaś, oprócz wyjątkowych właściwości elektronicznych i fotofizycznych,[5, 7] pełni również kluczową rolę jako syntetycznie łatwo dostępna platforma do badania wpływu modyfikacji strukturalnych na właściwości oraz stabilność wyższych acenów.[24, 25]

2.1.2. Stabilność acenów

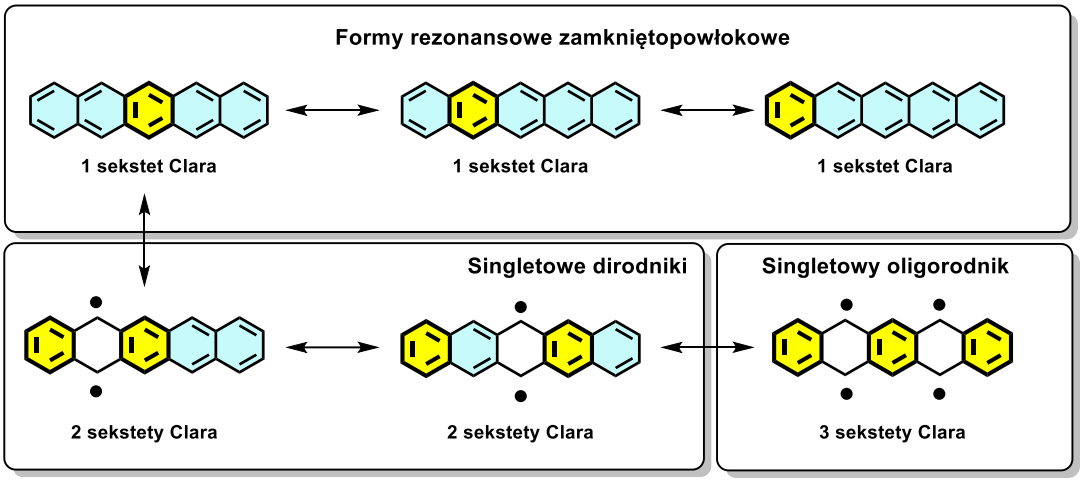
Czytając o bardzo dobrych właściwościach półprzewodnikowych acenów, może nasuwać się pytanie „jak powszechne jest ich wykorzystanie we współczesnej elektronice?”. Tym bardziej zaskakująca jest odpowiedź, że obecnie żadne urządzenie komercyjne nie wykorzystuje tych związków. Od wielu lat trwają badania rozwojowe nad wprowadzeniem pochodnych antracenu (a więc najstabilniejszego przedstawiciela tej rodziny) jako emiterów światła niebieskiego.[26] Jednym z najświeższych przykładów są barwniki karbazolowo-

antracenowe.[27] Wyższe aceny, mimo otrzymania setek pochodnych, pozostają jedynie związkami o wysokim potencjale.

Przyczyną takiego stanu rzeczy jest niska stabilność acenów począwszy od tetracenu i pentacenu, wynikająca ze stosunkowo niskiej stabilizacji aromatycznej, co prowadzi do rosnącego charakteru dienowego. Ponadto, dla pentacenu i wyższych acenów, pojawia się możliwość populacji łatwo dostępnego singletowego stanu dirodnikowego (*ang.* Singlet Diradicaloid). Udział charakteru dirodnikowego wzrasta wraz z dalszym liniowym wydłużaniem cząsteczki o kolejne pierścienie benzenowe. Niską stabilność acenów można wytłumaczyć przy pomocy reguły Clara, ponieważ, jak wspomniałem wcześniej, niezależnie od długości acenów, ich struktura posiada tylko jeden dostępny do delokalizacji sekstet Clara, co prowadzi do spadku aromatycznego efektu stabilizującego w stosunku do rosnącej liczby pierścieni.[12] Bezpośrednim skutkiem jest zmniejszanie się lokalnego charakteru aromatycznego pierścieni, przez co stają się one bliższe wyżej energetycznym dienom.[28] W dużym uproszczeniu można więc tłumaczyć, że im dłuższa cząsteczka acenu, tym więcej pierścieni wykazuje niekorzystny charakter dienu. Układ będzie więc w naturalny sposób dążył do minimalizacji energii przez alokację dodatkowych sekstetów Clara, przez co wraz z wydłużaniem systemu zwiększa się ich charakter dirodnikowy oraz dienowy.

Zatrzymajmy się w tym miejscu, aby wyjaśnić kilka zagadnień definicyjnych. W dalszej części mojej pracy mogą pojawiać się bliskobrzmiące pojęcia *dirodników* i *birodników,* które jednak mają dość istotne różnice znaczeniowe. W literaturze przyjmuje się, że w *dirodnikiach* pewna część cząsteczek występuje w otwartopowłokowym stanie singletowym – najczęściej na skutek częściowej populacji stanu π* występują dwa niesparowane elektrony o przeciwnych spinach, które są ze sobą silnie powiązane magnetycznie, np. poprzez układ wiązań π. W *birodnikach* wszystkie cząsteczki mają dwa wyraźnie odseparowane przestrzennie niesparowane elektrony, między którymi występują minimalne oddziaływania magnetyczne; np. nie jest możliwe stworzenie rezonansowej formy zamkniętopowłokowej, przez co występują w stanie podstawowym jako tryplet i zachowują się jak dwa wolne rodniki w jednej cząsteczce. Siłę oddziaływań wymiany magnetycznej można powiązać z populacją cząsteczek w stanie otwartopowłokowym, na którą wpływają różne czynniki strukturalne oraz elektronowe.[29, 30] W uproszczeniu można więc powiedzieć, że dany związek ma charakter dirodnikowy, jeśli pewna jego część występuje w formie otwartopowłokowej (w singletowym stanie dirodnikowym), a ma charakter birodnikowy, jeśli występuje niemal wyłącznie w tej formie (w stanie trypletowym).

Rozważmy zamknięto- i otwartopowłokowe struktury rezonansowe pentacenu (Rysunek 4). Sekstet Clara można zlokalizować na dowolnym z pięciu pierścieni, podczas gdy pozostałe pierścienie zawierają wówczas po dwie niekorzystne energetycznie pary elektronów π w formie *s-cis* dienów. Wysoka energia takiego układu powoduje, że cząsteczka może dążyć do stabilizacji struktury elektronowej poprzez zwiększenie liczby sekstetów Clara, co prowadzi do zwiększenia udziału singletowych otwartopowłokowych (dirodnikowych) form rezonansowych. Wprowadzenie dodatkowego sekstetu Clara wymusza pojawienie się na jednym z pierścieni (najczęściej centralnym, gdyż pozwala to obniżyć energię poprzez symetryzację układu) dwóch niesparowanych elektronów, co czyni cząsteczki bardziej reaktywnymi. Tym samym bardziej prawdopodobne stają się reakcje rozkładu na skutek dimeryzacji lub utlenienia (Rysunek 5).[31, 32]

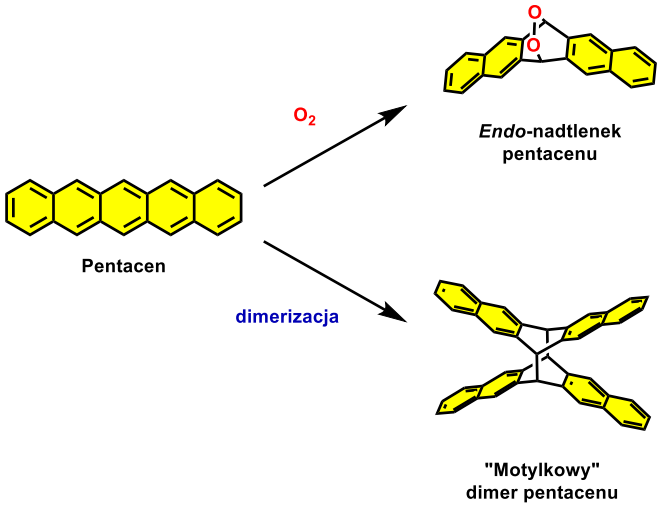


Rysunek 4 Struktury zamknięto- i otwartopowłokowe pentacenu

Szczególną cechą tetracenu i pentacenu jest fakt, że ich stany trypletowe T_1 mają energię wystarczającą do efektywnego wzbudzenia tlenu ($^3O_2$, trypletowy stan podstawowy) do wysoko reaktywnego tlenu singletowego ($^1O_2$), którego energia jest równa 0.98 eV. Absorpcja światła w zakresie widzialnym i przejście międzysystemowe do stanu trypletowego powodują, że aceny te łatwo wzbudzają cząsteczki tlenu do formy singletowej, co prowadzi do ich autoutlenienia na drodze cykloaddycji [4+2] (Rysunek 5).[31, 33]

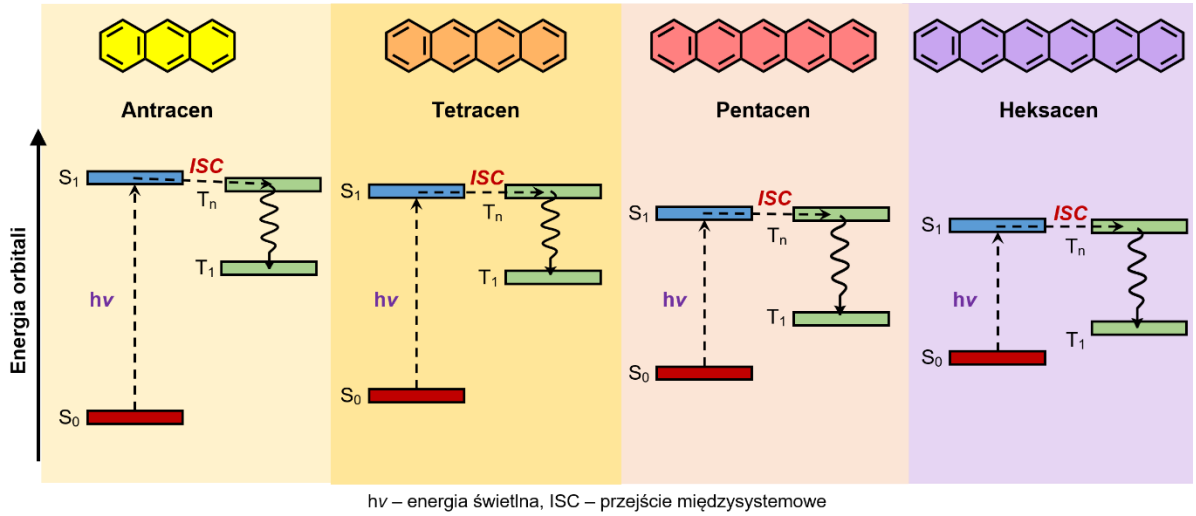
Wymienione trzy zjawiska, czyli niska stabilizacja aromatyczna, częściowy charakter dirodnikowy i dienowy, oraz możliwość wzbudzenia tlenu do formy singletowej, są bezpośrednim powodem niskiej stabilności wyższych acenów. Typowymi ścieżkami rozpadu są cykloaddycja [4+2] tlenu singletowego, prowadząca do powstania *endo*-nadtlenku, oraz cykloaddycja [4+4] z drugą cząsteczką acenu, prowadząca do utworzenia charakterystycznego

dimeru w kształcie motyla (Rysunek 5). Wspomniane reakcje rozkładu zachodzą błyskawicznie w roztworach - czas półtrwania $t_{1/2}$ pentacenu w roztworze *o*-dichlorobenzenu wynosi ok. 7.5 minuty.[34] Najwyższym acenem scharakteryzowanym w roztworze jest heptacen – dysocjacja dimerów do monomeru wymagała jednak ogrzewania roztworu w chloronaftalenie w temperaturze powyżej 200 °C w atmosferze gazu obojętnego.[35] Dłuższe niesfunkcjonalizowane aceny otrzymano jedynie poprzez zamknięcie ich w matrycach z zamrożonych gazów szlachetnych.[36]



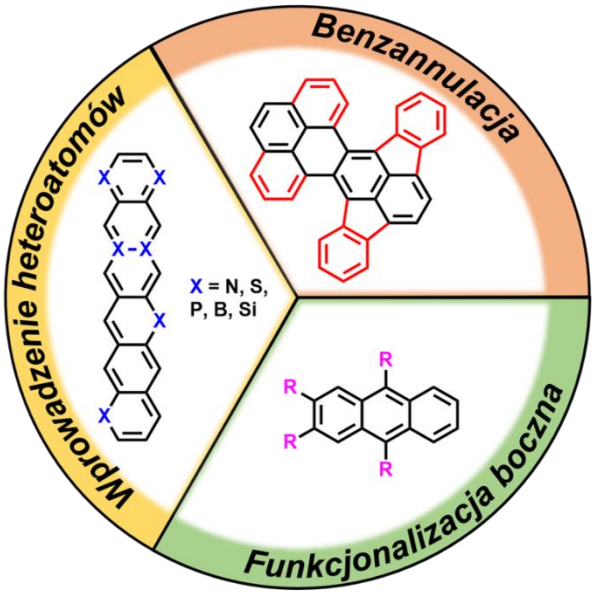
Rysunek 5 Destrukcyjne reakcje w acenach na przykładzie pentacenu

Teoria sekstetów Clara pozwala w uproszczony sposób interpretować zmiany struktury elektronowej acenów. Patrząc pod kątem energetycznym, rozszerzanie układu sprzężonych wiązań π powoduje zwiększenie liczby orbitali molekularnych i prowadzi do zawężenia przerwy energetycznej HOMO-LUMO. Wraz z wydłużaniem układu energia najniższego wzbudzonego stanu singletowego S_1 obniża się, dzięki czemu do jego wzbudzenia wystarcza promieniowanie o coraz mniejszej energii i większej długości fali. Równolegle obniża się energia najniższego stanu trypletowego T_1, przy czym zmniejsza się również stosunek energii T_1/S_1. Obniżenie energii stanu T_1 względem S_0 jest jednocześnie przejawem zmniejszania luki singlet-tryplet i wzrastającego charakteru birodnikowego singletowego stanu podstawowego wyższych acenów. (Rysunek 6).



Rysunek 6 Uproszczone przedstawienie zmian w poziomach energetycznych S_0, S_1 i T_1 wraz z wydłużaniem acenów

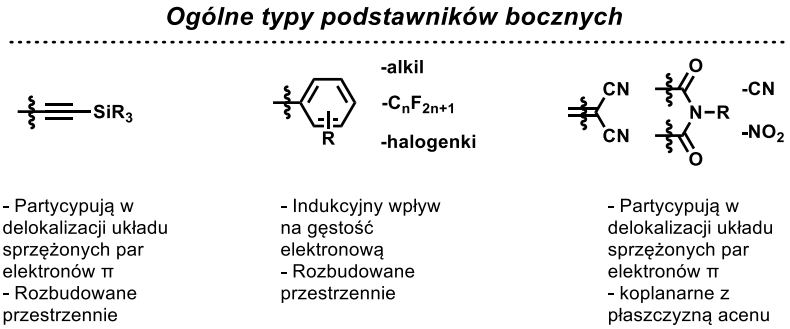
Niska trwałość acenów uniemożliwia ich szersze zastosowania. Dlatego też kluczowe stało się opracowanie metod stabilizacji acenów, które można podzielić na trzy ogólne grupy: funkcjonalizację boczną przy użyciu rozmaitych podstawników, benzannulację polegającą na dobudowie dodatkowych skondensowanych pierścieni aromatycznych, oraz zastąpienie niektórych atomów węgla układu π heteroatomami, prowadzące do otrzymania związków zwanych heteroacenami (Rysunek 7). Każda z nich zapewnia odmienny typ stabilizacji oraz modyfikuje końcowe właściwości związków, co pozwala wykorzystać ich synergię w projektowaniu cząsteczek o pożądanych właściwościach.



Rysunek 7 Ogólne metody stabilizacji acenów

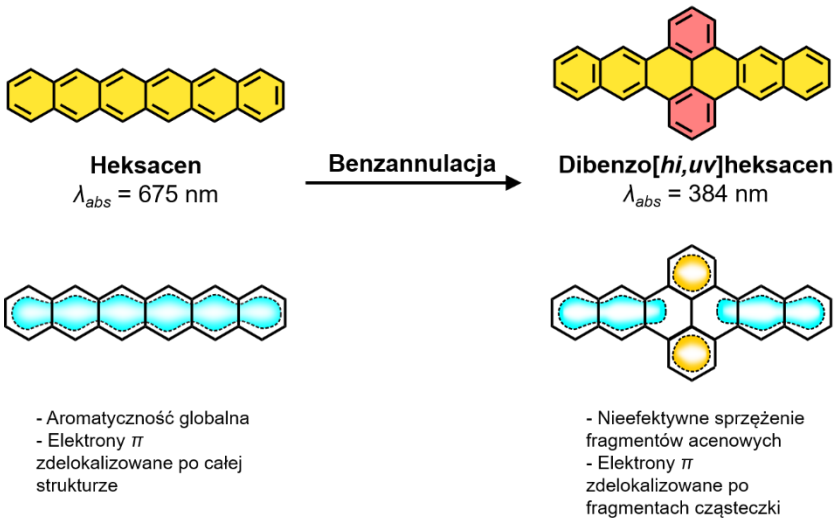
Funkcjonalizacja boczna polega na umieszczeniu w najwrażliwszych pozycjach cząsteczek podstawników, takich jak rozbudowane grupy przestrzenne, generujące zawadę sterczyną wokół wrażliwych pozycji (np. grupa mezytylowa), oraz/lub podstawników dyslokujących gęstość elektronową (np. halogenki i cyjanki) (Rysunek 8).[8, 34, 37] Dodatkową rolą grup przestrzennych może być również osłabienie oddziaływań międzycząsteczkowych typu π-π, co poprawia rozpuszczalność. Jednym z najważniejszych typów podstawników oferujących wszystkie wymienione efekty jest etynyl (acetylen) terminalnie zwieńczony rozbudowaną przestrzennie grupą sililową, taką jak triizopropylosililowa (**TIPS**). Anthony i współpracownicy wykazali, że funkcjonalizacja pentacenu wspomnianymi podstawnikami w pozycjach C6 i C9 oraz C5 i C10 nie tylko poprawia rozpuszczalność, ułatwiając przetwarzanie związku w możliwy do zbadania materiał, ale również znacznie zwiększa jego stabilność. Niestety, odbywa się to kosztem upakowania struktury krystalicznej, co znacząco wpływa na właściwości półprzewodnikowe.[25] Analogiczna funkcjonalizacja umożliwiła otrzymanie stabilnych w ciele stałym pochodnych heksacenu i heptacenu.[24] Zastosowanie triizopropylosililoacetylenu (**TIPSA**) rozszerza również system sprzężonych elektronów π, zawężając przerwę HOMO-LUMO i tym samym przesuwając batochromowo absorpcję oraz emisję związku.[5, 6]

Jeżeli celem jest ograniczenie efektywności oddziaływań chmur elektronów π bez modyfikacji właściwości fotofizycznych związku, wówczas efektywnym rozwiązaniem jest zastosowanie sfunkcjonalizowanych grup fenylowych, takich jak 2,4,6-trimetylofenylowa (mezytylowa) czy 4-*tert*-butylofenylowa. Ponieważ podstawniki te są skręcone względem rdzenia acenu, niemożliwa jest ich efektywna partycypacja w rozszerzaniu sprzężenia elektronów π, a tym samym ich wpływ na przerwę HOMO-LUMO ogranicza się do czysto indukcyjnego efektu. Tym samym rola takiej funkcjonalizacji sprowadza się do generowania zawady przestrzennej wokół wrażliwej pozycji oraz potencjalnie do wprowadzenia dodatkowych grup, które poprawiają rozpuszczalność związku.[6, 37] Natomiast jeśli celem jest zachowanie efektywności oddziaływań π-π przy równoczesnym obniżeniu gęstości elektronowej acenu, wówczas stosuje się płaskie, koplanarne do układu π podstawniki elektronowyciągające, takie jak halogenki, grupa nitrylowa, dicyjanometylenowa lub imidowa.[6]



Rysunek 8 Funkcjonalizacja boczna

Rozszerzenie układu sprzężonych par elektronów π wraz z poprawą oddziaływań międzycząsteczkowych chmur elektronowych jest możliwe poprzez benzannulację, czyli rozszerzanie acenów poprzez dobudowę do ścian układu dodatkowych skondensowanych pierścieni aromatycznych.[6] Tym samym zwiększa się liczba sekstetów Clara, stabilizując strukturę elektronową i zmniejszając tendencję do niepożądanych reakcji. Zwiększa się również powierzchnia dostępna dla oddziaływań π-π, co jest pożądane ze względu na poprawę właściwości półprzewodnikowych. Jednakże rozszerzanie bocznego sprzężenia często powoduje utratę charakterystycznych właściwości acenu, ponieważ dodatkowe zlokalizowane sekstety Clara działają jak swoisty separator sprzężenia elektronów π, skracając efektywną długość liniowego sprzężenia typowego dla wyjściowego układu (Rysunek 9).[38] Dlatego też maksymalna długość absorpcji światła dla heksacenu wynosi 675 nm,[17] zaś dla dibenzo[*hi,uv*]heksacenu wynosi tylko 384 nm,[39] a więc jest niewiele dłuższa od antracenu (357 nm).[15]



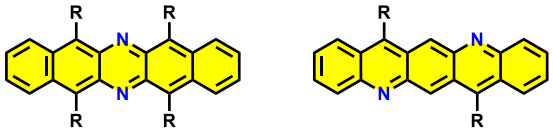
Rysunek 9 Schematyczne przedstawienie wpływu benzannulacji wraz z maksimami absorpcji w benzenie.[17, 39]

Trzecią metodą stabilizacji acenów jest zastąpienie niektórych atomów węgla w cząsteczce heteroatomami, co umożliwia modulację właściwości elektronicznych oraz fotofizycznych cząsteczki.[6, 8] Tak otrzymane analogi nazywa się heteroacenami, które omówię szerzej w następnym rozdziale.

2.1.3. Heteroaceny

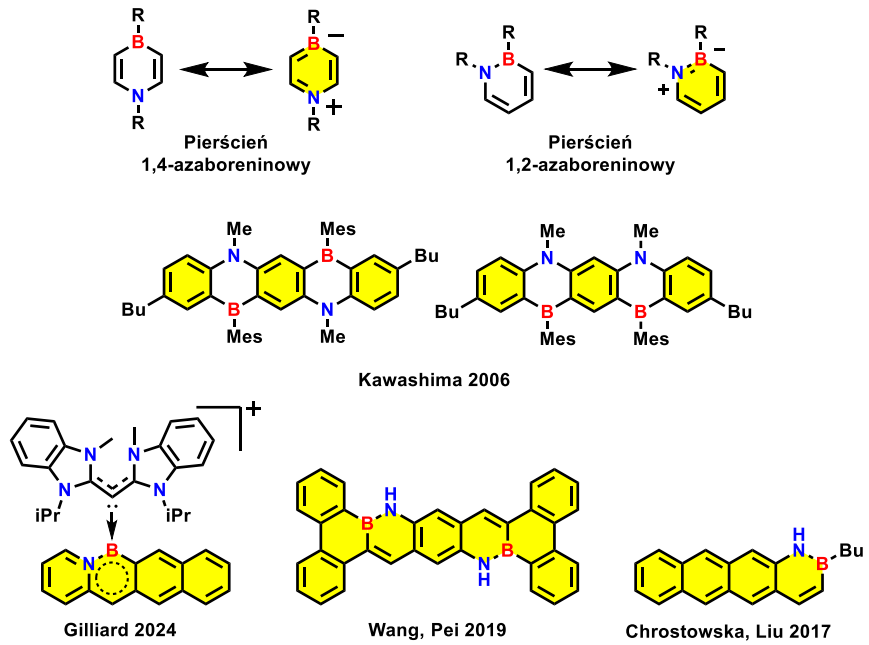
Mianem heteroacenu możemy określić każdą cząsteczkę o strukturze spełniającej definicję acenu według Clara (niezależnie od liczby liniowo skondensowanych pierścieni w cząsteczce, jej struktury rezonansowe mogą zawierać tylko jeden sekstet aromatyczny), w której co najmniej jeden atom węgla został zastąpiony heteroatomem. Efekt takiej modyfikacji silnie zależy od indywidualnego charakteru heteroatomu, tj. elektroujemności, wpływu na właściwości kwasowo-zasadowe, liczby wolnych par elektronowych i ładunku, jak również od ich liczby oraz od wzajemnego położenia.[6–8] Istotną rolą heteroatomów jest również zaburzenie struktury dienowej acenu, co utrudnia jego rozkład zgodnie z typowymi mechanizmami wymienionymi w poprzednim podrozdziale.

Najlepiej zbadaną i rozwiniętą rodziną heteroacenów są azaaceny, czyli analogi acenów zawierające atomy azotu, m.in. w postaci pierścieni pirydynowych, diazynowych itd., których przykłady opublikowane przez Bunza i współpracowników przedstawiłem na Rysunek 10. Dobrze znanymi przykładami są akrydyna i fenazyna, czyli 9-aza- i 9,10-diazaantracen, posiadające, podobnie jak antracen, aromatyczny układ 14 elektronów π. Azot, ze względu na wyższą elektroujemność w porównaniu z węglem (3.0 vs. 2.5 wg skali Paulinga), obniża gęstość elektronową rdzenia, co skutkuje obniżeniem energii poziomu HOMO oraz wzrostem potencjału utleniania w porównaniu z macierzystym acenem. W tych związkach, podobnie jak w pirydynie, wolna para elektronowa azotu nie uczestniczy w sprzężeniu elektronów π, nadając im właściwości zasadowe. W alternatywnej konfiguracji wolna para elektronowa azotu może być częścią układu sprzężonych par elektronów π – wówczas heteroatom pełni rolę donorową, podobnie jak w pirolu.



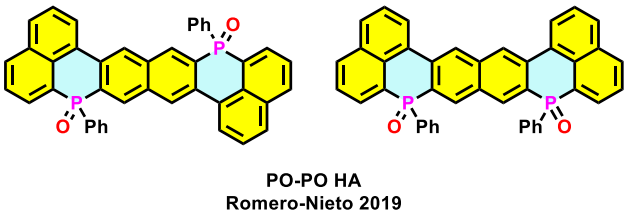
Rysunek 10 Przykłady diazapentacenów

Innym przykładem heteroacenów są analogi zawierające heteroatomy azotu i boru w obrębie jednego pierścienia. Najciekawsze są przypadki, w których atomy te stanowią parę Lewisa – zapełniony orbital p atomu azotu oddziałuje z pustym orbitalem p atomu boru – układ posiada więc taką samą liczbę elektronów π, jak wyjściowy węglowodór. Oznacza to, że heteroaceny zawierające pary atomów B-N są izoelektronowe z acenami (Rysunek 11). Typowymi elementami takich układów są pierścienie 1,2-azaboreninowe[40–42] lub 1,4-azaboreninowe,[43, 44] które mogą być opisywane za pomocą dwóch granicznych form rezonansowych – neutralnej oraz jonu obojnaczego.[44] Związki te charakteryzują się wysoką stabilnością w ciele stałym - nie ulegają rozkładowi pod wpływem światła, powietrza i wilgoci.[43] Szczególna dipolarna struktura tych związków skutkuje również intensywną fluorescencją,[43, 44] zależną od położenia par bor-azot oraz ich liczby. Rysunek 11 przedstawia kilka przykładów azaacenów opartych na pierścieniach 1,2- i 1,4-azaboreninowych opublikowanych przez Kawashimę,[43] Gilliarda,[10] Wanga z Pei[41] oraz Chrostowską z Liu.[42] Aceny zawierające pierścienie azaboreninowe są jednymi z pierwszych przykładów barwników przejawiających zjawisko *termicznie aktywowanej opóźnionej fluorescencji* (TADF, *ang.* Thermally Activated Delayed Fluorescence).[45, 46] Cząsteczki tych związków posiadają specyficzną strukturę typu donor–akceptor z rozdzielonymi przestrzennie orbitalami HOMO i LUMO, dzięki czemu charakteryzują się niewielką różnicą energetyczną między poziomami stanów wzbudzonych S_1 i T_1. W rezultacie cząsteczki przechodzące w stan trypletowy na drodze ISC mogą wrócić do emisyjnego stanu S_1 pod wpływem bodźca termicznego (odwrócone przejście międzysystemowe). Pozwala to uniknąć strat związanych z przejściami bezpromienistymi ze stanów trypletowych, a tym samym osiągać niemal ilościowe wydajności kwantowe emisji o czasie życia wydłużonym nawet do kilku milisekund.[47] Obecnie 1,4-azaborininy są istotnym elementami budulcowymi nowych typów barwników[48, 49] wykazujących *multirezonansową termicznie aktywowaną opóźnioną fluorescencję* (MR-TADF). W porównaniu z barwnikami TADF wykazuje znacznie węższe pasma emisji z niemal zerowym przesunięciem Stokesa. Kluczem do tego zjawiska jest wyjątkowo sztywna struktura z naprzemiennie ułożonymi atomami o przeciwnym efekcie rezonansowym, dzięki czemu cząsteczka traci minimalne ilości energii na drgania.[50, 51]



Rysunek 11 Przykłady analogów acenów zawierajacyh pierścienie 1,4- i 1,2-azaborynowe.

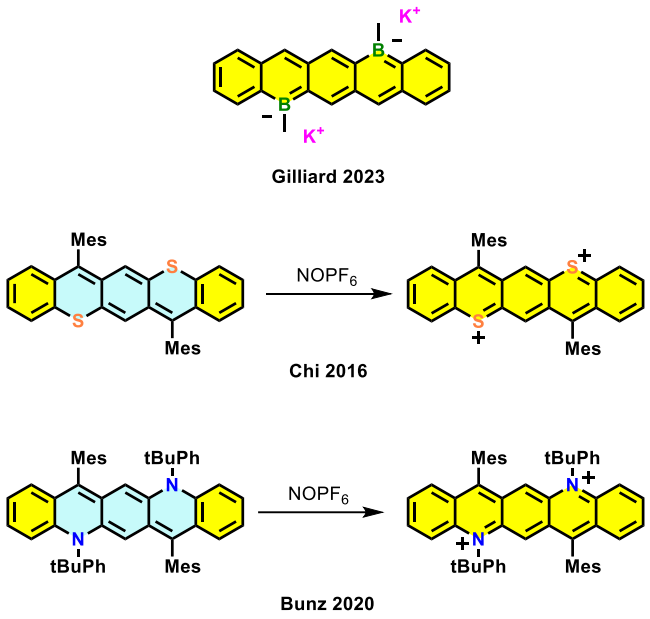
W 2019 roku Romero-Nieto i współpracownicy zaprezentowali analogi heksacenu z wkomponowanymi dwiema grupami fosfotlenkowymi (**PO-PO HA,** Rysunek 12).[52] Ze względu na chiralność tych grup otrzymane pochodne wykazywały umiarkowaną spolaryzowaną kołowo luminescencję (CPL). Należy tutaj zwrócić uwagę na benzannulację dodatkowych pierścieni benzenowych, które również miały wpływ na większe skręcenie struktury.



Rysunek 12 Analogi heksacenu sfunkcjonalizowane grupami fosfotlenkowymi (**PO-PO HA**)

Jak wykazałem wcześniej (Rysunek 10), atom azotu, ze względu na 5 elektronów walencyjnych (e^-), można wprowadzić do struktury heteroacenu, zachowując izoelektronowość z węglowodorowym odpowiednikiem (azot typu pirydynowego). Istnieją jednak również przykłady analogów acenów zawierających atomy azotu,[53] boru (trzy e^-)[11, 54] oraz siarki (sześć e^-),[55, 56] które w pełni izoelektronowe z węglowodorowymi acenami stają się dopiero

w wyniku dwuelektronowej redukcji bądź utleniania, jak pokazałem na Rysunek 13.[55, 57] Kluczowe dla syntezy wspomnianych analogów pentacenu było oparcie ich struktur w formie neutralnej na rdzeniu *para*-chinodimetanu, któremu poświęcam więcej uwagi w kolejnym rozdziale.

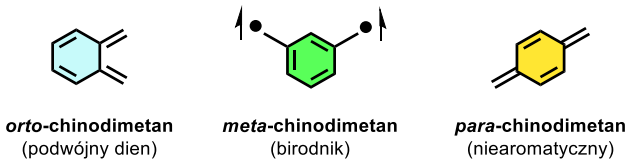


Rysunek 13 Przykłady dikationowych[53, 58] i dianionowych[11] heteropentacenów

2.2. *Para*-chinodimetan i jego pochodne

2.2.1. Informacje ogólne

Aceny, mimo niewątpliwie wyjątkowych właściwości oraz rozbudowanej metodologii ich stabilizacji, wciąż pozostają odległe od osiągnięcia wystarczającej trwałości umożliwiającej ich komercjalizację. To sprawiło, że naukowcy rozpoczęli poszukiwania alternatywnych cząsteczek o zbliżonych właściwościach optoelektronicznych. Jednym z kandydatów stały się związki zawierające układ **chinodimetanu,** prosty system składający się z pojedynczego płaskiego pierścienia benzenowego z dwiema grupami metylenowymi i ośmioma sprzężonymi elektronami π. Chinodimetan może występować w jednej z trzech form – izomerów ***orto-***, ***meta-*** i ***para-*** (Rysunek 14). Wszystkie są jednak wyjątkowo niestabilne. ***Orto*-chinodimetan** jest podwójnym dienem, który z oczywistych względów łatwo ulega reakcjom z dienofilami, a także wykazuje znaczący charakter dirodnikowy, zapewniający częściową aromatyzację pierścienia.[59] ***Meta*-chinodimetan** w stanie podstawowym występuje w formie wysoce reaktywnego birodnika. System ten jest często wprowadzany do układów skondensowanych w celu zapewnienia łatwo dostępnego stanu trypletowego.[32, 59–61]

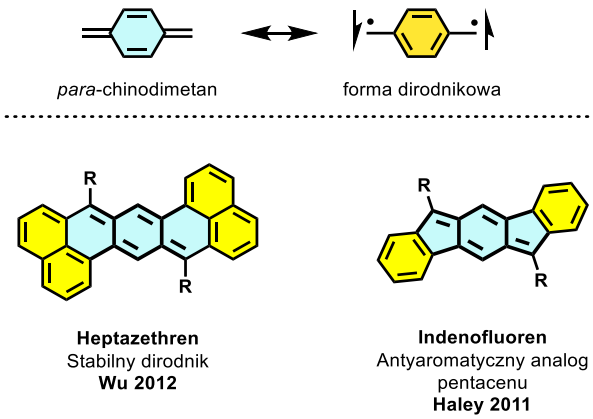


Rysunek 14 Izomery chinodimetanu

***Para*-chinodimetan** (**QDM**) jest najlepiej zbadanym spośród wymienionych izomerów. Jest to związek niearomatyczny dążący do aromatyzacji centralnego pierścienia benzenowego, przez co nieskondensowany QDM ma znaczący charakter dirodnikowy – w temperaturze powyżej -78 °C zaczyna ulegać oligomeryzacji,[62] która w temperaturze pokojowej już po kilku godzinach skutkuje całkowitą konwersją do [2,2]paracyklofanu oraz wyższych oligomerów.[63] Z tego względu konieczne jest zabezpieczanie mostków metylenowych rozbudowanymi przestrzennie podstawnikami lub poprzez annulację dodatkowych fragmentów aromatycznych.[6, 64, 65]

Wiele grup naukowych szybko zauważyło pokrewieństwo związków zawierających **QDM** z acenami, a ich bliższe zbadanie wykazało analogiczne właściwości półprzewodnikowe oraz fotofizyczne przy równoczesnej łatwości modulacji tych właściwości.[66–68] Wkomponowanie **QDM** w rdzeń cząsteczki acenopodobnej pozwala na zastąpienie sprzężonym układem chinoidalnym niekorzystnego układu dienowego, którego obecność w acenach sprzyja destrukcyjnym reakcjom utleniania i dimeryzacji. Ułatwione staje się również zabezpieczanie steryczne newralgicznych fragmentów cząsteczki, które przy **QDM** ogranicza się do mostków metylenowych.[32]

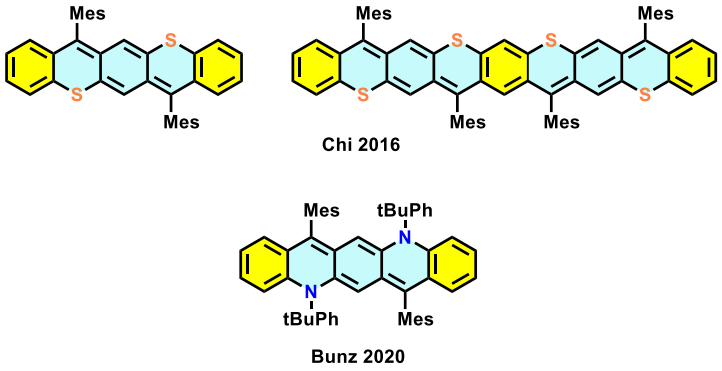
Funkcjonalizacja cząsteczki rdzeniem **QDM** umożliwia wprowadzenie łatwo dostępnego termicznie stanu dirodnikowego, co kilka grup badawczych wykorzystało do syntezy nowych rodzin związków o częściowym charakterze otwartopowłokowym, m.in. zethrenów[69–71] i indenofluorenów (Rysunek 15).[72–75]



Rysunek 15 Przykłady rodzin skondensowanych układów z wbudowanym systemem QDM

Podobnie jak w przypadku acenów, funkcjonalizacja pochodnych **QDM** heteroatomami powoduje znaczące zmiany ich właściwości, skutkując półprzewodnictwem typu *n, p* lub ambipolarnym. Wkomponowanie heteroatomów istotnie wpływa na stabilność całego systemu – modyfikują one rozkład poziomów energetycznych **QDM**, obniżając dostępność stanu dirodnikowego.[53, 76] Ma to kluczowe znaczenie przy projektowaniu struktur analogów acenów.

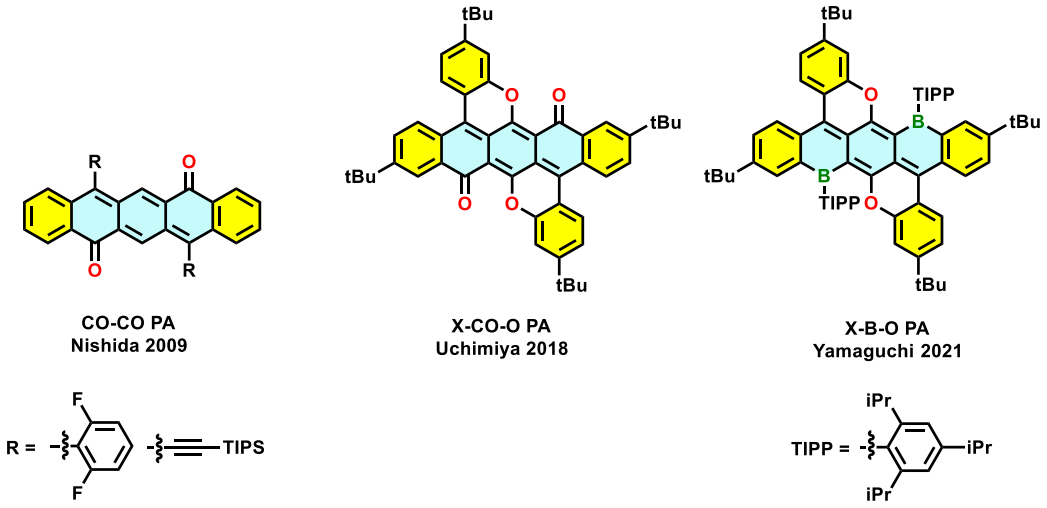
Wspomniane w podrozdziale o heteroacenach siarkowe analogi pentacenu (które w dalszej części pracy będę nazywać dithiapentacenami) oraz analogicznie otrzymane tetrationonaceny (z dwoma rdzeniami **QDM**) nie dają odpowiedzi podczas pomiarów EPR w temperaturze pokojowej, co potwierdza brak charakteru dirodnikowego (Rysunek 16).[55, 56] Nie ulegały one również rozkładowi w roztworach nawet przez okres dwóch miesięcy, podczas gdy analogiczne pentaceny rozkładały się całkowicie już po jednym dniu.[56] Jak wspomniałem wcześniej, posiadają one również dodatkowe stopnie odwracalnego utleniania – dwa w przypadku dithiapentacenu i cztery w przypadku tetrathianonacenu, przy czym najwyższe formy utlenione, odpowiednio dikation oraz tetrakation, są izoelektronowe z macierzystymi acenami (patrz: Rysunek 13 w poprzednim rozdziale). Podobne efekty uzyskali Bunz i współpracownicy, wprowadzając dwa atomy azotu (Rysunek 16).[53]



Rysunek 16 Przykłady pochodnych QDM z wbudowanymi atomami siarki oraz azotu

Funkcjonalizacja QDM nie ogranicza się jednak wyłącznie do grup donorowych. W 2009 roku Nishida i współpracownicy zaprezentowali chinoidalny analog pentacenu zawierający dwie grupy karbonylowe w pozycjach C5 i C12 (Rysunek 17, **CO-CO PA**).[77] W odróżnieniu od ditia- czy diazapentacenów uzyskane dikarbonylopentaceny wykazywały intensywne pasma absorpcji sięgające 60000 M^{-1} cm^{-1} z maksimami przy 578–636 nm oraz dość silną czerwoną emisję. Badania elektrochemiczne wykazały również obecność dwóch odwracalnych poziomów redukcji, potwierdzając ich potencjał do zastosowania jako półprzewodniki typu *n*.

Podobnie silnie ubogie w elektrony PAH-y zawierające system **QDM** uzyskały zespoły Uchiyamy w 2019 roku[78] oraz Yamaguchiego w 2021 roku (Rysunek 17).[79] Obie grupy zaprezentowały cząsteczki w kształcie litery X utworzone z dwóch heteropentacenów, których ramiona tworzyły układ *push-pull* – z jednej strony znajdowały się donorowe ramiona ksantenowe, zaś z drugiej ubogie w elektrony ramiona akceptorowe, zawierające atomy boru (**X-B-O PA)** bądź grupy karbonylowe (**X-CO-O PA)**. Całość spinał system **QDM** w miejscu przecięcia ramion. Tak stworzone cząsteczki wykazywały absorpcję i emisję powyżej 900 nm, a więc w zakresie bliskiej podczerwieni.

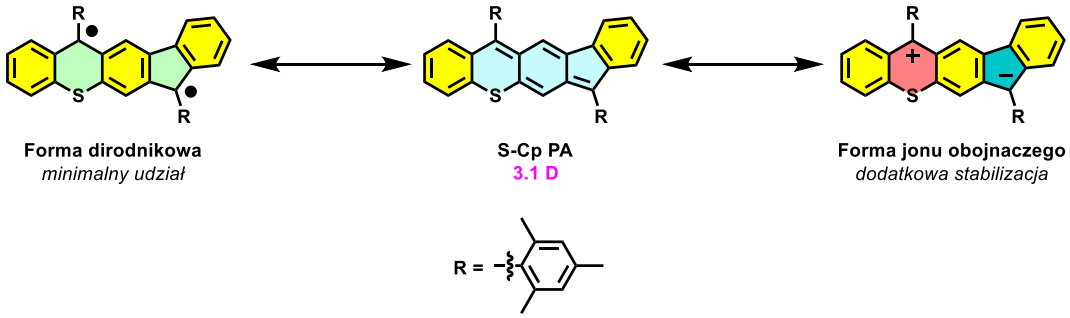


Rysunek 17 Przykłady dikarbonylowych oraz okaboronowych analogów pentacenu

Warto jednak nadmienić, że wszystkie wymienione dotychczas pochodne z rdzeniami **QDM** nie są acenami ani heteroacenami *per se*, gdyż nie spełniają definicji Clara – posiadają więcej niż jeden zlokalizowany sekstet aromatyczny, jak również nie są w pełni izoelektronowe z węglowodorowymi acenami. Powstaje zatem pytanie, jakie właściwości wykazują analogi z **QDM** w pełni izoelektronowe z acenami?

2.2.2. Spolaryzowane chinodimetany

Wszystkie dotąd omawiane systemy były symetryczne, przez co **QDM** pozostawał w formie niespolaryzowanej. W 2015 roku zespół prof. Chi zaprezentował jednak pierwszy przykład niesymetrycznej cząsteczki opartej na skondensowanym systemie **QDM** – indenotioksanten **S-Cp PA** (Rysunek 18).[57] Poprzez umieszczenie z jednej strony systemu **QDM** pierścienia tiopiranowego i cyklopentadienowego z drugiej otrzymano układ donorowy (od strony siarki) i akceptorowy (od strony cyklopentadienu) o momencie dipolowym równym 3.1 D. Podobnie jak pentacen, układ ten też zawiera 22 elektrony π. Analiza elektrochemiczna wykazała pojedynczy odwracalny poziom redukcji i dwa poziomy utleniania, co wskazywało na zdolność do półprzewodnictwa ambipolarnego. Autorzy zasugerowali obecność dodatkowego typu stabilizacji polegającego na partycypacji w rezonansie formy jonu obojnaczego, która konkuruje z formą dirodnikową i tym samym obniża jej udział. Tym samym cząsteczki **S-Cp PA** wykazują znikomy charakter otwartopowłokowy.



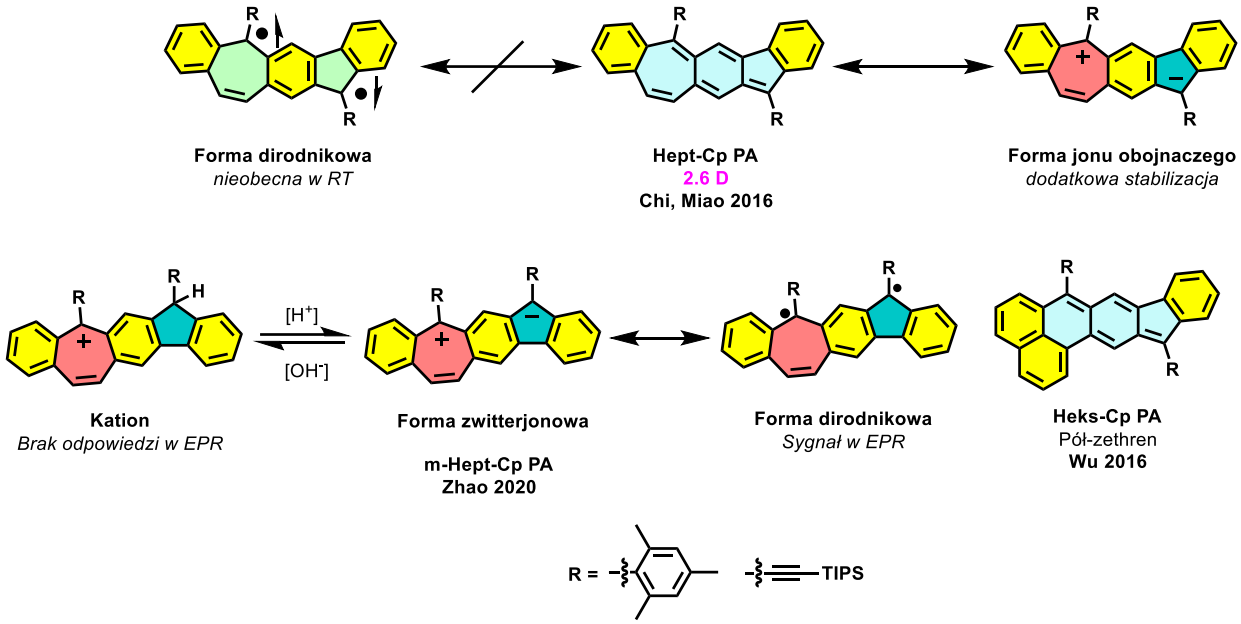
Rysunek 18 Indenothioksanten i jego skrajne formy rezonansowe[57]

Zaciekawieni tymi wynikami, zespoły Chi i Miao otrzymały w 2016 roku analogiczny spolaryzowany analog pentacenu pozbawiony heteroatomów – benzo[4,5]cyklopepta[1,2-b]fluoren **Hept-Cp PA** (Rysunek 19).[80] Podobnie jak analog **S-Cp PA**, wykazuje on ambipolarne właściwości półprzewodnikowe (pojedyncze odwracalne poziomy utleniania i redukcji), natomiast przeprowadzone obliczenia kwantomechaniczne wykazały całkowity brak charakteru dirodnikowego. Wynik ten potwierdziły analizy struktur krystalicznych otrzymanych pochodnych – długości wiązań C-C na centralnym pierścieniu odpowiadały strukturze nieskondensowanego **QDM**. Obie pochodne **Hept-Cp PA** posiadały również szerokie pasma absorpcji w zakresie czerwieni oraz bliskiej podczerwieni (600–1000 nm). Niestety, autorzy nie zdecydowali się przeprowadzić badań efektu solwatochromowego, którego obecność bardziej jednoznacznie potwierdziłaby udział formy jonu obojnaczego w opisie struktury elektronowej tej pochodnej.

Co ciekawe, w 2020 roku Zhao i współpracownicy otrzymali izomer tego związku oparty na rdzeniu *meta*-chinodimetanu **m-Hept-Cp PA** (Rysunek 19), który wykazywał charaktery chinoidalny, dirodnikowy lub zwitterjonowy w zależności od pH środowiska.[81] Związek ten w temperaturze pokojowej posiada sygnał paramagnetyczny rejestrowany przez EPR, natomiast po jego zakwaszeniu sygnał znikał, a po neutralizacji pojawiał się ponownie. Odwracalność tego zjawiska autorzy powiązali z występowaniem częściowego charakteru zwitterjonowego związku. Dochodziło również do odwracalnych zmian w kształcie widm absorpcji światła zależnych od pH. **Hept-Cp PA** został z nim porównany – podobnie jak **m-Hept-Cp PA** wykazał on odwracalne właściwości kwasowo-zasadowe oraz zmienność kształtu widm absorpcji światła, jednak nie posiadał wykrywalnej odpowiedzi na EPR niezależnie od pH środowiska, co wynika z odmiennych charakterów *orto*- i *para*-chinodimetanu.

W 2016 roku ukazała się również publikacja prof. Wu i współpracowników, przedstawiająca syntezę pół-zethrenu **Heks-Cp PA** (Rysunek 19). Podobnie jak **Hept-Cp PA**, absorbuje

światło w zakresie 500-800 nm oraz posiada odwracalne poziomy utleniania i redukcji (po dwa). Autorzy nie analizowali jednak głębiej cząsteczki, ale potwierdzili jej bardzo słaby charakter dirodnikowy.[82]



Rysunek 19 Pozostałe przykłady spolaryzowanych analogów pentacenu z systemem QDM: **Hept-Cp PA,**[57] **m-Hept-Cp PA**[81] i **Heks-Cp PA.**[83]

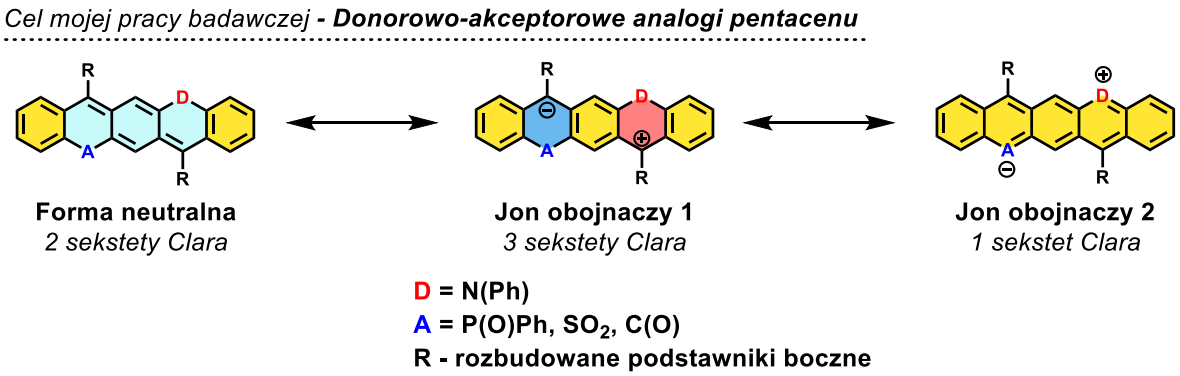
W kolejnych latach nie pojawiły się kolejne doniesienia dotyczące spolaryzowanych analogów acenów zawierających system **QDM**. Moje zaskoczenie budzi fakt, że mimo deklarowanego częściowego charakteru zwitterjonowego niesymetrycznych pochodnych **QDM** przedstawionych w tym rozdziale żaden z autorów nie zdecydował się zbadania ich właściwości solwatochromowych.

3. Badania własne

3.1. Wstęp

Jak wykazałem we wstępie literaturowym, dotąd opisano głównie symetryczne pochodne QDM, wymagające dwustopniowej redukcji (X = B, C(O)) lub utleniania (X = S, N) w celu uzyskania form izoelektronowych z acenami. Kilka prac dotyczyło pochodnych niesymetrycznych o niewielkiej polaryzacji (momenty dipolowe ≤ 3 D), w których jednak nie zbadano możliwych efektów solwatochromowych ani wpływu polarności rozpuszczalnika na charakter aromatyczny pierścienia **QDM**. Dlatego też w mojej pracy badawczej podjąłem się

syntezy silnie spolaryzowanych pochodnych **QDM** o strukturach możliwie izoelektronowych z acenami (Rysunek 20). W analogach tych atomy węgla w pozycjach C5 i C12 pentacenu planowałem zastąpić parą atomów lub grup funkcyjnych o charakterze donora i akceptora. Rolę donora pełniłby atom azotu z odpowiednim podstawnikiem, natomiast jako akceptory planowałem wprowadzić grupy takie jak tlenek fosfiny (P(O)Ph), grupa sulfonowa (SO_2), oraz grupa karbonylowa (CO). Obecność silnie spolaryzowanego układu donorowo-akceptorowego powinna prowadzić do zwiększenia udziału rezonansowej formy jonu obojnaczego, skutkującej zależnością charakteru aromatycznego rdzenia **QDM** od polarności rozpuszczalnika.



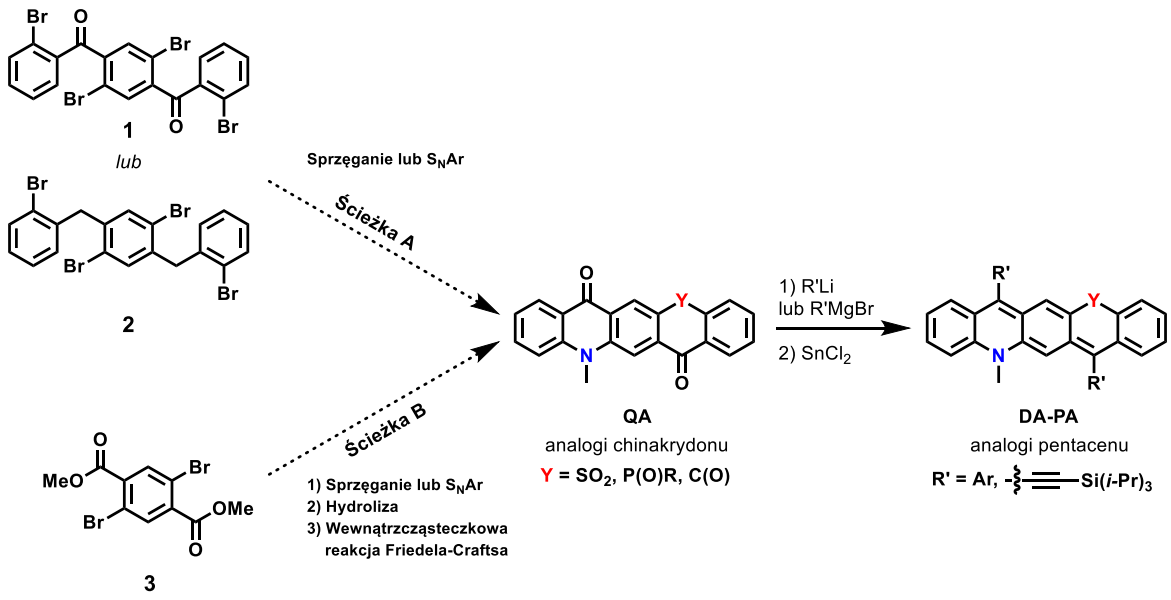
Rysunek 20 Cel pracy badawczej - Donorowo-akceptorowe analogi pentacenu

Rozważmy możliwe struktury rezonansowe takich analogów. W stanie neutralnym posiada ona jedynie dwa sekstety Clara na zewnętrznych pierścieniach benzenu. Dodatkowo możliwe są dwie struktury w formie jonów obojnaczych, w których ładunki dodatnie i ujemne są zlokalizowane na mostkach węglowych lub bezpośrednio na heteroatomach/grupach funkcyjnych. Struktura neutralna powinna być dominująca w rozpuszczalnikach niepolarnych, zaś w rozpuszczalnikach polarnych powinien zwiększać się udział form zwitterjonowych dzięki dodatkowej stabilizacji rozdzielonych ładunków przez cząsteczki rozpuszczalnika oraz zwiększonej przenikalności elektrycznej ośrodka. Tym samym uzyskałbym efekt modulacji charakteru aromatycznego cząsteczki w zależności od polarności rozpuszczalnika oraz zwiększenie charakteru acenowego układu, co powinno być obserwowalne w silnym solwatochromizmie absorpcji i fluorescencji analogów acenów typu donor-akceptor. Efekty te nie powinny natomiast występować w ich symetrycznych i niespolaryzowanych odpowiednikach typu donor-donor oraz akceptor-akceptor.

Dlatego też, oprócz analogów donorowo-akceptorowych, w celach porównawczych planowałem otrzymać pochodne zawierające po dwie grupy donorowe oraz po dwie grupy akceptorowe. Kluczową częścią niniejszych badań było teoretyczne i doświadczalne zbadanie właściwości elektronicznych, fotofizycznych i elektrochemicznych otrzymanych związków, a także porównanie analogów pentacenu zawierających różne atomy i grupy funkcyjne w pozycjach C5 i C12.

3.2. Plan prac badawczych

Po przeprowadzeniu analizy retrosyntetycznej struktur docelowych analogów pentacenu opracowałem ścieżki syntetyczne, które można podzielić na dwa ogólne etapy – syntezę niesymetrycznych diketonów, analogów pigmentu chinakrydonu (**QA**), w którym jeden z atomów azotu zastąpiono innym heteroatomem lub grupą akceptorową; oraz ich następczą konwersję do docelowych analogów pentacenu (**PA**, Rysunek 21).



Rysunek 21 Ogólny plan syntetyczny

W celu realizacji pierwszego etapu – otrzymania diketonów **QA** – opracowałem dwie ogólne metody syntetyczne.

<u>Ścieżka A</u> zakładała wykorzystanie jako kluczowych związków diketonu **1** oraz jego zredukowanej pochodnej **2.** Cztery atomy bromu umożliwiały w teorii łatwe wprowadzenie heteroatomów na drodze katalitycznego sprzęgania, a następnie aromatycznej substytucji nukleofilowej S_NAr w przypadku diketonu **1** lub poprzez sekwencję wymiany lit-halogen z następującą addycją nukleofilową w przypadku pochodnej **2**.

Alternatywnie, w **Ścieżce B** związkiem startowym był diester 2,5-dibromotereftalowy **3**, który planowałem niesymetrycznie podstawić na drodze sprzęgania bądź reakcji S_NAr, a następnie poddałem go cyklizacji na drodze wewnątrzcząsteczkowej reakcji Friedela-Craftsa. Zaletą tych strategii była duża wszechstronność związków wyjściowych, co otwierało możliwość wprowadzenia pożądanego heteroatomu za pomocą kilku typów reakcji.

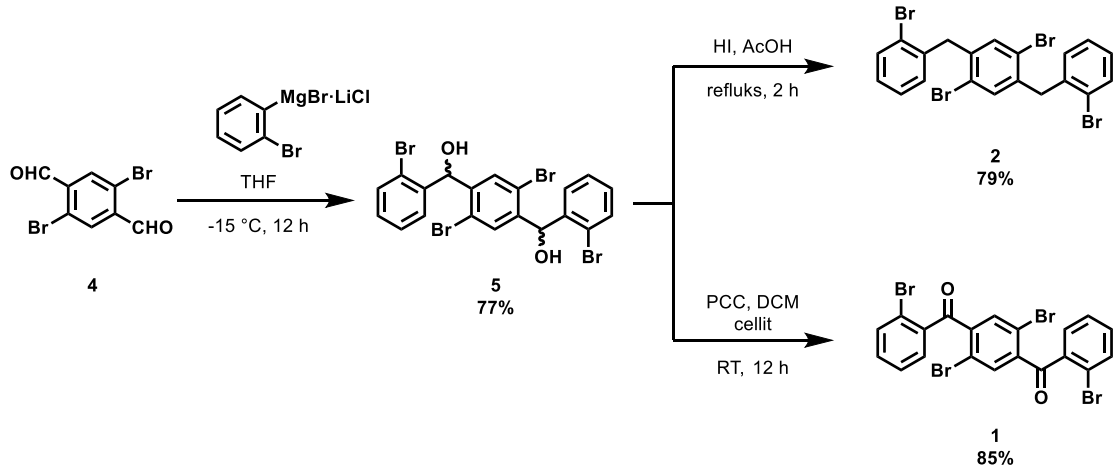
W drugim etapie planowałem przeprowadzić addycję nukleofilową do grup karbonylowych analogów chinakrydonów **QA** za pomocą związków litoorganicznych lub magnezoorganicznych. Finalnie miały być one redukowane z wykorzystaniem łagodnego reduktora, np. chlorku cyny(II), do docelowych analogów pentacenu **DA PA**. Kluczowe było tutaj dobranie grup bocznych, których rolą było wprowadzenie odpowiedniej zawady sterycznej wokół mostków metylenowych oraz ograniczenie agregacji.

Po zakończonej pracy syntetycznej planowałem zbadać właściwości fotofizyczne, elektrochemiczne i strukturalne otrzymanych analogów pentacenu. Część badań została wykonana w ramach współpracy z dr hab. Ciną Foroutan-Nejad, dr Olafem Morawskim z Instytutu Fizyki PAN oraz dr Krzysztofem Noworytą z Instytutu Chemii Fizycznej PAN. Ponieważ niesymetryczne analogi chinakrydonów nie były dotąd scharakteryzowane, planowałem również przeprowadzić badanie ich właściwości fotofizycznych. Wszystkie wyniki przedstawiam w dalszych rozdziałach.

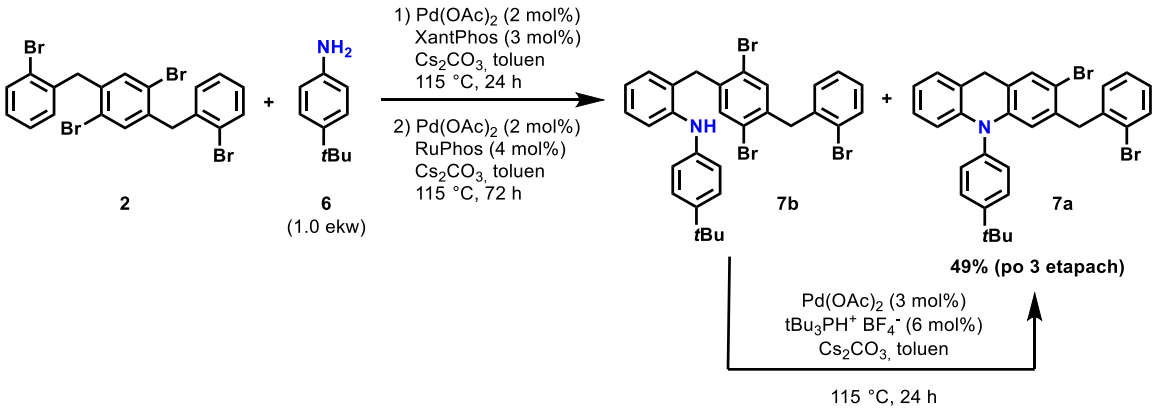
3.3. Synteza analogów chinakrydonów

3.3.1. Ścieżka A

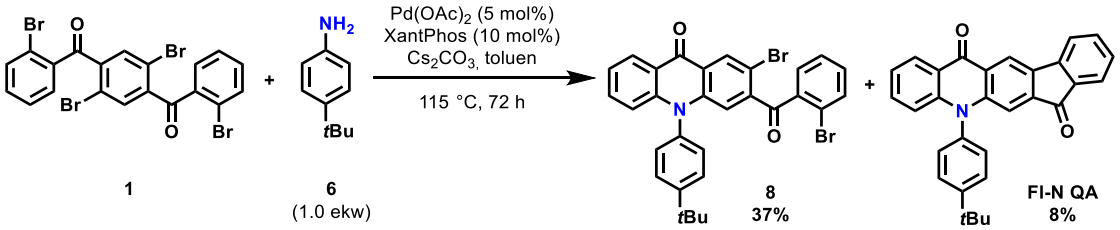
Syntezę rozpocząłem od otrzymania aldehydu **4** poprzez literaturową procedurę bromowania aldehydu tereftalowego *N*-bromosukcynoimidem (NBS) w stężonym kwasie siarkowym(VI).[84] Poddałem go działaniu związku Grignarda świeżo wygenerowanego z *orto*-dibromobenzenu oraz kompleksu izopropylobromku magnezu z chlorkiem litu, tzw. odczynnika „turbo" Grignarda. Otrzymałem diol **5** jako mieszaninę diastereoizomerów z wydajnością 77%. Część diolu **5** zredukowałem kwasem jodowodorowym (HI) we wrzącym kwasie octowym (AcOH) do pochodnej **2** z mostkami metylenowymi (wydajność: 79%), a resztę utleniłem chlorochromianem pirydyny (PCC) do diketonu **1** z wydajnością 85%.



Kolejne etapy wymagały wprowadzenia pierwszego heteroatomu. W tym celu zredukowaną pochodną **2** wprowadziłem do katalizowanego palladem sprzęgania węgiel-azot (reakcję Buchwalda-Hartwiga) z 1.0 ekwiwalentem aniliny **6**. Ogólny przebieg reakcji można podzielić na dwa etapy – podstawienie jednego z atomów bromu na aminę oraz następującą wewnątrzcząsteczkową cyklizację. W wyniku licznych prób doszedłem do wniosku, że żaden komercyjnie dostępny ligand fosfinowy wymagany w reakcji Buchwalda-Hartwiga nie katalizuje efektywnie obu tych etapów, dlatego opracowałem procedurę wykorzystującą ich sekwencję. Najpierw przez 24 godziny prowadziłem reakcję w obecności octanu palladu (II) (2 mol%) i liganda XantPhos (3 mol%) jako katalizatorów, a następnie mieszaninę reakcyjną przesączałem przez celit w celu pozbycia się nieorganicznych soli, odparowywałem rozpuszczalniki pod obniżonym ciśnieniem, a pozostałość wprowadzałem w kolejną reakcję Buchwalda-Hartwiga, tym razem katalizowaną octanem palladu(II) (2 mol%) i ligandem RuPhos (4 mol%). Wynikiem reakcji była trudna do rozdzielenia mieszanina docelowej pochodnej akrydanu **7a** z niedocyklizowanym półproduktem **7b**. Po wstępnym rozdzieleniu produktów frakcję zawierającą półprodukt **7b** poddawałem kolejnej wewnątrzcząsteczkowej reakcji Buchwalda–Hartwiga, katalizowanej octanem palladu(II) (3 mol%) i solą $t\mathrm{Bu_3PH^+BF_4^-}$ (6 mol%), finalnie otrzymując docelowy akrydan **7a** z sumaryczną wydajnością 49%. Niestety, okazała się on związkiem światłoczułym i podatnym na utlenianie, co w połączeniu ze złożoną procedurą i niską powtarzalnością reakcji Buchwalda-Hartwiga powodowało trudności w powiększaniu skali reakcji celem otrzymania kilku gramów produktu **7a**.

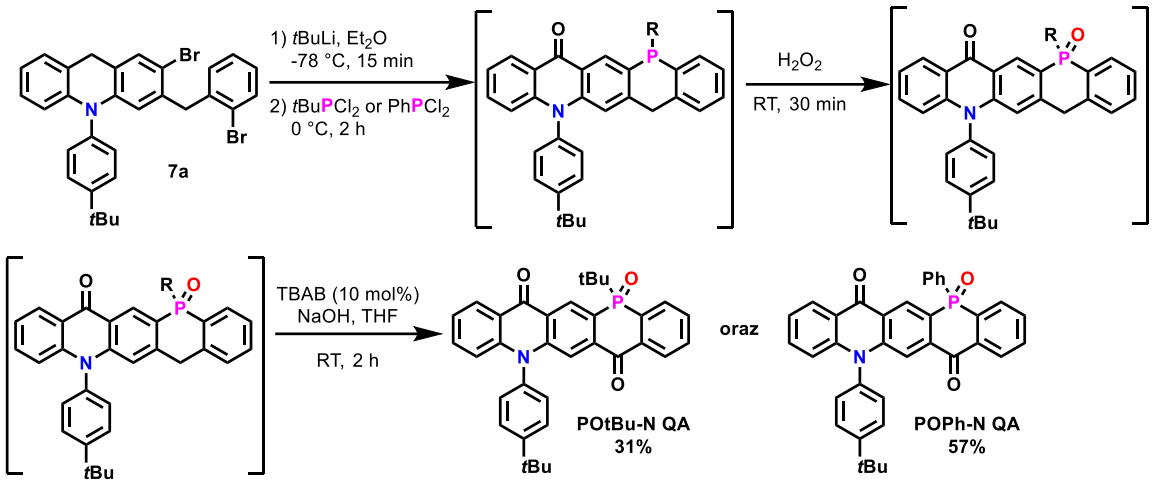


Analogiczną reakcję Buchwalda-Hartwiga pomiędzy diketonem **1** i aniliną **6** przeprowadziłem w znacznie prostszych warunkach, wykorzystując układ katalityczny octanu palladu(II) (5 mol%) z ligandem XantPhos (10 mol%). Co ciekawe, oprócz docelowego akrydonu **8** (wydajność: 39%), jako produkt uboczny wydzieliłem również diketon **Fl-N QA** oparty na szkielecie indeno[1,2-*b*]akrydyny (wydajność: 8%), który powstał prawdopodobnie w wyniku dehalogenującego sprzęgania C-C.

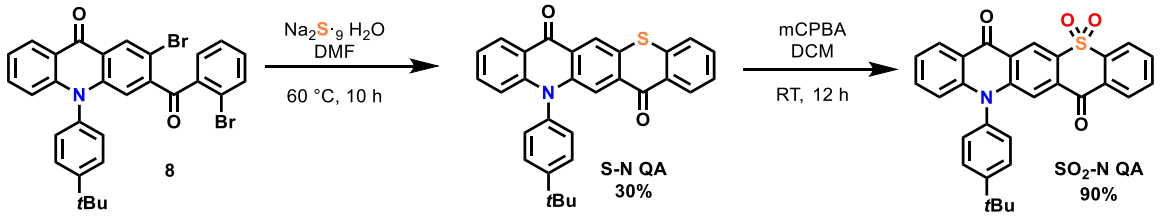


Aby uzyskać aza-fosfotlenkowy analog chinakrydonu, zdecydowałem się wykorzystać zmodyfikowaną procedurę opracowaną dla syntezy fosfa-rodamin,[85, 86] umożliwiającą wprowadzenie grupy fosfotlenkowej w ramach czterech etapów w reżimie *one-pot*. W tym celu akrydynę **7a** poddałem działaniu *tert*-butylolitu w -78 °C, do której po ogrzaniu mieszaniny do 0 °C dodawałem dichlorofenylofosfinę lub 1.0 M roztwór dichloro-*tert*-butylofosfiny w eterze dietylowym. Następnie, po ogrzaniu reakcji do temperatury pokojowej, dodałem perhydrol w celu utlenienia grupy fosfinowej do fosfotlenkowej. Po ekstrakcji oraz osuszeniu pozostały olej wymieszałem z tetrahydrofuranem i utleniałem powietrzem w silnie zasadowych warunkach, w obecności katalitycznej ilości bromku tetrabutyloamoniowego (TBAB, 10 mol%), w wyniku czego otrzymałem docelowe azafosfotlenkowe analogi chinakrydonów: **POtBu-N QA** (wydajność: 31%) oraz **POPh-N QA** (wydajność: 57%), zawierające na atomach fosforu odpowiednio podstawnik *tert*-butylowy i fenylowy. Ze względu na obecność

asymetrycznego atomu fosforu, obydwa związki powstały jako racemiczne mieszaniny enancjomerów.



Za najprostszą drogę do syntezy azatia analogu chinakrydonu **S-N QA** uznałem przeprowadzenie reakcji S_NAr pomiędzy akrydonem **8** a dziewięciowodnym siarczkiem sodu ($Na_2S{\cdot}9H_2O$), otrzymując produkt z wydajnością 30% w postaci pomarańczowego ciała stałego. Otrzymany **S-N QA** utleniłem nadkwasem *meta*-chlorobenzoesowym (mCPBA) do diketonu zawierającego grupy aminową i sulfonową **SO_2-N QA** z wydajnością 90%.

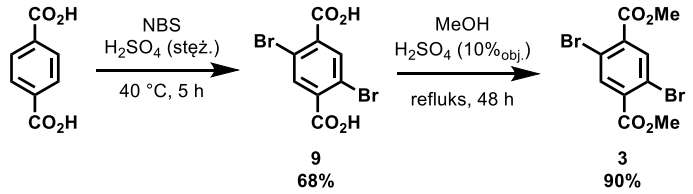


W ramach **Ścieżki A** otrzymałem docelowe analogi chinakrydonów, jednak niskie wydajności kluczowych reakcji aminowania, trudność w zwiększeniu skali reakcji oraz niska stabilność związku **7a** powodowały niewspółmierny nakład pracy w stosunku do uzyskiwanych rezultatów. Dlatego też skierowałem uwagę na drugą zaplanowaną ścieżkę syntetyczną.

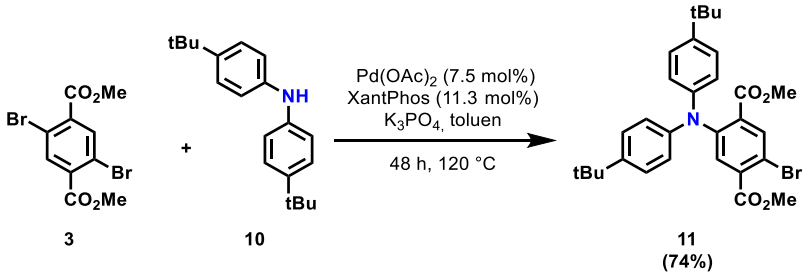
3.3.2. Ścieżka B

Syntezę rozpocząłem od bromowania kwasu tereftalowego w warunkach podobnych do zastosowanych wcześniej dla aldehydu tereftalowego, z wykorzystaniem *N*-bromosukcynoimidu (NBS) w stężonym kwasie siarkowym(VI). W wyniku reakcji

otrzymałem kwas **9** z wydajnością 68%. Procedura ta okazała się znacznie prostsza pod względem oczyszczania produktu i szybsza niż opisana w literaturze[87] oraz stosowana przemysłowo[88] metoda polegająca na dwudniowym utlenianiu 2,5-dibromo-*para*-ksylenu we wrzącym wodnym roztworze manganianu(VII) potasu. Otrzymaną pochodną kwasu tereftalowego **9** następnie estryfikowałem w metanolu, uzyskując 2,5-dibromotereftalan dimetylu **3** z wydajnością 90%.

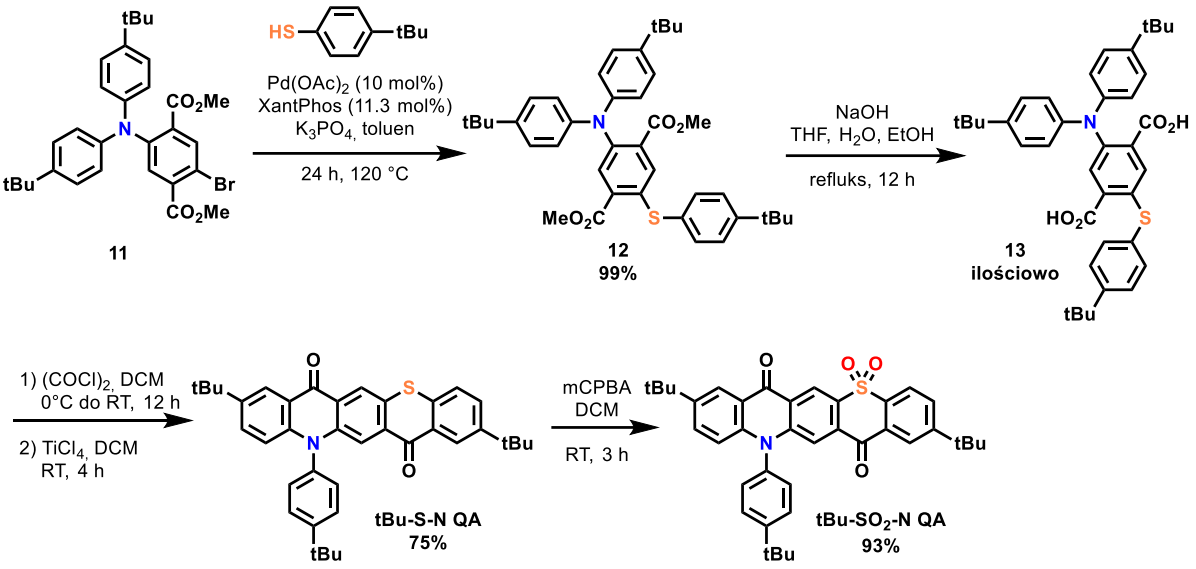


W kolejnym etapie przeprowadziłem reakcję Buchwalda-Hartwiga pomiędzy nadmiarem estru **3** (1.5 ekw) a aniliną **10** (1.0 ekw), katalizowaną octanem palladu(II) (7.5 mol%) w obecności liganda XantPhos (11.3 mol%), otrzymując ester **11** z wydajnością 74%.



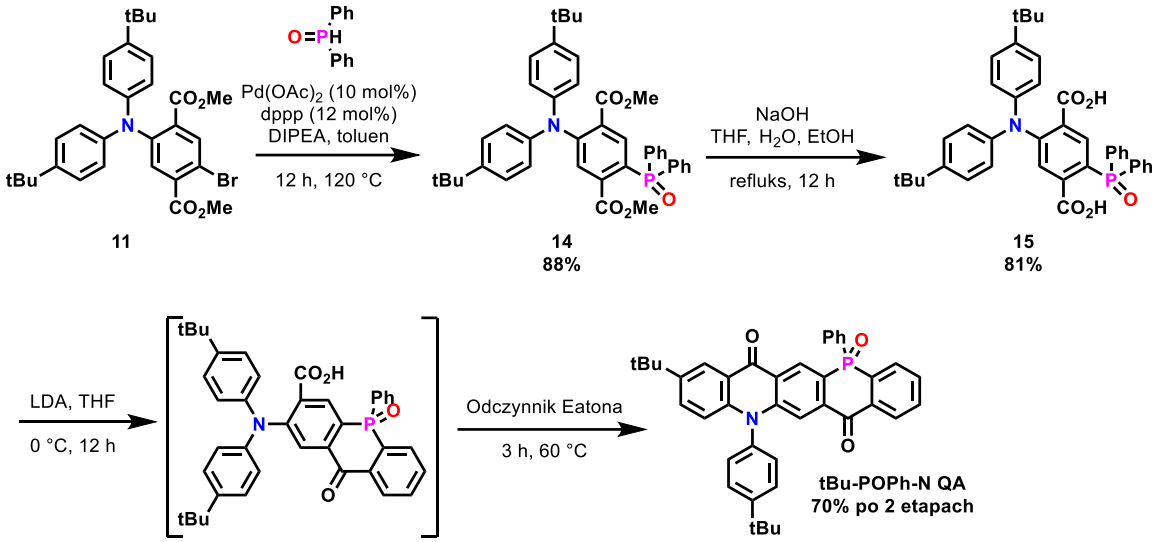
Początkowo próbowałem wprowadzić grupę tiolową poprzez reakcję S_NAr, jednak okazało się to niemożliwe ze względu na niekorzystny efekt donorowy grupy aminowej w pozycji para do atomu bromu, destabilizujący powstający kompleks Meisenheimera. Dlatego też zwróciłem się ku metodom katalitycznego sprzęgania. Wykorzystując zmodyfikowaną procedurę literaturową,[89] przeprowadziłem sprzęganie węgiel-siarka pomiędzy estrem **11** a 4-*tert*-butylotiofenolem, katalizowaną octanem palladu(II) (10 mol%) i XantPhosem (11.3 mol%), a uzyskany ester **12** (wydajność: 99%) poddałem zasadowej hydrolizie do kwasu **13** (wydajność: 100%). Następnie w sekwencji dwóch reakcji w reżimie *one-pot* przeprowadziłem najpierw w chlorek kwasowy z wykorzystaniem chlorku oksalilu, który następnie poddałem cyklizacji do azatia analogu chinakrydonu **tBu-S-N QA** (wydajność: 85%) w ramach wewnątrzcząsteczkowej reakcji Friedela-Craftsa z chlorkiem tytanu(IV) jako

kwasem Lewisa. Finalnie otrzymany diketon **tBu-S-N QA** utleniłem za pomocą mCPBA do azasulfonowego analogu chinakrydonu **tBu-SO$_2$-N QA** z wydajnością 86%.

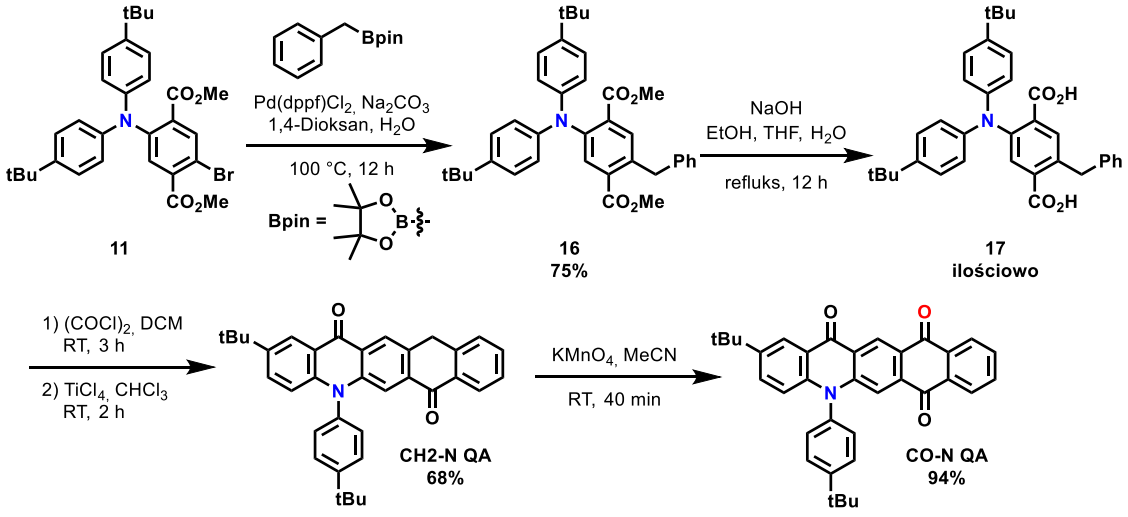


Ester **11** stanowił również substrat do syntezy azafosfotlenkowego analogu chiankrydonu **tBu-POPh-N QA**. W pierwszym etapie przeprowadziłem reakcję sprzęgania węgiel-fosfor z tlenkiem difenylofosfiny, katalizowaną octanem palladu(II) (10 mol%) i 1,3-bis(difenylofosfino)propanem (dppp, 12 mol%), otrzymując ester **14** z wydajnością 82%, który następnie zhydrolizowałem w zasadowych warunkach do kwasu **15** (wydajność: 81%). Niestety, procedura obejmująca generowanie chlorku kwasowego, a następnie jego cyklizację w reakcji Friedela-Craftsa, nie mogła zostać w tym przypadku zastosowana ze względu na niekompatybilność tlenku fosfiny z chlorkami kwasowymi. Rozwiązanie odnalazłem w publikacji autorstwa Snieckusa i współpracowników, prezentującej metodę wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji aromatycznych kwasów karboksylowych w obecności sąsiadującej grupy diarylofosfotlenkowej pod wpływem diizopropyloamidku litu (LDA).[90] W metodzie tej tlenek fosfiny pełni rolę grupy kierującej, umożliwiającej *orto*-litowanie jednego z arylowych podstawników przy atomie fosforu. Prowadzi to do zamknięcia pierścienia zawierającego atom fosforu w wyniku wewnątrzcząsteczkowego ataku nukleofilowego grupy arylolitowej na grupę karbonylową kwasu karboksylowego. Wykorzystując tę metodę, przeprowadziłem cyklizację kwasu **15** od strony fosforowej z wykorzystaniem LDA, a otrzymany produkt pośredni po ekstrakcji i wysuszeniu następnie poddałem cyklizacji od strony azotu przy użyciu odczynnika Eatona (roztwór 7.5-7.7%$_{mas}$

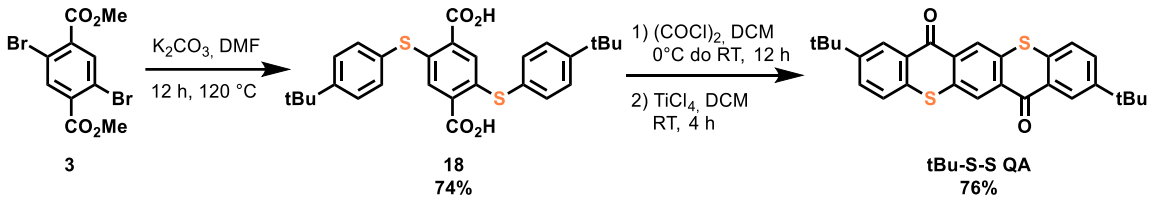
pięciotlenku fosforu P_2O_5 w kwasie metanosulfonowym). Finalnie, po dwóch etapach, azafosfotlenkowy analog chinakrydonu **tBu-POPh-N QA** powstał z wydajnością 70%.



Kolejnym celem było uzyskanie analogu chinakrydonu **CO-N QA** z trzema grupami karbonylowymi i grupą aminową. Syntezę rozpocząłem od przeprowadzenia sprzęgania Suzukiego-Miayury pomiędzy estrem **11** a boropinakolanem benzylu (BnBpin) katalizowanej dichloro(difenylofosfinoferroceno)palladem(II) ($Pd(dppf)Cl_2$, 5 mol%). Uzyskany ester **16** (wydajność: 75%) ilościowo zhydrolizowałem do kwasu **17**, który z kolei przeprowadziłem w chlorek kwasowy i poddałem cyklizacji do diketonu **CH2-N QA** (wydajność: 68%) na drodze wewnątrzcząsteczkowej reakcji Friedela-Craftsa. Mostek metylenowy diketonu **CH2-N QA** następnie utleniłem manganianem(VII) potasu do docelowego triketonu **CO-N QA** z wydajnością 94%.

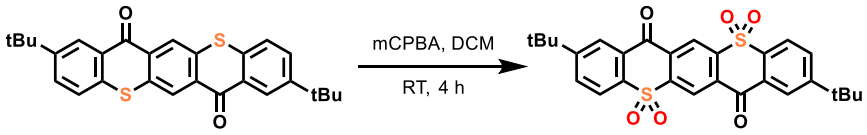


W celach porównawczych otrzymałem również znany literaturowo disiarkowy analog chinakrydonu **tBu-S-S QA**,[56] syntezę rozpoczynając od przeprowadzenia reakcji S_NAr pomiędzy estrem pochodnej kwasu tereftalowego **3** a 4-*tert*-butylotiofenolem, otrzymując kwas **18** z wydajnością 74%. Następnie otrzymany kwas poddałem cyklizacji poprzez jego konwersję do chlorku kwasowego za pomocą chlorku oksalilu i wewnątrzcząsteczkowej reakcji Friedela-Craftsa**,** uzyskując docelowy diketon **tBu-S-S QA** z wydajnością 76%.



3 **18** (74%) **tBu-S-S QA** (76%)

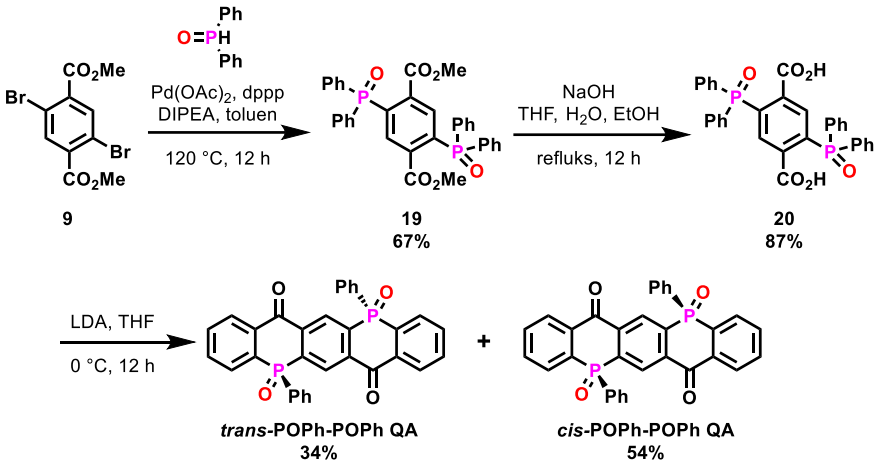
Związek **tBu-S-S QA** poddałem utlenianiu z wykorzystaniem mCPBA do nieznanego wcześniej diketonu zawierającego dwie grupy sulfonowe **tBu-SO_2-SO_2 QA** z wydajnością 99%.



tBu-S-S QA **tBu-SO_2-SO_2 QA** (99%)

Otrzymałem również diketon **POPh-POPh QA** zawierający dwie grupy fenylo-fosfotlenkowe. W pierwszym etapie przeprowadziłem katalizowaną octanem palladu(II) (10 mol%) i 1,3-bis(difenylofosfino)propanem (dppp) reakcję sprzęgania węgiel-fosfor pomiędzy 2,5-dibromotereftalanem dimetylu **3** a tlenkiem difenylofosfiny, otrzymując ester **19** z wydajnością 67%. Związek ten zhydrolizowałem następnie 8 M roztworem wodnym wodorotlenku sodu do kwasu **20** (wydajność: 87%). Podobnie jak w przypadku syntezy niesymetrycznego diketonu **tBu-POPh-N QA**, otrzymany kwas **20** poddałem cyklizacji metodą Snieckusa z LDA. W wyniku reakcji powstały dwa diastereoziomery bisfosfotlenkowego analogu chinakrydonu: ***trans*-POPh-POPh QA** (wydajność: 34%) oraz ***cis*-POPh-POPh QA** (wydajność: 54%). Izomer *cis* charakteryzuje się wyższą polarnością niż analog *trans* ze względu na położenie atomów tlenu w grupie fosfotlenkowej po tej samej

stronie cząsteczki i wynikający z tego niezerowy moment dipolowy, co umożliwiło rozdział chromatograficzny tych diastereoizomerów.

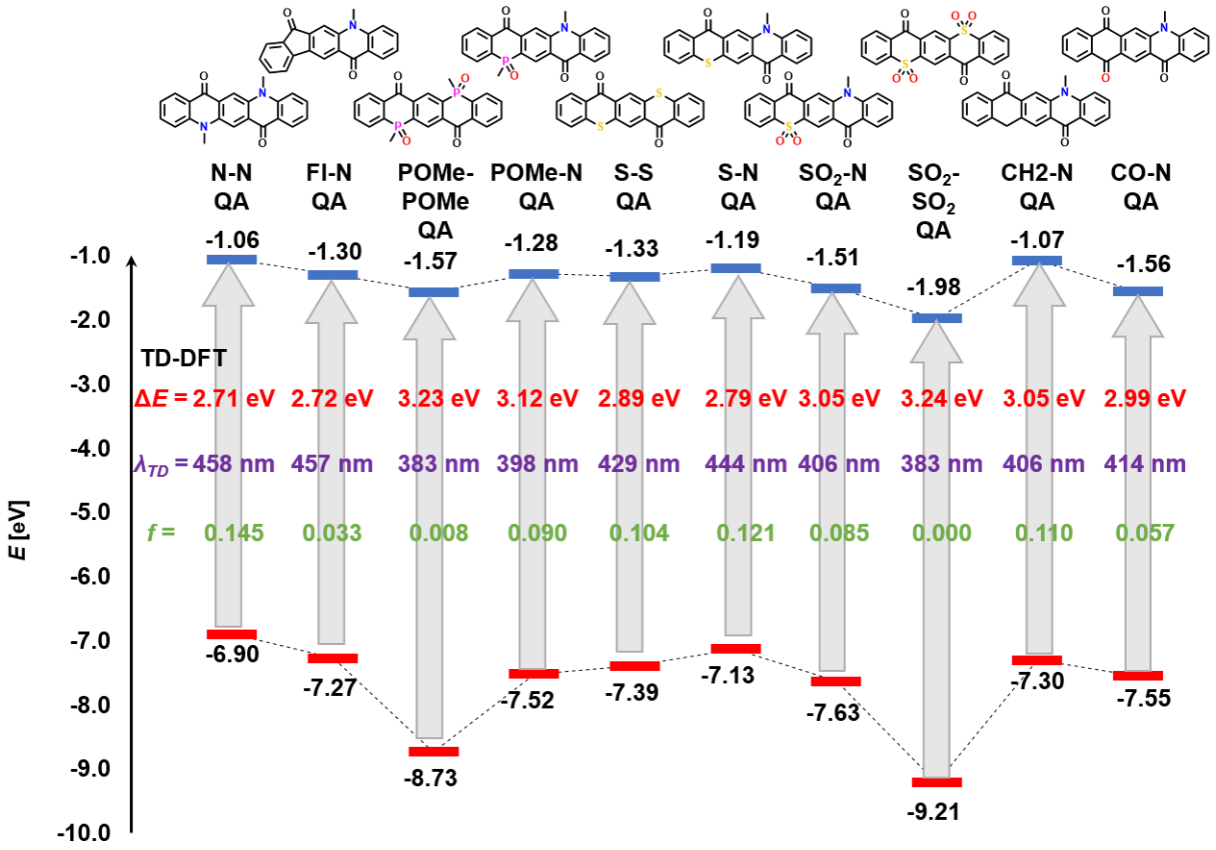


3.3.3. Właściwości fotofizyczne uzyskanych analogów chinakrydonu

Chinakrydon jest znanym od blisko stu lat barwnikiem, którego różne pochodne są wykorzystywane do dziś w przemyśle farbiarskim (*quinacridone red, quinacridone violet* itd.),[91] ale również w wyświetlaczach LCD i OLED.[92, 93] Dlatego też zdecydowałem się przeprowadzić badania fotofizyczne otrzymanych analogów chinakrydonów, w których atomy azotu zastąpiono innymi heteroatomami lub grupami. W większości są to związki barwne o zauważalnej fluorescencji w roztworach. To skłoniło mnie do wykonania obliczeń DFT i TD-DFT dla uproszczonych struktur analogów chinakrydonów i odniesienia uzyskanych wyników do modelowego chinakrydonu w celu zbadania wpływu wymiany heteroatomów na poziomy energetyczne HOMO-LUMO, energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1$, długość fali tego przejścia oraz wartość jego oscylatora harmonicznego (stopniu dozwolenia oraz efektywności przejścia). Struktury wszystkich analogów zostały uproszczone poprzez zmianę podstawników bocznych na grupach aminowych i fosfotlenkowych na grupy metylowe (Rysunek 22).

Modelowy chinakrydon **N-N QA** w porównaniu ze swoimi analogami posiada najwyżej energetyczne poziomy HOMO i LUMO, jak również najniższą energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ (2.71 eV) odpowiadającą maksimum absorpcji przy najdłuższych falach ($\lambda_{TD} = 458$ nm) i największej intensywności (wartość oscylatora harmonicznego *f* w wysokości 0.145). Analogi typu donor-akceptor (**POMe-N QA, SO$_2$-N QA** i **CO-N QA**) posiadają znacznie szersze przerwy energetyczne HOMO-LUMO, co przekłada się na hipsochromowo przesunięte przewidywane maksima absorpcji ($\lambda_{TD} = 398$–414 nm) oraz niższe wartości oscylatorów harmonicznych przejść *f* od analogów typu donor-donor (**S-N QA**, **S-S QA**, **CH2-N QA**), co powinno się przekładać na niższe molowe współczynniki absorpcji ε. Ciekawą grupę stanowią

analogi typu akceptor-akceptor **POMe-POMe QA** i **SO_2-SO_2 QA**, które cechują się największymi energiami przejść $S_0 \rightarrow S_1$ odpowiednio 3.23 eV i 3.24 eV (λ_{TD} = 383 nm), których niemal zerowe wartości oscylatora harmonicznego wskazują na wzbroniony charakter przejścia $S_0 \rightarrow S_1$. Z tego powodu powinny one posiadać bardzo niskie molowe współczynniki absorpcji dla ich pierwszego maksimum. Ponadto, ze względu na obecność w strukturach czterech silnych grup akceptorowych, związki te charakteryzują się wyjątkowo niskimi energiami orbitali HOMO, co może przekładać się na potencjalne właściwości fotoutleniające difosfotlenkowych i disulfonowych analogów chinakrydonu.



Rysunek 22 Obliczone metodą DFT energie orbitali molekularnych HOMO i LUMO dla uproszczonych struktur analogów chinakrydonów oraz przewidywane metodą TD-DFT właściwości przejść $S_0 \rightarrow S_1$: energia przejścia (**ΔE**), długość fali (λ_{TD}), siła oscylatora (*f*). Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD dla dichlorometanu.

W celu weryfikacji przewidywań teoretycznych, przeprowadziłem pomiary widm absorpcji i fluorescencji wszystkich otrzymanych analogów chinakrydonu dla roztworów w dichlorometanie, wyznaczając wydajność kwantową fluorescencji z wykorzystaniem sfery całkującej. Parametr jasności emisji (B) liczyłem jako $B = \varepsilon_{exc} \cdot \Phi_{FL}$, gdzie ε_{exc} to wartość molowego współczynnika absorpcji przy długości fali wzbudzenia a Φ_{FL} to wydajność

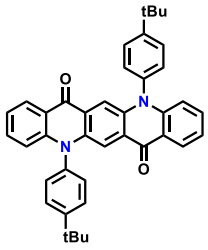
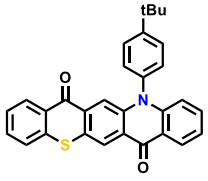
kwantowa fluorescencji. Wyniki odniosłem do pochodnej chinakrydonu z podstawnikami 4-*tert*-butylofenylowymi na atomach azotu **N-N QA** (Tabela 1).

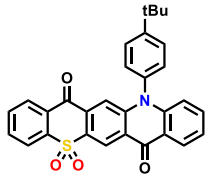
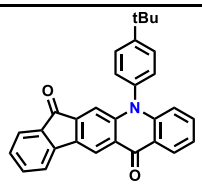
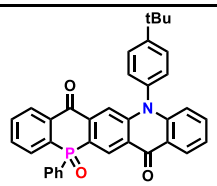
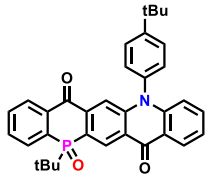
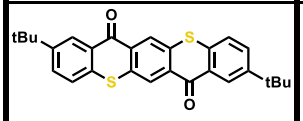
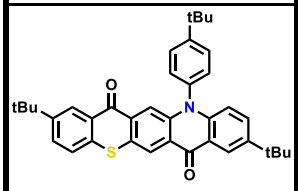
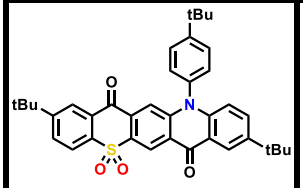
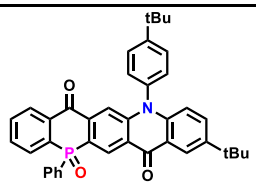
Wyniki pomiarów ukazują pewne zależności między strukturą a właściwościami fotofizycznymi analogów chinakrydonu (Tabela 1, Wykres 1). Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi, chinakrydon **N-N QA** wykazuje absorpcję najmocniej przesuniętą ku czerwieni z maksimum przy $\lambda_{abs} = 511$ nm oraz najwyższy molowy współczynnik absorpcji ($\varepsilon = 16700\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$) z wyraźną strukturą oscylacyjną widm absorpcji i emisji (Wykres 1a/c). W analogach chinakrydonu typu donor–akceptor (**SO_2-N QA, POPh-N QA, POtBu-N QA, tBu-POPh-N QA, CO-N QA**) obserwowałem wzrost przesunięcia Stokesa (Tabela 1) oraz przesunięcie batochromowe emisji wraz ze wzrostem polaryzacji cząsteczki (Wykres 1b/d), co prawdopodobnie wynika ze wzrostu momentu dipolowego cząsteczki w stanie wzbudzonym. Natomiast wpływ polaryzacji w stanie podstawowym jest znikomy, gdyż maksima absorpcji występują przy zbliżonych długościach fali niezależnie od grupy akceptorowej (Wykres 1a/c). Wyjątkiem jest **CO-N QA**, którego kształt i intensywność pasm absorpcji różnią się od pozostałych analogów. Wśród analogów typu donor-donor (**S-N QA, tBu-S-N QA, tBu-S-S QA, CH2-N QA**, Wykres 1b/c) obserwujemy przesunięcie batochromowe absorpcji oraz zmniejszanie się przesunięcia Stokesa wraz ze wzrostem siły grup donorowych (Tabela 1). Ciekawym wynikiem jest znaczące przesunięcie batochromowe absorpcji analogu azafluorenowego **Fl-N QA** względem pozostałych analogów niesymetrycznych, co może wynikać ze szczególnej struktury pozbawionej drugiego heteroatomu.

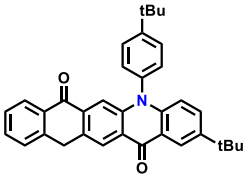
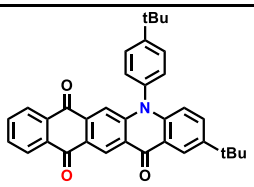
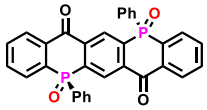
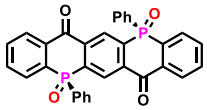
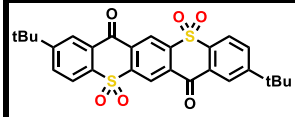
Parametr jasności emisji *B* analogów chinakrydonów jest wyraźnie niższy od chinakrydonu: **N-N QA** posiada fluorescencję o jasności wynoszącej $14860\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$, podczas gdy najjaśniejszy spośród jego analogów **tBu-S-N QA** wykazuje ponad dwukrotnie niższą $7270\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$. Pośród pozostałych analogów wyraźnie jaśniejszą fluorescencję posiadają analogi **POtBu-N QA** ($4840\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$), **CH2-N QA** ($6630\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$) i **S-N QA** ($5690\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$). Występuje więc ogólna zależność parametru B od struktur związków – niesymetryczne analogi typu donor-donor są wyraźnie jaśniejszymi fluorofortami od analogów symetrycznych oraz typu donor-akceptor, z wyjątkiem diketonu **POtBu-N QA** z grupami aminowymi i *tert*-butylofosfotlenkowymi.

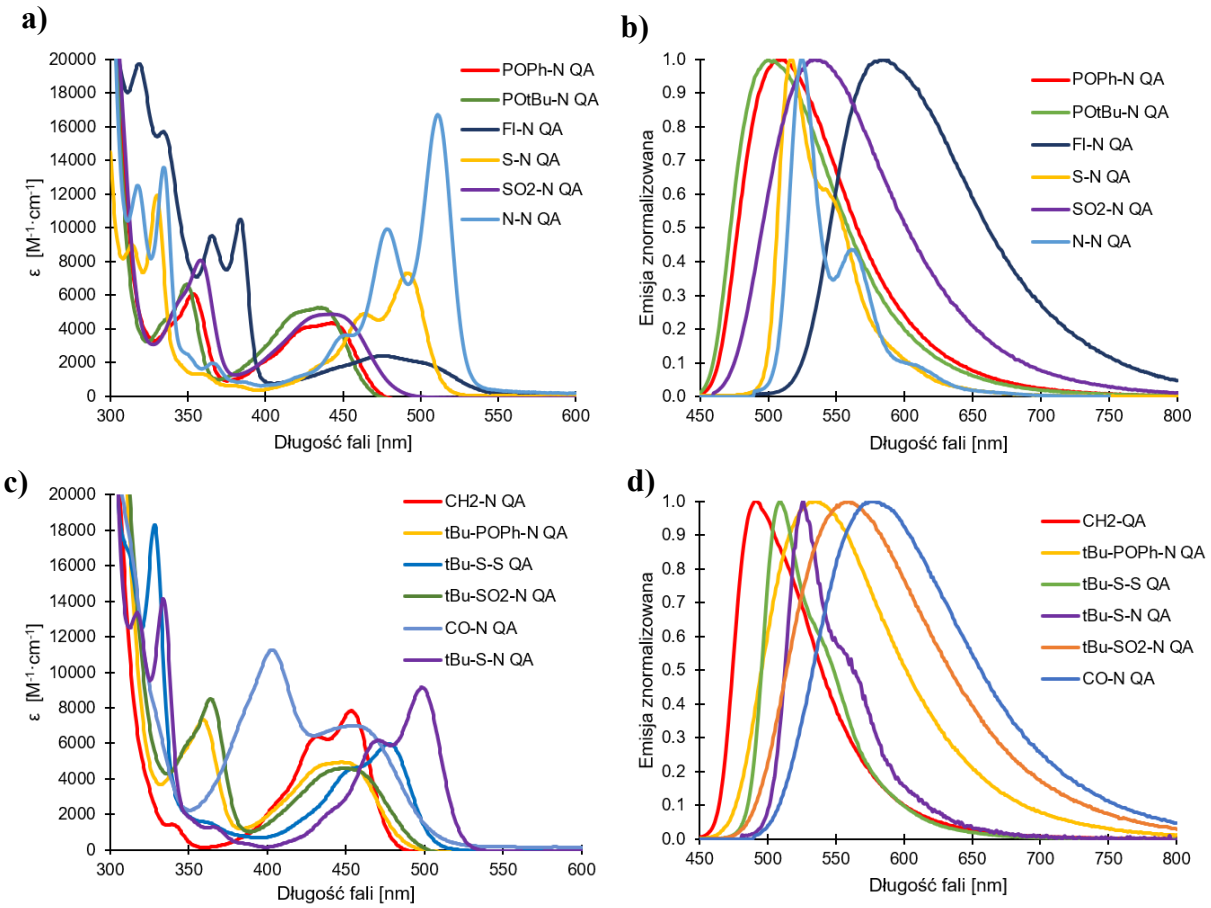
Wyniki wskazują również na interesujący wpływ funkcjonalizacji rdzenia cząsteczki dodatkowymi grupami *tert*-butylowymi. Na przykładzie analogów azafosfotlenowych obserwowałem obniżenie wydajności kwantowej fluorescencji z Φ_{FL} = 84% dla związku **POPh-N QA** niezawierającego dodatkowych podstawników do 58% dla jego odpowiednika **tBu-POPh-N QA** z grupą *tert*-butylową na skrajnym pierścieniu benzenowym układu π (Tabela 1). Występowało też przesunięcie maksimum emisji ku czerwieni o 40 nm w przypadku pochodnej z dodatkową grupą alkilową. Podobny efekt jednak nie występuje w przypadku azatia analogów chinakrydonu (Φ_{FL} wynosząca odpowiednio 78% dla pochodnej bez grup alkilowych **S-N QA** i 79% dla **tBu-S-N QA**; przesunięcie batochromowe fluorescencji tej drugiej wyniosło 11 nm, Tabela 1), natomiast dla analogów azasulfonowych wydajność kwantowa fluorescencji pochodnej zawierającej grupy *tert*-butylowe **tBu-SO$_2$-N QA** jest wyższa od pochodnej niepodstawionej **SO$_2$-N QA** (Φ_{FL} wynosząca odpowiednio 69% do 49%, Tabela 1) z równoczesnym przesunięciem batochromowym maksimum emisji o 31 nm. W przypadku analogów azafosfotlenkowych mogą więc występować dodatkowe efekty wynikające z oddziaływań π-π, które w przypadku azafosfotlenkowego analogu chiankrydonu **tBu-POPh-N QA** mogą być słabsze z powodu zawady sterycznej generowanej przez grupę *tert*-butylową.

Tabela 1 Wyniki pomiarów UV-VIS oraz fluorescencji analogów chinakrydonów w dichlorometanie.

Związek	λ_{abs} [nm]	ε [M^{-1}·cm^{-1}]	λ_{em} [nm]	Przesunięcie Stokesa [cm^{-1}]	Φ_{FL} [%]	B [M^{-1}·cm^{-1}]
 **N-N QA**	511	16700	525	520	89	14860
 **S-N QA**	492	7300	516	950	78	5690

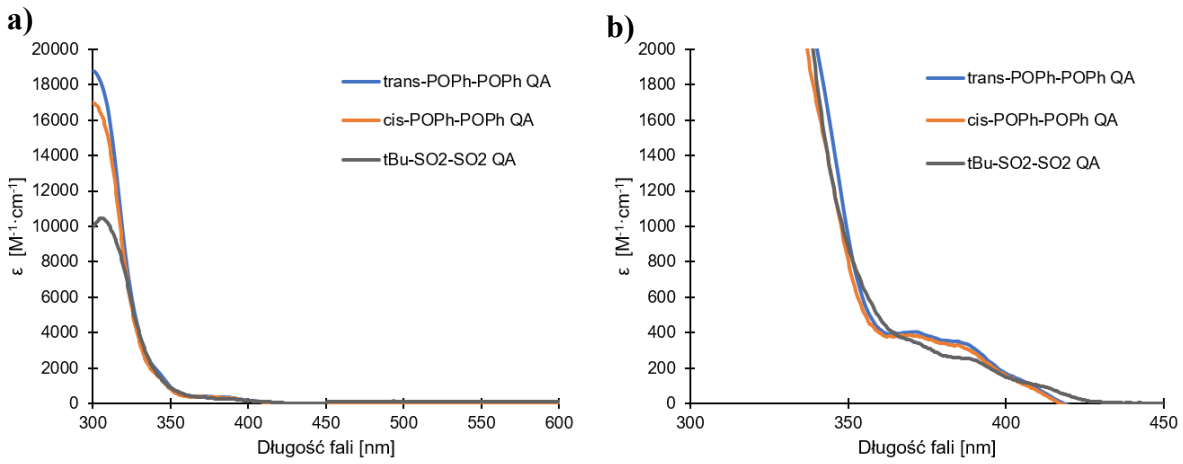
 **SO_2-N QA**	443	4900	538	3270	49	2400
 **Fl-N QA**	501	2000	563	2200	1	20
 **POPh-N QA**	443	4300	517	3230	84	3610
 **POtBu-N QA**	436	5200	509	3290	93	4840
 **tBu-S-S QA**	478	6000	508	1240	49	2940
 **tBu-S-N QA**	499	9200	527	1070	79	7270
 **tBu-SO_2-N QA**	450	4600	569	4650	69	3170
 **tBu-POPh-N QA**	447	4900	541	3890	58	2840

 **CH2-N QA**	453	7800	495	1870	85	6630
 **CO-N QA**	456	7000	574	4510	34	2340
 ***trans*-POPh-POPh QA**	370	400	nd	Nd	nd	nd
 ***cis*-POPh-POPh QA**	370	400	nd	Nd	nd	nd
 **tBu-SO_2-SO_2 QA**	386	400	nd	Nd	nd	nd



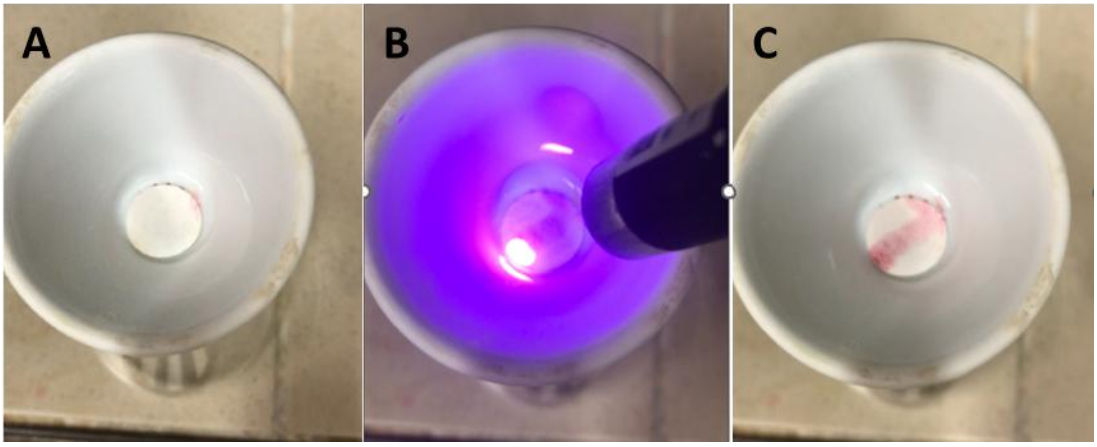
Wykres 1 Widma absorpcji UV-Vis (a,c) oraz fluorescencji (b,d) analogów chinakrydonów w dichlorometanie.

W disulfonowym analogu chinakrydonu **tBu-SO$_2$-SO$_2$ QA** oraz dwóch diastereoizomerach analogów fosfotlenkowych ***cis*-** i ***trans*-POPh-POPh QA** nie wykryłem emisji, niezależnie od długości fali wzbudzającej. Zwracają uwagę nieintensywne pierwsze pasma absorpcji o współczynnikach ekstynkcji rzędu 400 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$ (Wykres 2a/b), sugerujących nieefektywny lub wzbroniony charakter przejścia. Potwierdza to więc przewidywania teoretyczne metodą TD-DFT, które dla przejścia HOMO-LUMO ($S_0 \rightarrow S_1$) wskazują wartości siły oscylatora *f* poniżej 0.01 (Rysunek 22).



Wykres 2 Widma absorpcji UV-VIS **tBu-SO_2-SO_2 QA**, **trans-** i **cis-POPh-POPh QA**. (*a*) - porównanie dla pełnego zakresu pomiaru, (*b*) – zbliżenie na pierwsze pasma absorpcji.

Zaobserwowałem intrygującą właściwość tych związków w ciele stałym – pod wpływem naświetlania laserem fioletowym (405 nm, moc 5 mW) zmieniają one kolor z białego (Rysunek 23, A i B) na czerwony (Rysunek 23, C). Jest to zmiana odwracalna – powrót do białego koloru następuje po około minucie. Możliwym wytłumaczeniem tego zjawiska jest zmiana struktur cząsteczek po ekscytacji, która w ciele stałym ma charakter długotrwały z powodu niemożliwości szybkiego rozproszenia energii poprzez interakcje z rozpuszczalnikiem. Możliwe, że jest to skutek fotoindukowanego wytworzenia się barwnego anionorodnika poprzez oderwanie elektronu z sąsiedniej cząsteczki (np. tego samego związku lub wody z powietrza) przez silnie elektronoakceptorowe pochodne **POPh-POPh QA** / **SO_2-SO_2 QA**, które w stanie wzbudzonym mogą być fotoutleniaczami. Pomiary IR w ciele stałym proszków „neutralnych” i wzbudzonych laserem o długości fali 405 nm i mocy 5 mW nie wykazały istotnych zmian w widmach; nie byłem również w stanie wyhodować kryształów odpowiednich do pomiarów krystalograficznych. Nie mogłem więc jednoznacznie powiązać zmiany koloru ze zmianą struktur związków.



Rysunek 23 Efekt naświetlania laserem fioletowym (405 nm, moc 5 mW) mieszaniny diastereoizomerów **POPh-POPh QA.**

3.4. Synteza analogów pentacenu

3.4.1. Informacje ogólne

Ponieważ syntezy analogów chinakrydonów pierwszą ścieżką okazały się mało wydajne oraz trudne do przeprowadzenia w większej skali, otrzymałem jedynie po kilkanaście miligramów docelowych związków. Problem ten nie występował w przypadku syntez prowadzonych drugą ścieżką, dlatego też wszystkie syntezy docelowych analogów pentacenu prowadziłem wyłącznie z wykorzystaniem analogów chinakrydonu uzyskanych tą metodą jako substratów. W trakcie prac wykonałem również próby syntezy azaborowego analogu pentacenu, który zawierałby parę heteroatomów bor-azot w pozycjach C5 i C12, jednak zakończyły się one niepowodzeniem.

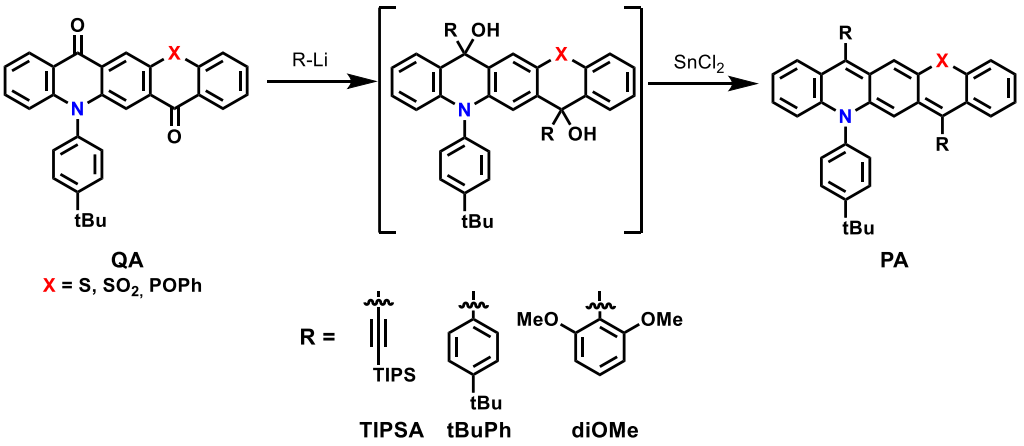
Aby oszacować wpływ funkcjonalizacji grupami bocznymi na rozpuszczalność, stabilność oraz właściwości fotofizyczne, zdecydowałem się wprowadzić podstawniki uczestniczące w delokalizacji elektronów π lub/i generujące zatłoczenie w obrębie mostka węglowego. Z tego względu wybrałem następujące podstawniki:

- (triizopropylosililo)etynyl (nazywany dalej **TIPSA**) – partycypacja w delokalizacji elektronów oraz stabilizacja acenów
- 4-*tert*-butylofenylen (nazywany dalej **tBuPh**) – niewielka zawada steryczna
- 2,6-dimetoksyfenylen (nazywany dalej **diOMe**) – znaczna zawada steryczna

Po wstępnych testach wykluczyłem próby wprowadzenia podstawnika mezytylowego, który nie ulegał addycji nukleofilowej do grup karbonylowych analogów chinakrydonów, prawdopodobnie ze względu na znaczne zatłoczenie steryczne.

Najprostszą metodą wprowadzenia podstawników wymieniowych w poprzednim akapicie jest wygenerowanie odczynników litoorganicznych z halogenków odpowiednich arenów bądź

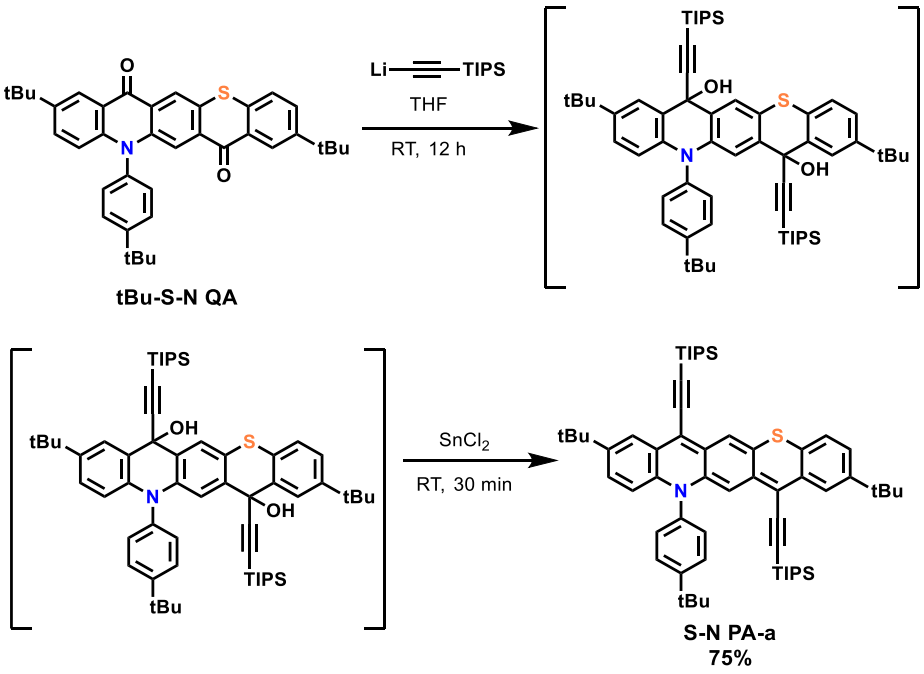
deprotonację grupy etynylowej w przypadku (triizopropylosililo)acetylenu, a następnie ich addycja nukleofilowa do grup karbonylowych odpowiednich analogów chinakrydonów **QA**. Otrzymane diole miały następnie zostać zredukowane z użyciem chlorku cyny(II) do docelowych analogów pentacenu zawierających rdzeń *para*-chinodimetanu (Rysunek 24).



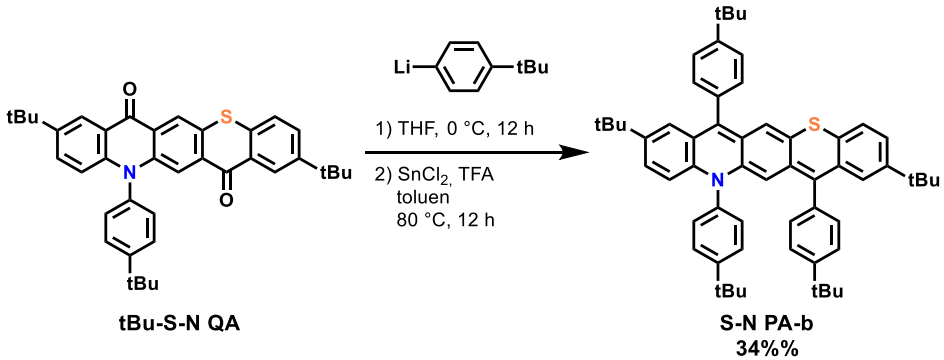
Rysunek 24 Ogólny schemat syntezy analogów pentacenu **PA** z analogów chinakrydonu **QA**.

3.4.2. Azatia analogi pentacenu (S-N PA)

Prace rozpocząłem od syntezy analogu pentacenu zawierającego azot i siarkę (**S-N PA**) w pozacyjach C5 i C12, oraz grupy (triizopropylosililo)etynylowe **TIPSA** jako podstawniki boczne R. W tym celu zdeprotonowałem (triizopropylosililo)acetylen z wykorzystaniem *n*-butylolitu (nBuLi), który następnie powoli dodawałem do diketonu **tBu-S-N QA**, stosując procedurę bazującą na literaturowej syntezie disiarkowych analogów pentacenu.[56] Następnie reakcję gasiłem dodatkiem kilku mililitrów wody i natychmiast dodałem chlorek cyny(II), aby zredukować powstający diol do ciemnoniebieskiego azatia analogu pentacenu **S-N PA-a**, który powstał z wydajnością 75%.

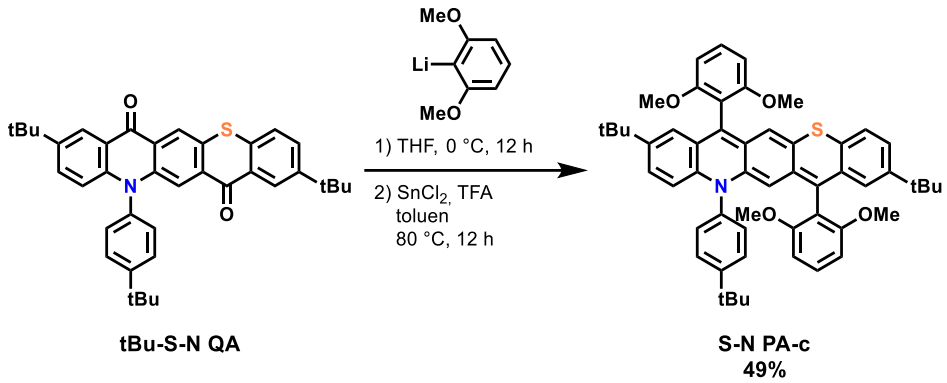


Postępując analogicznie przy syntezie analogu **S-N PA-b,** najpierw przeprowadziłem addycję do **tBu-S-N QA** odpowiedniego odczynnika litoorganicznego, wygenerowanego z 1-bromo-4-*tert*-butylobenzenu i *tert*-butylolitu (tBuLi). Warunki redukcji zastosowane dla **TIPSA**-podstawionego analogu **S-N PA-a** okazały się jednak zbyt łagodne w przypadku diolu powstającego w tej reakcji, co skutkowało redukcją tylko jednej grupy hydroksylowej. Dopiero ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w bezwodnym toluenie w obecności bezwodnego chlorku cyny(II) i kwasu trifluorooctowego (TFA), zgodnie z procedurą literaturową,[74] doprowadziło do redukcji pośredniego diolu do oczekiwanego, w pełni sprzężonego analogu **S-N PA-b,** który otrzymałem w postaci fioletowego proszku z wydajnością 34%.



Uzyskaną wiedzę zastosowałem przy syntezie najbardziej zatłoczonej pochodnej z podstawnikami 2,6-dimetoksyfenylowymi. Stosując analogiczną procedurę do zastosowanej

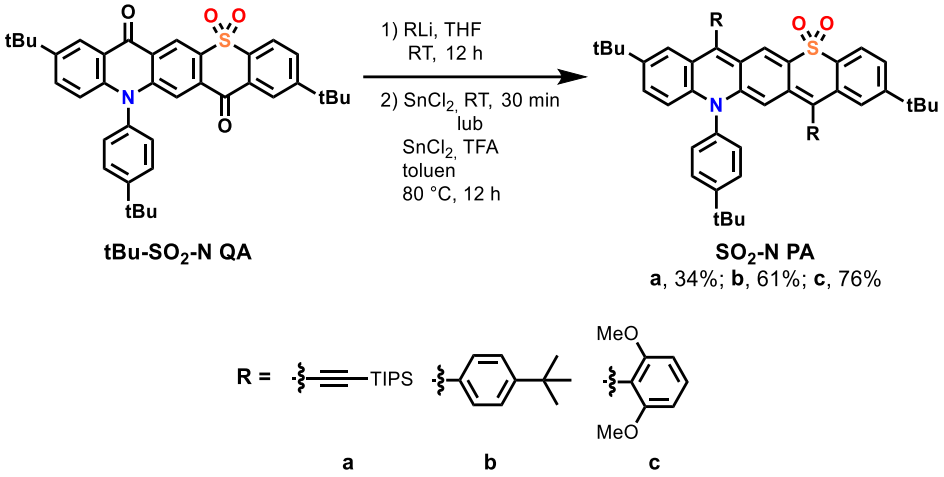
przy syntezie 4-*tert*-butylofenylo-podstawionego analogu **S-N PA-b**, odczynnik litoorganiczny wygenerowałem z 1-bromo-2,6-dimetoksybenzenu oraz *tert*-butylolitu, natomiast redukcję przeprowadziłem w warunkach bezwodnych z chlorkiem cyny(II) w ogrzewanej mieszaninie toluenu i kwasu trifluorooctowego. Analog **S-N PA-c** otrzymałem z wydajnością 49% w postaci fioletowego, krystalicznego proszku.



Wszystkie azatia analogi pentacenu **S-N PA** są wrażliwe na gorące alkohole. Ze względu na obecność dwóch donorowych heteroatomów roztwory analogów **S-N PA-a**, zawierającego grupy **TIPSA**, oraz **S-N PA-b** z grupami 4-*tert*-butylofenylowymi, ulegają przy dostępie powietrza utlenieniu do kationorodników lub dikationów w ciągu kilkunastu godzin.

3.4.3. Azasulfonowe analogi pentacenu (SO_2-N PA)

W celu uzyskania pochodnych typu donor-akceptor z grupą sulfonową jako akceptorem, początkowo wykonałem próbę bezpośredniego utlenienia pochodnych **S-N PA** do odpowiednich sulfonów z wykorzystaniem mCPBA, jednak prowadziło to do powstawania trudnych do rozdzielenia mieszanin produktów. Dlatego przeprowadziłem syntezę azasulfonów **SO_2-N PA**, adaptując procedury stosowane wcześniej do syntezy analogów pentacenu **S-N PA**, wychodząc z diketonu **tBu-SO_2-N QA**, zawierającego już grupę sulfonową.



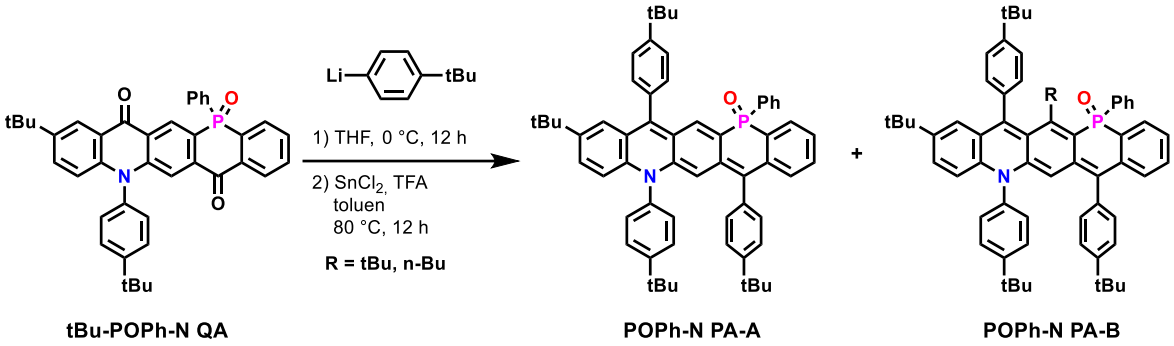
Ogólne warunki reakcji pozostały te same (addycja związków litoorganicznych, a następnie łagodna redukcja dioli z grupami **TIPSA** oraz ostrzejsza dla dioli arylowych), jednak główna różnica dotyczyła etapu oczyszczania. Analogi **SO₂-N PA** są związkami łatwo ulegającymi reakcjom z kwasami i zasadami, przez co wymagały bardzo precyzyjnego zneutralizowania mieszaniny reakcyjnej po redukcji w kwaśnych warunkach. Ponadto związki te silnie absorbowały się na żelu krzemionkowym podczas chromatografii kolumnowej, co znacząco zwiększało straty oraz utrudniało ich izolację w czystej postaci. Dlatego też podjąłem próby bezpośredniej krystalizacji produktów z mieszanin poreakcyjnych (po ich wcześniejszej ekstrakcji i osuszeniu), dzięki czemu uzyskałem analogi **SO₂-N PA-b** i **SO₂-N PA-c** z wysokimi wydajnościami, odpowiednio 61% i 76%. Niestety, analogu **SO₂-N PA-a** zawierającego grupy **TIPSA** nie byłem w stanie wyizolować tą metodą, stąd relatywnie niska wydajność wynosząca 34%.

Wszystkie trzy pochodne są zielonymi, krystalicznymi ciałami stałymi (**SO₂-N PA-a** jasnozielonym, pozostałe pochodne są ciemnozielone). Co ciekawe zachowują stabilność w roztworach nawet przez kilkanaście miesięcy mimo ekspozycji na światło dzienne i powietrze. Ulegają również odwracalnym reakcjom z kwasami i zasadami.

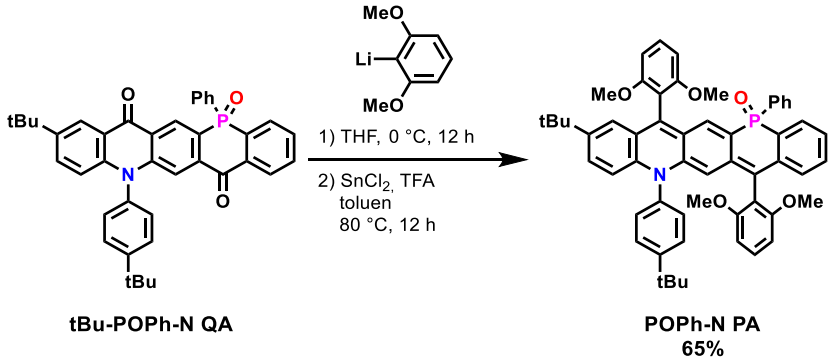
3.4.4. Azafosfotlenkowe analogi pentacenu (PO-N PA)

Azafosfotlenkowe analogi pentacenu (**POPh-N PA**) stanowiły kolejny naturalny kierunek rozwoju badań. Początkowo przypuszczałem, że możliwe będzie bezpośrednie zastosowanie procedur opracowanych do syntezy analogów azasulfonowych **SO₂-N PA**, jednak prawdopodobnie silne oddziaływania grupy fosfotlenkowej z odczynnikami litoorganicznymi uniemożliwiły mi otrzymanie pochodnych zawierających grupy (triizopropylosililo)etynylowe i 4-*tert*-butylofenylowe. Podczas prób syntezy analogu podstawionego grupami **TIPSA** zawsze

otrzymywałem skomplikowaną mieszaninę produktów, w której analiza MS nie wykrywała pożądanej pochodnej. Natomiast synteza pochodnej z grupami 4-*tert*-butylofenylowymi skutkowała powstaniem nierozdzielalnej mieszaniny docelowego produktu **(POPh-N PA-A)** z jego dodatkowo zbutylowaną pochodną **POPh-N PA-B**, która powstawała niezależnie od odczynnika litoorganicznego (*tert*-butylolit, *n*-butylolit) użytego do wygenerowania atakującego nukleofila. Prawdopodobnie nadmiar odczynnika litoorganicznego może zdeprotonować centralny pierścień ze względu na silny efekt kierujący w reakcji *orto*-litowania grupy fosfotlenkowej, powodując przyłączenie podstawnika *n*-butylowego lub *tert*-butylowego poprzez alkilowanie odpowiednim bromkiem.



Potwierdzeniem tej hipotezy wydaje się synteza pochodnej z bardziej rozbudowanymi przestrzennie grupami 2,6-dimetoksyfenylowymi zgodnie z procedurą opracowaną dla analogu **SO_2-N PA-c**, w której docelowy pentacen **POPh-N PA** powstawał z wydajnością 65%, bez obserwowalnego śladu pochodnej zbutylowanej.



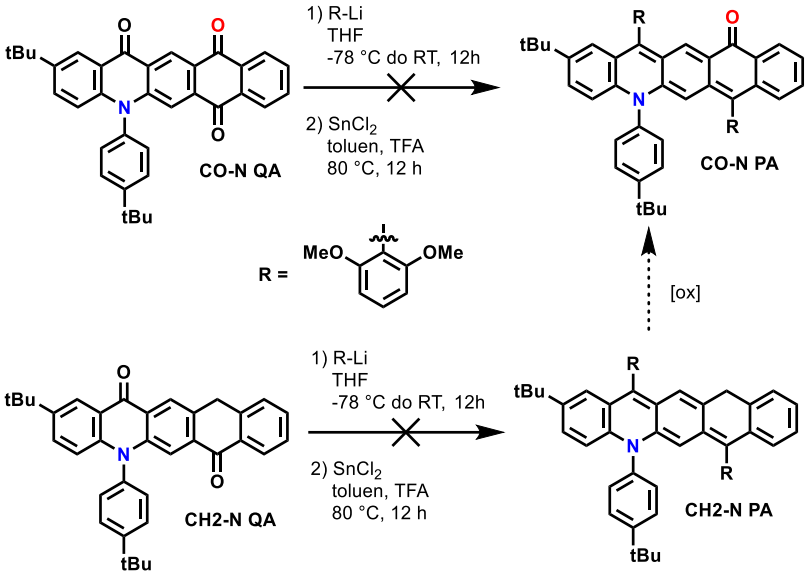
Podobnie jak analogi azasulfonowe **SO_2-N PA**, związek **POPh-N PA** jest zielono-niebieskim krystalicznym ciałem stałym.

3.4.5. Azakarbonylowe analogi pentacenu (CO-N PA)

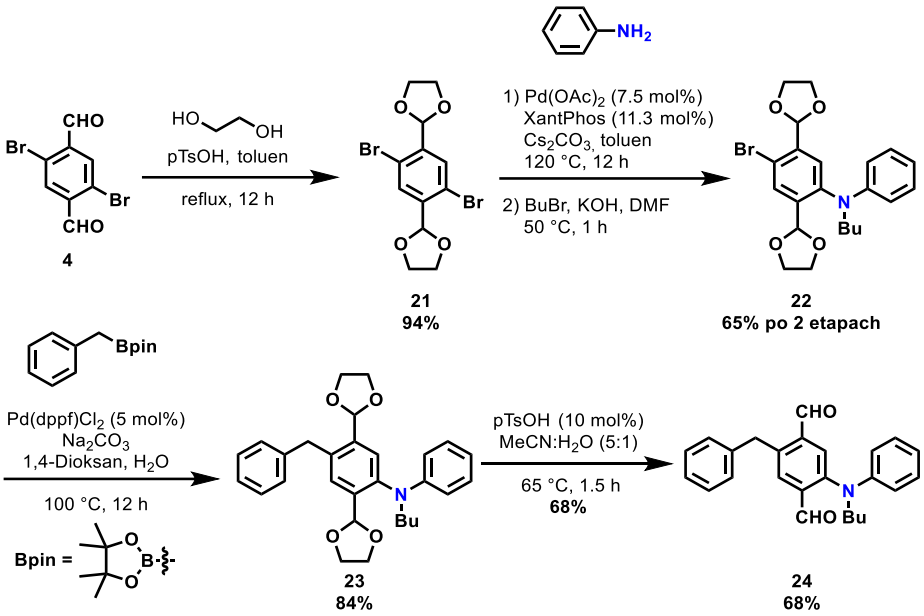
Synteza azaketonowych analogów pentacenu **CO-N PA** stanowiła największe wyzwanie syntetyczne w niniejszej pracy, ponieważ procedury, które opracowałem dla analogów azasulfonowych **SO_2-N PA** i azafosfotlenkowego **POPh-N PA** nie pozwalały na uzyskanie pożądanego analogu azaketonowego.

Początkowo podjąłem próbę dodania odczynnika litoorganicznego, wygenerowanego z 1-bromo-2,6-dimetoksybenzenu oraz *tert*-butylolitu, do triketonu **CO-N QA**, a następnie redukcji w warunkach bezwodnych z chlorkiem cyny(II) w mieszaninie toluenu i kwasu trifluorooctowego ogrzanej do 80 °C. Ku mojemu rozczarowaniu synteza doprowadziła do skomplikowanej mieszaniny barwnych produktów, wśród których nie byłem w stanie jednoznacznie potwierdzić obecności docelowego analogu azakarbonylowego **CO-N PA**.

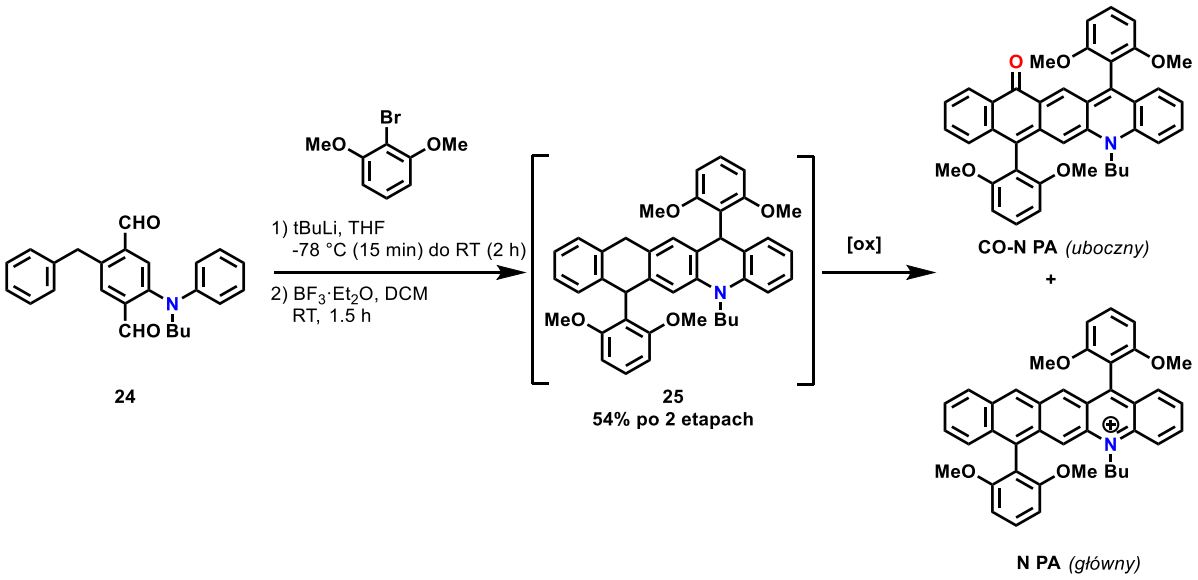
Wnioskując, że powstawanie złożonej mieszaniny produktów jest skutkiem braku selektywności addycji odczynnika litoorganicznego do grup karbonylowych triketonu **CO-N QA**, postanowiłem ominąć ten problem opracowując alternatywną syntezę z wykorzystaniem diketonu **CH2-N QA**. Ponieważ posiada on w swojej strukturze niepodstawiony mostek metylenowy, przypuszczałem, że po konwersji **CH2-N QA** do analogu pentacenu **CH2-N PA** możliwe będzie selektywne utlenienie tej pozycji do grupy karbonylowej, tym samym uzyskując docelowy analog azakarbonylowy **CO-N PA**. Syntezę rozpocząłem od wygenerowania odczynnika litoorganicznego z 2-bromo-1,3-dimetoksybenzenu z wykorzystaniem *n*-butylolitu, a następnie jego addycji do grup ketonowych diketonu **CH2-N QA**, w następnym etapie redukując powstający diol chlorkiem cyny(II) w warunkach bezwodnych w mieszaninie toluenu i kwasu trifluorooctowego. Niestety, w wyniku tej serii reakcji oprócz podstawienia grup ketonowych dochodziło też do alkilowania mostka metylenowego grupą *n*-butylową, najprawdopodobniej poprzez jego deprotonowanie i reakcję z powstającym w trakcie reakcji bromkiem *n*-butylu. Ta niepożądana reakcja występowała niezależnie od zastosowanego nadmiaru *n*-butylolitu oraz zmiany odczynnika litoorganicznego na *tert*-butylolit.



Ponieważ próby addycji nukleofilowej związku litoorganicznego do grup karbonylowych analogów chinakrydonu **CO-N QA** i **CH2-N QA** oraz redukcja powstających dioli nie przyniosły oczekiwanych rezultatów, postanowiłem ominąć problematyczny pierwszy etap reakcji poprzez zmianę grup karbonylowych na aldehydowe, co umożliwiłoby wprowadzenie grup bocznych na wcześniejszym etapie. Następnie planowałem przeprowadzić cyklizację powstającego diolu działaniem silnego kwasu Lewisa i utlenić otrzymany produkt do docelowego analogu pentacenu **CO-N PA**. Syntezę rozpocząłem od zabezpieczenia aldehydu tereftalowego **4** glikolem etylenowym. Otrzymany diacetal **21** (wydajność: 94%) poddałem reakcji Buchwalda-Hartwiga z aniliną katalizowanej octanem palladu(II) (7.5 mol%) i ligandem XantPhos (11.3 mol%). Po oddzieleniu soli nieorganicznych od produktu reakcji, obecną w nim grupę aminową poddałem alkilowaniu bromkiem *n*-butylu (BuBr) (**22**, wydajność: 65% po dwóch etapach). Następnie przeprowadziłem reakcję sprzęgania Suzukiego-Miyaury związku **22** z 2-benzylo-4,4,5,5-tetrametylo-1,3,2-dioksaborolanem w obecności dichloro(difenylofosfinoferroceno)palladu(II) ($Pd(dppf)Cl_2$, 5 mol%) jako katalizatora, otrzymując produkt **23** z wydajnością 84%. Grupy acetalowe w związku **23** odbezpieczyłem w obecności katalitycznych ilości kwasu *para*-toluenosulfonowego (pTsOH, 10 mol%) w mieszaninie wody i acetonitrylu, w wyniku czego otrzymałem dialdehyd **24** z wydajnością 68%.



Następnie przeprowadziłem dwuetapową syntezę w reżimie *one-pot*: w pierwszym etapie wprowadziłem odczynnik litoorganiczny wygenerowany z 2-bromo-1,3-dimetoksybenzenu działaniem *tert*-butylolitu, a w drugim powstały diol poddałem cyklizacji z użyciem eteratu trifluorku boru na drodze wewnątrzcząsteczkowej reakcji Friedela-Craftsa. Półprodukt **25** otrzymałem z wydajnością 54% w postaci nierozdzielalnej mieszaniny diastereoizomerów.



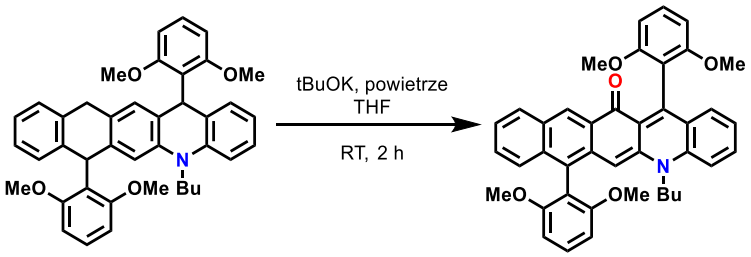
Na etapie końcowym syntezy kluczowym problemem okazała się niska wydajność utleniania mostka metylenowego w związku **25** do ketonu, ponieważ faworyzowane było utlenianie do niepożądanego kationowego azapentacenu **N PA**, natomiast **CO-N PA**

powstawał jedynie w śladowych ilościach. Docelowy produkt otrzymałem tylko raz, z wydajnością 4%, przy próbie utlenienia 15 mg związku **25** z wykorzystaniem DDQ jako utleniacza w mieszaninie DCM:MeOH (10:1). Jednak przy próbie powiększenia skali do 100 mg związku **25** nie wykryłem nawet śladów oczekiwanego produktu. Warunki prowadzonych prób utleniania zestawiłem poniżej w Tabeli 2.

Tabela 2 Wyniki wydajności prób utlenienia związku **25**

Utleniacz	Wydajność CO-N PA [%]	Wydajność N PA [%]
DDQ, MeOH:DCM 10:1	4%	~80%
DDQ (MeOH lub DCM lub THF/H_2O lub $CHCl_3$ lub AcOH)	0	~80%
$KMnO_4$:$FeCl_3$, MeCN	0	0
p-chloranil, DCM	0	~80%
mCPBA	0	0

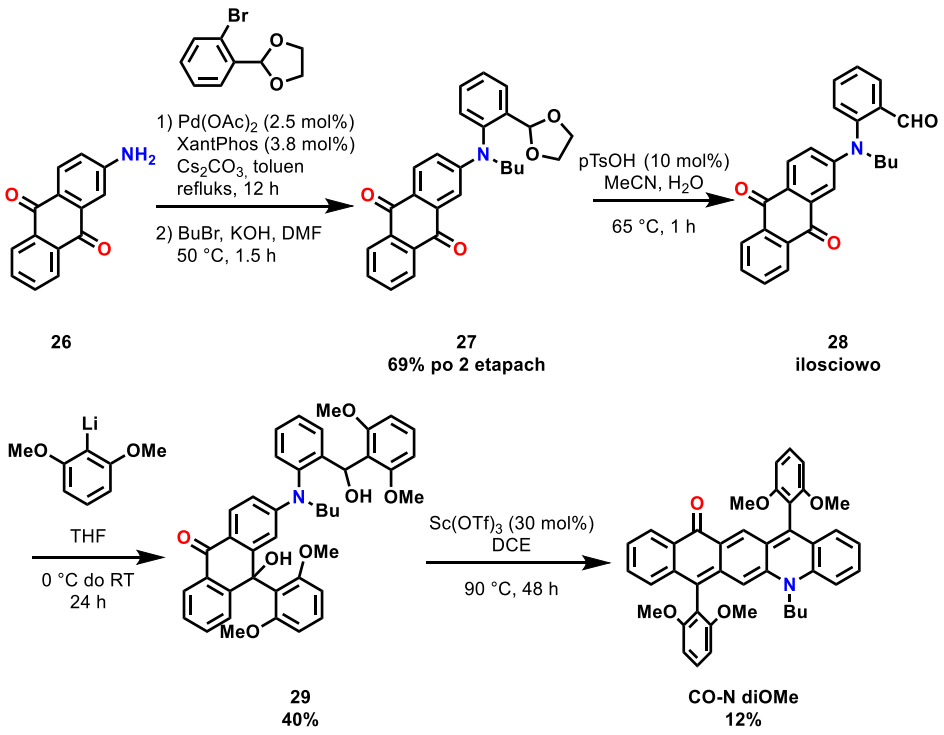
Co ciekawe, przy próbie utlenienia związku **25** za pomocą powietrza w silnie zasadowych warunkach w obecności *tert*-butanolanu potasu (tBuOK) otrzymałem z dość dobrą wydajnością izomer oczekiwanego analogu pentacenu **CO-N PA** z grupą karbonylową w pozycji C13: **13-CO-N PA** (wydajność: 42%).



25 **13-CO-N PA 42%**

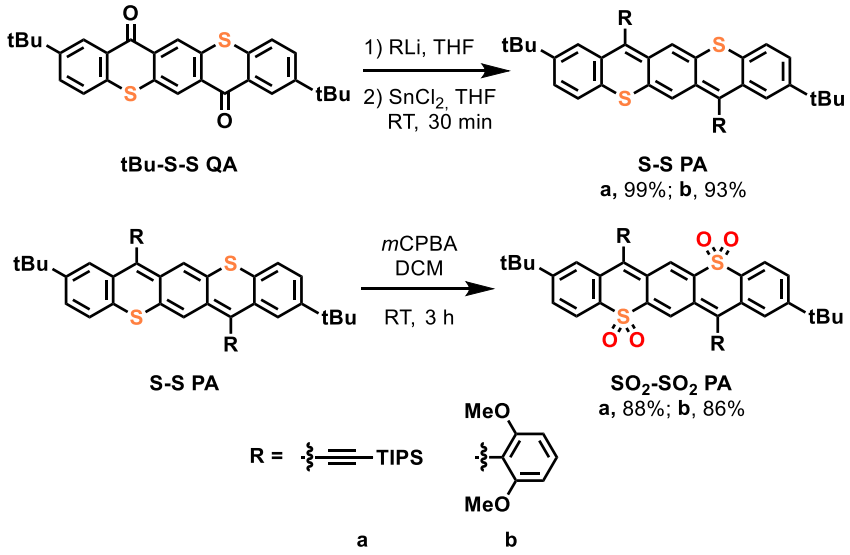
Ze względu na niską efektywność powyższych reakcji, zdecydowałem się opracować alternatywną ścieżkę syntetyczną, która pozwoliłaby uniknąć problematycznego utleniania mostka metylenowego do grupy karbonylowej oraz zminimalizować problem selektywności addycji związku litoorganicznego do grup karbonylowych. Z tego względu postanowiłem

rozpocząć syntezę od dostępnego handlowo antrachinonu **26**. Oczekiwałem, że w dalszych etapach syntezy grupa aminowa obniży elektrofilowość grupy karbonylowej w pozycji *para* do niej, tym samym dezaktywując ją w reakcji addycji związku litoorganicznego. W pierwszym etapie przeprowadziłem katalizowaną octanem palladu(II) (2.5 mol%) w obecności ligandu XantPhos (3.8 mol%) reakcję Buchwalda-Hartwiga pomiędzy wspomnianym antrachinonem **26** a acetalem etylenowym 2-bromobenzaldehydu. Otrzymany produkt po ekstrakcji i odparowaniu rozpuszczalnika bezpośrednio poddałem alkilowaniu grupy aminowej bromkiem *n*-butylu (BuBr), otrzymując antrachinon **27** z wydajnością 69% po 2 etapach. Następnie wykonałem jego ilościowe odbezpieczenie z użyciem katalitycznych ilości kwasu pTsOH (10 mol%) w mieszaninie wody i acetonitrylu, otrzymując aldehyd **28**. W kolejnym etapie wprowadziłem podstawnik 2,6-dimetoksyfenylowy przez addycję związku litoorganicznego, uzyskując diol **29** jako mieszaninę diastereoizomerów. Powstanie docelowego produktu **CO-N PA** z diolu **29** wymagało cyklizacji na drodze wewnątrzcząsteczkowej reakcji Friedela-Craftsa, a następnie odwodnienia. Jedynym kwasem Lewisa umożliwiającym zajście tych dwóch reakcji w jednym naczyniu reakcyjnym był triflan skandu(III). Zastosowany w ilości katalitycznej (30 mol%) podczas ogrzewania mieszaniny w dichloroetanie (DCE) w temperaturze 90 °C przez 48 godzin pozwolił na otrzymanie analogu pentacenu **CO-N PA** w postaci jasnozielonego proszku z wydajnością 12%.



3.4.6. Disulfonowe analogi pentacenu (SO_2-SO_2 PA)

Dla celów porównawczych przeprowadziłem również syntezę disulfonowych analogów pentacenu z grupami (triizopropylosililo)etynylowymi oraz 2,6-dimetoksyfenylowymi. W tym celu najpierw otrzymałem disiarkowe analogi pentacenu **S-S PA-a** (związek literaturowy,[56] wydajność: 99%) oraz **S-S PA-b** (wydajność: 93%), które następnie z wysokimi wydajnościami utleniłem z wykorzystaniem mCPBA do odpowiednich disulfonów **SO_2-SO_2 PA-a** oraz **SO_2-SO_2 PA-b**, z wydajnościami odpowiednio 88% i 86%. Co ciekawe, oba te związki wykazują bardzo silną fluorescencję w roztworach.



3.5. Właściwości otrzymanych analogów pentacenu

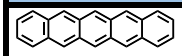
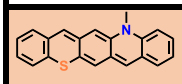
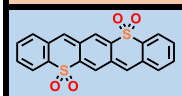
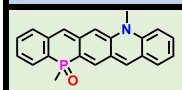
3.5.1. Obliczenia teoretyczne

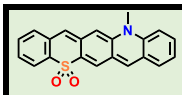
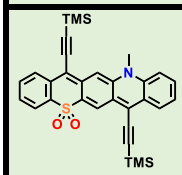
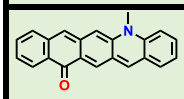
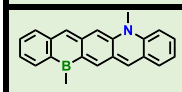
Rozwój metod obliczeniowych sprawił, że teoria funkcjonału gęstości (DFT) oraz jej wariant zależny od czasu (TD-DFT) umożliwiają obecnie przewidywanie właściwości fotofizycznych związków organicznych jeszcze przed ich syntezą. W celu uzyskania miarodajnych wyników konieczne jest dobranie odpowiedniego funkcjonału, który w najlepszy sposób przybliży zachowanie cząsteczek. W przypadku DA-pentacenów występuje jednak efekt polaryzacji rdzenia struktury, którego wpływ był najczęściej przeszacowywany przez każdy dostępny funkcjonał bez modyfikacji jego parametrów. Dlatego też dr Marek Grzybowski wykonał serię eksperymentów obliczeniowych, które pozwoliły na wytypowanie funkcjonału i bazy najlepiej sprawdzających się w modelowaniu analogów pentacenu. Najlepsze rezultaty zostały uzyskane dla funkcjonału LC-ωHPBE[94, 95] ze zoptymalizowaną wartością parametru rozdziału przestrzennego (*ang.* range-separation parameter) wynoszącą

ω = 0.20, w połączeniu z bazą Def2-TZVPP.[96] Ponieważ domyślnie obliczenia prowadzone są dla izolowanych cząsteczek w próżni, przewidywanie właściwości związków w roztworach wymaga zastosowania odpowiedniego modelu solwatacji. Jako optymalny wybrano model SMD[97] (*ang.* solvation model based on density), w którym rozpuszczalnik traktowany jest jako ciągłe medium dielektryczne otaczające cząsteczkę, a efekty solwatacji uwzględniane są na podstawie gęstości elektronowej oraz parametrów charakterystycznych dla danego rozpuszczalnika.

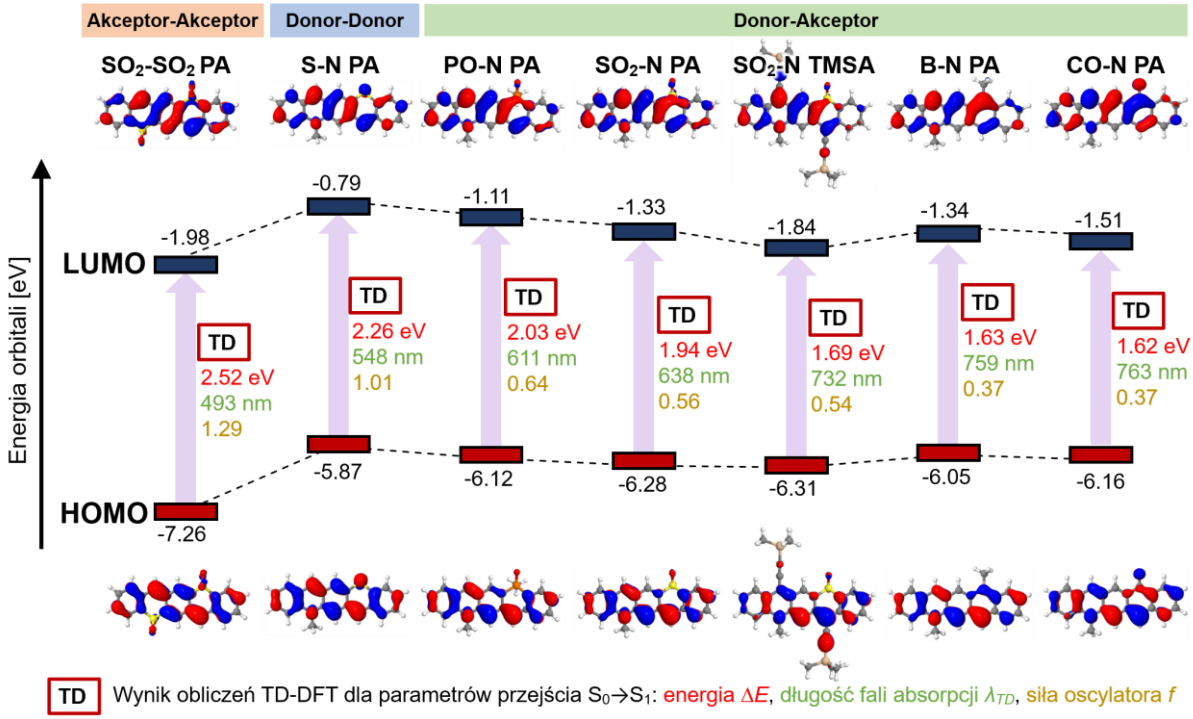
Z wykorzystaniem powyższej metody, wykonałem serię obliczeń DFT i TD-DFT dla otrzymanych przeze mnie analogów pentacenu typu donor-donor, donor-akceptor i akceptor-akceptor oraz porównałem je z wartościami obliczonymi dla pentacenu (**PA**). W celu ułatwenia obliczeń, uprościłem struktury analogów pentacenu poprzez usunięcie podstawników bocznych oraz ograniczenie podstawników na atomach azotu i fosforu do grup metylowych. Aby przybliżyć wpływ podstawnika (triizopropylosililo)etynylowego, wykonałem również obliczenia dla analogu pentacenu **SO$_2$-N TMSA**, zastępując grupę **TIPS** prostszą grupą trimetylosililową (TMS). W obliczeniach uwzględniłem również azaborowy analog pentacenu **B-N PA**, którego jednak, mimo prób syntezy, nie udało mi się otrzymać. Dla wszystkich związków przejście $S_0 \rightarrow S_1$ odpowiada przejściu HOMO-LUMO. Wyniki zebrałem poniżej w Tabeli 3.

Tabela 3 Wyniki obliczeń DFT i TD-DFT uzyskane dla macierzystego pentacenu **PA** oraz jego analogów otrzymanych w niniejszej pracy, wyznaczone dla rozpuszczalników o różnej polarności. Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD.

Związek	Rozp.	Stan podstawowy (DFT)			Wertykalny stan wzbudzony S_1 (TD-DFT)			
		HOMO [eV]	LUMO [eV]	Moment dipolowy [D]	Energia ΔE [eV]	λ_{TD} [nm]	f	Moment dipolowy [D]
 **PA**	DCM	-6.40	-1.33	0.00	2.1484	577.11	0.0867	-
 **S-N PA**	Hex	-5.85	-0.76	2.96	2.2886	541.75	1.0056	3.62
	DCM	-5.87	-0.79	3.94	2.2628	547.92	1.0059	4.70
	MeOH	-5.89	-0.81	4.22	2.2872	542.07	0.9480	5.02
 **SO$_2$-SO$_2$ PA**	Hex	-7.38	-2.10	0.00	2.5379	488.53	1.2705	0.00
	DCM	-7.26	-1.98	0.00	2.5165	492.69	1.2916	0.00
	MeOH	-7.31	-2.04	0.00	2.5355	489.00	1.2447	0.00
 **PO-N PA**	Hex	-6.17	-1.13	7.43	2.0824	595.39	0.6457	9.04
	DCM	-6.12	-1.11	9.34	2.0308	610.53	0.6421	11.05
	MeOH	-6.14	-1.17	10.62	2.0100	616.84	0.5830	12.41

 **SO_2-N PA**	Hex	-6.34	-1.35	8.75	2.0125	616.08	0.5820	10.07
	DCM	-6.28	-1.33	11.38	1.9447	637.54	0.5624	12.29
	MeOH	-6.30	-1.39	13.08	1.9179	646.45	0.5001	13.59
 **SO_2-N TMSA**	Hex	-6.29	-1.81	8.36	1.7238	719.25	0.5932	9.29
	DCM	-6.31	-1.84	11.82	1.6931	732.29	0.5432	11.48
	MeOH	-6.36	-1.90	13.76	1.6916	732.95	0.4751	12.79
 **CO-N PA**	Hex	-6.18	-1.49	7.98	1.6932	732.25	0.3906	9.50
	DCM	-6.16	-1.51	11.24	1.6246	763.16	0.3687	11.63
	MeOH	-6.21	-1.63	13.90	1.5739	787.75	0.3105	12.96
 **B-N PA**	Hex	-6.03	-1.31	5.99	1.6533	749.94	0.3709	-
	DCM	-6.05	-1.34	8.76	1.6342	758.71	0.3744	-
	MeOH	-6.07	-1.37	9.78	1.6489	751.93	0.3497	-

W przeciwieństwie do analogów pentacenu typu donor-donor i akceptor-akceptor, analogi donorowo-akceptorowe wykazują znaczne zawężanie się przerwy energetycznej wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, czyli występowaniem efektu solwatochromowego (Tabela 3). W przypadku azafosfotlenkowego analogu pentacenu **PO-N PA** optyczna przerwa energetyczna przewidywana metodą TD-DFT dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ zmniejsza się ze wzrostem polarności rozpuszczalnika od *n*-heksanu do metanolu o 0.07 eV ($\Delta E_{\text{Hex-MeOH}} = -0.07$ eV). Dla analogu azasulfonowego **SO_2-N PA** zmiana ta wynosi −0.10 eV, a dla azakarbonylowego **CO-N PA** −0.12 eV. Efekt ten ulega wzmocnieniu wraz ze wzrostem polaryzacji **QDM**, zgodnie z hipotezą postawioną na początku pracy. Jedynym wyjątkiem jest analog azaboronowy **B-N PA,** dla którego różnica wynosi zaledwie −0.01 eV, co sugeruje brak istotnych różnic w strukturze związku niezależnie od polarności fazy rozproszonej. Dodatkowe rozproszenie gęstości elektronowej na silnie niepolarne podstawniki **TMSA** powoduje, że w azasulfonowym analogu zawierającym te same podstawniki, **SO_2-N TMSA**, zmiana przerwy energetycznej wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika jest znacznie mniejsza niż w przypadku formy niepodstawionej ($\Delta E_{\text{Hex-MeOH}} = -0.03$ eV wobec −0.10 eV). Interesującą obserwacją jest również istotny wzrost momentu dipolowego **DA-pentacenów** wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika oraz po przejściu do stanu wzbudzonego. Donorowo-akceptorowe analogi pentacenu posiadają również znacznie zawężone przerwy energetyczne w odniesieniu do macierzystego pentacenu (**PA**) w przeciwieństwie do analogów typu donor-donor i akceptor-akceptor.



Rysunek 25 Energie orbitali HOMO i LUMO oraz parametry przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ obliczone dla uproszczonych struktur różnych analogów pentacenu otrzymanych w niniejszej pracy. Izopowierzchnie orbitali HOMO i LUMO przedstawiono odpowiednio u dołu i u góry. Kolorami zaznaczyłem wyniki obliczeń TD-DFT dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1$: wartość przerwy energetycznej (ΔE, czerwony), długość fali absorpcji (λ_{TD}, zielony), siłę oscylatora przejścia (f, żółty). Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD dla dichlorometanu.

Porównując poziomy energetyczne orbitali HOMO i LUMO otrzymanych analogów pentacenu obliczone w dichlorometanie (Rysunek 25, Tabela 3) obserwujemy stopniowe obniżanie się poziomu energii LUMO wraz z rosnącą siłą akceptora, podczas gdy poziom energii HOMO pozostaje w przybliżeniu taki sam. Poziomy HOMO i LUMO analogu disulfonowego **SO_2-SO_2 PA** są zdecydowanie najniższe spośród wszystkich analogów pentacenu, natomiast analogu azatia **S-N PA** – najwyższe, co było spodziewanym wynikiem ze względu na posiadane przez nie odpowiednio dwie grupy akceptorowe i dwie grupy donorowe. Obserwujemy również stopniowe osłabienie wartości siły oscylatora przejścia wraz z zawężaniem się przerwy energetycznej, co odpowiada stopniowemu spadkowi intensywności pasma absorpcji.

3.5.2. Analiza aromatyczności

Najbardziej intrygującym aspektem właściwości otrzymanych analogów pentacenu jest ich aromatyczność. Jak wspomniałem we wprowadzeniu do pracy, aromatyczność donorowo-akceptorowych analogów pentacenu powinna zależeć od polarności środowiska oraz stopnia polaryzacji rdzenia **QDM**, które mogą zwiększać udział rezonansowych struktur

z rozdzielonym ładunkiem, będących jonami obojnaczymi. Tak postawioną tezę postanowiłem zweryfikować za pomocą badań teoretycznych i eksperymentalnych.

Jedną z szeroko stosowanych metod teoretycznego badania aromatyczności są obliczenia wartości niezależnego od jądra przesunięcia chemicznego (NICS, *ang*. Nucleus-Independent Chemical Shifts),[98, 99] czyli wartości ekranowania magnetycznego na danej wysokości nad pierścieniem badanego fragmentu cząsteczki. Podobnie jak w przypadku spektroskopii NMR, która posłużyła jako inspiracja dla metody NICS, podstawą teoretyczną jest przyrównanie cyklicznej sprzężonej cząsteczki do swoistego kolistego przewodnika w kolistym obwodzie zamkniętym umieszczonego w zewnętrznym polu magnetycznym, które pobudza do krążenia elektrony π, tym samym generując własne pole magnetyczne. Jeśli wygenerowane pole magnetyczne przeciwstawia się polu zewnętrznemu (efekt diamagnetyczny, prąd diatropowy), wówczas mówimy o aromatyczności pierścienia, natomiast jeśli je wzmacnia (efekt paramagnetyczny, prąd paratropowy) – o antyaromatyczności. Uzyskane częstości pola przelicza się następnie na przesunięcie chemiczne (δ) w częściach na milion (ppm). Przyjmując za punkt 0 układ idealnie niearomatyczny, w którym zewnętrzne pole nie generuje odpowiedzi magnetycznej, otrzymujemy narzędzie do przybliżania charakteru aromatycznego pierścienia: dodatnie wartości NICS oznaczają charakter antyaromatyczny, ujemne – aromatyczny. Uzyskane wartości obliczeniowe mogą zostać następnie porównane z wynikami pomiarów NMR.[98] Wyniki obliczeń przedstawione w tym rozdziale zostały otrzymane przez dr Marka Grzybowskiego.

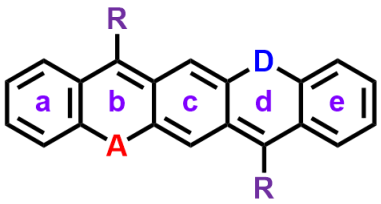
Początkowo zdecydowaliśmy się wykonać ogólne porównanie heteropentacenów, odnosząc je do znanego literaturowo motywu diazapentacenu **N-N PA**[53] oraz uwzględniając nieotrzymany dotąd azaborowy analog pentacenu **B-N PA**. W celu uproszczenia obliczeń usunięto podstawniki boczne z wyjątkiem **SO_2-N PA TMSA**, aby zbadać wpływ grup sililoetynylowych na aromatyczność oraz uproszczono podstawniki arylowe na atomach azotu i fosforu do grup metylowych. Obliczenia wykonano z zastosowaniem modelu solwatacji SMD, używając dichlorometanu jako rozpuszczalnika. Obliczenia NICS wykonano dla punktów zawieszonych 1.0 Å nad środkami pierścieni, używając wyniku ujemnej wartości składowej ZZ tensora ekranowania magnetycznego (metoda $NICS(1)_{ZZ}$).[100, 101] Jak wykazano w literaturze, metoda $NICS(1)_{ZZ}$ pozwala ograniczyć wpływ sąsiednich pierścieni i podstawników na odczyt charakteru aromatycznego badanego pierścienia.[102] Użycie składowej ZZ wymaga jednak, by płaszczyzna pierścienia lub układu π leżała na płaszczyźnie XY układu współrzędnych.

Jeśli polaryzacja analogów pentacenu ma istotny wpływ na charakter aromatyczny cząsteczki, wartości parametru NICS(1)$_{ZZ}$ dla pierścienia centralnego *para*-chinodimetanu **QDM** (Tabela 4, pierścień c) powinny być niższe dla analogów typu donor-akceptor w porównaniu z systemami typu donor-donor i akceptor-akceptor. Podobny efekt – obniżenie się wartości parametru NICS(1)$_{ZZ}$ – powinien również występować wraz ze zwiększaniem polarności rozpuszczalnika w przypadku analogów donorowo-akceptorowych , przy czym jego wielkość powinna zależeć od stopnia polaryzacji cząsteczki. Podobnie jak w obliczeniach przedstawionych w poprzednim rozdziale, optymalizację geometryczną struktur oraz obliczenia NICS(1)$_{ZZ}$ wykonano za pomocą metody LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z wykorzystaniem modelu SMD dla rozpuszczalników o różnej polarności. Wyniki zebrałem w Tabela 4 i na Rysunek 26.

Symetryczny analog z dwiema grupami aminowymi **N-N PA** wykazuje najwyższą wartość parametru NICS(1)$_{ZZ}$ na pierścieniu c, wynoszącą 5.1 ppm, co świadczy o obecności niewielkiego prądu paratropowego. Prąd ten ulega osłabieniu w niesymetrycznym analogu z grupami tiolową i aminową **S-N PA** (NICS(1)$_{ZZ}$ = 3.2 ppm w pierścieniu c:), co może wynikać z łagodnej polaryzacji układu (moment dipolowy: 3.9 D) widocznej również w znaczącej różnicy wartości parametru NICS(1)$_{ZZ}$ na pierścieniach b i d, wynoszące odpowiednio 12.0 i 5.3 ppm. Dalsze osłabienie prądu paratropowego na pierścieniu **QDM** występuje w analogu disulfonowym **SO$_2$-SO$_2$ PA** (NICS(1)$_{ZZ}$ = 1.6 ppm). Dopiero w donorowo-akceptorowych analogach pentacenu **PO-N PA, SO$_2$-N PA, SO$_2$-N TMSA, B-N PA** i **CO-N PA** następuje zmiana znaku parametru NICS(1)$_{ZZ}$ na wartości ujemne, co wskazuje na zmianę charakteru prądu pierścieniowego w obrębie **QDM** z paratropowego na diatropowy. Wpływ siły polaryzacji układu donor-akceptor można porównać poprzez analizę wartości NICS(1)$_{ZZ}$ dla pierścienia c. W cząsteczce **PO-N PA** z grupą fosfotlenkową, posiadającą najsłabszy efekt elektronowyciągający spośród rozważanych donorowo-akceptorowych analogów pentacenu, wartość analizowanego parametru wynosi −2.0 ppm, co wskazuje na występowanie bardzo słabych prądów diatropowych oraz nabieranie charakteru lekko aromatycznego. W analogu **SO$_2$-N PA**, zawierającym silniej akceptorową grupę sulfonową, wzrasta natężenie prądów diatropowych, czemu towarzyszy spadek wartości parametru NICS(1)$_{ZZ}$ do −4.4 ppm. Obecnosć podstawników sililoetyletynylowych w **SO$_2$-N TMSA** prowadzi do dalszego obniżenia wartości parametru NICS(1)$_{ZZ}$ w pierścieniu **QDM** do −7.4 ppm, wskazując na istotny wpływ tych podstawników na prądy pierścieniowe w całej cząsteczce. Tę samą wartość parametru NICS(1)$_{ZZ}$ dla pierścienia c, wynoszącą −7.4 ppm, uzyskano również dla analogu **B-N PA** z silnie spolaryzowanym układem

azaborowym. W tym przypadku pojawia się jednak istotna różnica dotycząca pierścieni b i d. Jest to pierwszy z serii analogów donorowo-akceptorowych, w którym wszystkie pierścienie posiadają ujemne wartości parametru NICS(1)$_{ZZ}$, przy czym dla pierścieni b i d wynoszą one odpowiednio −6.9 ppm i −3.0 ppm (Tabela 4). Podobny efekt występuje w najsilniej spolaryzowanym analogu donorowo-akceptorowym **CO-N PA**, dla którego wartość parametru NICS(1)$_{ZZ}$ w pierścieniu c wyniosła −8.9 ppm, natomiast w pierścieniach b i d odpowiednio −7.7 ppm i −3.8 ppm. Ujemne wartości NICS(1)$_{ZZ}$ w każdym pierścieniu policyklicznego układu π-sprzężonego analogów **B-N PA** i **CO-N PA** sugerują występowanie globalnego prądu diatropowego, charakterystycznego dla acenów.

Tabela 4 Wartości parametru NICS(1)$_{ZZ}$ w centrach pierścieni obliczone dla różnych analogów pentacenu. Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD dla dichlorometanu.



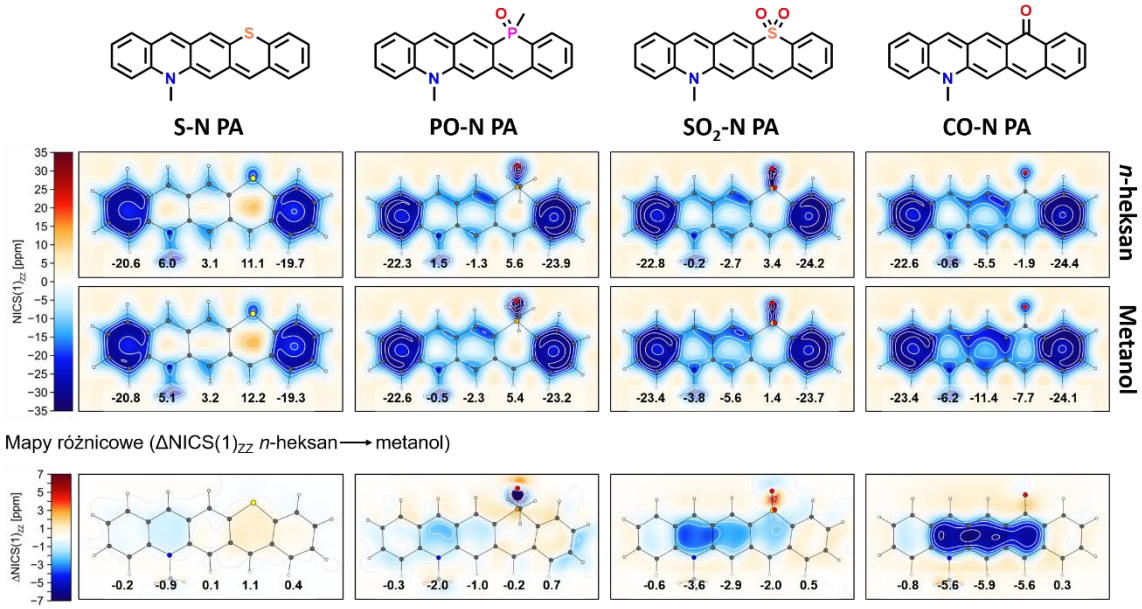
Związek	Akceptor	Donor	R	Wartości NICS(1)$_{ZZ}$ / ppm					Suma NICS	Moment dipolowy (D)
				a	b	c	d	e		
N-N PA	N-CH_3	N-CH_3	H	-19.9	6.9	5.1	6.9	-19.9	-20.8	0.0
S-N PA	S	N-CH_3	H	-19.4	12.0	3.2	5.3	-20.7	-19.6	3.9
SO_2-SO_2 PA	SO_2	SO_2	H	-24.6	6.0	1.6	6.0	-24.6	-35.7	0.0
PO-N PA	PO-CH_3	N-CH_3	H	-23.5	5.1	-2.0	0.0	-22.6	-43.0	9.3
SO_2-N PA	SO_2	N-CH_3	H	-23.9	2.4	-4.4	-2.5	-23.2	-51.6	11.4
SO_2-N TMSA	SO_2	N-CH_3	–C≡C–TMS	-24.0	4.5	-7.4	-4.5	-23.5	-54.8	11.8
B-NPA	B-CH_3	N-CH_3	H	-25.3	-6.9	-7.4	-3.0	-23.0	-65.6	8.8
CO-N PA	C=O	N-CH_3	H	-24.1	-7.7	-8.6	-3.8	-23.4	-67.6	11.2

Aby zbadać wpływ polarności rozpuszczalnika na charakter aromatyczny analogów pentacenu, zdecydowaliśmy się wykonać dwuwymiarowe mapy NICS(1)$_{ZZ}$ (2D NICS(1)$_{ZZ}$) w *n*-heksanie jako rozpuszczalniku skrajnie niepolarnym oraz w metanolu jako rozpuszczalniku skrajnie polarnym (Rysunek 26). W celu dodatkowego podkreślenia zmian parametru NICS(1)$_{ZZ}$, postanowiłem również wykonać mapy różnicowe umieszczone na dole rysunku, uwidaczniające zmienność wartości parametru NICS(1)$_{ZZ}$ między rozpuszczalnikami.

W analogu z dwiema grupami donorowymi **S-N PA** występują znikome zmiany prądów pierścieniowych między cząsteczkami w *n*-heksanie i metanolu (w centrum pierścienia *para*-chinodimetanu zmiana wartości parametru NICS(1)$_{ZZ}$ wyniosła ΔNICS(1)$_{ZZ}$ = +0.1 ppm). Najsłabiej spolaryzowany spośród analogów donorowo-akceptorowych **PO-N PA** wykazuje

również najsłabsze wzmocnienie prądów diatropowych w pierścieniu **QDM** ($\Delta NICS(1)_{ZZ} = -1.0$ ppm) pod wpływem wzrostu polarności rozpuszczalnika. Silniejszy wzrost natężenia prądu pierścieniowego w rdzeniu **QDM** występuje w bardziej spolaryzowanym analogu **SO_2-N PA**: $\Delta NICS(1)_{ZZ} = -2.9$ ppm. Najsilniejszy wpływ polarności medium występuje dla analogu **CO-N PA**, dla którego różnica w wartościach $NICS(1)_{ZZ}$ na pierścieniu centralnym wyniosła $\Delta NICS(1)_{ZZ} = -5.9$ ppm między rozpuszczalnikami. Pojawia się również istotny wzrost ekranowania magnetycznego na obu sąsiednich pierścieniach: zmiana parametru $NICS(1)_{ZZ}$ z −0.6 ppm w *n*-heksanie do −6.2 ppm w metanolu dla pierścienia zawierającego atom azotu ($\Delta NICS(1)_{ZZ} = -5.6$ ppm) oraz odpowiednio z −1.9 ppm do −7.7 ppm dla pierścienia z grupą karbonylową ($\Delta NICS(1)_{ZZ} = -5.6$ ppm). Sugeruje to pojawienie się typowego dla acenów globalnego prądu diatropowego, dodatkowo wzmocnionego w rozpuszczalnikach polarnych.

Otrzymane wyniki obliczeń $NICS(1)_{ZZ}$ potwierdziły występowanie wzrostu przesłaniania magnetycznego nad pierścieniem *para*-chinodimetanu wraz ze wzrastającą siłą układu typu donor-akceptor, jak również powiązanie intensywności tego efektu z polarnością rozpuszczalnika.



Rysunek 26 Mapy 2D $NICS(1)_{ZZ}$ obliczone w metanolu i *n*-heksanie dla **S-N PA, PO-N PA, SO_2-N PA** i **CO-N PA**. Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD.

Efekty działania zewnętrznego pola magnetycznego można również przedstawić za pomocą prądów indukowanych magnetycznie (MIC, ang. Magnetically Induced Current), obrazujących wartość natężenia prądu indukowanego przez zewnętrzne pole magnetyczne (nA/T) oraz

kierunek jego przepływu (Rysunek 27).[103] Najważniejszą informacją płynącą z analizy wyników MIC są lokalne prądy pierścieniowe, które można odczytać bezpośrednio z gałęzi należących wyłącznie do danego pierścienia. Wartości na wspólnych krawędziach są natomiast wypadkową prądów w dwóch sąsiednich pierścieniach. Gdy dwa sąsiednie pierścienie mają wspólne wiązanie, lokalne prądy obu pierścieni płynące przez tę krawędź dodają się, gdy płyną w tym samym kierunku i odejmują się, gdy płyną w przeciwnym. Jest to analogiczne do analizy prądów oczkowych w obwodzie elektrycznym. Obliczenia MIC zostały wykonane we współpracy z dr hab. Ciną Foroutan-Nejad.

Wyraźne różnice w rozkładzie lokalnych prądów pierścieniowych zaobserwowano dla pierścieni b–d, a w szczególności dla centralnego pierścienia *para*-chinodimetanowego **QDM**, podczas gdy zmiany prądów na terminalnych pierścieniach a i e we wszystkich analogach są minimalne.

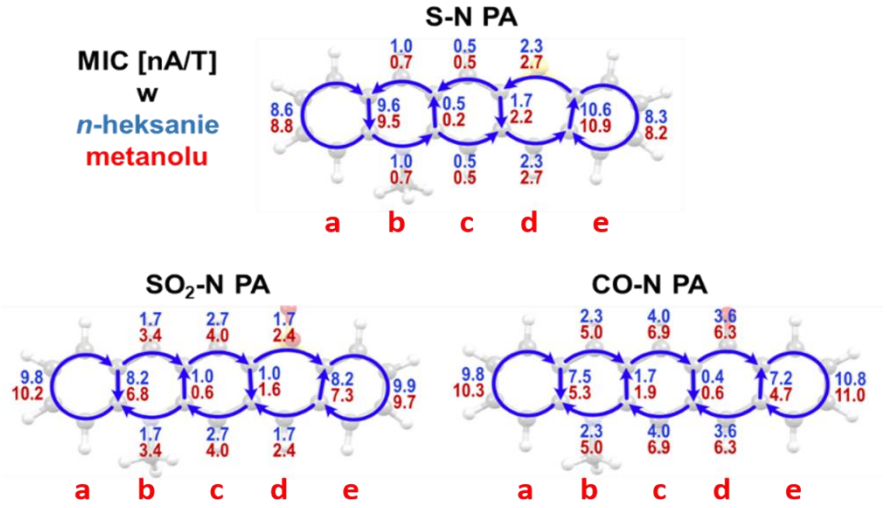
W analogu azatia **S-N PA** wszystkie trzy wewnętrzne pierścienie wykazują słabe prądy paratropowe. W *n*-heksanie ich natężenia wynoszą odpowiednio 1.0 nA/T, 0.5 nA/T i 2.3 nA/T dla pierścieni b, c i d, a w metanolu zmieniają się jedynie nieznacznie do 0.7 nA/T, 0.5 nA/T i 2.7 nA/T. Co szczególnie istotne, pierścień **QDM** wykazuje jedynie bardzo słaby prąd paratropowy o wartości 0.5 nA/T w obu rozpuszczalnikach, co wskazuje, że jego elektronowa struktura chinodimetanu w dużym stopniu ogranicza globalną delokalizację elektronów π i nie ulega zmianie niezależnie od polarności medium. Wyraźna różnica pomiędzy pierścieniami b i d świadczy ponadto o asymetrycznym rozkładzie odpowiedzi magnetycznej po obu stronach rdzenia **QDM**, co jest zgodne z obliczeniami $NICS(1)_{ZZ}$, w których również zaobserwowano zróżnicowanie ekranowania magnetycznego.

Jakościowo odmienny rozkład prądów obserwowany jest w donorowo-akceptorowym analogu **SO_2-N PA**, w którym kierunek prądów w pierścieniach b−d ulega odwróceniu i uzyskują one charakter diatropowy, przyjmując w *n*-heksanie wartości odpowiednio 1.7 nA/T, 2.7 nA/T i 1.7 nA/T. Najistotniejsza zmiana względem **S-N PA** zachodzi zatem w samym pierścieniu **QDM**, którego prąd zmienia charakter ze słabego paratropowego o wartości 0.5 nA/T na diatropowy wynoszący 2.7 nA/T, co można wiązać z pojawieniem się częściowego charakteru aromatycznego. Zwiększenie polarności rozpuszczalnika powoduje dalsze wzmocnienie odpowiedzi diatropowej i zwiększenia natężenia prądów w metanolu do wartości 3.4 nA/T, 4.0 nA/T i 2.4 nA/T odpowiednio na pierścieniach b, c i d, czyli do wzrostu o +1.7 nA/T, +1.3 nA/T i +0.7 nA/T względem *n*-heksanu. Dla **SO_2-N PA** pierścień **QDM** pozostaje zatem najsilniej diatropowym spośród trzech wewnętrznych pierścieni, natomiast

wzrost również na pozostałych pierścieniach oznacza wzrost globalnej delokalizacji elektronów.

Efekt ten jest najsilniejszy w najbardziej spolaryzowanym analogu **CO-N PA**. W *n*-heksanie pierścienie 2–4 wykazują prądy diatropowe o wartościach odpowiednio 2.3 nA/T, 4.0 nA/T i 3.6 nA/T, które w metanolu wzrastają do 5.0 nA/T, 6.9 nA/T i 6.3 nA/T, czyli niemal dwukrotnie. Bezwzględne wzrosty wynoszące +2.7 nA/T, +2.9 nA/T i +2.7 nA/T są przy tym niemal identyczne, co wskazuje na skoordynowane wzmocnienie odpowiedzi diatropowej w obrębie całego fragmentu złożonego z trzech pierścieni, a nie zmianę ograniczoną wyłącznie do rdzenia **QDM**. Konsekwentnie jednak wykazuje on najsilniejszy prąd diatropowy, osiągający w metanolu 6.9 nA/T. Wartość ta znacząco zbliża się do wartości prądu w terminalnych aromatycznych pierścieniach benzenowych (10.3 nA/T i 11.0 nA/T), co wskazuje na znaczne zwiększenie magnetycznego charakteru aromatycznego domyślnie niearomatycznego pierścienia **QDM**.

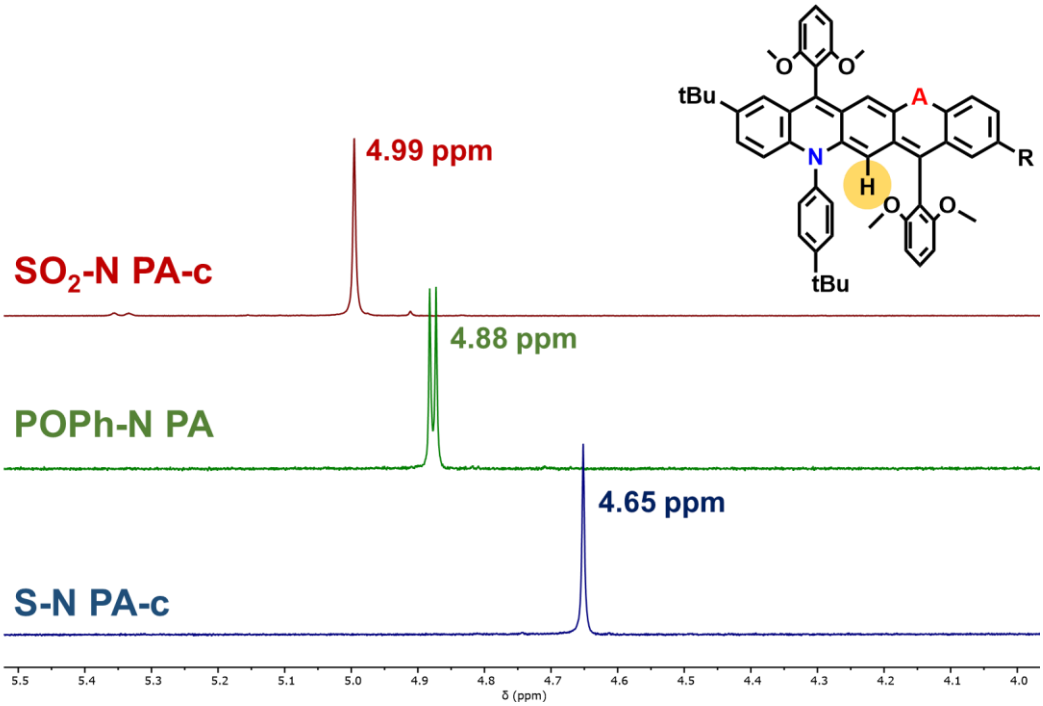
W całej serii pierścień **QDM** wykazuje szczególnie wyraźną ewolucję właściwości magnetycznych: jego lokalny prąd zmienia się w *n*-heksanie z −0.5 nA/T w analogu typu donor-donor **S-N PA** przez +2.7 nA/T w spolaryzowanym analogu typu donor-akceptor **SO_2-N PA** do +4.0 nA/T w najsilniej spolaryzowanym analogu **CO-N PA** oraz z −0.5 nA/T przez +4.0 nA/T do +6.9 nA/T w metanolu, przy czym wartości ujemne i dodatnie oznaczają odpowiednio prąd paratropowy i diatropowy. Przejście od **S-N PA** do **SO_2-N PA** nie stanowi zatem jedynie wzrostu natężenia prądu, lecz jakościową zmianę z bardzo słabego prądu paratropowego na wyraźny prąd diatropowy w pierścieniu **QDM**. Dalszy silny wzrost diatropowości obserwowany dla **CO-N PA**, szczególnie w metanolu, jest zgodny ze zwiększającym się udziałem spolaryzowanych struktur rezonansowych, w których rdzeń **QDM** staje się bardziej benzenoidowy i zyskuje częściowy charakter aromatyczny magnetycznie. Znacznie większa zależność prądów od polarności rozpuszczalnika dla związków **SO_2-N PA** i **CO-N PA** sugeruje ponadto stabilizację tych spolaryzowanych struktur elektronowych w polarnym środowisku, co zgadza się z wynikami analizy $NICS(1)_{ZZ}$.



Rysunek 27 Wizualizacja prądów MIC w metanolu i *n*-heksanie dla **S-N PA, SO_2-N PA** i **CO-N PA.**

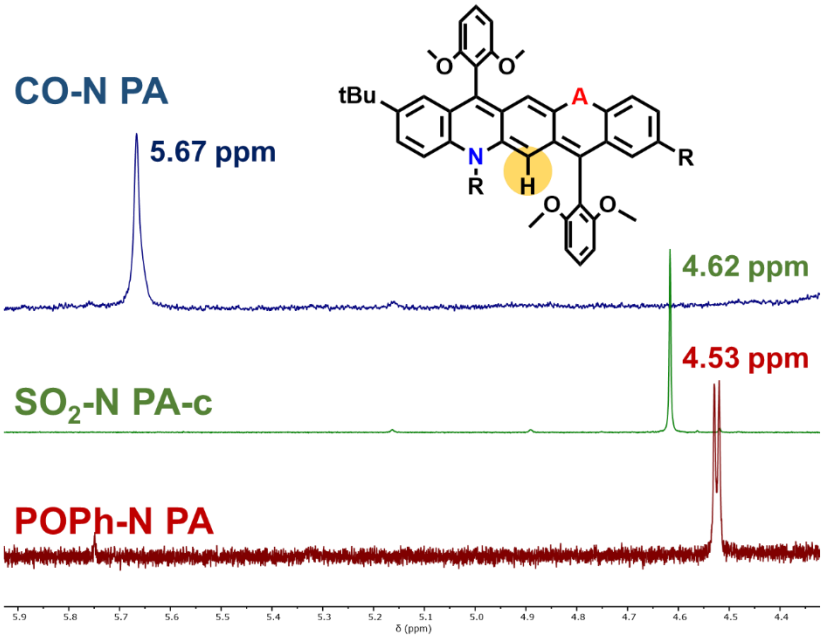
Uzyskane wyniki obliczeń kwantomechanicznych można porównać z wynikami eksperymentalnymi poprzez pomiar widm NMR i porównanie wartości charakterystycznego przesunięcia chemicznego (δ). Poprawne porównanie jest jednak możliwe przy zapewnieniu jednolitych warunków pomiarowych oraz otoczenia chemicznego, tj. temperatury i rozpuszczalnika, jak również dla możliwie najbardziej pokrewnych struktur, aby zmiana intensywności generowanych prądów była jedyną zmienną wpływającą na ekranowanie. Dlatego zdecydowałem się przeprowadzić porównanie przesunięcia chemicznego atomu wodoru na centralnym pierścieniu heteropentacenów (δ_H). Spośród dwóch atomów wodoru przyłączonych do rdzenia **QDM**, wybrałem ten położony bliżej atomu azotu, ponieważ na przesunięcie chemiczne drugiego protonu istotny wpływ miałaby również zmiana grupy akceptorowej. Pomiary wykonałem dla analogów pentacenu **S-N PA-c, SO_2-N PA-c** i **POPh-N PA**, używając deuterowanego benzenu (C_6D_6) jako rozpuszczalnika (Rysunek 28).

Podczas analizy wyników badania NMR, obserwowałem stopniowy wzrost przesunięcia chemicznego zaznaczonego atomu wodoru na środkowym pierścieniu (Rysunek 28), a więc spadek siły ekranowania i wzrost odsłaniania wraz ze wzrastającą polaryzacją **QDM**. Wartość przesunięcia chemicznego wyniosła 4.65 ppm dla **S-N PA-c**, 4.88 ppm dla **POPh-N PA** oraz 4.99 ppm dla **SO_2-N PA-c**.



Rysunek 28 Eksperymentalnie zmierzone widma ^{1}H NMR ze skupieniem na przesunięciu chemicznym zaznaczonego protonu (δ_H) w C_6D_6 dla **S-N PA-c, POPh-N PA** i **SO_2-N PA-c.**

Porównałem również widma NMR otrzymanych donorowo-akceptorowych analogów pentacenu **SO_2-N PA-c**, **POPh-N PA** i **CO-N PA**, które ze względu na bardzo silną agregację analogu azakarbonylowego **CO-N PA** musiałem przeprowadzić w deuterowanym dimetylosulfotlenku (DMSO-d_6, Rysunek 29). Ponownie obserwowałem istotny wpływ polaryzacji systemu na ekranowanie – przesunięcie chemiczne zaznaczonego protonu w analogu azakarbonylowym **CO-N PA** wynosi 5.67 ppm, więcej o ponad 1 ppm w porównaniu z analogiem azasulfonowym **SO_2-N PA-c** (4.62 ppm) i analogiem azafosfotlenkowym **POPh-N PA** (4.53 ppm). Należy jednak uwzględnić znaczny wpływ przesłaniający podstawnika 4-*tert*-butylofenylowego na atomie azotu w **SO_2-N PA-c** i **POPh-N PA** w porównaniu ze znacznie słabszym przesłanianiem przez grupę *n*-butylową na atomie azotu w **CO-N PA**.



Rysunek 29 Eksperymentalnie zmierzone widma ^{1}H NMR ze skupieniem na przesunięciu chemicznym zaznaczonego protonu (δ_H) w DMSO-d_6 dla **CO-N PA, POPh-N PA** i **SO$_2$-N PA-c**

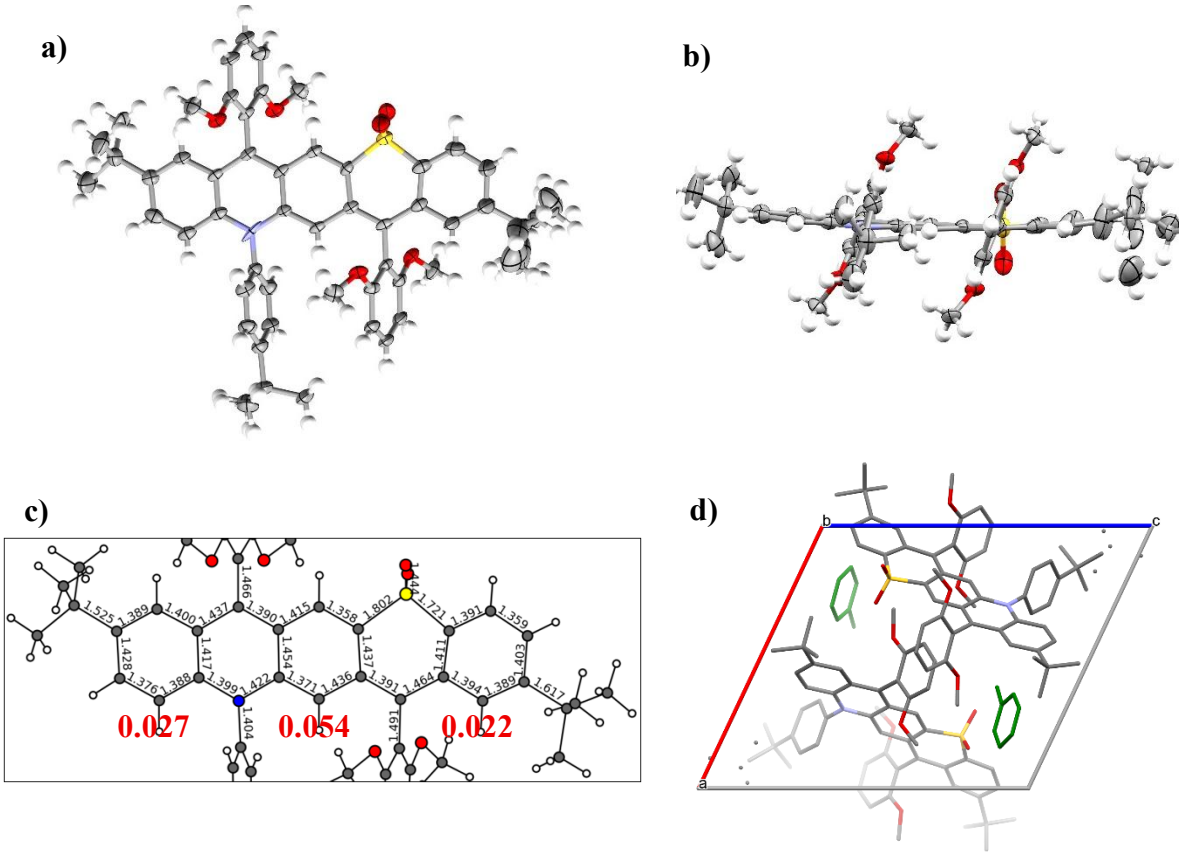
3.5.3. Badania struktur krystalicznych

Niesymetryczna i dipolarna struktura DA-pentacenów skutkuje dobrą rozpuszczalnością w szerokim zakresie rozpuszczalników organicznych, co utrudnia wyhodowanie monokryształów odpowiednich do analizy rentgenowskiej X-ray. Po wypróbowaniu kilkunastu układów i technik krystalizacji, udało mi się uzyskać struktury krystaliczne **SO$_2$-N PA-c**, **CO-N PA** oraz symetrycznych disulfonów **SO$_2$-SO$_2$ PA-a** i **SO$_2$-SO$_2$ PA-c**. Krystalizacja pozostałych analogów najczęściej skutkowała otrzymaniem „włókien" lub drobnego proszku, nie nadających się do pomiarów rentgenograficznych.

Jednym z parametrów służących do analizy charakteru aromatycznego jest naprzemienność długości wiązań (BLA, *ang.* Bond length alteration), którą można liczyć jako średnią bezwzględną różnicę sąsiadujących wiązań w pierścieniu.[104–106] Jeśli BLA wynosi między 0.000 Å a 0.020 Å, to mówimy o związku idealnie aromatycznym;[107] wartości między 0.021 Å a 0.045 Å świadczą o zaburzonym charakterze aromatycznym;[108] a wartość BLA powyżej 0.046 Å oznacza niemal pełną lokalizację wiązań pojedynczych i podwójnych, a więc związek niearomatyczny/polienowy.[106] W acenach wartość tego parametru spada dla poszczególnych pierścieni wraz z liniowym wydłużaniem układu skondensowanych pierścieni benzenu, ponieważ zaczynają one nabierać charakter polienowy – wówczas najwyższe (niearomatyczne) wartości BLM są na centralnych pierścieniach, a najniższe na skrajnych.[109] Dlatego jeśli w strukturach krystalicznych badanych analogów pentacenu

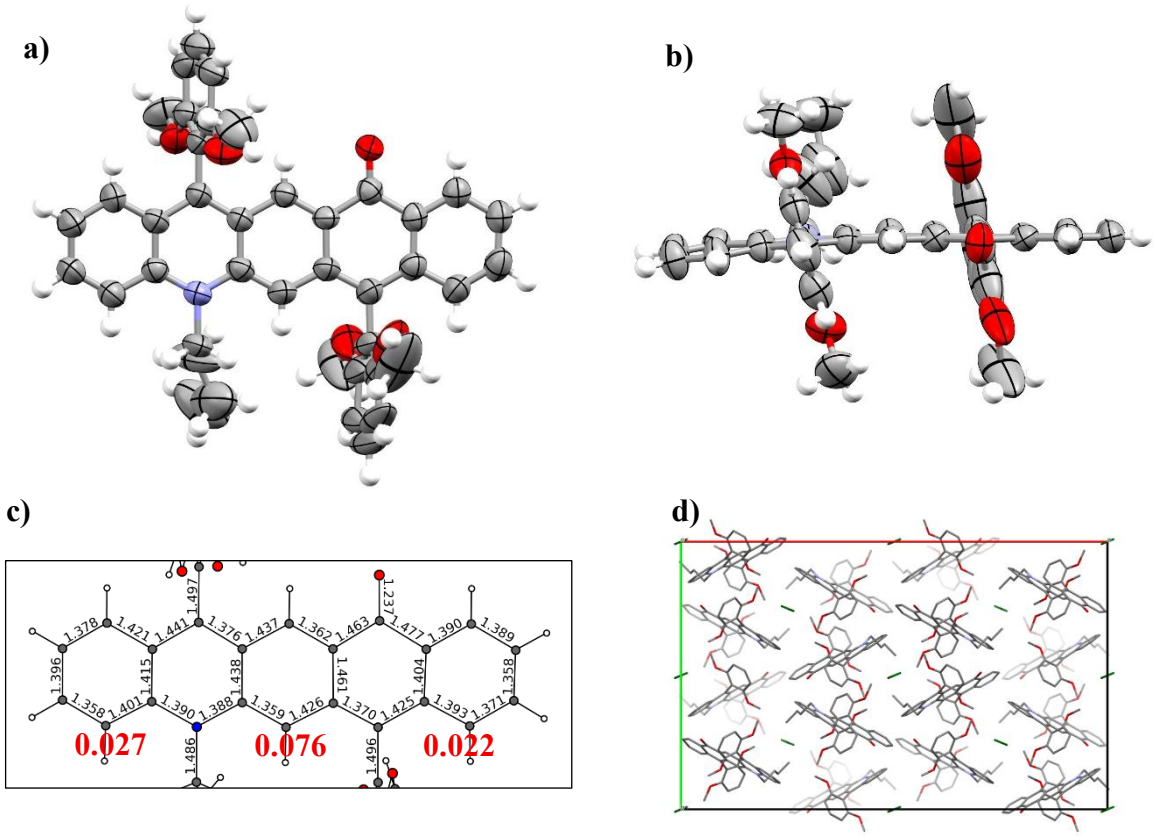
zaobserwujemy utratę idealnie aromatycznego charakteru skrajnych pierścieni benzenu, może to świadczyć o nabieraniu przez cząsteczkę charakteru acenowego.

SO_2-N PA-c krystalizuje jako solwat toluenowy w grupie przestrzennej *$P2_1$*, co czyni kryształ niecentrosymetrycznym i tym samym chiralnym, pomimo braku centrów asymetrii w samej cząsteczce (Rysunek 30). Rdzeń cząsteczki jest w dużej mierze płaski, z maksymalnym odchyleniem od płaszczyzny wynoszącym 0.24 Å w obrębie pierścieni peryferyjnych. Podstawniki arylowe przyjmują podobne kąty skręcenia – ok. 70–80° względem płaszczyzny układu π. Wartość BLA dla pierścienia **QDM** wynosi 0.054 Å, co wskazuje na charakter niearomatyczny (chinoidalny), aczkolwiek bliski częściowo aromatycznemu. Terminalne pierścienie benzenowe 1 i 5 mają wartości BLA odpowiednio 0.027 Å i 0.023 Å (Rysunek 30c), czyli przestają być idealnie aromatyczne. Można to wiązać ze wzrostem charakteru acenowego cząsteczki, zapewnionym przez udział „pentacenowej" formu jonu obojnaczego.



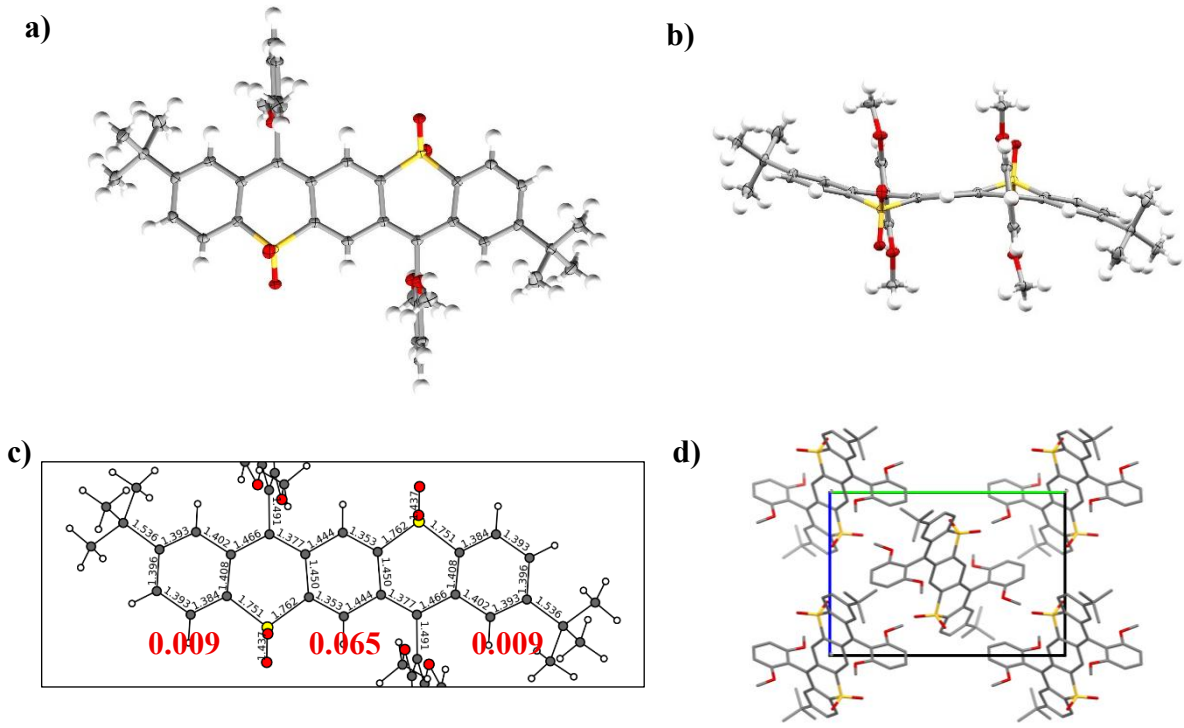
Rysunek 30 Struktura krystaliczna **SO_2-N PA-c.** a) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XY z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. b) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XZ z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. c) Długości wiązań (Å) wewnątrz rdzenia cząsteczki wraz z wartościami BLA (Å, na czerwono). d) Obraz komórki elementarnej z rzutem wzdłuż osi krystalograficznej *c*. Dla zwiększenia przejrzystości ukryto atomy wodoru, a cząsteczki rozpuszczalnika zaznaczono na zielono.

Podobna zależność BLA występuje również w strukturze **CO-N PA** (Rysunek 31). W odróżnieniu od analogu azasulfonowego, kryształ analogu **CO-N PA** krystalizuje w symetrycznej grupie przestrzennej *Fdd2*. Pentacenowy rdzeń cząsteczki jest niemal idealnie płaski, zaś boczne podstawniki występują pod kątem 87-88°. Niestety, ze względu na niską jakość kryształu występuje rozmycie położenia atomów (Rysunek 31a/b), co utrudnia precyzyjne określenie długości wiązań. Skutkuje wysoką wartością BLA pierścienia **QDM** na poziomie 0.076 Å, wyższą nawet od BLM w obu zmierzonych analogach disulfonowych, co stoi w bezpośredniej sprzeczności z wynikami teoretycznymi. Równocześnie wartości tego parametru na terminalnych pierścieniach benzenowych są identyczne z analogicznymi pierścieniami w analogu azasulfonowym **SO_2-N PA-c**, co również może sugerować częściową utratę ich lokalnego charakteru aromatycznego kosztem charakteru globalnego „acenowego".



Rysunek 31 Struktura krystaliczna **CO-N PA.** a) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XY z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. b) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XZ z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. c) Długości wiązań (Å) wewnątrz rdzenia cząsteczki wraz z wartościami BLA (Å, na czerwono). d) Obraz komórki elementarnej z rzutem wzdłuż osi krystalograficznej *c*. Dla zwiększenia przejrzystości ukryto atomy wodoru.

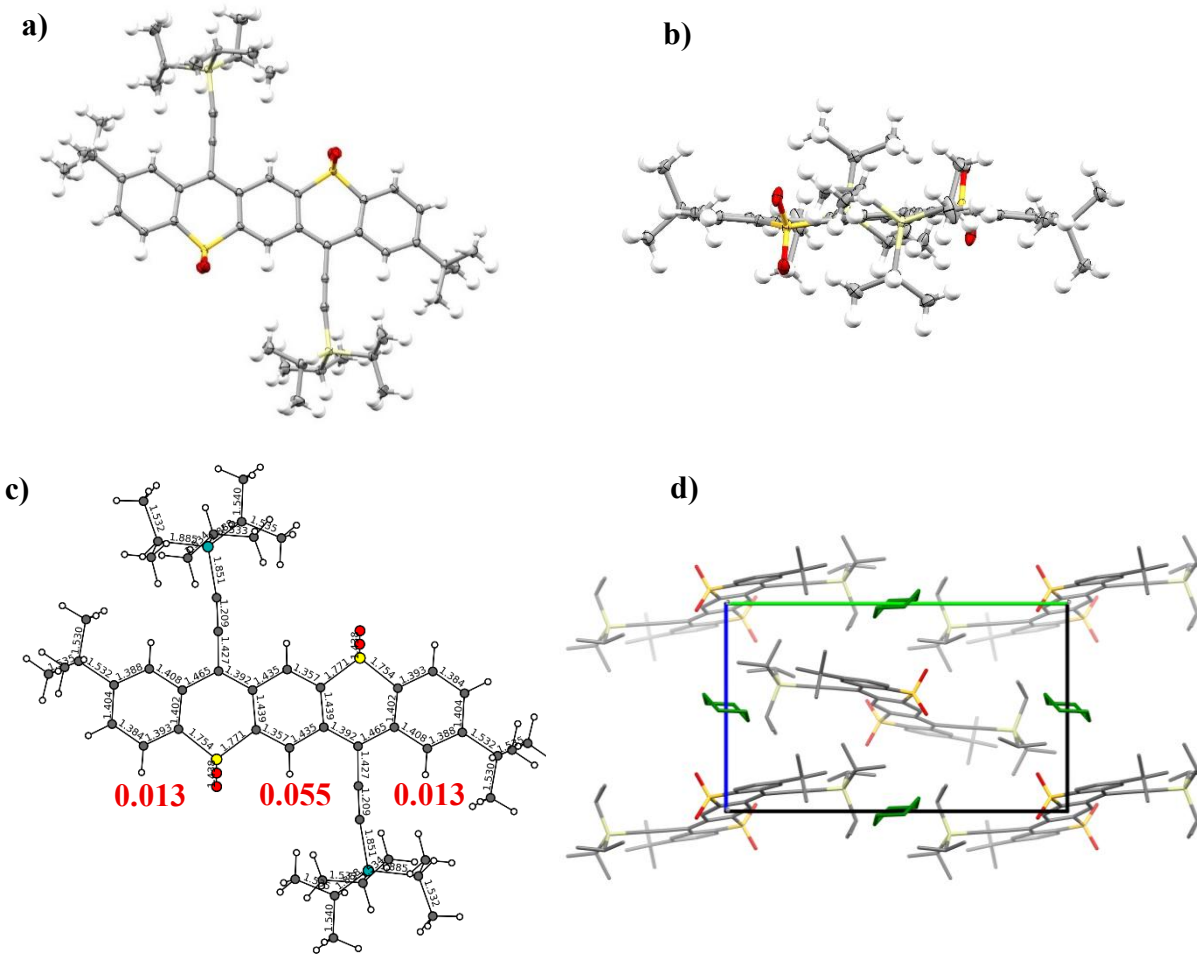
Porównanie długości wiązań w rdzeniu analogu donorowo-akceptorowym **SO_2-N PA-c** z symetrycznym akceptorowo-akceptorowym analogiem pentacenu z dwiema grupami sulfonowymi **SO_2-SO_2 PA-c** (grupa przestrzenna *$P2_1/c$*; Rysunek 32c) wskazuje na większy charakter aromatyczny pierścienia **QDM** w tym pierwszym. Wartość BLA w analogu azasulfonowym na pierścieniu **QDM** (0.054 Å) jest mniejsza niż w disulfonowym (0.065 Å), natomiast na pierścieniach terminalnych – wyższa (odpowiednio 0.027 Å i 0.022 Å do 0.009 Å i 0.009 Å). Tak niskie wartości BLA na pierścieniach benzenowych **SO_2-SO_2 PA-c** oznaczają ich niemal idealną aromatyczność, natomiast wartość na pierścieniu **QDM** – silniejszy charakter chinoidalny niż w **SO_2-N PA-c**.



Rysunek 32 Struktura krystaliczna **SO_2-SO_2 PA-c.** a) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XY z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. b) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XZ z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. c) Długości wiązań (Å) wewnątrz rdzenia cząsteczki wraz z wartościami BLA (Å, na czerwono). d) Obraz komórki elementarnej z rzutem wzdłuż osi krystalograficznej *c*. Dla zwiększenia przejrzystości ukryto atomy wodoru.

Chinoidalny charakter centralnego pierścienia jest również widoczny w strukturze krystalicznej **SO_2-SO_2 PA-a** (grupa przestrzenna *$P2_1/c$*; Rysunek 33)**,** jednak jego wartość BLA jest istotnie niższa w porównaniu z drugim disulfonem (0.055 Å do 0.065 Å) i porównywalna z **SO_2-N PA-c** (0.054 Å). Ma również nieznacznie wyższą wartość BLM na terminalnych pierścieniach benzenowych (0.013 Å do 0.009 Å), co może oznaczać zwiększenie charakteru

acenowego dzięki udziałowi podstawników sililietynylowych w delokalizacji chmur elektronów π.

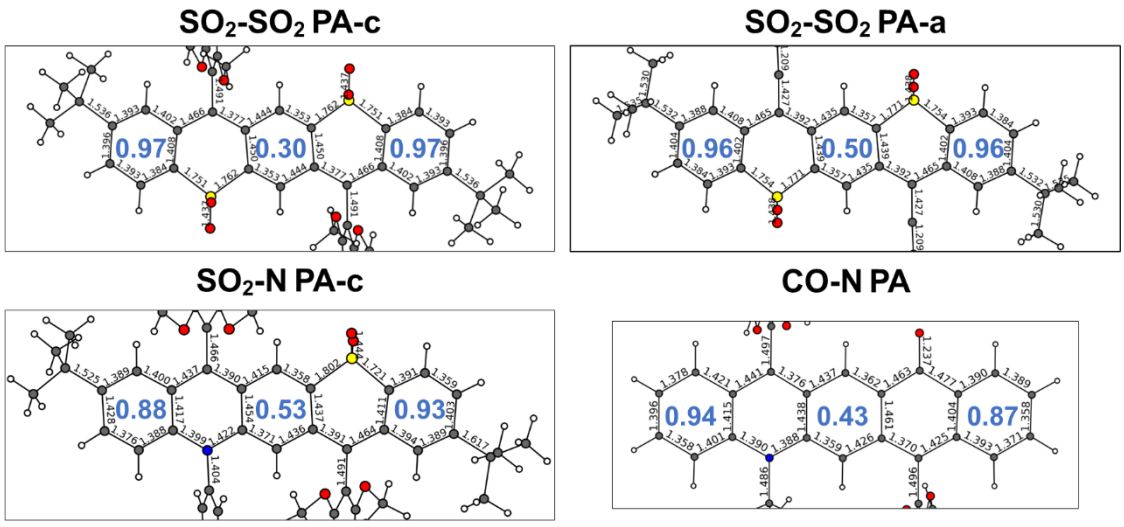


Rysunek 33 Struktura krystaliczna **SO_2-SO_2 PA-a.** a) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XY z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. b) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XZ z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. c) Długości wiązań (Å) wewnątrz rdzenia cząsteczki wraz z wartościami BLA (Å, na czerwono). d) Obraz komórki elementarnej z rzutem wzdłuż osi krystalograficznej *c*. Dla zwiększenia przejrzystości ukryto atomy wodoru, a cząsteczki rozpuszczalnika zaznaczono na zielono.

Różnice w charakterze aromatycznym analogów pentacenu potwierdzają również wartości obliczone na podstawie modelu aromatyczności opartego na oscylatorze harmonicznym (HOMA, *ang*. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity).[110, 111] Jest to metoda ilościowej analizy charakteru aromatycznego danego pierścienia oparta na analizie geometrii cząsteczki, a konkretnie długości jej wiązań. Zakłada ona, że koszt energii skracania i wydłużania wiązań do konkretnych długości odpowiada modelowi oscylatora harmonicznego, porównując długości wiązań w pierścieniu z wartościami modelowymi, czyli długościami wiązań w pierścieniu benzenu. Wartość HOMA wynosząca 1 oznacza idealny system aromatyczny,

a 0 – niearomatyczny. Ogólny wzór do obliczenia tego parametru to $\mathrm{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n}\sum_1^n (R_\mathrm{i} - R_\mathrm{opt})^2$, gdzie α – współczynnik normalizacji dla wiązania (dla C-C wynosi 257.7 Å^{-2}), n – liczba wiązań danego typu w pierścieniu, R_i – długość danego wiązania C-C i R_opt – modelowa długość wiązania (dla C-C wynosi 1.388 Å).[112]

Analizując wartości parametru HOMA (Rysunek 34) obliczonego na podstawowych strukturach krystalicznych dla analogów pentacenu z podstawnikiem 2,6-dimetoksyfenylowym, obserwujemy ich wzrost z 0.30 (**SO$_2$-SO$_2$ PA-c**) do 0.43 (**CO-N PA**) i 0.53 (**SO$_2$-N PA-c**) na pierścieniu centralnym w analogach donorowo-akceptorowych. Muszę jednak zaznaczyć mniejszą pewność parametru HOMA obliczonego dla analogu azakarbonylowego **CO-N PA** ze względu na niską jakość pomiaru X-Ray. Równocześnie nieznacznie spada charakter aromatyczny w pierścieniach zewnętrznych. Zgodnie więc z analizą obliczeniową aromatyczności z poprzedniego podrozdziału, polaryzacja rdzenia **QDM** sprzyja częściowemu wzmocnieniu jego charakteru aromatycznego. Warto również podkreślić istotny wpływ podstawnika **TIPSA** na aromatyczność centralnego pierścienia, powodujący wzrost wartości HOMA z 0.30 (**SO$_2$-SO$_2$ PA-c**) do 0.50 (**SO$_2$-SO$_2$ PA-a**).



Rysunek 34 Obliczone wartości HOMA dla uzyskanych struktur krystalicznych. Wartości dla konkretnych pierścieni naniosłem bezpośrednio na struktury i zaznaczyłem je kolorem niebieskim.

3.5.4. Właściwości fotofizyczne

Jedną z najważniejszych cech wyższych acenów, obok ich niezwykłych właściwości elektrochemicznych, jest absorpcja i emisja w zakresie czerwieni i bliskiej podczerwieni (600–1000 nm). Zachowanie podobnych właściwości przez donorowo-akceptorowe analogi

pentacenu czyniłoby je atrakcyjnymi materiałami do zastosowania jako barwniki w nowoczesnych zastosowaniach optoelektronicznych oraz technikach mikroskopowych. Co więcej, jeśli polaryzacja rdzenia **QDM** ma istotne przełożenie na natężenie prądów diatropowych w donorowo-akceptorowych analogach pentacenu, wówczas, zgodnie z obliczeniami DFT polarność rozpuszczalnika powinna mieć istotny wpływ na przesunięcia pasm absorpcji i fluorescencji, skutkując znacznym solwatochromizmem. Dlatego też zbadanie właściwości fotofizycznych otrzymanych przeze mnie układów policyklicznych było jednym z najważniejszych zadań w niniejszej pracy.

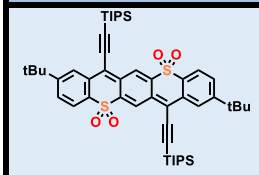
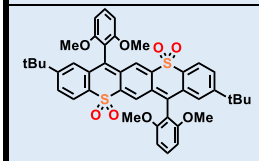
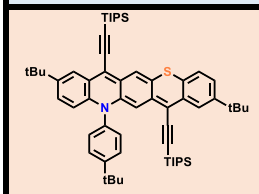
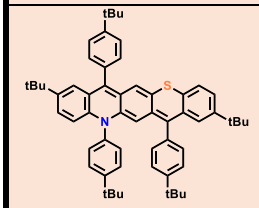
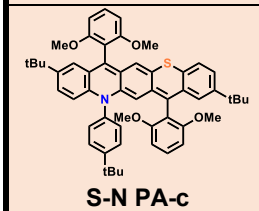
Wyniki pomiarów absorpcji i fluorescencji w zakresie UV-VIS-NIR zebrałem w Tabeli 5. Dla analogów **SO_2-N PA-(a-c), POPh-N PA** i **CO-N PA** pomiary widm fluorescencji w zakresie bliskiej podczerwieni oraz badania ich fotostabilności przeprowadzono we współpracy z dr Olafem Morawskim z Instytutu Fizyki PAN.

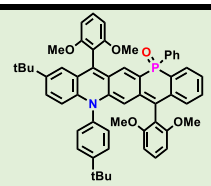
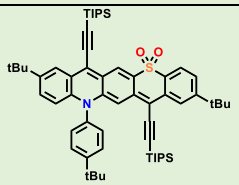
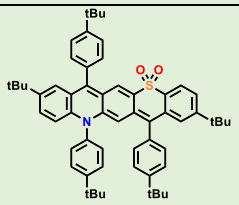
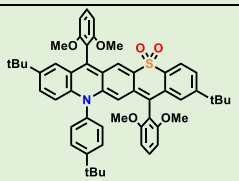
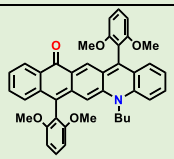
Na początek porównajmy właściwości fotofizyczne w dichlorometanie pochodnych zawierających grupy 2,6-dimetoksyfenylowe oraz (triizopropylosililo)etynylowe (**TIPSA**). Dla obu typów podstawników udało mi się otrzymać pełen zestaw możliwych kombinacji elektronowych analogów pentacenu: donor-donor (**S-N PA**), donor-akceptor (**SO_2-N PA**) oraz akceptor-akceptor (**SO_2-SO_2 PA**) (Wykres 3, Wykres 4, Tabela 5). Analogi **SO_2-SO_2 PA-a** oraz **-b** wykazują wąskie i intensywne pasma absorpcji w zakresie widzialnym. Wartości molowego współczynnika absorpcji oraz długości fali maksimów absorpcji wynoszą $\varepsilon_{max} = 92800\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$ przy $\lambda_{abs} = 559$ nm dla **SO_2-SO_2 PA-a** oraz $\varepsilon_{max} = 55300\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$ przy $\lambda_{abs} = 503$ nm dla **SO_2-SO_2 PA-c**. Ponadto, zaobserwowałem niespodziewanie wysokie wydajności kwantowe fluorescencji wynoszące odpowiednio 71% i 93%. W porównaniu do disulfonów, maksima absorpcji azatia analogów pentacenu przesuwają się batochromowo do 669 nm dla **S-N PA-a** i do 565 nm dla **S-N PA-c** z zauważalnym spadkiem intensywności - molowe współczynniki absorpcji dla maksimów absorpcji wynoszą odpowiednio $40100\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$ i $32400\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$. Zanika również fluorescencja, której wydajność dla **S-N PA-c** wynosi zaledwie 2.1%, zaś dla roztworu **S-N PA-a** występowała poniżej progu wykrywalności spektrofluorymetru.

Na tle analogów typu donor-donor i akceptor-akceptor, wprowadzenie polaryzacji jednostki **QDM** w analogach donorowo-akceptorowych (**SO_2-N PA**) istotnie wpływa na właściwości fotofizyczne. Absorpcja i emisja pochodnych **SO_2-N PA** są przesunięte batochromowo w region bliskiej podczerwieni: dla **SO_2-N PA-a** do 855 nm, natomiast dla **SO_2-N PA-c** do 757 nm (obydwie wartości zmierzono w dichlorometanie). Pasma absorpcji ulegają znacznemu poszerzeniu i osłabieniu intensywności, przez co maksima przejść 0-0 są przykryte przez

bardziej intensywne pasma wibracyjne 0-1 – przybliżone wartości wyznaczyłem na podstawie dekonwolucji (dopasowania krzywej). Aby wykryć fluorescencję tych związków, konieczne było ich wzbudzenie z wykorzystaniem lasera diodowego o długości fali 658.7 nm i mocy 30 mW. Wówczas zmierzone wydajności kwantowe fluorescencji wyniosły odpowiednio 0.005% i 0.028% w dichlorometanie.

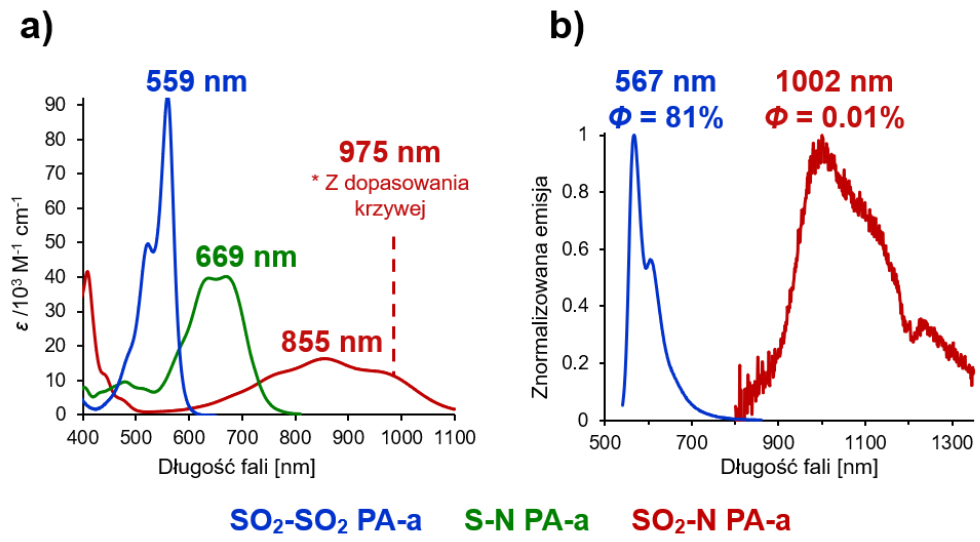
Tabela 5 Wyniki pomiarów UV-VIS-NIR oraz fluorescencji

Związek	Rozp.	λ_{abs} [nm]	ε_{max} [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]	λ_{em} [nm]	Φ_{Fl} [%]
 **SO_2-SO_2 PA-a**	*n*-heksan	550	104 900	567	81
	DCM	559	92 800	622	71
	ACN	553	84 300	660	36
	MeOH	551	85 700	648	25
 **SO_2-SO_2 PA-b**	*n*-heksan	496	59 600	528	92
	DCM	503	55 300	560	93
	ACN	498	57 900	570	1.2
	MeOH	498	60 100	568	1.9
 **S-N PA-a**	DCM	669	40 100	nd	nd
 **S-N PA-b**	DCM	568	43 700	nd	nd
 **S-N PA-c**	*n*-heksan	557	32 900	693	3.6
	DCM	565	32 400	708	2.1
	ACN	561	30 800	nd	nd
	MeOH	560	30 700	nd	nd

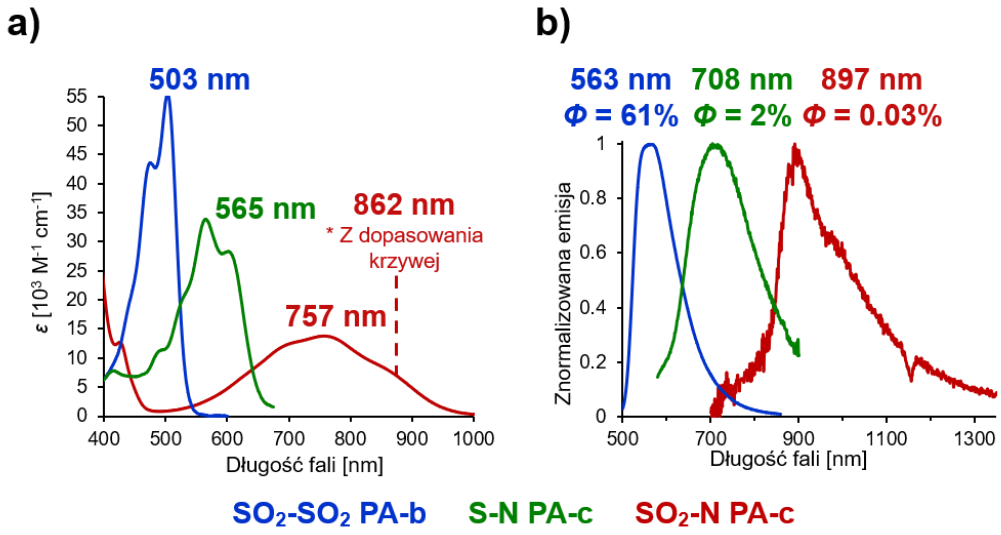
 **POPh-N PA**	*n*-heksan	700	15 100	864	0.075
	DCM	725	15 300	909	0.190
	ACN	719	-	936	0.024
	MeOH	740	13 700	947	0.014
 **SO_2-N PA-a**	*n*-heksan	805	15 300	1002	0.013
	DCM	855	16 200	1066	0.005
	ACN	858	16 500	1102	0.003
	MeOH	856	16 100	1068	0.003
 **SO_2-N PA-b**	*n*-heksan	717	16 800	900	0.016
	DCM	761	14 800	965	0.008
	ACN	757	-	984	0.005
	MeOH	758	14 400	967	0.005
 **SO_2-N PA-c**	*n*-heksan	718	16 300	899	0.023
	DCM	757	13 800	896	0.028
	ACN	757	16 000	989	0.007
	MeOH	758	15 300	966	0.006
 **CO-N PA**	*n*-heksan	873	9 900	nd	nd
	DCM	924	9 400	nd	nd
	ACN	926	8 300	nd	nd
	MeOH	975	8 100	nd	nd

Analogi zawierające podstawniki **TIPSA** (Wykres 3) dla wszystkich trzech typów pochodnych – akceptor-akceptor, donor-donor oraz donor-akceptor – wykazują intensywniejszą absorpcję, przesuniętą batochromowo o 60–100 nm w porównaniu z pochodnymi z podstawnikami arylowymi (Wykres 4), co jest spodziewanym rezultatem wynikającym z udziału fragmentu acetylenowego w delokalizacji elektronów π.

Nie ma również istotnych różnic pomiędzy pochodnymi tego samego typu zawierającymi różne grupy arylowe, tj. 2,6-dimetoksyfenylowe i 4-*tert*-butylofenylowe. Długości fal maksimów absorpcji i emisji różnią się pomiędzy takimi parami związków jedynie o około ±2 nm, np. w *n*-heksanie λ_{abs} = 717 nm dla **SO_2-N PA-b** (podstawniki 4-*tert*-butylofenylowe) i λ_{abs} = 718 nm dla **SO_2-N PA-c** (podstawniki 2,6-dimetoksyfenylowe), natomiast różnice w molowych współczynników absorpcji mieszczą się w granicach błędu pomiarowego (Tabela 5).



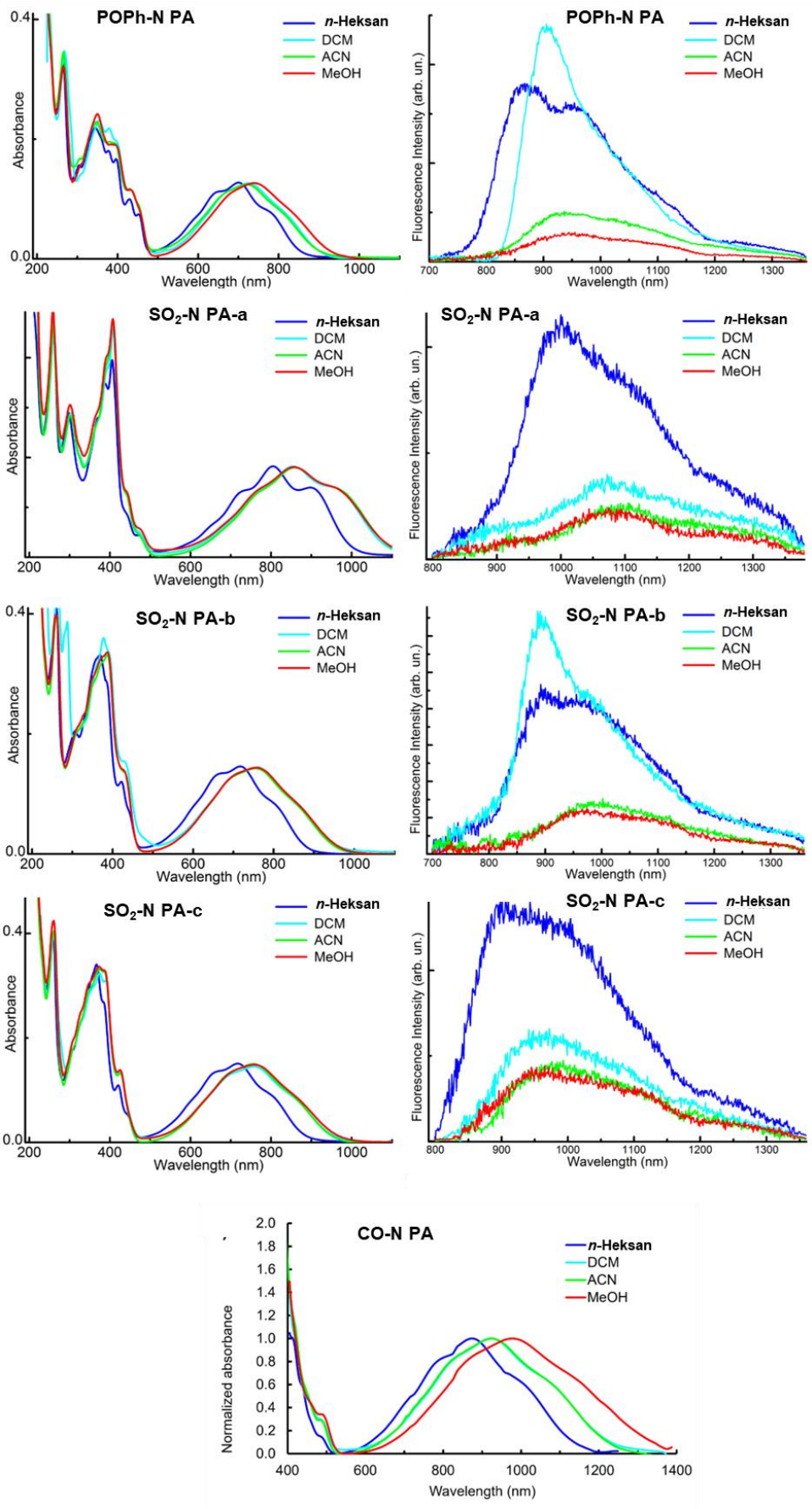
Wykres 3 Porwónanie widm absorpcji i fluorescencji analogów pentacenu zawierających podstawniki **TIPSA** i reprezentujących układy donor-donor (**S-N PA-a**), donor-akceptor (**SO₂-N PA-a**) oraz akceptor-akceptor (**SO₂-SO₂ PA**): a) widma absorpcji w dichlorometanie, b) widma fluorescencji w *n*-heksanie



Wykres 4 Porównanie widm absorpcji i fluorescencji w dichlorometanie analogów pentacenu zawierających podstawniki 2,6-dimetoksyfenylowe i reprezentujące układy donor-donor (**S-N PA-c**), donor-akceptor (**SO₂-N PA-c**) oraz akceptor-akceptor (**SO₂-SO₂ PA-b**): a) widma absorpcji, b) widma fluorescencji.

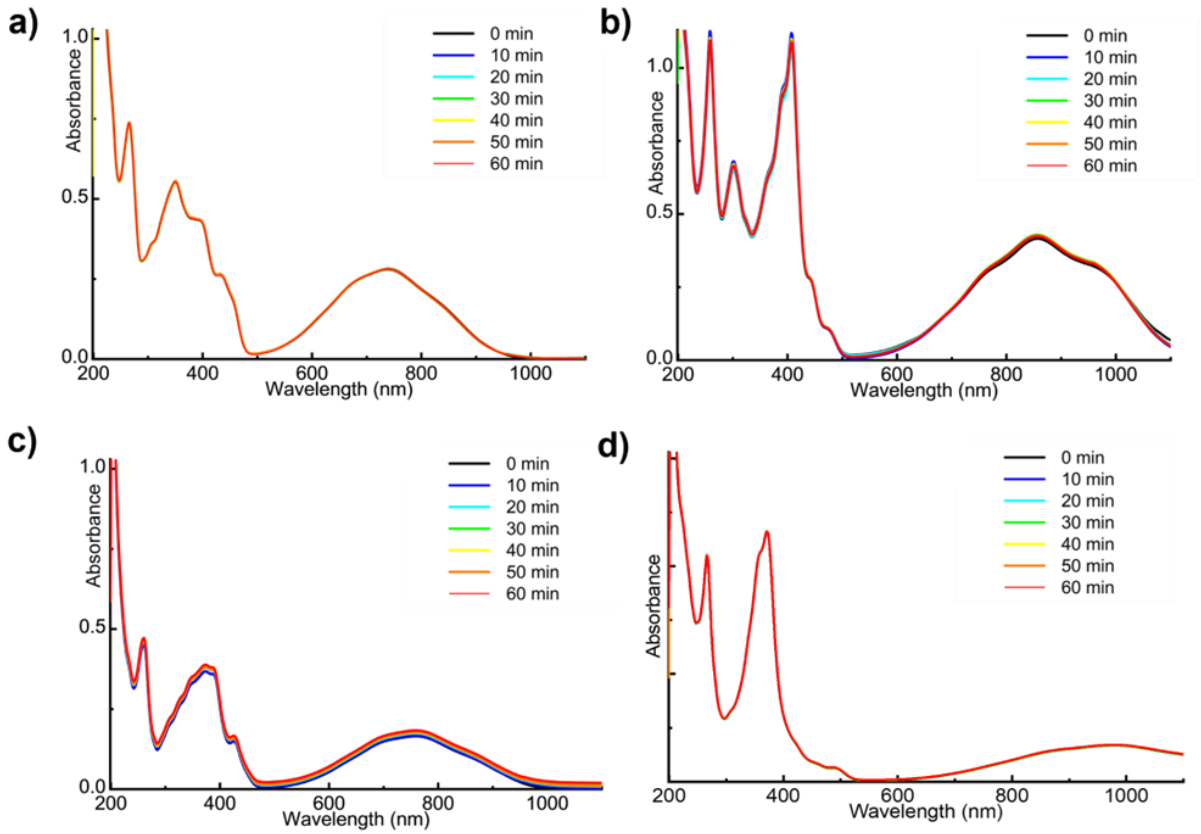
Widma absorpcji i fluorescencji zmierzyłem również dla pozostałych pochodnych donorowo-akceptorowych (Tabela 5, Wykres 5). Wszystkie związki wykazywały fluorescencję z wyjątkiem pochodnej **CO-N PA**, dla której nie udało mi się jej zarejestrować. Może to wynikać z bardzo niskiej intensywności emisji, poniżej granicy wykrywalności spektrofluorymetru, lub z jej przesunięcia poza zakres spektralny stosowanego detektora, tj. powyżej 1400 nm.

Porównanie właściwości fotofizycznych donorowo-akceptorowych analogów pentacenu zawierających różne grupy akceptorowe wskazuje na wyraźny wpływ siły akceptora (POPh < SO_2 < CO). Wraz ze wzrostem jego siły, a tym samym stopnia polaryzacji rdzenia **QDM**, obserwuje się coraz większe przesunięcie batochromowe pasm absorpcji i emisji (Wykres 5). Dla wszystkich analogów typu donor-akceptor występuje również zjawisko silnego dodatniego solwatochromizmu zarówno absorpcji, jak i fluorescencji, czyli przesunięcia maksimów obu pasm ku czerwieni wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Sugeruje to zwiększenie udziału zwitterjonowych form rezonansowych w stanie podstawowym, stabilizowanych przez polarne środowisko rozpuszczalnika. Co więcej, skala solwatochromizmu jest związana ze stopniem polaryzacji **QDM** – porównując przesunięcia długości fali maksimów absorpcji pomiędzy *n*-heksanem i metanolem najsilniej spolaryzowanego **CO-N PA**, słabiej spolaryzowanego **SO_2-N PA-c** oraz najsłabiej spolaryzowanego analogu **POPh-N PA**, otrzymujemy odpowiednio wartości 102 nm, 40 nm i 40 nm (Tabela 5).



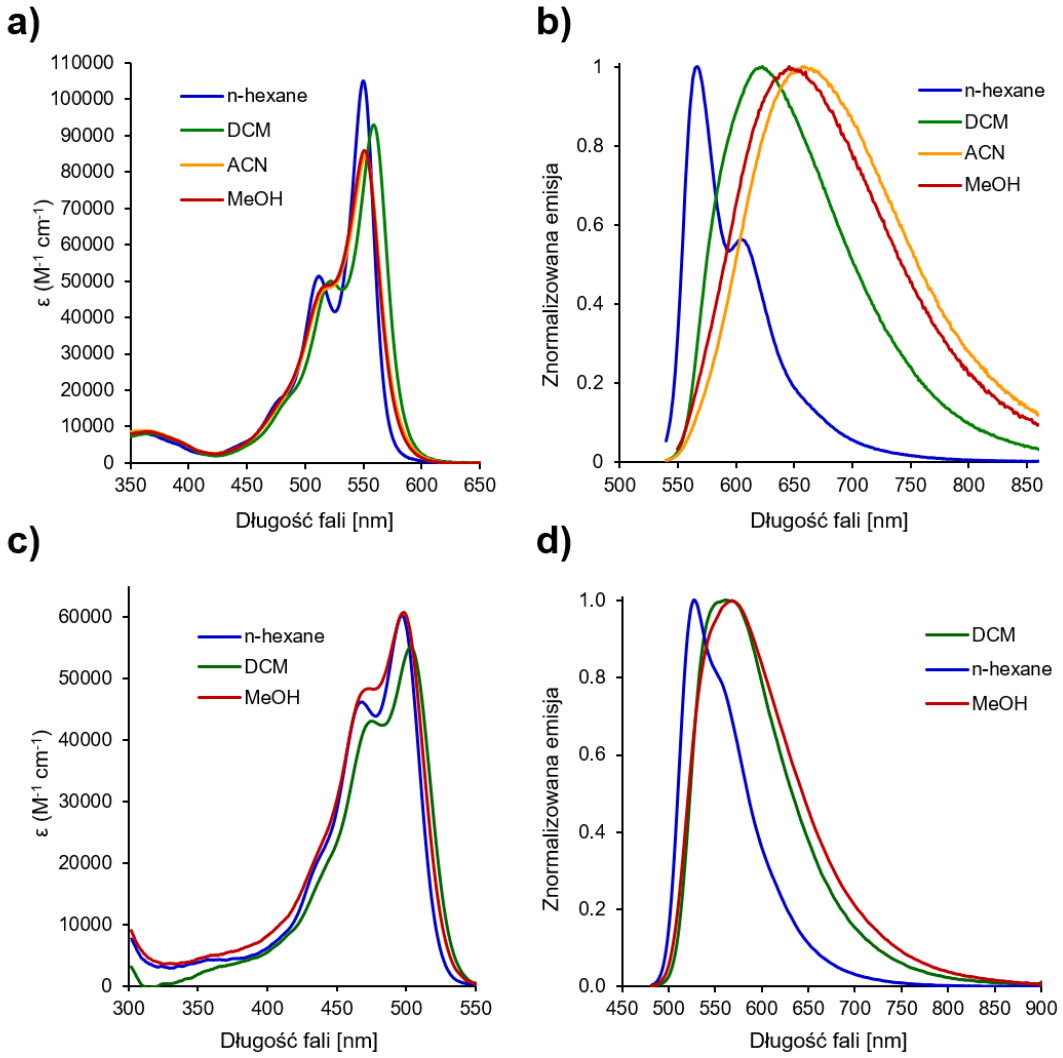
Wykres 5 Widma absorpcji (po lewej) i fluorescencji (po prawej) analogów pentacenu typu donor-akceptor.

Ciekawym zagadnieniem jest również kwestia fotostabilności oraz stabilności chemicznej DA-pentacenów. W trakcie pomiarów fotofizycznych przygotowałem w dimetylosulfotlenku roztwory analogów posiadających podstawniki 2,6-dimetoksyfenylowe: azasulfonowego **SO_2-N PA-c** oraz azafosfotlenkowego **POPh-N PA**, które później pozostawiłem w kolbach miarowych wystawionych na działanie światła dziennego i powietrza. Po ponad roku przechowywania w tych warunkach nie zaobserwowałem żadnych śladów rozkładu w analizie TLC. Wykonaliśmy również pomiary fotostabilności roztworów analogów donorowo-akceptorowych **POPh-N PA**, **SO_2-N PA-a**, **SO_2-N PA-c** i **CO-N PA** w metanolu, naświetlając je przez godzinę za pomocą bardzo silnego lasera (długość fali 778 nm, moc 1.5 W). Wszystkie pochodne pozostały stabilne, nie wykazując zauważalnych śladów rozkładu – widma absorpcji rejestrowane co 10 minut w trakcie godziny naświetlania nie ulegały zmianom (Wykres 6). Tym samym potwierdzają się przypuszczenia zawarte we wstępie pracy – wprowadzenie układu donorowo-akceptorowego do cząsteczki pentacenu skutkuje znacznym wzrostem stabilności chemicznej i fotochemicznej.



Wykres 6 Pomiary fotostabilności. Widma absorpcji analogów pentacenu w metanolu rejestrowane podczas naświetlania laserem o mocy 1.5 W i długości fali 778 nm: a) **POPh-N PA**, b) **SO_2-N PA-a**, c) **SO_2-N PA-c**, d) **CO-N PA**.

Intrygujące są wyniki uzyskane dla analogów disulfonowych **SO_2-SO_2 PA-a** i **-b**, które oprócz intensywnej absorpcji i wysokich wydajności kwantowych fluorescencji w *n*-heksanie i dichlorometanie (Φ_{Fl} odpowiednio 81% i 71% w **SO_2-SO_2 PA-a** oraz 92% i 93% w **SO_2-SO_2 PA-b**) wykazują zjawisko dodatniego solwatochromizmu fluorescencji przy jednoczesnym braku wspomnianego efektu w absorpcji (Wykres 7). W analogu **SO_2-SO_2 PA-a** zawierającym podstawniki **TIPSA** dochodzi do przesunięcia długości fali maksimum fluorescencji od 567 nm w *n*-heksanie do 660 nm w acetonitrylu i 648 nm w metanolu, czyli zmiany o odpowiednio 93 nm i 81 nm, podczas gdy długości fali maksimów absorpcji pozostają praktycznie niezmienione (odpowiednio 550 nm, 553 nm i 551 nm). Podobnie w analogu z podstawnikami 2,6-dimetoksyfenylowymi **SO_2-SO_2 PA-b** zachodzi przesunięcie maksimum fluorescencji od 528 nm w *n*-heksanie do 570 nm w acetonitrylu (zmiana o 42 nm) i 568 nm w metanolu (40 nm) przy niemal identycznych długościach fali maksimów absorpcji dla tych trzech rozpuszczalników (odpowiednio 496 nm, 498 nm i 498 nm). Zjawisko to może wynikać z kwadrupolowej budowy tych związków, gdzie dwa terminalne pierścienie z grupami *tert*-butylowymi mają charakter słabych donorów, a pierścień **QDM** sfunkcjonalizowany dwiema silnie wyciągającymi elektrony grupami sulfonowymi pełni rolę silnego akceptora, tworząc w rezultacie układ donor-akceptor-donor. Solwatochromizm fluorescencji przy zachowaniu stałych długości fal maksimów absorpcji jest właściwością wysoce pożądaną w barwnikach stosowanych w zaawansowanych technikach mikroskopowych,[113–115] co może umożliwić ich przyszłe praktyczne zastosowanie po dalszych modyfikacjach strukturalnych w celu optymalizacji właściwości fotofizycznych, stabilności w środowisku komórkowym oraz selektywności wobec wybranych struktur biologicznych.[113–120]



Wykres 7 Widma absorpcji oraz fluorescencji disulfonowych analogów pentacenu: a,b - **SO_2-SO_2 PA-a**; c,d - **SO_2-SO_2 PA-b**

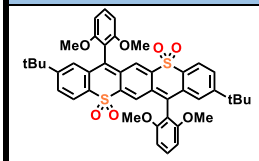
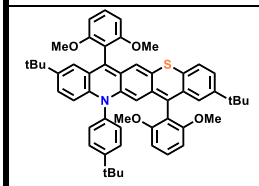
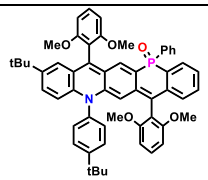
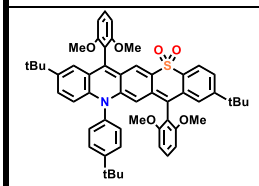
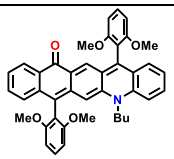
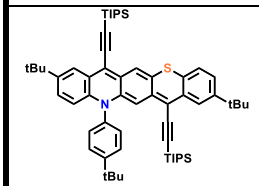
3.5.5. Właściwości elektrochemiczne

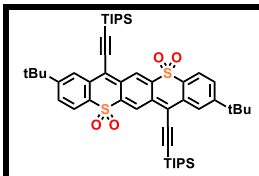
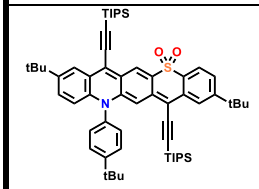
Właściwości redoks otrzymanych analogów pentacenu zmierzono metodą woltamperometrii cyklicznej (CV) we współpracy z dr Krzysztofem Noworytą z Instytutu Chemii Fizycznej PAN. Pomiary wykonano dla roztworów w *orto*-dichlorobenzenie, a potencjały odniesiono do potencjału utleniania wzorca – ferrocenu (Fc). Wyniki zebrałem w Tabeli 6.

Większość pochodnych wykazuje odwracalne lub kwazi-odwracalne pierwsze stopnie utleniania i redukcji, natomiast przy wyższych potencjałach procesy te zazwyczaj są nieodwracalne i skutkują adsorpcją na powierzchni elektrody. Zgodnie z wcześniej przytaczanymi wynikami obliczeń oraz badań fotofizycznych, badania CV również wskazują na wyraźne zawężenie przerwy energetycznej HOMO-LUMO od akceptorowo-akceptorowych **SO_2-SO_2 PA** i donorowo-donorowych analogów pentacenu **S-N PA** ($E_{g(CV)} > 2.0$ eV) do analogów donorowo-akceptorowych **SO_2-N PA**, **POPh-N PA** i **CO-N PA**

($E_{g(CV)}$ = 1.69-1.40 eV). Wśród nich również obserwowałem zawężanie się przerwy wraz ze wzrostem siły polaryzacji rdzenia **QDM**, od 1.69 eV dla **POPh-N PA** do 1.40 eV dla **CO-N PA**. Podobna zależność występuje w serii z podstawnikami **TIPSA**, gdzie najmniejszą wartość przerwy energetycznej zaobserwowałem dla **SO_2-N PA-a** (1.32 eV). Występuje dość dobra zgodność wartości przerw energetycznych optycznych ($E_{g(opt)}$) oraz elektrochemicznych ($E_{g(CV)}$) (Tabela *6*).

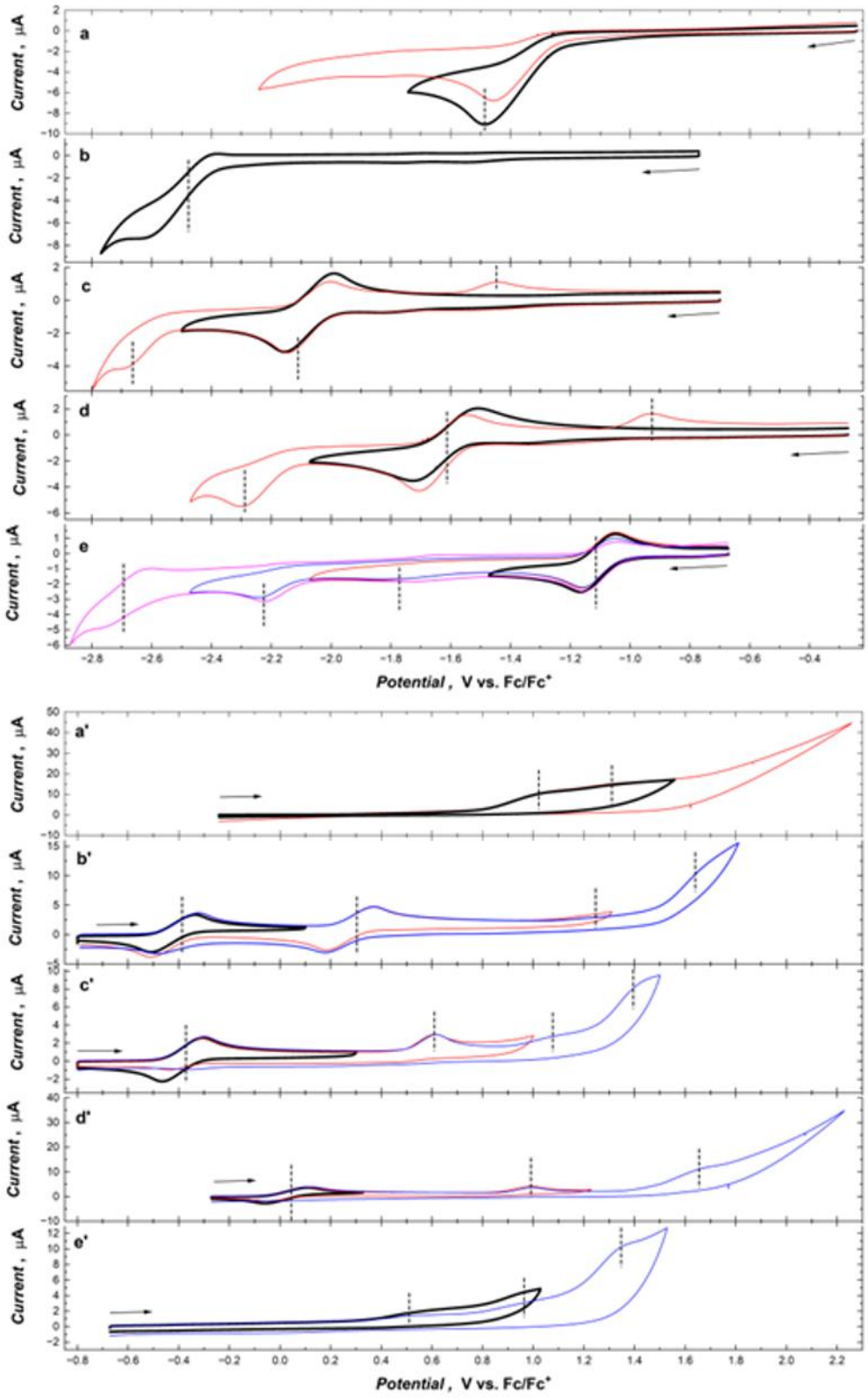
Tabela 6 Wyniki pomiarów CV. Próbki przygotowane jako roztwory w *o*-dichlorobenzenie (DCB).

Związek	E_{ox} [a] [V]	E_{red} [a] [V]	E_{HOMO} [b] [eV]	E_{LUMO} [b] [eV]	$E_{g(CV)}$ [c] [eV]	$E_{g(opt)}$ [d] [eV]
 **SO_2-SO_2 PA-b**	0.826 [e]	-1.234 [e]	-5.54	-3.48	2.06	2.33
 **S-N PA-c**	-0.419, +0.281	-2.503 [e]	-4.29	-2.21	2.08	1.90
 **POPh-N PA**	-0.388	-2.081	-4.32	-2.63	1.69	1.37
 **SO_2-N PA-c**	0.022	-1.616	-4.73	-3.09	1.64	1.29
 **CO-N PA**	0.395 [e]	-1.108	-5.01	-3.60	1.40	1.00
 **S-N PA-a**	-0.128, +0.524	-1.782	-4.58	-2.93	1.65	1.66

 **SO_2-SO_2 PA-a**	0.934 [e]	-0.910, -1.416	-5.64	-3.80	1.84	2.13
 **SO_2-N PA-a**	-0.093	-1.413	-4.62	-3.30	1.32	1.14

[a] vs. Fc/Fc^+.
[b] Wartość obliczona na podstawie energii elektronu w próżni (-4.71 eV).
[c] Przerwa energetyczna wynikająca z pomiarów CV.
[d] Optyczna przerwa energetyczna wynikająca z pomiarów UV-VIS-NIR.
[e] Proces nieodwracalny; umieszczono potencjał początku fali.

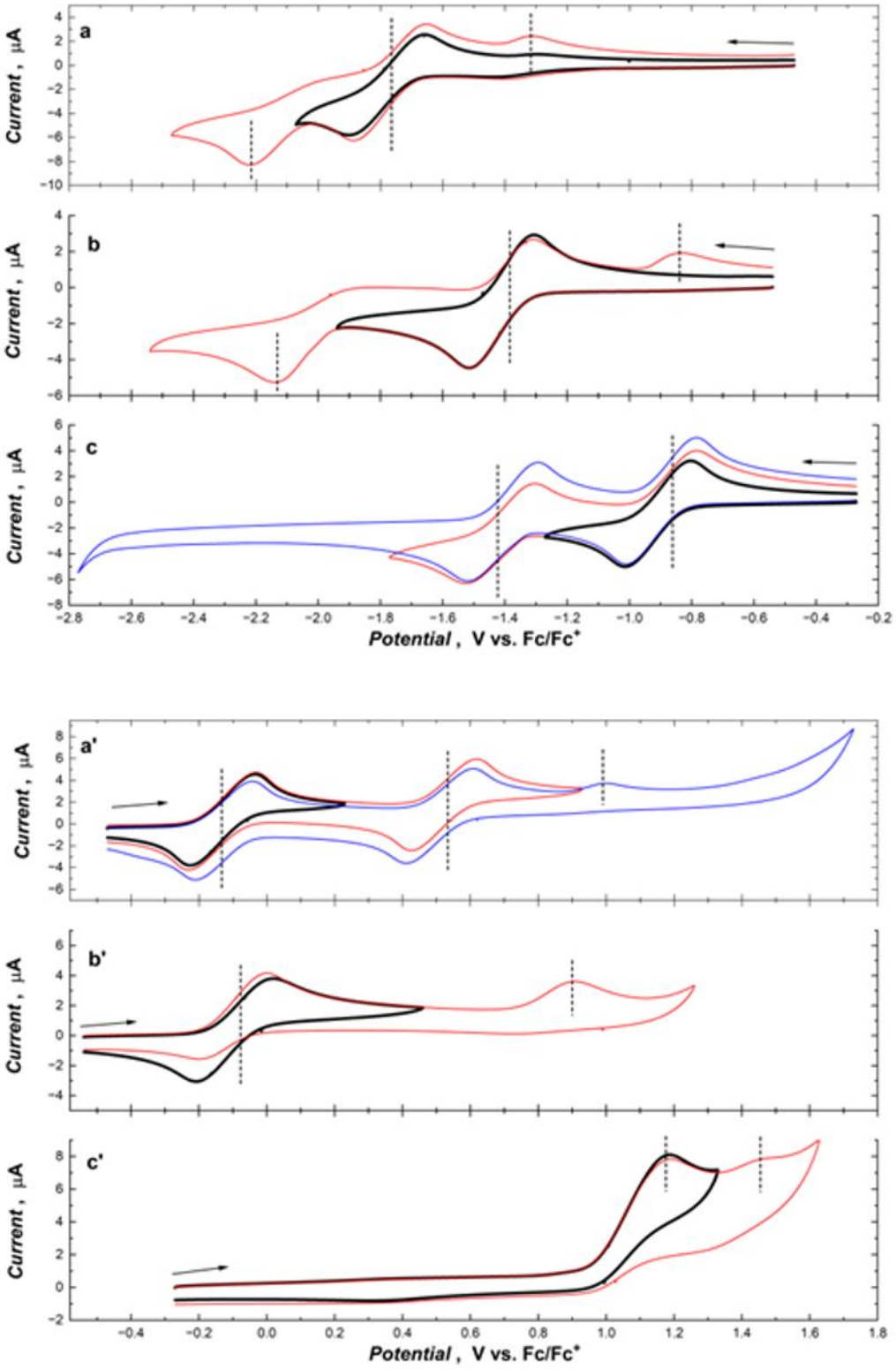
Jednoczesna obecność grup donorowych i akceptorowych stabilizuje zarówno kationorodniki, jak i anionorodniki, umożliwiając odwracalne procesy utleniania i redukcji dla analogów donorowo-akceptorowych **POPh-N PA** oraz **SO_2-N PA-a**/**-c** (Rysunek 35, c, c' d, d'). Wyjątkiem jest analog azakarbonylowy **CO-N PA,** wykazujący nieodwracalny proces utlenienia (Rysunek 35e'), co prawdopodobnie związane jest z mniejszą objętością podstawnika *N*-alkilowego skutkującą niewystarczającym zabezpieczeniem sterycznym kationorodnika na atomie azotu.



Rysunek 35 Woltamogramy cykliczne związków: (a, a') **SO_2-SO_2 PA-b**, (b, b') **S-N PA-a**, (c, c') **POPh-N PA**, (d, d') **SO_2-N PA-c** oraz (e, e') **CO-N PA**, zarejestrowane w rozszerzonych zakresach potencjałów: ujemnym (a–e) i dodatnim (a'–e'). Pomiary wykonano w roztworach 0.1M (TBA)PF_6 w *o*-dichlorobenzennie wykorzystując elektrodę pracującą z węgla szklistego. Szybkość skanu:100 $mV \cdot s^{-1}$.

Analogi z dwoma atomami donorowymi, **S-N PA-a** ($E_{ox1,2}$ = −0,13 V; +0,52 V) oraz **S-N PA-c** ($E_{ox1,2}$ = −0,42 V; +0,28 V), wykazują dwustopniowe odwracalne poziomy utlenienia (Rysunek 36b, b'; Rysunek 35a, a'), co potwierdza obecność stabilnych kationorodników oraz dikationów, analogicznych do wcześniej opisanych układów symetrycznych diazotowych[53] oraz disiarkowych.[55, 56, 58] Warto podkreślić, że formy dikationowe są izoelektronowe z pentacenem.

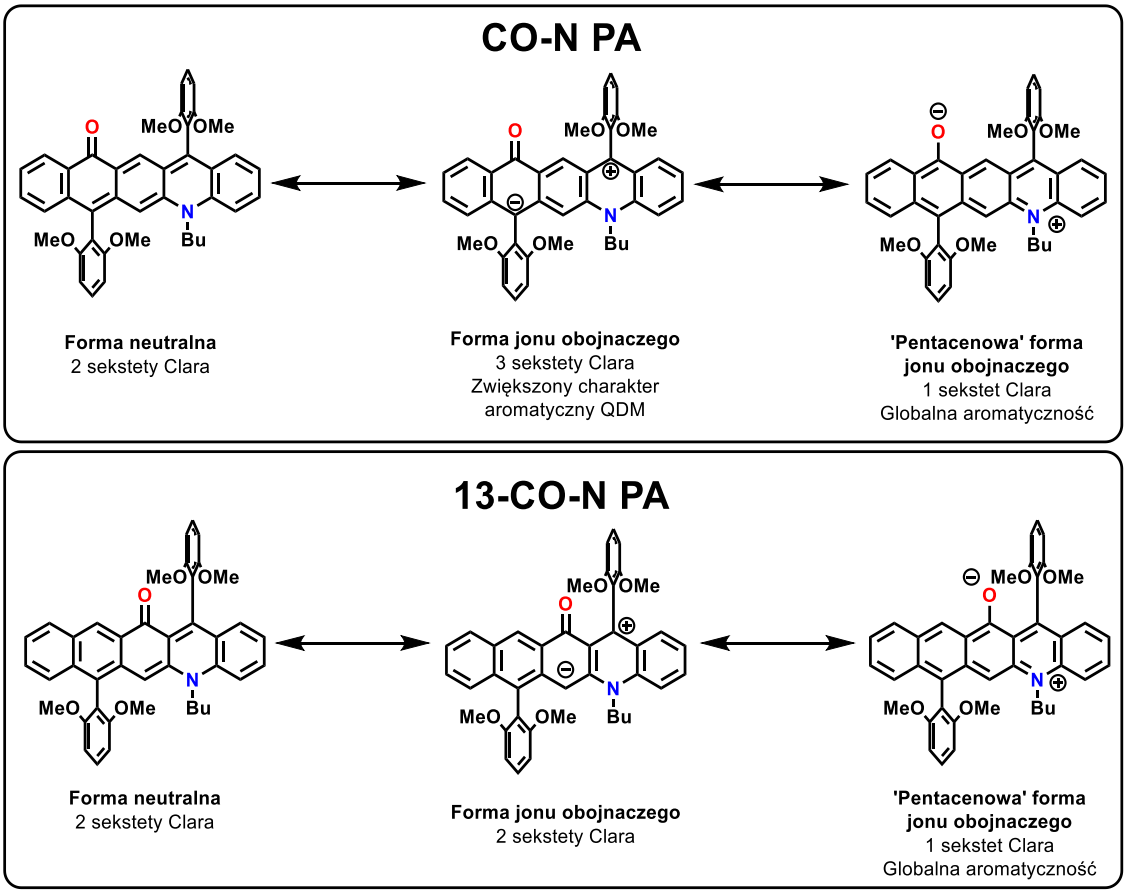
Pośród pochodnych typu akceptor-akceptor analogiczne podwójne odwracane poziomy redukcji występują wyłącznie dla **SO_2-SO_2 PA-a** (Rysunek 36c, c', $E_{red1,2}$ = −0.91 V; −1.42 V). Nieodwracalność redukcji drugiej pochodnej disulfonowej **SO_2-SO_2 PA-b** z podstawnikami 2,6-dimetoksyfenylowymi dobrze ilustruje stabilizujący wpływ podstawników **TIPSA.**



Rysunek 36 Woltamogramy cykliczne związków (a, a') **S-N PA-a**, (b, b') **SO_2-N PA-a** oraz (c, c') **SO_2-SO_2 PA-a**, zarejestrowane w rozszerzonych zakresach potencjałów: ujemnym (a–c) i dodatnim (a'–c'). Pomiary wykonano w roztworach 0.1 M (TBA)PF_6 w *o*-dichlorobenzennie wykorzystując elektrodę pracującą z węgla szklistego. Szybkość skanu: 100 $mV \cdot s^{-1}$.

3.5.6. Porównanie izomerów CO-N PA

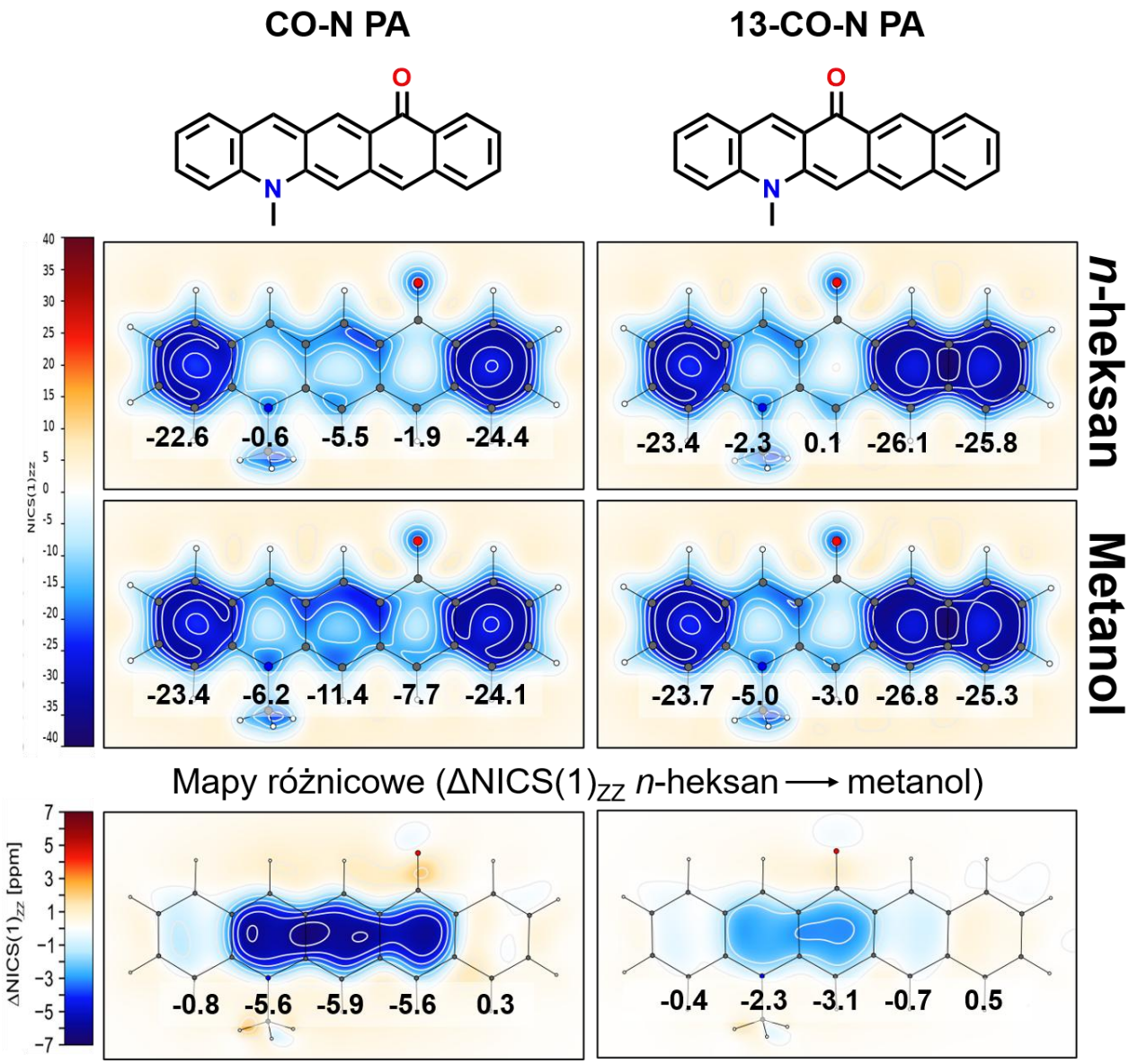
Nieoczekiwanym rezultatem prac nad syntezą docelowego analogu **CO-N PA** było otrzymanie jego izomeru **13-CO-N PA**, w którym grupa karbonylowa znajduje się w pozycji C13 zamiast C12, a więc w centralnym pierścieniu układu π. Nieznaczna zmiana strukturalna prowadzi do istotnych zmian we właściwościach nowego izomeru, co wynika ze skrócenia niearomatycznego fragmentu cząsteczki z *para*-chinodimetanu do butadienu i tym samym wyeliminowania proaromatycznego centralnego pierścienia, co wyklucza stabilizację przez formę rezonansową z trzema zlokalizowanymi sekstetami Clara (Rysunek 37).



Rysunek 37 Struktury rezonansowe **CO-N PA** i **13-CO-N PA**

Sąsiadujące pierścienie z wbudowanymi grupami aminową i karbonylową w dalszym ciągu tworzą układ donorowo-akceptorowy o modulowanym charakterze aromatycznym zależnym od polarności środowiska, natomiast w wyniku rozdzielenia analogu pentacenu na fragmenty benzenowy i naftalenowy efekt wzrostu natężenia prądu diatropowego w rozpuszczalnikach polarnych jest znacznie słabszy niż w przypadku cząsteczki z rdzeniem **QDM** (Rysunek 38, Tabela 7). Odmiennie od **CO-N PA**, pierścień akceptorowy ma silniejszy charakter

niearomatyczny i w środowisku niepolarnym działa jak swoisty separator dzielący cząsteczkę na część benzenową i naftalenową. Podobnie jak pozostałe donorowo-akceptorowe analogi pentacenu, **13-CO-N PA** wykazuje zdolność do modulacji charakteru aromatycznego w zależności od polarności rozpuszczalnika. W polarnym środowisku metanolu cząsteczka nabiera bardziej aromatycznego charakteru i wskazuje na pojawienie się globalnego prądu diatropowego – parametr $NICS(1)_{ZZ}$ na niearomatycznych pierścieniach B i C izomeru **13-CO-N PA** spada z odpowiednio −2.3 ppm i 0.1 ppm w *n*-heksanie do −5.0 ppm i −3.0 ppm w metanolu (Rysunek 38). Efekt ten jest jednak znacznie słabszy niż w izomerze **CO-N PA**, w którym wartości $NICS(1)_{ZZ}$ na niearomatycznych pierścieniach B, C i D spadają z odpowiednio −0.6 ppm, −5.5 ppm i −1.9 ppm w *n*-heksanie do odpowiednio −6.2 ppm, −11.4 ppm i −7.7 ppm w metanolu. **CO-N PA** posiada również słaby globalny prąd diatropowy już w skrajnie niepolarnym *n*-heksanie, podczas gdy w izomerze **13-CO-N PA** pojawia się on dopiero w octanie etylu.



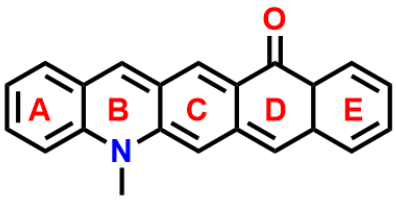
Rysunek 38 Mapy 2D NICS(1)zz izomerów **CO-N PA** (po lewej) i **13-CO-N PA** (po prawej) w *n*-heksanie i w metanolu oraz mapa różnicowa. Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD.

Według parametru HOMA, obliczonego w oparciu o geometrie uproszczonych struktur analogów **CO-N PA** i **13-CO-N PA** (brak podstawników bocznych na rdzeniu, podstawnik metylowy na grupie aminowej) uzyskanych z obliczeń DFT (LC-wHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z modelem rozpuszczalnika SMD), dla obu związków następuje stopniowy wzrost wartości parametru HOMA (wzrost charakteru aromatycznego na fragmencie niearomatycznym) wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika (Tabela 7). We fragmencie niearomatycznym analogu **CO-N PA** następuje zwiększenie wartości HOMA z 0.56 dla pierścienia B, 0.29 dla pierścienia C i −0.20 dla pierścienia D w *n*-heksanie do odpowiednio 0.64, 0.42 i 0.05 w metanolu, czyli wzrostu o 0.08, 0.13 i 0.25. Analogiczne

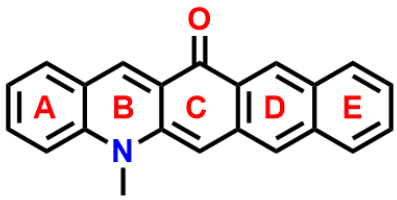
zmiany dla izomeru **13-CO-N PA** są znacznie słabsze – wartości HOMA dla pierścieni B i C wynoszą odpowiednio 0.54 i −0.24 w *n*-heksanie i wzrastają do odpowiednio 0.59 i −0.06 w metanolu, czyli o 0.05 i 0.18. Różnice w odpowiedzi związków na wzrost polarności rozpuszczalnika pokrywają się z wynikami analizy $NICS(1)_{ZZ}$.

Tabela 7 Porównanie wartości parametrów $NICS(1)_{ZZ}$ (w centrach pierścieni) oraz HOMA izomerów **CO-N PA** i **13-CO-N PA** obliczone w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD.

CO-N PA



13-CO-N PA



$NICS(1)_{ZZ}$										
Rozpuszczalnik	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
n-Heksan	-22.6	-0.6	-5.5	-1.9	-24.4	-23.4	-2.3	0.1	-26.1	-25.8
Octan etylu	-23.0	-3.0	-7.8	-3.9	-24.3	-23.6	-3.6	-0.9	-26.3	-25.6
Dichlorometan	-23.1	-3.8	-8.6	-4.7	-24.3	-23.6	-3.9	-1.4	-26.4	-25.5
Acetonitryl	-23.3	-5.0	-9.7	-5.6	-24.2	-23.7	-4.4	-1.7	-26.4	-25.4
Metanol	-23.4	-6.2	-11.4	-7.7	-24.1	-23.7	-5.0	-3.0	-26.8	-25.3
HOMA										
Rozpuszczalnik	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
n-Heksan	0.92	0.56	0.29	-0.20	0.93	0.93	0.54	-0.24	0.80	0.76
Octan etylu	0.90	0.59	0.34	-0.14	0.91	0.92	0.56	-0.20	0.80	0.75
Dichlorometan	0.90	0.60	0.35	-0.11	0.90	0.91	0.57	-0.17	0.80	0.74
Acetonitryl	0.89	0.62	0.38	-0.08	0.89	0.91	0.57	-0.16	0.80	0.74
Metanol	0.88	0.64	0.42	0.05	0.87	0.9	0.59	-0.06	0.80	0.73

W celu porównania właściwości fotofizycznych izomerów **CO-N PA** i **13-CO-N PA** w rozpuszczalnikach o różnej polarności próbki do pomiarów widm absorpcji przygotowałem poprzez rozcieńczenie stężonych roztworów bazowych w dichlorometanie pozostałymi rozpuszczalnikami w stosunku objętościowym 1:100. Otrzymane wyniki zebrałem w Tabela 8 oraz przedstawiłem na Wykres 8a-c.

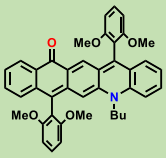
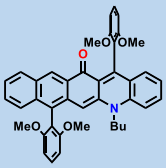
Analizując otrzymane wyniki pomiarów fotofizycznych możemy zaobserwować, że długości fal maksimów absorpcji oraz **13-CO-N PA** są silnie przesunięte hipsochromowo względem jego izomeru **CO-N PA** oraz posiadają niemal dwukrotnie niższe molowe współczynniki absorpcji (Wykres 8a-b). Przykładowo, w *n*-heksanie maksimum absorpcji **13-CO-N PA** leży przy 680 nm i posiada współczynnik molowy absorpcji 5100 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$, podczas gdy dla **CO-N PA** jest to odpowiednio 879 nm i 8800 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$. Występuje również

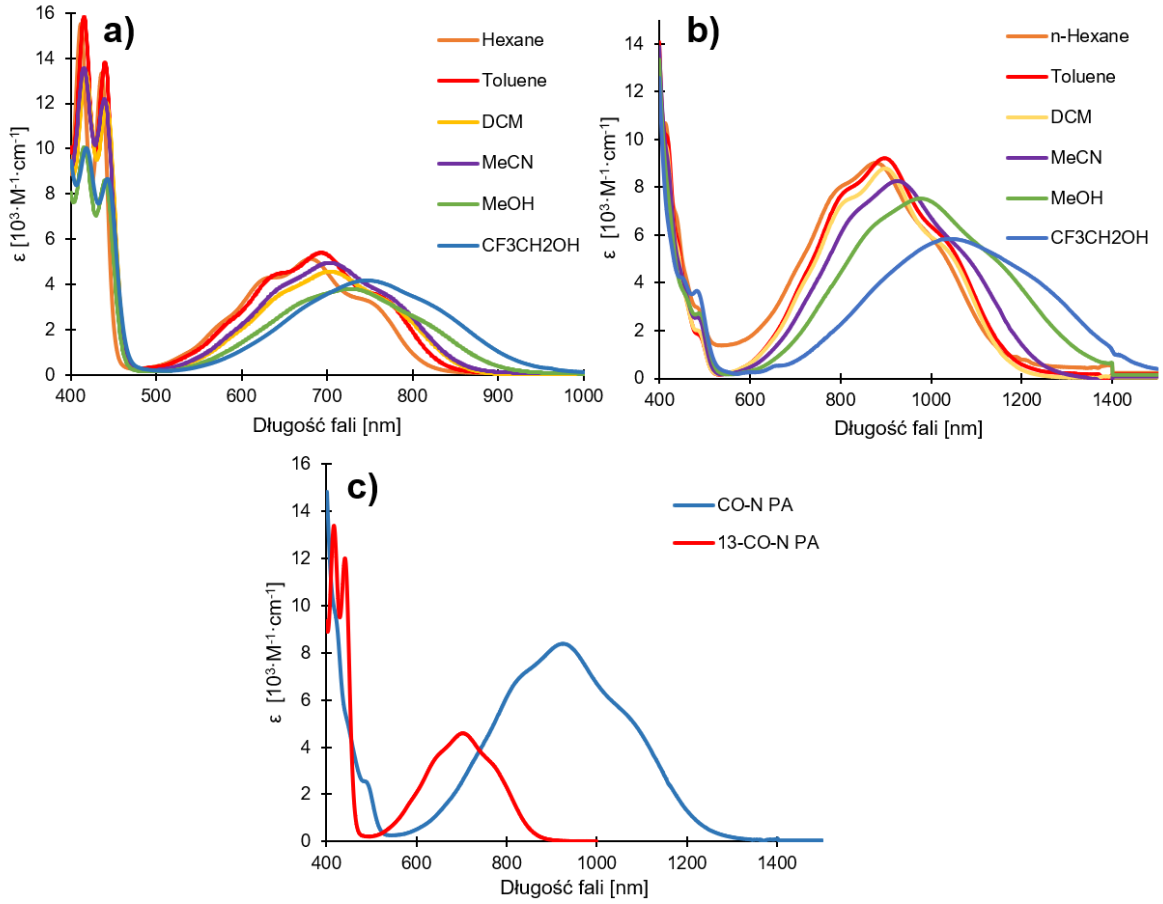
znaczna różnica w sile efektu solwatochromowego absorpcji między izomerami. Przy zwiększeniu polarności rozpuszczalnika z *n*-heksanu do 2,2,2-trifluoroetanolu obserwowane jest przesunięcie batochromowe maksimów absorpcji o 164 nm dla **CO-N PA**, oraz o 47 nm dla **13-CO-N PA**. Po przeliczeniu na liczbę falową, która jest liniowo proporcjonalna do energii promieniowania, zmiany te wynoszą odpowiednio 1790 cm^{-1} i 950 cm^{-1}. Oba związki wykazują również zbliżone kształty pasm absorpcji (Wykres 8c), co wskazuje na ten sam typ przejścia elektronowego.

Ponieważ obydwa izomery azakarbonylowego analogu pentacenu posiadają zwitterjonowe struktury rezonansowe z ładunkiem ujemnym zlokalizowanym na atomie tlenu grupy karbonylowej, ich właściwości fotofizyczne powinny być szczególnie wrażliwe na stabilizację przez tworzenie wiązań wodorowych z rozpuszczalnikiem. Tym samym powinien zwiększać się udział wspomnianej struktury rezonansowej w opisie struktury elektronowej tych związków. Ponieważ zaobserwowałem istotną różnicę w długościach fal maksimów absorpcji pomiędzy polarnym aprotycznym dimetylosulfotlenkiem a protycznym metanolem, postanowiłem wykonać również pomiary w znacznie silniejszym donorze wiązań wodorowych – 2,2,2-trifluoroetanolu. Gdy porównałem wyniki uzyskane dla obu donorów wiązań wodorowych, dla związku **CO-N PA** zaobserwowałem silne przesunięcie batochromowe absorpcji z 978 nm w metanolu do 1043 nm w 2,2,2-trifluoroetanolu (zmiana o 670 cm^{-1}), natomiast dla drugiego izomeru odpowiednio z 707 nm do 727 nm (zmiana o 390 cm^{-1}).

Różna siła odpowiedzi solwatochromowej izomerów może wynikać z różnic w stabilizacji aromatycznej ich form zwitterjonowych. Zgodnie z rozważaniami na temat form rezonansowych tych izomerów, które znalazły potwierdzenie w obliczeniach NICS, w środowisku polarnym rdzeń **QDM** obecny w **CO-N PA** ulega częściowej, ale znacznej aromatyzacji, co nie może mieć miejsca w przypadku izomeru **13-CO-N PA**. Zwitterjonowe formy rezonansowe **CO-N PA** powinny być więc energetycznie korzystniejsze w przypadku drugiego izomeru.

Tabela 8 Wyniki pomiarów fotofizycznych dla **CO-N PA** i **13-CO-N PA**.

Związek	Rozpuszczalnik	λ_{max} [nm]	$\overline{\nu}_{max}$ [cm^{-1}]	ε_{max} [M^{-1} cm^{-1}]
 **CO-N PA**	*n*-Heksan	879	11380	8800
	Toluen	898	11140	9000
	DCM	924	10820	8300
	MeCN	926	10800	8200
	DMSO	947	10560	8300
	MeOH	978	10230	7400
	2,2,2-trifluoroetanol	1043	9590	5700
 **13-CO-N PA**	*n*-Heksan	680	14710	5100
	Toluen	693	14430	5400
	DCM	691	14470	5400
	MeCN	703	14230	4600
	DMSO	702	14250	5000
	MeOH	707	14140	5700
	2,2,2-trifluoroetanol	727	13760	3800



Wykres 8 Widma absorpcji izomerów **13-CO-N PA** (a) i **CO-N PA** (b) w rozpuszczalnikach o różnej polarności oraz porównanie widm tych związków w dichlorometanie (c).

Niższy współczynnik molowy absorpcji, położenie maksimów absorpcji przy krótszych długościach fal, słabszy efekt solwatochromowy absorpcji oraz słabsza odpowiedź na zwiększenie siły donora wiązań donorowych w izomerze **13-CO-N PA** wskazują, że skrócenie fragmentu niearomatycznego z *para*-chinodimetanu do butadienu skutkuje niższym prawdopodobieństwem przejścia elektronowego oraz mniejszym udziałem zwitterjonowych struktur rezonansowych w porównaniu z **CO-N PA.**

4. Podsumowanie

Podsumowując przedstawione wyniki badań, w ramach niniejszej pracy opracowałem efektywne ścieżki syntetyczne prowadzące do szeregu silnie spolaryzowanych analogów pentacenu, w których atomy węgla w pozycjach C5 i C12 zastąpiłem grupami donorowymi i akceptorowymi. Analiza wyników obliczeń teoretycznych $NICS(1)_{ZZ}$ oraz MIC jednoznacznie wykazała wzmocnienie prądów diatropowych wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalników w analogach azafosfotlenkowym **POPh-N PA** oraz azasulfonowych

SO_2-N PA, jak również indukcję globalnego prądu diatropowego w analogu azakarbonylowym **CO-N PA**, świadczącą o uzyskaniu częściowego charakteru acenowego, co następnie potwierdziłem analizą pomiarów NMR. Skutkuje to występowaniem unikalnej właściwości modulacji charakteru aromatycznego cząsteczki poprzez zmianę polarności środowiska (rozpuszczalnika). Intensywność tego efektu zależy od stopnia polaryzacji wynikającego z funkcjonalizacji donorowo-akceptorowej (w analogu azakarbonylowym **CO-N PA** efekt jest najsilniejszy, słabszy w azasulfonowych **SO_2-N PA**, najsłabszy w azafosfotlenkowych **POPh-N PA**), co przejawia się zawężającą się przerwą energetyczną HOMO-LUMO wraz ze wzrostem polarności medium, silnym solwatochromizmem absorpcji i emisji oraz zmianą przesunięcia chemicznego atomów wodoru na centralnym pierścieniu *para*-chinodimetanowym. Wspomniane efekty są synergistycznym skutkiem desymetryzacji i polaryzacji układu **QDM**, co wykazałem poprzez porównanie właściwości donorowo-akceptorowych analogów pentacenu z niesymetrycznymi analogami zawierającymi dwa atomy donorowe oraz symetrycznymi analogami zawierającymi dwie grupy akceptorowe. Co więcej, właściwości optoelektroniczne oraz elektrochemiczne tych związków sugerują możliwość ich wykorzystania w elektronice organicznej. Disulfonowe analogi pentacenu, ze względu na ich bardzo silną absorpcję i emisję w zakresie pomarańczowym i czerwonym, wykazują duży potencjał do zastosowania jako barwniki fluorescencyjne.

W ramach pracy badawczej otrzymałem również szereg symetrycznych i niesymetrycznych analogów chinakrydonów, dla których obserwuje się systematyczne hipsochromowe przesunięcia absorpcji i emisji, zwiększone przesunięcia Stokesa oraz spadek wydajności kwantowej fluorescencji wraz ze wzrostem charakteru akceptorowego podstawników. Uzyskane wyniki oraz opracowane metody syntetyczne stanowią dobry punkt wyjścia do dalszych badań rozwojowych tych związków, np. optymalizacji strukturalnej pod kątem zastosowań w elektronice organicznej bądź jako barwników. Co ciekawe, silnie akceptorowe analogi disulfonowe i difosfotlenkowe wykazały odwracalną zmianę barwy w stanie stałym pod wpływem naświetlania laserem fioletowym. Dotychczas nie udało mi się poznać dokładnej natury tego zjawiska.

5. Część eksperymentalna

5.1. Informacje ogólne

Widma NMR rejestrowano na spektrometrach o częstotliwości 500 MHz (BRUKER lub Varian) lub 600 MHz (Varian). Przesunięcia chemiczne w widmach ^{1}H i ^{13}C NMR podano w δ (ppm) względem sygnałów resztkowych rozpuszczalników użytych jako standardów wewnętrznych. Widma masowe zarejestrowano na spektrometrze masowym Waters Synapt GS-2 przy użyciu metody jonizacji APCI. Chromatografię kolumnową z użyciem przepływu wymuszonego (flash) prowadzono na aparacie Teledyne Isco CombiFlash NextGen 300+ z użyciem żelu krzemionkowego (20–40 μm, rozmiar porów 60 Å, 400–632 mesh; lub 40–60 μm, rozmiar porów 55–60 Å, 230–400 mesh) jako fazy stacjonarnej. Chromatografię kolumnową manualną prowadzono na żelu krzemionkowym (rozmiar porów 60 Å, 230–400 mesh).

Dyfrakcję rentgenowską pojedynczych kryształów wykonywano na dyfraktometrze Dual Agilent SuperNova (źródło promieniowania - Cu). Podczas pomiaru kryształy utrzymywano w temperaturze 100.0(1) K. Struktury rozwiązano przy użyciu programu *Olex2*,[121] z wykorzystaniem programu *SHELXS*[122] metod bezpośrednich, a następnie udokładniano z użyciem pakietu *olex2.refine*[123] z minimalizacją Gaussa-Newtona lub z wykorzystaniem ShelXL 2018/3[124] z minimalizacją metodą najmniejszych kwadratów. Badania wykonane przez dr Romana Luboradzkiego (Instytut Chemii Fizycznej PAN) oraz dr inż. Maję Morawiak (Instytut Chemii Organicznej PAN).

Widma absorpcji UV-VIS-NIR rejestrowano na spektrofotometrze Shimadzu UV-3600i Plus UV-VIS-NIR lub Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS, zaś widma fluorescencji na spektrofluorymetrze Edinburgh Instruments FLS1000 z użyciem zewnętrznego źródła wzbudzenia – lasera diodowego 658.7 nm (30.0 mW). Pomiary widm fluorescencji oraz fotostabilności wykonane we współpracy z dr Olafem Morawskim (Instytut Fizyki PAN).

Struktury rentgenowskie oraz zoptymalizowane metodą DFT modele 3D wizualizowano przy użyciu oprogramowania *Mercury*.[125] Rzuty dwuwymiarowe systemów π uwzględniających długości wiązań zostały wygenerowane z wykorzystaniem autorskich skryptów Pythona *xyz2BL.py* przygotowanych przez dr Marka Grzybowskiego, dostępnych na: https://github.com/mrkgrb/DFT-visualizer

Wszystkie pomiary elektrochemiczne wykonano przy użyciu potencjostatu Gamry Reference 600 (Gamry Instruments, USA) z oprogramowaniem Gamry Framework software (v7.8.2), wobec pary redoks ferrocen/jon ferroceniowy (Fc/Fc^{+}) jako wzorca wewnętrznego.

Pomiary wykonane we współpracy z dr Krzysztofem Noworytą (Instytut Chemii Fizycznej PAN).

Wszystkie reakcje przeprowadziłem w rozpuszczalnikach bezwodnych oraz w atmosferze gazu neutralnego (argonu), o ile w tekście nie zaznaczyłem inaczej. Kolby Schlenka przed użyciem suszyłem, ogrzewając je palnikiem pod próżnią. Wszystkie zakupione odczynniki stosowałem bez dalszego oczyszczania.

Związki **4**,[126] **18,**[127] acetal etylenowy 2-bromobenzaldehydu,[128] **tBu-S-S QA**,[56] oraz **S-S PA-a**[56] otrzymałem według znanych procedur literaturowych.

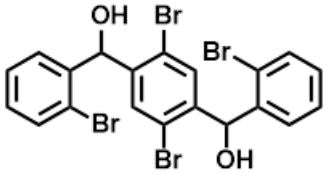
Dezaktywacja żelu krzemionkowego

W niektórych procedurach wspominam o wykorzystaniu „dezaktywowanego żelu krzemionkowego". Ma to na celu neutralizację kwasowości powierzchni krzemionki, która utrudniała niektóre podziały.

Dezaktywacja krzemionki: Do zawiesiny krzemionki w dichlorometanie w kolbie okrągłodennej dodano wodę (1 g na 20 g krzemionki). Kolbę podłączono do wyparki obrotowej i obracano do momentu uzyskania jednorodnej zawiesiny. Następnie odparowano dichlorometan do sucha, otrzymując sypką, dezaktywowaną krzemionkę, którą wykorzystano bezpośrednio do chromatografii.

5.2. Procedury syntetyczne

Diol 5

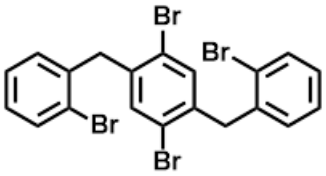


W wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia) wymieszano 1,2-dibromobenzen (12.5 mL, 104.0 mmol) z suchym tetrahydrofuranem (150 mL). Mieszaninę schłodzono do -15 °C, a następnie przez wkraplacz z wyrównywaniem ciśnień powoli wkroplono roztwór iPrMgCl·LiCl (3.0 M w tetrahydrofuranie, 104.0 mmol, 80 mL) w ciągu 15 minut. Wkraplacz następnie usunięto, zaś kolbę Schlenka zamknięto septum z balonem wypełnionym argonem i mieszaninę mieszano w -15 °C przez 1 h. W oddzielnej kolbie Schlenka zawieszono aldehyd **4** (11.7 g, 40.0 mmol) w suchym tetrahydrofuranie (150 mL), schłodzono do -15 °C, a następnie przeniesiono do niej mieszaninę z pierwszej kolby Schlenka za pomocą kaniuli. Mieszaninę pozostawiono do powolnego ogrzania do temperatury pokojowej i mieszano przez noc. Reakcję zakończono poprzez dodanie nasyconego roztworu chlorku amonu (100 mL) oraz wody (100 mL), a następnie trzykrotnie ekstrahowano octanem etylu. Połączone fazy organiczne przemyto solanką i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Środek suszący odsączono. Rozpuszczalniki usunięto na wyparce obrotowej, a następnie surowy produkt rozpuszczono w mieszaninie toluenu (150 mL), octanu etylu (150 mL) i izopropanolu (100 mL), po czym wytrącono diol **5** poprzez dodanie *n*-heksanu (400 mL). Po odsączeniu osadu produkt otrzymano jako krystaliczne białe ciało stałe (18.6 g, 30.8 mmol, 77%).

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 7.62 – 7.55 (m, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.39 – 7.34 (m, 1H), 7.26 – 7.19 (m, 2H), 6.24 (s, 1H), 6.02 (d, J = 3.2 Hz, 1H)

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{20}H_{13}Br_4O^+$: 584.7700 $[M - OH]^+$, zmierzono: 584.7704.

Związek 2

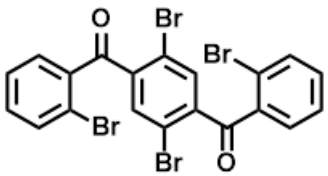


W wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia) diol **5** (10.66 g, 17.6 mmol, 1.0 ekw.) zawieszono w lodowatym kwasie octowym (200 mL). Mieszaninę przedmuchano argonem przez 5 minut, a następnie powoli dodano kwas jodowodorowy (57%$_{wag.}$, 18.5 mL, 141.0 mmol, 8.0 ekw.) za pomocą strzykawki. Reakcję mieszano w temperaturze 130 °C przez 2 h, czemu towarzyszyło jej ciemnienie. Mieszaninę następnie przemywano nasyconym roztworem siarczanu(IV) sodu aż do odbarwienia, następnie roztworem 1 M_{aq} NaOH aż do neutralnego pH, a finalnie trzykrotnie ekstrahowano toluenem. Połączone warstwy organiczne

przemyto solanką i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Środek suszący odsączono, rozpuszczalniki odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a surowy produkt rozpuszczono w mieszaninie chloroformu (50 mL) i izopropanolu (10 mL), po czym wytrącono przy użyciu *n*-heksanu (200 mL). Związek **2** (7.71 g, 13.5 mmol, 79%) uzyskano w postaci białego proszku.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.63 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 1H), 7.28 (td, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.17 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.06 (dd, *J* = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 4.16 (s, 2H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 139.6, 138.6, 134.7, 133.4, 131.3, 128.9, 128.2, 125.3, 124.3, 41.9.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{20}H_{13}Br_4$-H^+: 568.7751 $[M - H]^-$, zmierzono: 568.7747

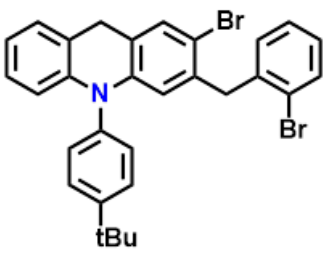
Diketon 4



W kolbie okrągłodennej diol **5** (3.23 g, 4.5 mmol) oraz 3.6 g celitu zostały zawieszone w dichlorometanie (140 mL). Zawiesinę przedmuchano argonem przez 20 min, po czym dodano PCC (2.91 g, 13.5 mmol). Reakcję mieszano w temperaturze pokojowej przez noc, po czym przesączono pod obniżonym ciśnieniem przez cienką warstwę żelu krzemionkowego w celu usunięcia nieorganicznych zanieczyszczeń. Rozpuszczalniki odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a surowy produkt rozpuszczono w gorącym chloroformie i wytrącono metanolem. Diketon **1** (2.33 g, 3.9 mmol, 85%) uzyskano jako krystaliczny biały proszek.

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 7.86 (s, 1H), 7.83 – 7.78 (m, 1H), 7.62 – 7.59 (m, 1H), 7.56 – 7.53 (m, 2H).
^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 192.8, 142.6, 136.7, 134.9, 134.4, 134.2, 132.5, 128.2, 120.7, 119.0.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{20}H_{11}O_2Br_4$+H^+: 598.7493 $[M + H]^+$, zmierzono: 598.7509.

Akrydan 7a



Związek **2** (5.76 g, 10.0 mmol, 1.0 ekw.), octan palladu(II) (45 mg, 200 µmol, 2 mol%), XantPhos (174 mg, 300 µmol, 3 mol%) oraz węglan cezu (9.97 g, 30.6 mmol, 3.05 ekw.) umieszczono pod przepływem argonu w wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia). Przy pomocy linii próżniowej z kolby usunięto

powietrze i wypełniono ją argonem (czynność tę powtórzono 3 razy), a następnie dodano toluen (80 mL). Mieszaninę ponownie trzykrotnie odgazowano, po czym dodano 4-*tert*-butylanilinę **6** (1.6 mL 10.0 mmol, 1.0 ekw.). Kolbę szczelnie zamknięto i ostrożnie odgazowano trzy razy, a następnie reakcję mieszano w 115 °C przez 12 h. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej, kolbę otwarto i pod przepływem argonu wsypano octan palladu(II) (45 mg, 200 μmol, 2 mol%) i RuPhos (187 mg, 400 μmol, 4 mol%). Przy pomocy linii próżniowej z kolby usunięto powietrze i wypełniono ją argonem (czynność tę powtórzono 3 razy), a następnie kolbę zamknięto szczelnie i mieszano w 115 °C przez kolejne 72 h. Reakcję zgaszono wodą i trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Środek suszący został odsączony, po czym do uzyskanej mieszaniny dodano żel krzemionkowy (ok. 5 g) i odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Mieszaninę rozdzielono chromatograficznie (żel krzemionkowy, dichlorometan/heksan 1/7 → 1/4). Akrydyna **7a** (1.22 g) eluowała jako pierwsza, następnie mieszanina **7a** i niedocyklizowanego półproduktu **7b** (3.83 g) w proporcji molowej ok. 1:1, tworząca po wysuszeniu ciemny olej

Mieszaninę 1:1 **7a** i **7b** (3.83 g, ok. 3.2 mmol każdego związku) rozpuszczono w toluenie, przeniesiono do wygrzanej kolby Schlenka (opalarka/próżnia) i odparowano rozpuszczalniki pod obniżonym ciśnieniem do uzyskania ciemnego lepkiego oleju. Olej suszono na pompie olejowej w 100 °C przez 1 h, a następnie kolbę trzykrotnie odgazowano i napełniono argonem. Pod przepływem argonu dodano octan palladu(II) (22 mg, 96 μmol, 3 mol%), tBu_3PH^+ BF_4^- (55 mg, 191 μmol, 6 mol%) oraz węglan cezu (1.56 g, 4.8 mmol, 1.5 ekw.). Przy pomocy linii próżniowej z kolby ponownie usunięto powietrze i wypełniono ją argonem (czynność tę powtórzono 3 razy), a następnie dodano toluen (40 mL) i mieszaninę płukano argonem przez ok. 5 minut. Następnie kolbę szczelnie zamknięto, ponownie trzykrotnie odgazowano i napełniono argonem. Reakcję mieszano w 115 °C przez 12 h. Reakcję wygaszono wodą i trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Środek suszący odsączono, po czym do mieszaniny dodano krzemionkę (ok. 5 g) i rozpuszczalniki odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Produkty rozdzielono metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, dichlorometan/heksan 1/7 → 1/4).

Otrzymany surowy produkt połączono z frakcją z poprzedniej reakcji, rozpuszczono w gorącej mieszaninie toluenu (10 mL) i izopropanolu (1 mL), a następnie wytrącono przy użyciu *n*-heksanu (10 mL). Akrydynę **7a** (2.78 g, 4.9 mmol, 49 %) uzyskano jako żółtawe ciało stałe.

Ważne! Produkt jest światłoczuły i należy go przechowywać w lodówce w atmosferze gazu neutralnego. W przeciwnym razie w krótkim czasie utlenia się do ciemnożółtej soli akrydyniowej

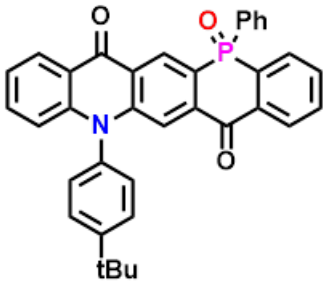
^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.55 – 7.49 (m, 2H), 7.47 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 1H), 7.35 (t, *J* = 1.0 Hz, 1H), 7.13 (td, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 7.11 – 7.07 (m, 2H), 7.03 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 6.96 – 6.89 (m, 2H), 6.84 (td, *J* = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 6.16 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1H), 5.88 (s, 1H), 4.19 (s, 2H), 3.96 (s, 2H), 1.40 (s, 10H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 151.7, 142.9, 142.8, 139.4, 137.9, 137.0, 133.0, 132.1, 131.1, 130.3, 128.7, 128.4, 128.0, 127.8, 127.1, 125.1, 121.6, 121.0, 120.7, 116.6, 114.9, 114.5, 42.2, 35.0, 31.6, 31.5.
HR-MS (ESI): *m/z* oblicz. dla $C_{30}H_{27}Br_2N+H^+$: 558.0432 $[M + H]^+$, zmierzono: 558.0427.

Ogólna procedura syntezy amnalogów azafosfotlenkowych chinakrydonu POPh-N QA i POtBu-N QA w ścieżce pierwszej

Akrydan **7a** (1.0 ekw.) wprowadzono pod przepływem argonu do wygrzanej kolby Schlenka (opalarka/próżnia). Przy pomocy linii próżniowej z kolby usunięto powietrze i wypełniono ją argonem (czynność tę powtórzono 3 razy), a następnie dodano eter dietylowy. Zawiesinę schłodzono do -78 °C, po czym wkroplono *tert*-butylolit (tBuLi, 1.89 M w heksanie, 4.0 ekw.). Reakcję mieszano w -78 °C przez 15 minut, po czym usunięto łaźniałaźnię acetonową i pozostawiono mieszaninę do powolnego ogrzania do ok. 0 °C, sygnalizowanej przez stopienie się szronu na ściankach. Kolbę następnie zanurzono w łaźni lodowej i mieszano w 0 °C przez 45 minut, a następnie wkroplono odpowiednią dichlorofosfinę (1.1 ekw.). Reakcję mieszano przez 20 minut w 0 °C, następnie usunięto łaźnię lodową i mieszano przez 1.5 h w temperaturze pokojowej. Do reakcji wkroplono nadtlenek diwodoru (30%$_{mas.}$, 20.0 ekw.) i mieszano przez kolejne 40 minut, czemu towarzyszyła zmiana barwy roztworu. Reakcję zakończono poprzez dodanie wody i trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Środek suszący odsączono, a następnie mieszaninę odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem.
Oleistą pozostałość rozpuszczono w tetrahydrofuranie, a następnie do roztworu dodano bromek tetrabutyloamoniowy (TBAB, 0.1 ekw.) oraz sproszkowany wodorotlenek sodu (10.0 ekw.). Kolbę zamknięto septum z igłą, przez którą delikatnie przepuszczano suche powietrze. Reakcję intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 2 h, czemu towarzyszyły jej stopniowe ciemnienie oraz pojawienie się zielonej fluorescencji. Reakcję wygaszono wodą i roztworem

2 M_{aq} HCl, po czym trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Po odsączeniu środka suszącego do mieszaniny dodano żel krzemionkowy (ok. 2 g), a następnie rozpuszczalniki odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Produkty zostały wyizolowane metodą chromatografii kolumnowej.

POPh-N QA



Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną, używając następujących ilości reagentów: związku **7a** (562 mg, 1.00 mmol, 1.0 ekw.) i tBuLi (1.86 M w heksanach, 2.1 mL, 4.00 mmol 4.0 ekw.) w 15 mL eteru dietylowego oraz dodawano dichlorofenylofosfinę (150 µl, 1.10 mmol, 1.1 ekw.), gasząc reakcję perhydrolem (~30%$_{wag}$, 4 mL, 20.0 mmol, 20.0 ekw.). Proces utleniania wykonano z wykorzystaniem sproszkowanego wodorotlenku sodu (400 mg, 10.0 mmol) i bromku tetrabutyloamoniowego (32 mg, 0.10 mmol, 10 mol%) w 20 mL tetrahydrofuranu Oczyszczanie prowadzono metodą chromatografii kolumnowej flash (żel krzemionkowy, dichlorometan/metanol 98/2 → 95/5), uzyskując produkt jako jasnożółty proszek wykazujący zieloną fluorescencję (316 mg, 0.57 mmol, 51 %).

Sprzężenie ^{31}P–^{13}C powoduje komplikację widma ^{13}C NMR i uniemożliwia pełne przypisanie wszystkich sygnałów, dlatego podano jedynie listę zaobserwowanych wartości.

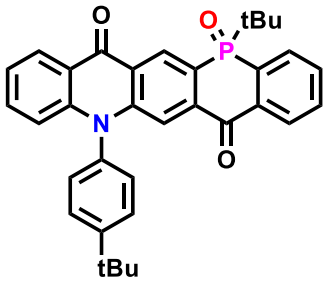
^{1}H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.08 (d, *J* = 13.4 Hz, 1H), 8.49 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 1H), 8.32 (ddd, *J* = 8.0, 4.7, 1.3 Hz, 1H), 8.03 (ddd, *J* = 12.7, 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.82 (dq, *J* = 6.1, 1.9 Hz, 2H), 7.80–7.72 (m, 2H), 7.63–7.56 (m, 3H), 7.47 (td, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 1H), 7.42–7.32 (m, 5H), 6.84 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 1.52 (s, 9H).

^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ 183.0, 183.0, 177.2, 154.1, 145.6, 144.2, 138.7, 138.6, 136.4, 136.4, 135.7, 135.1, 134.6, 134.5, 134.4, 133.9, 133.0, 132.9, 132.8, 132.3, 132.2, 131.6, 131.6, 131.3, 131.3, 129.6, 129.5, 129.5, 129.4, 129.2, 129.1, 128.8, 128.7, 127.4, 125.1, 124.5, 124.4, 124.3, 123.2, 123.0, 119.0, 118.9, 118.1, 35.4, 31.6.

^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ 2.31.

HR-MS (ESI): *m/z* oblicz. dla $C_{36}H_{28}NO_3P+H^+$: 554.1880 $[M + H]^+$, zmierzono: 554.1887.

POtBu-N QA



Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną, używając następujących ilości reagentów: związek **7a** (281 mg, 0.50 mmol, 1.0 ekw.) i tBuLi (1.1 mL, 1.86 M w heksanach, 2.00 mmol, 4.0 ekw.) w eterze dietylowym (9 mL) oraz dodawano dichloro-*tert*-butylofosfiny (550 µl, 1.0 M w eterze dietylowym, 0.55 mmol, 1.1 ekw.), gasząc reakcję perhydrolem (~30%$_{wag}$, 1.0 mL, 10.0 mmol, 20.0 ekw.). Proces utleniania wykonano ze sproszkowanego wodorotlenku sodu (200 mg, 5.00 mmol, 10.0 ekw.) i bromku tetrabutyloamoniowego (16 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) w tetrahydrofuranie (20 mL). Oczyszczanie metodą chromatografii kolumnowej (zrównowagowany żel krzemionkowy, dichlorometan/metanol/kwas octowy 98/2/0.1) dało produkt w postaci jasnożółtego proszku wykazującego zieloną fluorescencję (84 mg, 0.16 mmol, 31%).

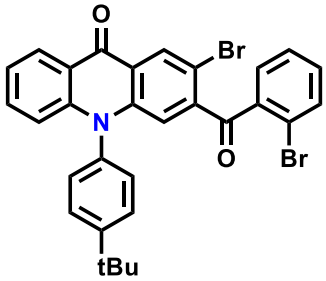
^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.16 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H), 8.53 (dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, 1H), 8.19 (ddd, *J* = 8.0, 4.2, 1.3 Hz, 1H), 8.15 (ddd, *J* = 10.9, 7.5, 1.3 Hz, 1H), 7.85–7.70 (m, 6H), 7.58 (ddd, *J* = 8.7, 7.0, 1.7 Hz, 1H), 7.40 (dd, *J* = 8.2, 2.4 Hz, 1H), 7.38–7.30 (m, 2H), 6.84 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 1.50 (s, 9H), 1.01 (d, *J* = 15.6 Hz, 9H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 183.8, 183.7, 176.9, 153.6, 145.1, 145.0, 143.7, 139.7, 139.6, 137.3, 137.3, 135.3, 134.0, 132.9, 132.8, 132.6, 132.6, 132.3, 132.3, 131.8, 131.8, 131.7, 131.0, 129.1, 129.1, 128.5, 128.5, 128.3, 127.0, 123.1, 123.0, 122.7, 122.7, 121.7, 120.9, 117.9, 117.8, 117.6, 35.0, 34.4, 33.8, 31.1, 23.6.

^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ 21.82.

HR-MS (ESI): *m/z* oblicz. dla $C_{34}H_{32}NO_3P+H^+$: 534.2193 $[M + H]^+$, zmierzono: 534.2203.

Akrydon 8 oraz azafluorenowy analog chinakrydonu (N-Fl QA)



Do wygrzanej kolby Schlenka (opalarka/próżnia) pod przepływem argonu wprowadzono diketon **1** (1.51 g, 2.50 mmol, 1.0 ekw.), octan palladu(II) (28 mg, 125 µmol, 5 mol%), XantPhos (145 mg, 250 µmol, 10 mol%) oraz węglan cezu (2.44 g, 7.50 mmol, 3.0 ekw.). Kolbę trzykrotnie odgazowano i napełniono argonem, a następnie dodano toluen (90 mL). Mieszaninę ponownie trzykrotnie odgazowano, po czym dodano 4-*tert*-butylanilinę **6** (400 µl, 2.50 mmol, 1.0 ekw.). Kolbę szczelnie zamknięto i ostrożnie odgazowano trzy razy, po czym reakcję mieszano

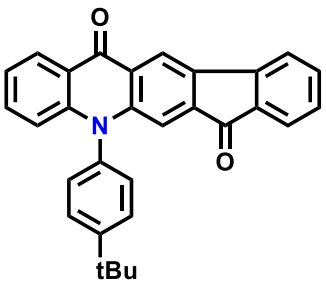
w temperaturze 115 °C przez 12 h. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej reakcję wygaszono poprzez dodanie wody i trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone frakcje organiczne przemyto solanką i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Środek suszący został odsączony, po czym do mieszaniny dodano żel krzemionkowy (ok. 5 g) i odparowano rozpuszczalniki do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Produkty rozdzielono metodą chromatografii kolumnowej (zrównowagowany żel krzemionkowy; toluen/dichlorometan/octan etylu 80/20/2). Akrydon **8** (489 mg, 0.83 mmol, 33%) eluował jako pierwszy, a po osuszeniu uzyskano go jako żółty proszek wykazujący zieloną fluorescencję. Jako drugi eluował **N-Fl QA** (74 mg, 0.18 mmol, 7 %) w postaci czerwonego proszku.

Akrydon 8

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 8.79 (s, 1H), 8.60 – 8.54 (m, 1H), 7.64 – 7.57 (m, 3H), 7.54 (ddd, *J* = 8.7, 6.9, 1.7 Hz, 1H), 7.41 – 7.35 (m, 1H), 7.35 – 7.29 (m, 3H), 7.25 – 7.18 (m, 2H), 6.88 (s, 1H), 6.85 – 6.79 (m, 1H), 1.40 (s, 8H).

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{30}H_{23}Br_2NO_2$+H^+: 588.0174 $[M + H]^+$, zmierzono: 588.0178.

Aza-fluorenono chinakrydon (N-Fl QA)

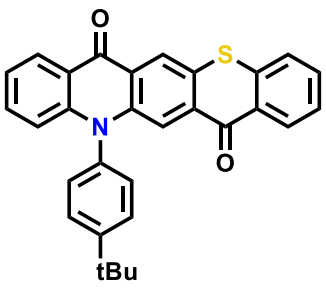


^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.61 (s, 1H), 8.45 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 7.79 – 7.75 (m, 2H), 7.73 (dt, *J* = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 7.59 (dd, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 1H), 7.56 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 7.51 (ddd, *J* = 8.5, 6.9, 1.7 Hz, 1H), 7.38 – 7.32 (m, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 2H), 7.14 (s, 1H), 6.77 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 1.49 (s, 9H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 192.5, 176.9, 153.2, 144.6, 143.9, 143.2, 138.1, 135.4, 135.4, 134.7, 134.5, 133.2, 128.9, 128.4, 128.0, 126.6, 124.5, 124.1, 122.1, 122.1, 120.8, 118.2, 117.3, 113.9, 34.8, 30.9, 29.5.

HR-MS (ESI): *m/z* oblicz. dla $C_{30}H_{23}NO_2$+H^+: 430.1811 $[M + H]^+$, zmierzono: 430.1807.

Aza-tia chinakrydon (S-N QA)

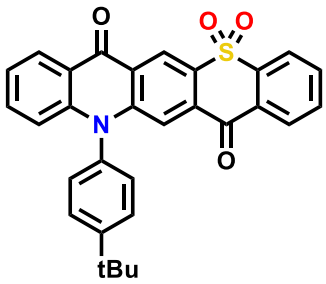


W wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia) pod przepływem argonu akrydon **7** (312 mg, 0.53 mmol, 1.0 ekw.) oraz dziewięciowodny siarczek sodu (127 mg, 0.53 mmol, 1.0 ekw.) rozpuszczono w suchym *N,N*-dimetyloformamidzie (10 mL). Kolbę zamknięto septą wyposażoną w balonik wypełniony argonem i mieszano w temperaturze 70 °C przez 12 h. Po ochłodzeniu reakcji

do temperatury pokojowej, mieszaninę trzykrotnie ekstrahowano chloroformem, a następnie połączone frakcje organiczne przemyto roztworem 1 M_{aq} NaOH. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Środek suszący został odsączony, po czym przesącz odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Oleistą pozostałość rozpuszczono w gorącym toluenie, a następnie produkt strącono poprzez powolne dodawanie metanolu. Otrzymano diketon **S-N QA** (74 mg, 0.16 mmol, 30%) jako pomarańczowy proszek o pomarańczowej fluorescencji.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.77 (s, 1H), 8.51–8.42 (m, 2H), 8.06 (s, 1H), 7.84–7.80 (m, 3H), 7.68–7.59 (m, 3H), 7.44 (ddd, *J* = 8.2, 6.0, 2.1 Hz, 1H), 7.41–7.37 (m, 3H), 7.27 (ddd, *J* = 7.9, 6.8, 0.9 Hz, 1H), 6.83 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 1.53 (s, 12H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 179.5, 177.1, 153.3, 144.0, 141.1, 137.9, 135.7, 134.0, 132.6, 131.9, 129.7, 129.2, 128.3, 128.3, 128.2, 127.0, 126.1, 126.0, 125.1, 124.3, 121.6, 121.5, 118.2, 117.2, 53.8, 53.6, 53.4, 53.2, 53.0, 35.0, 31.1.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{30}H_{23}NO_2S+H^+$: 462.1522 $[M + H]^+$, zmierzono: 462.1521.

Aza-sulfonowy chinakrydon (SO_2-N QA)



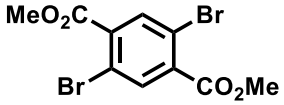
W kolbie okrągłodennej rozpuszczono **S-N QA** (30 mg, 65 µmol, 1.0 ekw.) w DCM (2 mL). Kolbę zamknięto septą wyposażona w balon wypełniony argonem, po czym dodano roztwór mCPBA (32 mg, 77%$_{mas}$, 143 µmol, 2.2 ekw.) rozpuszczonego w 1 mL dichlorometanu. Reakcję mieszano przez noc w temperaturze pokojowej, po czym zgaszono ją wodą i trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Środek suszący został odsączony, przesącz odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Surowy produkt rekrystalizowano z mieszaniny chloroform/metanol, uzyskując związek **SO_2-N QA** (29 mg, 59 µmol, 90%) jako jasnożółty proszek o żółtej fluorescencji.

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 9.39 (s, 1H), 8.60–8.56 (m, 1H), 8.23–8.19 (m, 2H), 7.86 (td, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H), 7.78–7.72 (m, 4H), 7.59 (ddd, *J* = 8.6, 6.9, 1.7 Hz, 1H), 7.38 (ddd, *J* = 8.0, 7.0, 1.0 Hz, 1H), 7.32–7.28 (m, 2H), 6.80 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 1.49 (s, 11H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 178.8, 176.5, 153.9, 145.0, 143.6, 141.6, 134.9, 134.8, 134.6, 133.7, 133.1, 132.2, 131.3, 129.2, 128.9, 128.5, 127.5, 125.5, 123.7, 123.6, 123.4, 122.6, 118.9, 117.7, 35.2, 31.4, 29.7.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{30}H_{23}NO_4S+H^+$: 494.1421 $[M + H]^+$, zmierzono: 494.1431.

2,5-dibromotereftalan dimetylu (3)



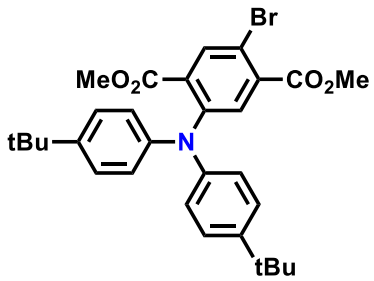
Kwas **9** (20.7 g, 64.0 mmol) zawieszono w metanolu (400 mL) z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego (4 mL, 98%) i ogrzewano do refluksu (temperatura łaźni olejowej: 90 °C) przez 48 h. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej w lodówce, osad odsączono, przemyto metanolem i wysuszono, otrzymując ester **9** (20.3 g, 57.6 mmol, 90 %) w postaci krystalicznego białego ciała stałego.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.05 (s, 2H), 3.95 (s, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 164.7, 136.8, 135.6, 120.3, 53.1.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{10}H_8O_4Br_2 + H^+$: 350.8867 $[M + H]^+$, zmierzono: 350.8867.

Ester 11



Ester **3** (5.28 g, 15.0 mmol, 1.5 ekw.), bis(4-(*tert*-butylo)fenylo)amina **10** (2.81 g, 10.0 mmol, 1.0 ekw.), octan palladu(II) (168 mg, 0.75 mmol, 7.5 mol%), XantPhos (651 mg, 1.13 mmol, 11.3 mol%) oraz bezwodny fosforan(V) potasu (4.25 g, 20.0 mmol, 2.0 ekw.) umieszczono w wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia). Przy pomocy linii próżniowej z kolby usunięto powietrze i wypełniono ją argonem, po czym dodano bezwodny toluen (100 mL). Następnie ponownie usunięto powietrze z kolby i wypełniono ją argonem. Kolbę szczelnie zamknięto i mieszano w temperaturze 120 °C przez 48 h. Po ochłodzeniu mieszaninę rozcieńczono wodą i trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym siarczkiem sodu i odsączono. Do przesączu dodano Celite (ok. 10 g) i odparowano rozpuszczalniki do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany proszek oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej flash (żel krzemionkowy, *n*-heksan/octan etylu 99/1 → 95/5), otrzymując surowy ester **11** w postaci pomarańczowego oleju. Rozcieńczenie metanolem (20 mL) i schłodzenie w lodówce

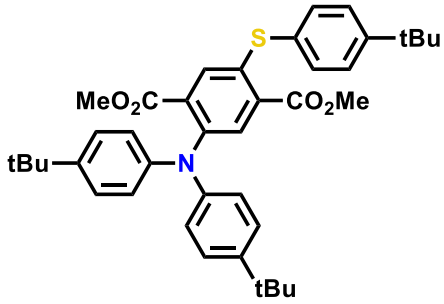
spowodowały krystalizację produktu. Po odsączeniu otrzymano produkt **11** (4.09 g, 7.40 mmol, 74%) w postaci żółtego proszku o pomarańczowo-żółtej fluorescencji.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.82 (s, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.29–7.22 (m, 4H), 6.93–6.86 (m, 4H), 3.84 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 1.30 (s, 18H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 166.2 (2 sygnały), 146.5, 146.4, 145.0, 136.5, 136.3, 132.1, 130.6, 126.5, 123.2, 114.2, 53.0, 52.3, 34.6, 31.5.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{30}H_{34}NO_4Br + H^+$: 552.1749 $[M + H]^+$, zmierzono: 552.1753.

Ester 12 (S-N)



Ester **11** (4.09 g, 7.40 mmol, 1.0 ekw.), octan palladu(II) (166 mg, 740 µmol, 10 mol%), XantPhos (482 mg, 833 µmol, 11.3 mol%) oraz bezwodny fosforan(V) potasu (980 mg, 4.62 mmol, 0.62 ekw.) wsypano pod przepływem argonu do wygrzanej kolby Schlenka (opalarka/próżnia). Przy pomocy linii próżniowej z kolby usunięto powietrze i wypełniono ją argonem, po czym dodano toluen (80 mL). Następnie ponownie trzykrotnie usunięto powietrze i napełnieniono argonem. Dodano 4-*tert*-butylobenzenotiol (1.6 mL, 9.25 mmol, 1.25 ekw.), a kolbę szczelnie zamknięto. Reakcję mieszano w temperaturze 120 °C przez 24 h. Po ochłodzeniu mieszaninę rozcieńczono wodą i trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym siarczanem sodu i odsączono. Do przesączu dodano Celite (ok. 10 g) i odparowano rozpuszczalniki do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskany surowy produkt poddano chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, toluen jako eluent), otrzymując surowy **12** w postaci pomarańczowego oleju. Produkt rekrystalizowano przez powolne dodawanie metanolu (20 mL) do gorącego roztworu **12** w chloroformie (8 mL) i izopropanolu (1 mL), uzyskując ester **12** (4.65 g, 7.29 mmol, 99 %) w postaci żółtego ciała stałego a żółtej fluorescencji.

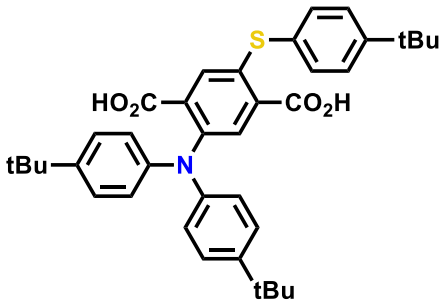
Uwaga: Związki **11** i **12** mają ten sam kolor i zbliżone wartości R_f w różnych układach eluentów, jednak różnią się intensywnością fluorescencji pod UV — **12** ma znacznie silniejszą emisję.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.69 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.26–7.20 (m, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.90–6.85 (m, 1H), 3.84 (s, 1H), 3.24 (s, 1H), 1.35 (s, 3H), 1.29 (s, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 167.0, 166.4, 153.0, 145.9, 145.2, 143.7, 137.3, 134.9, 132.9, 131.7, 131.1, 130.8, 129.4, 127.3, 126.3, 122.7, 52.7, 52.1, 35.1, 34.5, 31.6, 31.4.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{40}H_{47}NO_4S + H^+$: 638.3304 $[M + H]^+$, zmierzono: 638.3309.

Kwas 13 (S-N)



W kolbie okrągłodennej (250 mL) rozpuszczono ester **12** (2.05 g, 3.22 mmol) w mieszaninie tetrahydrofuranu (20 mL) i etanolu (12 mL), po czym dodano 8 M_{aq} NaOH (12 mL). Kolbę zamknięto korkiem z septą i balonem wypełnionym argonem, po czym mieszano reakcję w łagodnym refluksie przez 12 h. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną zatężono pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałą fazę wodną rozcieńczono wodą i zakwaszono do ok. pH 2 roztworem HCl (2 M_{aq}). Powstały pomarańczowy osad odsączono, trzykrotnie przemyto wodą i wysuszono pod próżnią w 110 °C przez 4 h. Surowy kwas **13** uzyskano ilościowo jako pomarańczowy proszek i użyto bez dalszego oczyszczania w kolejnym etapie.

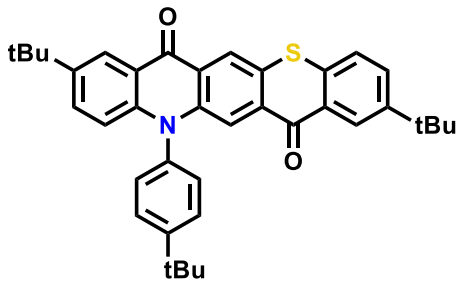
Uwaga: Podczas długotrwałego ogrzewania w silnie zasadowych warunkach połączenie między kolbą a chłodnicą zwrotną może ulec stopieniu, co uniemożliwia ich rozdzielenie. Aby temu zapobiec, zaleca się stosowanie dużej kolby okrągłodennej bez chłodnicy i prowadzenie reakcji przy łagodnym refluksie.

Dane spektralne surowego kwasu **13**:

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7.60 (s, 1H), 7.56–7.49 (m, 4H), 7.26–7.19 (m, 4H), 6.99 (s, 1H), 6.80–6.75 (m, 4H), 1.29 (s, 9H), 1.22 (s, 18H).

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{38}H_{43}NO_4S + H^+$: 610.2991 $[M + H]^+$, zmierzono: 610.2994.

Azatia analog chinakrydonu (tBu-S-N QA)

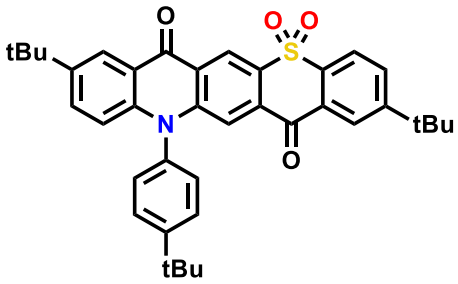


Do mieszaniny kwasu **13** (2.14 g, 3.50 mmol, 1.0 ekw.) zawieszonego w dichlorometanie (20 mL) w temperaturze 0 °C (łaźnia lodowa), pod atmosferą argonu, powoli wkroplono chlorek oksalilu (1.80 mL, 21.0 mmol, 6.0 ekw.), a następnie kilka kropli *N,N*-dimetyloformamidu w celu zainicjowania reakcji. Mieszaninę reakcyjną mieszano w 0 °C przez 30 min, po czym usunięto łaźnię lodową i kontynuowano mieszanie w temperaturze pokojowej przez noc. Wszystkie lotne składniki

usunięto pod obniżonym ciśnieniem, a pozostały czerwony osad suszono pod próżnią przez 30 min. Pozostałość rozpuszczono następnie w dichlorometanie (30 mL), a następnie powoli dodano chlorek tytanu(IV) (3.9 mL, 35.0 mmol, 10.0 ekw.). Reakcję intensywnie mieszano przez 3 h w temperaturze pokojowej, a następnie zgaszono poprzez powolne dodanie wody, izopropanolu (30 mL) i dichlorometanu. Warstwy rozdzielono, warstwę wodną trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym siarczanem sodu i odsączono. Do przesączu dodano Celite (ok. 5 g) i odparowano rozpuszczalniki do sucha. Otrzymany osad oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej typu flash (*n*-heksan/octan etylu 99/1 → 95/5). Surowy produkt rekrystalizowano z metanolu, otrzymując **tBu-S-N QA** (1.70 g, 2.96 mmol, 85%) w postaci pomarańczowego proszku o jasnożółtej fluorescencji.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.78 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H), 8.49 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 8.48 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.05 (d, *J* = 0.6 Hz, 1H), 7.82–7.76 (m, 2H), 7.71 (dd, *J* = 8.5, 2.3 Hz, 1H), 7.64 (dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.38–7.33 (m, 2H), 6.80 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 1.51 (s, 9H), 1.40 (s, 9H), 1.37 (s, 9H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 180.2, 177.6, 153.6, 149.9, 145.2, 142.6, 141.4, 136.2, 135.4, 132.7, 132.3, 131.2, 129.7, 128.6, 128.4 (2 sygnały), 126.3, 126.2, 125.5, 124.6, 122.9, 121.5, 118.5, 117.5, 35.4, 35.2, 34.9, 31.6, 31.4, 31.3.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{38}H_{39}NO_2S + H^+$: 574.2780 $[M + H]^+$, zmierzono: 574.2782.

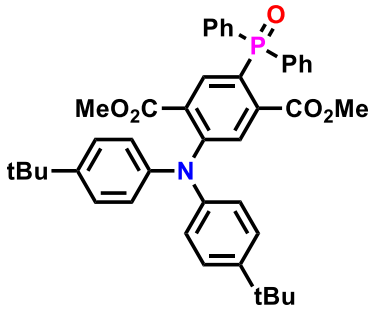
Azasulfonowy analog chinakrydonu (tBu-SO_2-N QA)



W kolbie okrągłodennej rozpuszczono **tBu-S-N QA** (230 mg, 400 µmol) w dichlorometanie (50 mL). Następnie, pod przepływem argonu, dodano kwas *meta*-chloroperoksybenzoesowy (mCPBA, 197 mg, 77%$_{mas.}$, 880 µmol, 2.2 ekw.). Kolbę zamknięto septą z balonem wypełnionym argonem. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 1.5 h, po czym dodano wodę (50 mL) i trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 i odsączono. Rozpuszczalniki usunięto pod obniżonym ciśnieniem, a osad rekrystalizowano z metanolu, otrzymując czysty **tBu-SO_2-N QA** (226 mg, 373 µmol, 93%) w postaci jasnożółtego proszku.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.25 (s, 1H), 8.53 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 8.22 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.92 (ddd, *J* = 8.3, 2.1, 0.7 Hz, 1H), 7.83–7.76 (m, 2H), 7.71–7.67 (m, 2H), 7.37–7.30 (m, 2H), 6.82 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 1.50 (s, 9H), 1.40 (s, 9H), 1.37 (s, 9H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 179.7, 176.9, 157.8, 154.2, 147.1, 145.3, 142.2, 139.1, 135.5, 134.3, 133.0, 132.6, 132.5, 131.6, 129.4, 128.8, 126.5, 125.2, 123.9, 123.7, 123.1, 122.6, 119.1, 118.1, 35.9, 35.4, 35.0, 31.5, 31.4, 31.0.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{38}H_{39}NO_4S+H^+$: 606.2678 [M + H]$^+$, zmierzono: 606.2684.

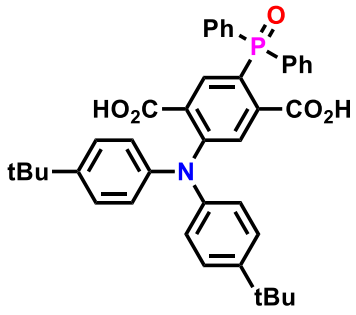
Ester 14 (POPh-N)



Ester **11** (551 mg, 997 µmol, 1.2 ekw.), octan palladu(II) (19 mg, 83 µmol, 10 mol%), 1,3-bis(difenylofosfino)propan (dppp, 42 mg, 100 µmol, 12 mol%) oraz tlenek difenylofosfiny (168 mg, 831 µmol, 1.0 ekw.) umieszczono pod przepływem argonu w wygrzanej kolbie Schlenka. Przy pomocy linii próżniowej z kolby usunięto powietrze i wypełniono ją argonem, po czym dodano suchy toluen (15 mL) oraz diizopropyloetyloaminę (DIPEA, 580 µL, 3.30 mmol, 4.0 ekw.). Kolbę szczelnie zamknięto, a mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze 120 °C przez 12 h. Po ochłodzeniu reakcję wygaszono wodą (50 mL) i trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym siarczanem sodu i odsączono. Do przesączu dodano Celite (ok. 2 g) i odparowano rozpuszczalniki pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskany surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej flash (dichlorometan/metanol 99/1 → 9/1). Surowy produkt rekrystalizowano z *n*-heksanu, otrzymując ester **14** (510 mg, 757 µmol, 91%) w postaci żółtego proszku o zielonej fluorescencji.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 7.70–7.65 (m, 4H), 7.58–7.47 (m, 7H), 7.45 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 7.31–7.27 (m, 4H), 6.97–6.93 (m, 4H), 3.39 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 1.30 (s, 18H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 167.7 (d, *J* = 2.6 Hz), 167.1, 150.1 (d, *J* = 2.7 Hz), 147.6, 144.8, 139.8 (d, *J* = 7.0 Hz), 137.8 (d, *J* = 12.3 Hz), 133.9 (d, *J* = 107.6 Hz), 132.1 (d, *J* = 6.7 Hz), 132.0, 128.8 (d, *J* = 12.4 Hz), 127.8 (d, *J* = 12.2 Hz), 127.7 (d, *J* = 8.8 Hz), 126.6, 124.7 (d, *J* = 103.5 Hz), 124.2, 52.5, 52.0, 34.7, 31.5.
^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ 29.7.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{42}H_{44}NO_5P + H^+$: 674.3035 [M + H]$^+$, zmierzono: 674.3038.

Kwas 15 (POPh-N)



W kolbie okrągłodennej (100 mL) rozpuszczono ester **15** (716 mg, 1.06 mmol) w mieszaninie tetrahydrofuranu (8 mL) i etanolu (4 mL), po czym dodano 8 M_{aq} roztwór NaOH (4 mL). Kolbę zamknięto septą z balonem wypełnionym argonem, o czym reakcję mieszano w łagodnym refluksie przez 12 h. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną zatężono pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałą fazę wodną rozcieńczono wodą i zakwaszono do pH ≈ 2 roztworem HCl (2 M_{aq}). Powstały pomarańczowy osad odsączono, trzykrotnie przemyto wodą i wysuszono w próżni w 110 °C przez 4 h. Surowy kwas **15** (561 mg, 0.87 mmol, 82%) uzyskano jako brązowy proszek i wykorzystano w kolejnym etapie bez dalszego oczyszczania.

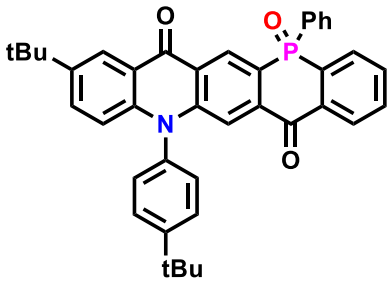
<u>Uwaga:</u> Podczas długotrwałego ogrzewania w silnie zasadowych warunkach połączenie między kolbą a chłodnicą zwrotną może ulec stopieniu, co uniemożliwia ich rozdzielenie. Aby temu zapobiec, zaleca się stosowanie dużej kolby okrągłodennej bez chłodnicy oraz łagodnych warunków refluksu.

Dane spektralne surowego kwasu **15**:

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): δ 7.63 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H), 7.61–7.55 (m, 4H), 7.54–7.42 (m, 7H), 7.31–7.24 (m, 4H), 6.86–6.80 (m, 4H), 1.25 (s, 18H).

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{40}H_{40}NO_5P+H^+$: 646.2722 $[M + H]^+$, zmierzono: 646.2726.

Azafosfotlenkowy analog chinakrydonu (tBu-POPh-N QA)



Pod atmosferą argonu przygotowano roztwór diizopropylaminy (DIPA, 190 µL, 1.36 mmol, 6.8 ekw.) w tetrahydrofuranie (8 mL) i schłodzono go do -78 °C w łaźni acetonowej. Następnie powoli wkroplono *n*-butylolit (2.5 M w heksanie, 550 µL, 1.36 mmol, 6.8 ekw.). Mieszaninę mieszano w -78 °C przez 5 min, po czym usunięto łaźnię, pozwalając na stopniowe ogrzanie reakcji do 0 °C (moment topnienia szronu na spodzie kolby uznano za punkt odniesienia). Kolbę umieszczono w łaźni lodowej i kontynuowano mieszanie przez 20 min. Następnie, pod przepływem argonu, dodano kwas **15** (129 mg, 0.20 mmol, 1.0 ekw.) i reakcję mieszano przez 12 h. W tym czasie lód w łaźni stopniał, a temperatura mieszaniny wzrosła do temperatury pokojowej. Reakcję wygaszono poprzez dodanie

nasyconego roztworu chlorku amonu, po czym mieszaninę trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym Na_2SO_4, a następnie odsączono środek suszący i odparowano rozpuszczalniki do sucha pod obniżonym ciśnieniem.

Do otrzymanej pozostałości dodano odczynnik Eatona (2 mL), a roztwór mieszano w 60 °C przez 2 h. Reakcję wygaszono poprzez ostrożne dodanie 1 M_{aq} roztworu NaOH (5 mL) oraz wody (5 mL), po czym przeprowadzono trzykrotną ekstrakcję chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 i odsączono. Po usunięciu środka suszącego produkt oczyszczono chromatograficznie (dichlorometan/metanol 19/1), a następnie rekrystalizowano z chloroformu/*n*-heksanu, uzyskując diketon **tBu-POPh-N QA** (84 mg, 0.14 mmol, 69%) jako żółty proszek o zielonej fluorescencji.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.09 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H), 8.49 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 8.31 (ddd, *J* = 8.0, 4.7, 1.4 Hz, 1H), 8.03 (ddd, *J* = 12.7, 7.3, 1.5 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.82–7.75 (m, 3H), 7.72 (tt, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.66 (dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz, 1H), 7.59 (ddd, *J* = 12.8, 8.4, 1.4 Hz, 2H), 7.48–7.43 (m, 1H), 7.41–7.36 (m, 2H), 7.36–7.33 (m, 2H), 6.79 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 1.51 (s, 9H), 1.38 (s, 9H).

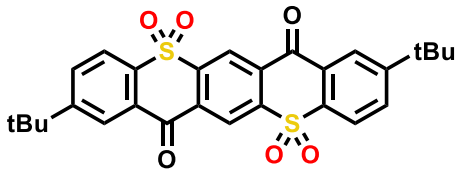
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 183.1 (2 sygnały), 177.2, 154.0, 146.5, 145.4, 142.3, 138.5 (2 sygnały), 136.4 (2 sygnały), 135.8, 135.2, 134.8, 134.5, 134.4, 133.9, 133.0 (2 sygnały), 132.9, 132.7, 132.2 (2 sygnały), 131.6, 131.5, 131.3, 131.2, 129.5 (2 sygnały), 129.2, 129.1, 128.7, 128.6, 124.8, 124.3, 124.2, 124.0, 123.0, 122.6, 118.9, 118.8, 118.0, 35.4, 34.9, 31.6, 31.4.

^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ 2.39.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{40}H_{36}NO_3P + H^+$: 610.2511 $[M + H]^+$, zmierzono: 610.2516.

Sprzężenie ^{31}P–^{13}C powoduje komplikację widma ^{13}C NMR i uniemożliwia pełne przypisanie wszystkich sygnałów, dlatego podano jedynie listę zaobserwowanych wartości.

Disulfon tBu-SO_2-SO_2 QA

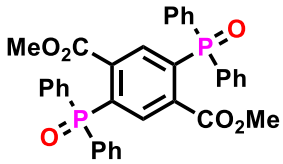


W kolbie okrągłodennej rozpuszczono **tBu-S-S QA** (138 mg, 300 µmol) w dichlorometanie (30 mL), po czym dodano kwas *meta*-chloroperoxybenzoesowy (mCPBA, 296 mg, ≥77%wt, 1.32 mmol, 4.4 ekw.). Kolbę zamknięto septą wyposażoną w balonik z argonem, a mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 1.5 h. W tym czasie roztwór stopniowo zmieniał barwę i stopniowo tracił fluorescencję. Następnie rozpuszczalnik odparowano do sucha pod

obniżonym ciśnieniem, a surowy produkt przekrystalizowano z mieszaniny chloroform/metanol. Disulfon **tBu-SO_2-SO_2 QA** (155 mg, 297 µmol, 99%) otrzymano jako krystaliczny jasnożółty proszek, stopniowo zmieniający barwę na pomarańczową, jeśli pozostawi się go na świetle dziennym.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.06 (s, 1H), 8.42 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.14 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.01 (dd, J = 8.3, 2.0 Hz, 1H), 1.43 (s, 9H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 177.3, 158.8, 145.3, 138.0, 135.3, 133.4, 130.3, 127.1, 125.5, 124.3, 36.1, 31.0.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{28}H_{26}O_6S_2+H^+$: 523.1249 $[M + H]^+$, zmierzono: 523.1240.

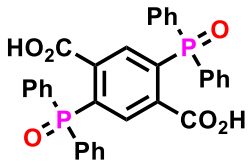
Ester difosfotlenkowy 19



Ester **3** (528 mg, 1.50 mmol, 0.5 ekw.), octan palladu(II) (67 mg, 300 µmol, 10 mol%), 1,3-bis(difenylofosfino)propan (dppp, 149 mg, 360 µmol, 12 mol%) oraz tlenek difenylofosfiny (607 mg, 3.00 mmol, 1.0 ekw.) umieszczono w kolbie Schlenka. Przy pomocy linii próżniowej z kolby usunięto powietrze i wypełniono ją argonem, po czym dodano suchy toluen (15 mL) oraz diizopropyloetyloaminę (DIPEA, 2.1 mL, 12.0 mmol, 4.0 ekw.). Z kolby ponownie usunięto powietrze i wypełniono ją argonem, po czym szczelnie zamknięto, a mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze 120 °C przez 48 h. Po ochłodzeniu reakcję wygaszono wodą (50 mL) i trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 i odsączono. Mieszaninę odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem, a pozostałość następnie przekrystalizowano z mieszaniny chloroform/metanol. Otrzymano ester **19** (595 mg, 1.00 mmol, 66%) w postaci białego proszku.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.01 (dd, *J* = 12.5, 3.4 Hz, 1H), 7.67 (ddd, *J* = 12.5, 8.3, 1.4 Hz, 4H), 7.59 – 7.54 (m, 3H), 7.52 – 7.45 (m, 5H), 3.45 (s, 3H).
^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 166.6, 138.0, 137.4, 136.8, 135.7, 135.6, 135.6, 132.3, 132.0, 131.9, 128.8, 128.7, 52.7.
^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 29.90.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{34}H_{28}O_6P_2+H^+$: 595.1439 $[M + H]^+$, zmierzono: 595.1442.
Sprzężenie ^{31}P–^{13}C powoduje komplikację widma ^{13}C NMR i uniemożliwia pełne przypisanie wszystkich sygnałów, dlatego podano jedynie listę zaobserwowanych wartości.

Kwas difosfotlenkowy 20



W kolbie okrągłodennej (150 mL) rozpuszczono ester **19** (1.54 g, 2.59 mmol) w mieszaninie tetrahydrofuranu (26 mL) i etanolu (13 mL), po czym dodano 8 M_{aq} roztwór NaOH (13 mL). Kolbę zamknięto septą z balonem wypełnionym argonem, o czym reakcję mieszano w łagodnym refluksie przez 12 h. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną zatężono pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałą fazę wodną rozcieńczono wodą i zakwaszono do pH ≈ 2 roztworem HCl (2 M_{aq}). Powstały szary osad przesączono pod obniżonym ciśnieniem, trzykrotnie przemyto wodą, heksanem (1x) i wysuszono w próżni w 110 °C przez 4 h. Surowy kwas **20** (1.36 mg, 2.40 mmol, 93%) uzyskano szary proszek i wykorzystano w kolejnych etapach bez dalszego oczyszczania.

<u>Uwaga:</u> Podczas długotrwałego ogrzewania w silnie zasadowych warunkach połączenie między kolbą a chłodnicą zwrotną może ulec stopieniu, co uniemożliwia ich rozdzielenie. Aby temu zapobiec, zaleca się stosowanie dużej kolby okrągłodennej bez chłodnicy oraz łagodnych warunków refluksu.

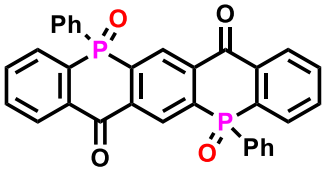
Dane spektralne surowego kwasu **20**:

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.48 (s, 1H), 8.06 (dd, J = 12.8, 3.4 Hz, 1H), 7.65 – 7.58 (m, 7H), 7.52 (td, J = 7.7, 2.4 Hz, 4H).

^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 29.90.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{32}H_{24}O_6P_2+H^+$: 567.1126 $[M+H]^+$, zmierzono: 567.1131.

Diketon difosfotlenkowy POPh-POPh Q



Pod atmosferą argonu przygotowano roztwór diizopropylaminy (DIPA, 190 µL, 1.36 mmol, 6.8 ekw.) w tetrahydrofuranie (8 mL) i schłodzono go do -78 °C w łaźni z suchego lodu i acetonu. Następnie powoli dodano *n*-butylolit (2.5 M w heksanie, 554 µL, 1.36 mmol, 6.8 ekw.). Mieszaninę mieszano w -78 °C przez 5 min, po czym usunięto łaźnię chłodzącą, pozwalając na stopniowe ogrzanie reakcji do 0 °C (punkt odniesienia stanowiło topnienie szronu na spodzie kolby). Kolbę umieszczono w łaźni lodowej i kontynuowano mieszanie przez 20 min. Następnie, pod przepływem argonu, dodano kwas **20** (113 mg, 0.20 mmol, 1.0 ekw.) i reakcję mieszano przez 12 h. W tym czasie lód w łaźni stopniał, a temperatura mieszaniny wzrosła do temperatury pokojowej. Reakcję wygaszono poprzez dodanie nasyconego roztworu chlorku amonu, po czym mieszaninę trzykrotnie ekstrahowano

chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym siarczanem sodu i odsączono. Po usunięciu środka suszącego produkt oczyszczono chromatograficznie (dichlorometan/metanol 19/1 do 9/1). Jako pierwszy eluuje diastereoizomer ***trans*-POPh-POPh QA** (36 mg, 0.068 mmol, 34%), a następnie diastereoizomer ***cis*-POPh-POPh QA** (57 mg, 0.11 mmol, 54%). Oba związki są białymi proszkami, które szybko zmieniają barwę na czerwoną pod wpływem światła.

***Trans*-POPh-POPh QA:**

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.03 (dd, *J* = 12.9, 4.3 Hz, 1H), 8.47 – 8.41 (m, 1H), 8.01 (dd, *J* = 13.2, 5.7 Hz, 1H), 7.80 – 7.75 (m, 2H), 7.61 (dd, J = 13.2, 7.5 Hz, 2H), 7.50 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.43 (dd, *J* = 7.8, 3.1 Hz, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 181.3, 181.2, 138.6, 138.6, 138.5, 138.4, 137.7, 135.5, 135.4, 134.6, 134.5, 133.5, 133.3, 133.3, 132.9, 132.8, 132.8, 132.7, 132.7, 132.0, 131.7, 131.7, 131.2, 131.1, 129.8, 129.7, 129.4, 129.3.

^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 2.93.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{32}H_{20}O_4P_2$+H^+: 531.0915 $[M + H]^+$, zmierzono: 531.0923.

***Cis*-POPh-POPh QA:**

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.05 (dd, *J* = 12.7, 4.3 Hz, 1H), 8.46 (td, *J* = 4.9, 2.7 Hz, 1H), 8.05 (ddd, *J* = 13.1, 6.1, 3.1 Hz, 1H), 7.83 – 7.77 (m, 2H), 7.64 – 7.56 (m, 2H), 7.52 – 7.45 (m, 1H), 7.44 – 7.37 (m, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 181.6, 181.6, 138.5, 138.4, 138.4, 138.4, 137.6, 135.7, 135.6, 134.6, 134.5, 133.4, 133.4, 133.2, 132.6, 132.6, 132.5, 132.4, 132.4, 131.7, 131.6, 131.5, 131.2, 131.1, 131.1, 129.7, 129.6, 129.3, 129.2.

^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ 2.39.

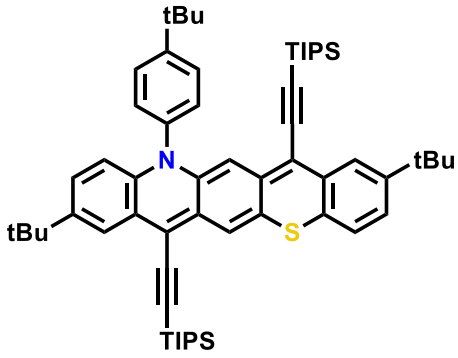
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{32}H_{20}O_4P_2$+H^+: 531.0915 $[M + H]^+$, zmierzono: 531.0908.

Sprzężenie ^{31}P–^{13}C powoduje komplikację widma ^{13}C NMR i uniemożliwia pełne przypisanie wszystkich sygnałów, dlatego podano jedynie listę zaobserwowanych wartości.

Ogólna procedura syntezy analogów pentacenu z bocznymi grupami TIPSA

W atmosferze argonu, w wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia), rozpuszczono tri(izopropylosililo)acetylen (15.0 ekw.) w tetrahydrofuranie, po czym mieszaninę schłodzono do 0 °C i wkroplono *n*-butylolit (nBuLi, 10.0 ekw.). Reakcję mieszano w 0 °C przez 30 min, następnie dodano **tBu-S-N QA** lub **tBu-SO$_2$-N QA** (0.10 mmol, 1.0 ekw.) w strumieniu argonu i mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej przez 12 h. Reakcję wygaszono wodą (1 mL), po czym dodano bezwodny chlorek cyny(II) (379 mg, 2.00 mmol, 20.0 ekw.). Powstałą zawiesinę mieszano w temperaturze pokojowej przez 30 min. Następnie mieszaninę reakcyjną rozcieńczono wodą (10 mL) oraz 2 M$_{aq}$ kwasem solnym (2 mL), po czym trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto kwaśną solanką (ok. 20 mL 2 M$_{aq}$ HCl na 30 mL solanki), a następnie nasyconym wodnym roztworem wodorowęglanu sodu. Fazę organiczną wysuszono nad bezwodnym siarczanem sodu i przesączono. Do otrzymanej mieszaniny dodano Celit (ok. 1 g), a rozpuszczalniki odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany osad poddano chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, warunki opisane poniżej).

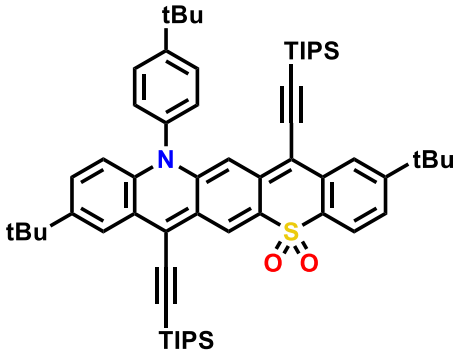
S-N PA-a



Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną, używając następujących ilości reagentów: diketon **tBu-S-N QA** (172 mg, 0.30 mmol), (triizopropylosylilo)acetylen (1.0 mL, 4.5 mmol, 15.0 ekw.), *n*-butylolit (1.52 M w heksanach, 2.0 mL, 3.00 mmol, 10.0 ekw.), chlorek cyny(II) (1.14 g, 6.0 mmol, 20.0 ekw.), THF (6 mL). Produkt oczyszczono przez chromatografię kolumnową (żel krzemionkowy, heksany/octan etylu 1/0 → 4/1), a następnie przekrystalizowano z chloroformu/metanolu, uzyskując **S-N PA-a** (203 mg, 0.22 mmol, 75%) jako ciemnoniebieski proszek krystaliczny.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, 323 K) δ 8.10–8.06 (m, 1H), 8.05 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.42–7.35 (m, 2H), 6.98–6.92 (m, 2H), 6.80–6.73 (m, 2H), 6.62 (dd, *J* = 8.8, 2.3 Hz, 1H), 6.31 (s, 1H), 5.69 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 1.33–1.20 (m, 48H), 1.19–1.14 (m, 18H), 1.08–1.01 (m, 3H).
Ze względu na znaczną agregację nie zaobserwowałem sygnałów na widmach ^{13}C NMR.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{60}H_{81}NSSi_2$+H^+: 904.5707 $[M+H]^+$, zmierzono: 904.5703.

SO_2-N PA-a



Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną z użyciem następujących ilości reagentów: diketon **tBu-SO_2-N QA** (61 mg, 100 µmol), *n*-butylolit (1.52 M w heksanach, 0.7 mL, 1.00 mmol, 10.0 ekw.), chlorek cyny(II) (380 mg, 2.00 mmol, 20.0 ekw.), THF (2 mL). Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, heksany/octan etylu 1/0 → 4/1), a następnie przekrystalizowano z metanolu, uzyskując **SO_2-N PA-a** (32 mg, 34 µmol, 34%) jako jaskrawozielony proszek.

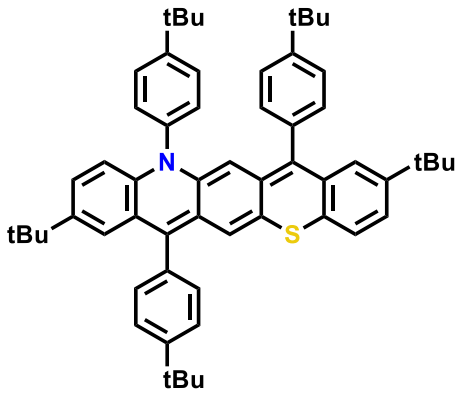
^{1}H NMR (600 MHz, C_6D_6, 323 K) δ 9.03 (s, 1H), 8.25 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.15 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 8.13 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.50–7.45 (m, 2H), 6.99–6.96 (m, 2H), 6.95 (dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, 1H), 6.79 (dd, *J* = 8.9, 2.3 Hz, 1H), 6.44 (s, 1H), 5.85 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 1.36 (s, 9H), 1.34 (d, *J* = 7.0 Hz, 18H), 1.30–1.26 (m, 3H), 1.25 (s, 9H), 1.21 (s, 9H), 1.17 (d, *J* = 7.2 Hz, 18H), 1.10–1.04 (m, 3H).
^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6 + TFA) δ 158.3, 156.6, 153.5, 143.7, 143.0, 142.4, 141.8, 140.2, 136.2, 134.0, 133.1, 130.3, 129.9, 127.5, 126.9, 126.7, 126.1, 125.4, 125.0, 124.3, 124.0, 120.1, 117.0, 99.6, 96.5, 35.5 (2 sygnały), 35.4, 31.2, 30.7, 30.3, 18.8, 18.5, 11.6 (2 sygnały)
(3 sygnały aromatyczne nieobecne, prawdopodobnie przykryte przez pozostałe sygnały C_6D_6).
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{60}H_{81}NSO_2Si_2+H^+$: 936.5605 $[M+H]^+$, zmierzono: 936.5615.

Ogólna procedura syntezy analogów pentacenu z arylowymi grupami bocznymi

Pod atmosferą argonu, w wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia), rozpuszczono bromoaren (10.0 ekw.) w tetrahydrofuranie (3.0 mL), a powstały roztwór schłodzono do -78 °C. Następnie do mieszaniny wkroplono *tert*-butylolit (tBuLi, 1.86 M w *n*-pentanie, 1.1 mL, 2.0 mmol, 20.0 ekw.). Mieszaninę reakcyjną mieszano w -78 °C przez 10 min, po czym usunięto łaźnię acetonową i pozwolono mieszaninie ogrzać się do 0 °C. Mieszano dalej przez 30 min. Następnie, pod przepływem argonu, dodano odpowiedni analog chinakrydonu (0.10 mmol, 1.0 ekw.), usunięto łaźnię lodową i prowadzono reakcję w temperaturze pokojowej przez 3 h. Reakcję wygaszono, dodając wodę (5 mL), a następnie trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu. Środek suszący odsączono, a przesącz odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem.

Otrzymany surowy diol przeniesiono do innej kolby Schlenka i zawieszono w bezwodnym toluenie (10 mL). Dodano bezwodny chlorek cyny(II) (379 mg, 2.00 mmol, 20.0 ekw.) oraz kwas trifluorooctowy (0.42 mL). Kolbę zamknięto septą z balonem wypełnionym argonem i mieszano przez noc w 80 °C. Reakcję wygaszono przez dodanie wody (20 mL) i 2 M roztworu HCl (5 mL), po czym mieszaninę trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką zakwaszoną (ok. 20 mL 2 M_{aq} HCl na 30 mL solanki), a następnie nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu w celu zobojętnienia resztek kwasu. Warstwę organiczną osuszono nad bezwodnym siarczanem sodu i odsączono. Do przesączu dodano Celit (ok. 1 g), po czym rozpuszczalniki odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymaną pozostałość poddano chromatografii kolumnowej typu flash. Warunki oczyszczania poszczególnych związków podano poniżej.

S-N PA-b



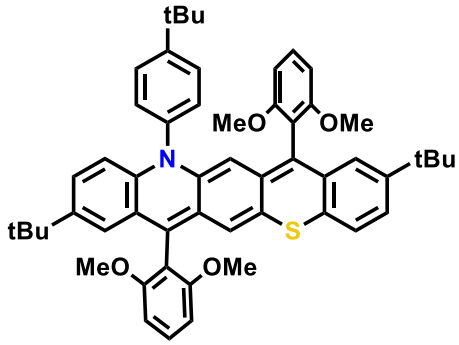
Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną z użyciem następujących ilości reagentów: 1-bromo-4-tert-butylobenzen (173 µL, 1.00 mmol), diketon **tBu-S-N QA** (57 mg, 100 µmol), *tert*-butylolit (tBuLi, 1.86 M w *n*-pentanie, 1.1 mL, 2.0 mmol, 20.0 ekw.), chlorek cyny(II) (379 mg, 2.00 mmol, 20.0 ekw.), kwas trifluorooctowy (0.42 mL), THF (3 mL), toluen (10 mL). Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej typu flash (żel krzemionkowy, *n*-heksan/octan etylu 4/1), a następnie rekrystalizowano z chloroformu/metanolu, uzyskując **S-N PA-b** (28 mg, 34 µmol, 34%) w postaci ciemnofioletowego proszku.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, 323 K): δ 7.40–7.36 (m, 2H), 7.34–7.30 (m, 2H), 7.21–7.18 (m, 4H), 7.01–6.98 (m, 2H), 6.97 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 6.96–6.93 (m, 2H), 6.70–6.61 (m, 3H), 6.53 (s, 1H), 6.43 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 5.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 5.20 (s, 1H), 1.30 (s, 9H), 1.26 (s, 9H), 1.22 (s, 9H), 1.05 (s, 9H), 0.98 (s, 9H).

^{13}C NMR: nie udało się zarejestrować widma z powodu silnej agregacji cząsteczek.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{58}H_{65}NS + H^+$: 808.4916 $[M + H]^+$, zmierzono: 808.4901.

S-N PA-c



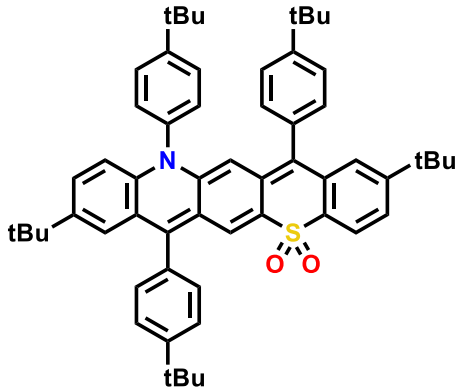
Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną z użyciem następujących ilości reagentów: 1-bromo-2,6-dimetoksybenzen (217 mg, 1.00 mmol), diketon **tBu-S-N QA** (57 mg, 100 µmol), *tert*-butylolit (tBuLi, 1.86 M w *n*-pentanie, 1.1 mL, 2.0 mmol, 20.0 ekw.), chlorek cyny(II) (379 mg, 2.00 mmol, 20.0 ekw.), kwas trifluorooctowy (0.42 mL), THF (3 mL), toluen (10 mL). Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej typu flash (żel krzemionkowy, *n*-heksan/octan etylu 4/1), a następnie rekrystalizowano z chloroformu/metanolu, uzyskując **S-N PA-c** (40 mg, 40 µmol, 49%) w postaci ciemnofioletowego proszku.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, 323 K): δ 7.21 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.12–7.09 (m, 2H), 7.05 (t, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 6.75 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 6.69–6.65 (m, 2H), 6.65–6.60 (m, 3H), 6.47 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.40 (s, 1H), 6.32 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.25 (s, 1H), 5.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 4.65 (s, 1H), 3.31 (s, 6H), 3.27 (s, 6H), 1.24 (s, 9H), 1.08 (s, 9H), 1.03 (s, 9H).

^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6, 323 K): δ 159.5, 159.4, 150.8, 148.1, 143.6, 143.2, 140.8, 137.7, 135.1, 133.9, 133.3, 130.5, 129.8, 129.7, 128.7, 127.5, 127.4, 125.8, 124.7, 124.3, 123.3, 123.2, 122.2, 122.0, 119.7, 117.4, 114.8, 114.4, 113.8, 104.7, 104.6, 99.6, 55.7, 55.6, 34.6, 34.3, 34.0, 31.6, 31.4, 31.2.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{54}H_{57}NO_4S + H^+$: 816.4087 $[M + H]^+$, zmierzono: 816.4073.

SO_2-N PA-b

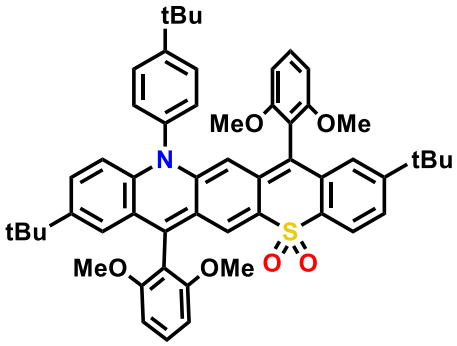


Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną z użyciem następujących ilości reagentów: 1-bromo-4-tert-butylobenzen (173 µL, 1.00 mmol), diketon **tBu-SO_2-N QA** (61 mg, 100 µmol), *tert*-butylolit (tBuLi, 1.86 M w *n*-pentanie, 1.1 mL, 2.0 mmol, 20.0 ekw.), chlorek cyny(II) (379 mg, 2.00 mmol, 20.0 ekw.), kwas trifluorooctowy (0.42 mL), THF (3 mL), toluen (10 mL). Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej typu flash (żel krzemionkowy, *n*-heksan/octan etylu 4/1), a następnie

rekrystalizowano z chloroformu/metanolu, uzyskując **SO_2-N PA-b** (53 mg, 58 µmol, 58%) w postaci zielonego ciała stałego.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, 323 K): δ 8.12 (s, 1H), 8.09 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.36 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.27 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.14 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.10 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.66 (s, 1H), 6.47 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.17 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 5.00 (s, 1H), 1.27 (s, 9H), 1.10 (s, 9H), 1.08 (s, 9H), 1.00 (s, 9H), 0.96 (s, 9H).
^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6, 323 K): δ 154.7, 153.8, 151.5, 144.7, 143.6, 141.7, 141.1, 138.8, 138.4, 137.3, 135.8, 135.6, 133.4, 132.0, 131.4, 129.8, 129.1, 127.8, 127.7, 126.7, 124.4, 124.1, 123.5, 121.9, 116.8, 115.2, 112.6, 104.8, 99.9, 34.9, 34.7, 34.6, 34.2, 31.6, 31.5, 31.3, 31.1.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{58}H_{65}NO_6S$ + H^+: 896.4607 $[M + H]^+$, zmierzono: 896.4602.

SO_2-N PA-c



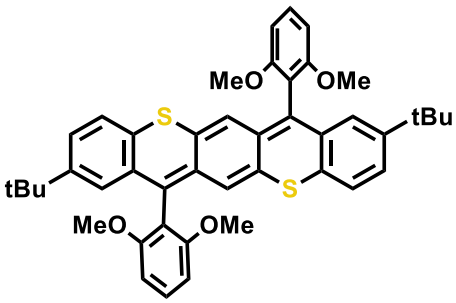
Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną z użyciem następujących ilości reagentów: 1-bromo-2,6-dimetoksybenzenu (217 mg, 1.00 mmol), diketon **tBu-SO_2-N QA** (61 mg, 100 µmol), *tert*-butylolit (tBuLi, 1.86 M w *n*-pentanie, 1.1 mL, 2.0 mmol, 20.0 ekw.), chlorek cyny(II) (379 mg, 2.00 mmol, 20.0 ekw.), kwas trifluorooctowy (0.42 mL), THF (3 mL), toluen (10 mL). Po ekstrakcji, wysuszeniu nad bezwodnym siarczanem sodu, filtracji i odparowaniu rozpuszczalników, surowy produkt wytrącono przez dodanie metanolu do pozostałości po odparowaniu. Powstały osad odfiltrowano i przekrystalizowano z mieszaniny toluen/*n*-heksan (0.5 mL / 5 mL), uzyskując **SO_2-N PA-c** (41 mg, 48 µmol, 48%) w postaci zielonego kryształu.
Reakcję przeprowadzono również w skali powiększonej, stosując tę samą procedurę i następujące ilości odczynników: diketon **tBu-SO_2-N QA** (212 mg, 0.35 mmol), 1-bromo-2,6-dimetoksybenzen (760 mg, 3.50 mmol), tBuLi (1.7 M w n-pentanie, 2.1 mL, 3.6 mmol, 10.0 ekw.), THF (10 mL).
Etap redukcji: $SnCl_2$ (1.33 g, 7.01 mmol), TFA (1.5 mL), toluen (30 mL).
Po rekrystalizacji z toluenu/n-heksanu uzyskano **SO_2-N PA-c** (245 mg, 267 µmol, 76%) w postaci zielonych kryształów będących solwatem z toluenem w stosunku 4:3 (określonym na podstawie ^{1}H NMR).

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, 323 K): δ 8.11 (s, 1H), 8.08 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.19 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.06 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.86 – 6.78 (2×dd, J ≈ 8.5, 2.1 Hz, 2×1H), 6.71 – 6.66 (m, AA′BB′, 2H), 6.42 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.32 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.17 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 4.99 (s, 1H), 3.28 (s, 6H), 3.20 (s, 6H), 1.25 (s, 9H), 1.04 (s, 9H), 1.00 (s, 9H) (jeden sygnał AA′BB′ (2H) pokrywa się z pikiem rozpuszczalnika C_6D_6).

^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6, 323 K): δ 159.8, 159.1, 154.5, 151.6, 143.6, 141.8, 141.3, 138.7, 137.5, 137.3, 135.9, 131.8, 131.7, 131.2, 129.5, 129.1, 127.7, 127.6, 126.7, 124.2, 123.9, 123.6, 123.5, 121.7, 116.7, 114.3, 113.9, 112.6, 104.9, 104.8, 100.0, 55.8, 55.7, 34.9, 34.7, 34.1, 31.6, 31.2, 31.1 (jeden sygnał aromatyczny niewidoczny – pokrywa się z pikiem C_6D_6).

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{54}H_{57}NO_6S + H^+$: 848.3985 $[M + H]^+$, zmierzono: 848.3981.

S-S PA-b



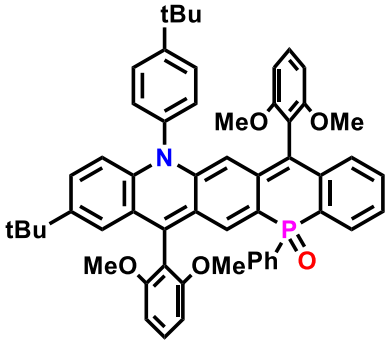
Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną z użyciem następujących ilości reagentów: 1-bromo-2,6-dimetoksybenzen (760 mg, 3.50 mmol), diketon **tBu-S-S QA** (161 mg, 0.35 mmol), tBuLi (1.7 M w *n*-pentanie, 4.1 mL, 7.0 mmol), THF (11 mL).

Etap redukcji przeprowadzono w łagodniejszych warunkach niż w procedurze ogólnej. Do mieszaniny reakcyjnej z pierwszego etapu dodano wodę (2 mL), po czym dodano chlorek cyny(II) (1.33 g, 7.01 mmol, 20.0 ekw.) oraz 2 M_{aq} roztwór kwasu solnego (2 mL). Powstałą mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez 30 min. Następnie dodano wodę (20 mL) i 2 M HCl (5 mL), po czym trzykrotnie ekstrahowano mieszaninę chloroformem. Połączone warstwy organiczne przemyto kwaśną solanką (ok. 20 mL 2 M_{aq} HCl na 30 mL solanki), a następnie nasyconym wodnym roztworem wodorowęglanu sodu w celu zneutralizowania pozostałości kwasu. Fazę organiczną wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu i przesączono. Rozpuszczalniki usunięto pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany surowy produkt przekrystalizowano z mieszaniny toluenu i *n*-heptanu (ok. 1:20), otrzymując analog **S-S PA-b** (229 mg, 327 μmol, 93%) jako purpurowe ciało stałe o strukturze krystalicznej.

Ze względu na silną agregację nie zaobserwowałem żadnych sygnałów w widmach ^{1}H ani ^{13}C NMR, nawet w podwyższonych temperaturach (do 70 °C w C_6D_6).

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{44}H_{44}S_2O_4+H^+$: 701.2759 $[M+H]^+$, zmierzono: 701.2751.

POPh-N PA



Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną z użyciem następujących ilości reagentów: 1-bromo-2,6-dimetoksybenzen (217 mg, 1.00 mmol), diketon **tBu-POPh-N QA** (61 mg, 100 µmol), *tert*-butylolit (tBuLi, 1.86 M w *n*-pentanie, 1.1 mL, 2.0 mmol, 20.0 ekw.), chlorek cyny(II) (379 mg, 2.00 mmol, 20.0 ekw.), kwas trifluorooctowy (0.42 mL), THF (3 mL), toluen (10 mL). Produkt oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej (dichlorometan/metanol 98/2), stosując dezaktywowaną krzemionkę (1 mL wody na 20 g krzemionki) jako fazę stacjonarną. Prekrystalizowano z mieszaniny toluenu/*n*-heksanu (0.5 mL / 5 mL), uzyskując **POPh-N PA** (55 mg, 65 µmol, 65%) jako krystaliczne zielone ciało stałe.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6, 323 K) δ 8.14 (dd, *J* = 11.4, 7.6 Hz, 2H), 8.07 (dd, *J* = 13.4, 7.4 Hz, 1H), 7.83 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 7.20 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.19–7.14 (m, 2H), 7.12 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.09–6.98 (m, 4H), 6.99–6.89 (m, 2H), 6.78–6.72 (m, 2H), 6.61 (br s, 2H), 6.49 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.37–6.30 (m, 2H), 6.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 4.88 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 3.33 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.27 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 1.28 (s, 9H), 1.04 (s, 9H).

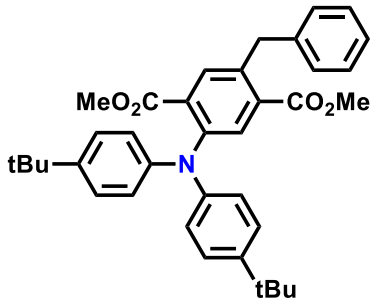
^{13}C NMR (126 MHz, C_6D_6, 323 K) δ 159.7, 159.4 (2 sygnały), 159.0, 151.2, 143.2, 141.8 (2 sygnały), 141.7 (2 sygnały), 140.2, 139.4, 137.4, 134.6, 134.5, 134.2, 132.9, 132.1, 131.7, 131.5, 131.4, 130.8, 130.6 (2 sygnały), 130.4 (2 sygnały), 129.7, 128.7, 127.6, 127.5, 126.7, 126.1, 126.0, 124.5, 124.4, 124.1, 123.8, 118.4, 117.8, 117.7, 114.0, 113.1, 105.2, 104.9, 104.8, 104.6, 99.9 (2 sygnały), 55.9, 55.8, 55.7, 55.4, 34.7, 34.0, 31.6, 31.3.

^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, C_6D_6) δ 7.80.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{56}H_{54}NO_5P+H^+$: 852.3818 $[M+H]^+$, zmierzono: 852.3817.

Sprzężenie ^{31}P–^{13}C komplikuje widmo ^{13}C NMR i uniemożliwia pełne przypisanie sygnałów. Dlatego podano jedynie listę wszystkich zaobserwowanych pików.

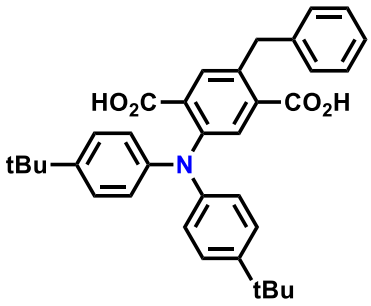
Ester 16



W wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia) pod przepływem argonu zawieszono ester **11** (1.11 g, 2.00 mmol, 1.0 ekw.) w mieszaninie 1,4-dioksanu (30 mL), wody (10 mL) i 2 M_{aq} roztworu węglanu sodu (3.4 mL, 6.80 mmol, 3.4 ekw.). Po dodaniu estru pinakolowego kwasu benzyloboronowego (782 µL, 3.00 mmol, 1.5 ekw.), mieszaninę bąblowano argonem przez 30 min. Następnie dodano Pd(dppf)Cl_2 (73 mg, 100 µmol, 5 mol%), kolbę szczelnie zamknięto i reakcję mieszano w 100 °C przez 12 h. Po wystudzeniu do temperatury pokojowej i wygaszeniu reakcji poprzez dodanie wody mieszaninę przesączono pod obniżonym ciśnieniem przez warstwę Celitu, a następnie przesącz trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone frakcje organiczne przemyto solanką i wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu, środek suszący odsączono. Do przesączu dodano Celit (~2 g) i odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Mieszaninę następnie podzielono przez chromatografię kolumnową typu flash (heksany/octan etylu 98:2 → 19:1). Surowy produkt przekrystalizowano z metanolu, otrzymując ester **16** (0.84 g, 1.49 mmol, 74%) jako żółty proszek.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.65 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.31 – 7.27 (m, 1H), 7.24 – 7.20 (m, 4H), 7.20 – 7.15 (m, 3H), 6.94 – 6.89 (m, 4H), 4.30 (s, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 1.29 (s, 18H).
^{13}C NMR (126 MHz, CDCl3) δ 167.5, 145.4, 145.0, 145.0, 140.5, 136.9, 134.1, 133.9, 131.6, 130.6, 129.0, 128.6, 126.3, 126.0, 122.6, 70.8, 52.3, 52.0, 39.1, 34.4, 31.6.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{37}H_{41}NO_4$+H^+: 564.3114 $[M+H]^+$, zmierzono 564.3129.

Kwas 17



W kolbie okrągłodennej (250 mL) rozpuszczono ester **16** (564 mg, 1.00mmol) w mieszaninie tetrahydrofuranu (8 mL) i etanolu (4 mL), po czym dodano 8 M_{aq} NaOH (4 mL). Kolbę zamknięto korkiem z septą i balonem wypełnionym argonem, po czym mieszano reakcję w łagodnym refluksie przez 12 h. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną zatężono pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałą fazę wodną rozcieńczono wodą i zakwaszono do ok. pH 2 roztworem HCl (2 M_{aq}). Powstały pomarańczowy osad odsączono,

trzykrotnie przemyto wodą i wysuszono pod próżnią w 110 °C przez 4 h. Surowy kwas **17** uzyskano ilościowo jako pomarańczowy proszek i użyto go bez dalszego oczyszczania w kolejnym etapie.

Uwaga: Podczas długotrwałego ogrzewania w silnie zasadowych warunkach połączenie między kolbą a chłodnicą zwrotną może ulec stopieniu, co uniemożliwia ich rozdzielenie. Aby temu zapobiec, zaleca się stosowanie dużej kolby okrągłodennej bez chłodnicy i prowadzenie reakcji przy łagodnym refluksie.

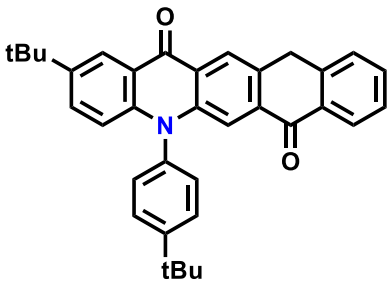
Dane spektralne surowego kwasu **17**:

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 7.50 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.28 (dd, J = 8.3, 6.9 Hz, 1H), 7.25 – 7.14 (m, 3H), 6.76 (s, 1H), 4.33 (s, 1H), 1.22 (s, 9H).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 168.2, 167.6, 145.1, 144.4, 144.1, 141.1, 138.4, 135.0, 134.0, 131.6, 129.2, 128.9, 126.5, 126.3, 121.8, 38.2, 34.4, 31.7**.**

HR-MS (ESI): *m/z* oblicz. dla $C_{35}H_{37}NO_4^+$: 535.2795 $[M]^+$, zmierzono: 535.2722.

Azametylenowy analog chinakrydon (CH2-N QA)



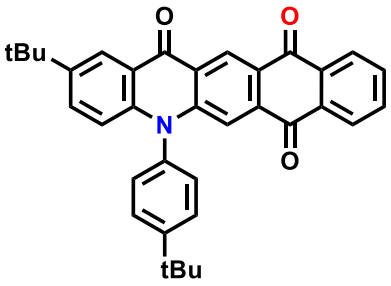
Do zawiesiny kwasu **17** (536 mg, 1.00 mmol, 1.0 ekw.) w dichlorometanie (12 mL) w temperaturze 0 °C (łaźnia lodowa), pod atmosferą argonu, powoli wkroplono chlorek oksalilu (0.52 mL, 6.00 mmol, 6.0 ekw.), a następnie kilka kropli DMF w celu zainicjowania reakcji. Mieszaninę reakcyjną mieszano w 0 °C przez 30 min, po czym usunięto łaźnię lodową i kontynuowano mieszanie w temperaturze pokojowej przez noc. Wszystkie lotne składniki usunięto pod obniżonym ciśnieniem, a pozostały czerwony osad suszono pod próżnią przez 30 min. Pozostałość rozpuszczono następnie w dichlorometanie (15 mL), a następnie powoli dodano chlorek tytanu(IV) (1.1 mL, 10.0 mmol, 10.0 ekw.). Reakcję intensywnie mieszano przez 2 h w temperaturze pokojowej, a następnie zgaszono przez powolne dodanie wody, izopropanolu (10 mL) i dichlorometanu. Warstwy rozdzielono, warstwę wodną trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym siarczanem sodu i odsączono. Przesącz odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany osad przekrystalizowano z mieszaniny toluen/*n*-heptan, otrzymując **CH2-N QA** (340 mg, 0.68 mmol, 68%) w postaci żółtego proszku o zielonej fluorescencji.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.75 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 8.57 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 8.27 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.78 – 7.69 (m, 2H), 7.66 – 7.59 (m, 2H), 7.54 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.48 – 7.41 (m, 1H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 6.77 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 4.53 (s, 2H), 1.49 (s, 9H), 1.40 (s, 9H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 184.2, 178.1, 153.0, 144.8, 142.1, 141.7, 141.1, 135.9, 135.1, 133.3, 132.1, 131.7, 131.7, 129.3, 128.8, 128.1, 127.7, 127.4, 127.1, 124.1, 122.7, 121.1, 117.1, 116.2, 35.1, 34.6, 31.7, 31.4, 31.3.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{35}H_{33}NO_2$+H^+: 500.2590 $[M + H]^+$, zmierzono: 500.2587.

Azakarbonylowy analog chinakrydon (CO-N QA)



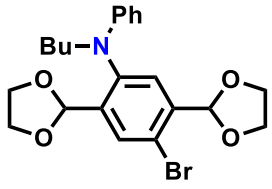
W kolbie okrągłodennej rozpuszczono **CH2-N QA** (30 mg, 60 µmol) w acetonitrylu (5 mL). Następnie wsypano manganian(VII) potasu (28 mg, 180 µmol, 3.0 ekw.). Kolbę zamknięto septą z balonem wypełnionym argonem i mieszano reakcję w temperaturze pokojowej przez 40 min, czemu towarzyszyły zmiana barwy roztworu na ciemnobrązową oraz pojawienie się emisji. Mieszaninę przesączono przez warstwę Celitu, po czym dodano wodę i trzykrotnie ekstrahowano chloroformem. Połączone frakcje organiczne przemyto solanką, osuszono nad bezwodnym siarczanem sodu i odsączono. Przesącz odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a pozostały osad rozpuszczono w gorącym chloroformie i strącono metanolem. Analog **CO-N QA** (29 mg, 56 µmol, 94%) otrzymano w postaci żółtego proszku o żółtej fluorescencji.

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 9.55 (s, 1H), 8.58 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 8.39 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.23 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.84 – 7.80 (m, 1H), 7.79 – 7.75 (m, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.66 (dd, *J* = 9.0, 2.4 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 3H), 6.76 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 1.50 (s, 9H), 1.39 (s, 9H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 183.1, 181.6, 177.9, 153.7, 146.5, 146.0, 141.9, 135.9, 135.5, 134.7, 134.5, 134.0, 132.5, 129.8, 129.2, 128.5, 127.7, 127.3, 126.1, 124.4, 123.3, 122.4, 117.7, 116.6, 35.3, 34.8, 31.6, 31.4.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{35}H_{31}NO_3$+H^+: 514.2382 $[M + H]^+$, zmierzono: 514.2388.

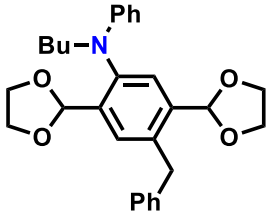
Związek 22



Związek **21** (6.08 g, 16.0 mmol, 1.5 ekw.), octan palladu(II) (180 mg, 0.80 mmol, 7.5 mol%), XantPhos (694 mg, 1.20 mmol, 11.3 mol%) oraz węglan cezu (6.95 g, 21.3 mmol, 2.0 ekw.) umieszczono pod przepływem argonu w wygrzanej kolbie Schlenka. Przy pomocy linii próżniowej z kolby usunięto powietrze i wypełniono ją argonem, następnie dodano toluen (240 mL) oraz anilinę (972 µL, 10.7 mmol, 1.0 ekw.). Ponownie z kolby usunięto powietrze i wypełniono ją argonem, następnie szczelnie zamknięto i reakcję mieszano przez 12 h w 120 °C. Mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej i przesączono przez warstwę Celitu. Przesącz zatężono na wyparce do uzyskania lepkiej pomarańczowej cieczy, którą wymieszano z dimetyloformamidem (120 mL) i ogrzano do 50 °C. Dodano wodorowęglan potasu (2.39 g, 42.7 mmol, 4.0 ekw.) i mieszano w 50 °C przez 10 min, aż niemal całość osadu się rozpuściła, po czym dodano bromek *n*-butylu (BuBr, 2.88 mL, 26.7 mmol, 2.5 ekw.) i mieszano przez 1.5 h. Reakcję wygaszono wodą i trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone frakcje organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu przesączono i odparowano do sucha. Mieszaninę podzielono metodą chromatografii kolumnowej typu flash (heksany/octan etylu 4:1), otrzymując związek **22** (3.66 g, 12.3 mmol, 77%) jako biały proszek.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.88 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.15 (dd, *J* = 8.7, 7.2 Hz, 2H), 6.71 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.56 – 6.51 (m, 2H), 6.05 (s, 1H), 5.73 (s, 1H), 4.15 – 3.99 (m, 6H), 3.96 – 3.88 (m, 2H), 3.61 – 3.54 (m, 2H), 1.66 (dq, *J* = 11.8, 7.7 Hz, 2H), 1.35 (h, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 148.6, 145.5, 139.8, 139.5, 133.0, 129.6, 129.2, 120.8, 117.5, 113.7, 102.4, 99.4, 65.6, 52.5, 29.2, 20.4, 14.0.

Związek 23

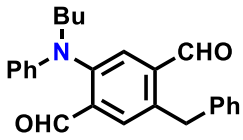


W wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia), pod przepływem argonu związek **22** (1.35 g, 3.00 mmol) zawieszono w mieszaninie 1,4-dioksanu (45 mL), wody (15 mL) i 2 M_{aq} roztworu węglanu sodu (5.1 mL, 10.2 mmol, 3.4 ekw.). Po dodaniu estru pinakolowego kwasu benzyloboronowego (1.11 mL, 4.50 mmol, 1.5 ekw.), mieszaninę bąblowano argonem przez 30 min. Następnie dodano $Pd(dppf)Cl_2$ (110 mg, 150 µmol, 5 mol%), kolbę szczelnie zamknięto i reakcję mieszano w 100 °C przez 12 h. Po wystudzeniu do temperatury pokojowej

i wygaszeniu reakcji wodą, mieszaninę przesączono pod obniżonym ciśnieniem przez warstwę Celitu, następnie przesącz trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone frakcje organiczne przemyto solanką i wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu. Środek suszący odsączono, do przesączu dodano Celit (~2 g) i odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Mieszaninę następnie podzielono przez chromatografię kolumnową typu flash (heksany/octan etylu 98:2 → 4:1), otrzymując związek **23** (1.13 g, 2.46 mmol, 82%) jako żółty proszek.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.46 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.35–7.29 (m, 2H), 7.26–7.20 (m, 3H), 7.13 (dd, *J* = 8.8, 7.2 Hz, 2H), 6.67 (tt, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 1H), 6.51 (dt, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 2H), 5.89 (s, 1H), 5.74 (s, 1H), 4.21 (s, 2H), 4.05 (tdd, *J* = 7.3, 6.0, 4.3 Hz, 4H), 3.98–3.85 (m, 4H), 3.62–3.54 (m, 2H), 1.74–1.63 (m, 2H), 1.41–1.32 (m, 2H), 0.95 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 149.5, 144.6, 141.0, 139.1, 138.4, 138.1, 130.7, 129.3, 129.2, 128.8, 128.3, 126.5, 117.1, 113.6, 101.5, 100.1, 65.7, 65.6, 52.7, 38.0, 29.4, 20.7, 14.1.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{29}H_{33}NO_4$+H^+: 460.2488 $[M+H]^+$, zmierzono 460.2494.

Aldehyd 24

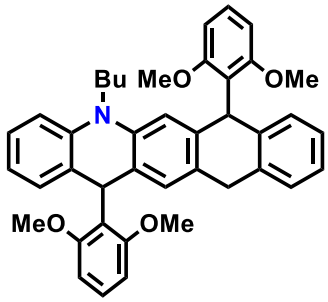


W kolbie okrągłodennej rozpuszczono związek **23** (1.13 g, 2.45 mmol) w acetonitrylu (125 mL) i wodzie (25 mL), następnie dodano roztwór kwasu *p*-toluensulfonowego (1.0 M_{aq}, 490 µL, 490 µmol, 0.2 ekw.), zamknięto septą z balonikiem wypełnionym argonem i mieszano w 65 °C przez 1 h. Reakcję wygaszono poprzez dodanie nasyconego roztworu $NaHCO_{3aq}$ (10 mL) i trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone frakcje organiczne przemyto solanką i wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu. Po odsączeniu środka suszącego, przesącz odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Aldehyd **24** (641 mg, 1.72 mmol, 70%) otrzymano jako lepką pomarańczową ciecz.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 10.29 (s, 1H), 10.11 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.31 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.25–7.16 (m, 6H), 6.84 (tt, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 6.75–6.69 (m, 2H), 4.45 (s, 2H), 3.79–3.73 (m, 2H), 1.74–1.65 (m, 2H), 1.38 (h, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).
^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 191.2, 190.8, 149.8, 149.3, 139.8, 139.7, 139.2, 136.2, 132.4, 130.5, 129.8, 129.0, 128.8, 126.8, 120.1, 116.5, 53.8, 37.7, 29.9, 20.4, 14.0.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{25}H_{25}NO_2$+H^+: 372.1958 $[M+H]^+$, zmierzono 372.1971.

Synteza 13-CO-N PA

Krok 1. Addycja związku litoorganicznego i cyklizacja do związku 22.

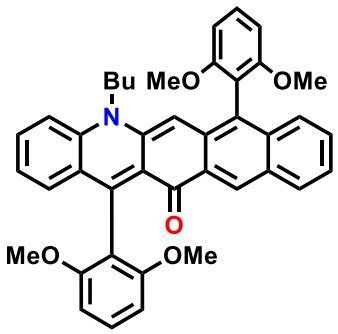


W wygrzanej kolbie Schlenka pod przepływem argonu rozpuszczono 2-bromo-1,3-dimetoksybenzen (1.50 g, 6.90 mmol, 4.0 ekw.) w tetrahydrofuranie (30 mL). Mieszaninę schłodzono do –78 °C, po czym wkroplono tBuLi (1.7 M w heksanach, 8.2 mL, 13.8 mmol, 8.0 ekw.). Reakcję mieszano 15 min w –78 °C, następnie usunięto łaźnię acetonową. Po stopniowym ogrzaniu do ~0 °C, reakcję schłodzono w łaźni lodowej i mieszano kolejne 30 min.

W osobnej wygrzanej kolbie okrągłodennej rozpuszczono aldehyd **24** (641 mg, 1.7 mmol, 1.0 ekw.) w THF (30 mL). Roztwór bąblowano argonem przez 10 min, po czym mieszaninę wkroplono do pierwszej kolby. Mieszano przez 2 h w temperaturze pokojowej, następnie wygaszono reakcję, dodając nasycony roztwór wodny chlorku amonu. Reakcję trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem, po czym połączone frakcje organiczne przemyto solanką i wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu. Po odsączeniu środka suszącego przesącz odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Oleistą pozostałość rozpuszczono w dichlorometanie (90 mL), schłodzono do 0 °C, bąblowano argonem przez 10 min, po czym wkroplono eterat trifluorboru (1.1 mL, 8.6 mmol, 5.0 ekw.). Po 5 min w 0 °C i 2 h w temperaturze pokojowej reakcję wygaszono metanolem (100 mL), zatężono pod obniżonym ciśnieniem i schłodzono w lodówce. Otrzymany osad odsączono pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując surowy związek **25** (810 mg, 1.32 mmol, 77%) jako mieszaninę diastereoizomerów, użytą w kolejnym etapie bez dalszego oczyszczania

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{41}H_{41}NO_4+H^+$: 612.3114, zmierzono 612.3123.

Krok 2. Utlenianie do 13-CO-N PA



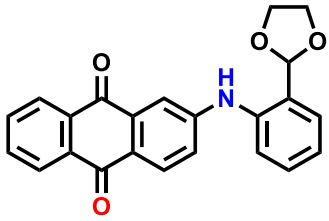
W kolbie okrągłodennej związek **25** (528 mg, 0.86 mmol, 1.0 ekw.) zawieszono w DMSO (50 mL), po czym wsypano *tert*-butanolan potasu (291 mg, 2.59 mmol, 3.0 ekw.). Kolbę osłonięto od światła i bąblowano suchym powietrzem przez 5 min, następnie zamknięto septume zaopatrzonym w balonik napełniony powietrznym. Mieszano 3 h w temperaturze pokojowej, a następnie reakcję wygaszono 10%$_{mas}$ roztworem wodnym kwasu cytrynowego (5 mL). Mieszaninę trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem, połączone

frakcje organiczne przemyto solanką i wysuszono nad Na_2SO_4. Po odsączeniu środka suszącego do przesączu dodano Celit (~2 g) i odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Mieszaninę podzielono metodą chromatografii kolumnowej (heksany/octan etylu 95:5 → 3:7, produkt eluował ~1:1). Surowy produkt przekrystalizowano z mieszaniny toluen/cykloheksan. **13-CO-N PA** (224 mg, 0.36 mmol, 42%) otrzymano jako krystaliczny ciemnozielony proszek.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.62 (s, 1H), 7.91 (dt, *J* = 8.3, 1.2 Hz, 1H), 7.51 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.49–7.41 (m, 2H), 7.35 (dd, *J* = 3.6, 1.0 Hz, 2H), 7.30 (ddd, *J* = 7.9, 4.7, 3.2 Hz, 1H), 7.12–7.02 (m, 2H), 6.88–6.82 (m, 3H), 6.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.59 (s, 1H), 3.75 (s, 2H), 3.66 (s, 5H), 3.66 (s, 7H), 1.63 (p, *J* = 8.2 Hz, 2H), 1.24 (h, *J* = 7.8, 7.4 Hz, 2H), 0.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 183.4, 158.7, 157.0, 144.4, 141.9, 138.3, 135.4, 133.9, 132.8, 130.3, 129.6, 129.3, 128.7, 128.2, 127.8, 126.7, 125.5, 125.2, 123.6, 123.4, 122.2, 119.9, 116.5, 115.3, 112.2, 104.3, 104.2, 90.6, 55.9, 55.9, 47.4, 26.9, 19.9, 13.6.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{41}H_{37}NO_5+H^+$: 624.2750, zmierzono 624.2751.

Antrachinon 27

Krok 1. Reakcja Buchwalda-Hartwiga.



2-Aminoanthrachinon (3.00 g, 13.4 mmol, 1.0 ekw..), octan palladu(II) (75 mg, 340 µmol, 2.5 mol%), XantPhos (292 mg, 504 µmol, 3.8 mol%) oraz węglan cezu (8.76 g, 26.9 mmol, 2.0 ekw.) umieszczono w wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia). Kolbę trzykrotnie odgazowano i napełniono argonem, po czym dodano toluen (150 mL) oraz 2-(2-bromofenylo)-1,3-dioksolan (**11**, 3.69 g, 16.1 mmol, 1.2 ekw.). Mieszaninę ponownie trzykrotnie odgazowano i napełniono argonem. Kolbę szczelnie zamknięto, po czym rekację mieszano w 120 °C przez 48 h. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną przesączono przez warstwę Celitu w celu usunięcia soli nieorganicznych. Do przesączu dodano Celit (ok. 10 g) i mieszaninę odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany osad poddano chromatografii kolumnowej (heksany/octan etylu 19/1 do 1/1; produkt eluuje przy ~7/3). Otrzymany półprodukt **26** (3.45 g, 9.29 mmol, 69%) w postaci lepkiej, pomarańczowej cieczy użyto bezpośrednio w kolejnej reakcji.

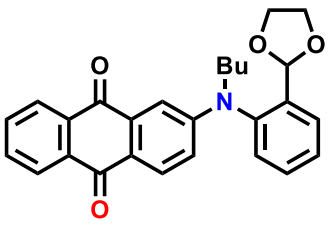
Widma półproduktu **26**:

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.30 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 8.28–8.23 (m, 1H), 8.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.81–7.74 (m, 2H), 7.74 (td, *J* = 7.4, 1.6 Hz, 1H), 7.57 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.39 (td, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.35–7.29 (m, 2H), 7.15 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 5.92 (s, 1H), 4.18–4.04 (m, 4H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 183.8, 181.7, 149.3, 138.8, 135.6, 134.3, 134.2, 133.8, 133.5, 130.1, 130.0, 129.0, 127.6, 127.2, 127.1, 125.6, 123.8, 121.2, 119.7, 112.6, 102.3, 65.3.

HR-MS (APCI)**:** *m/z* oblicz. dla $C_{23}H_{17}NO_4+H^+$: 372.1236 $[M+H]^+$, zmierzono: 372.1237.

Krok 2. Alkilowanie grupy aminowej.



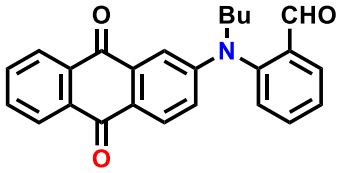
Produkt z pierwszego kroku (3.45 g, 9.30 mmol) rozpuszczono w dimetyloformamidzie (100 mL) i ogrzano do 50 °C. Dodano wodorotlenek potasu (2.09 g, 37.2 mmol, 4.0 ekw.), a powstałą zawiesinę mieszano w 50 °C przez 10 min, podczas których zasada niemal całkowicie się rozpuściła. Następnie dodano bromek *n*-butylu (1.50 mL, 14.0 mmol, 1.5 ekw.) i reakcję mieszano w tej samej temperaturze przez 1.5 h. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną rozcieńczono wodą i trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem sodu i przesączono. Rozpuszczalniki usunięto pod obniżonym ciśnieniem, a pozostałość suszono w próżni w 100 °C przez 4 h, otrzymując antrachinon **27** (3.98 g, 9.30 mmol, 100%) jako lepką czerwoną ciecz.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.27 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 8.23 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 8.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.80–7.67 (m, 3H), 7.54–7.42 (m, 3H), 7.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.65 (dd, *J* = 8.9, 2.7 Hz, 1H), 5.69 (s, 1H), 4.14–4.04 (m, 2H), 3.96–3.88 (m, 2H), 3.87–3.44 (m, 2H), 1.75 (br s, 2H), 1.42 (h, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 184.3, 181.7, 153.3, 143.7, 136.6, 135.2, 134.5, 134.1, 133.9, 133.2, 131.4, 129.9, 129.6, 128.8, 128.6, 127.1, 127.0, 123.1, 118.0, 109.0, 100.1, 65.6, 52.8, 29.1, 20.4, 14.0.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{27}H_{25}NO_4+H^+$: 428.1862 $[M+H]^+$, zmierzono: 428.1864.

Antrachinon 28



Do roztworu związku **27** (3.98 g, 9.30 mmol) w acetonitrylu (100 mL) i wodzie (20 mL) dodano roztwór kwasu *p*-toluenosulfonowego (1.0 M w wodzie, 1.9 mL, 1.86 mmol, 20 mol%). Reakcję mieszano w 65 °C przez 1 h, wygaszono dodatkiem nasyconego roztworu wodnego wodorowęglanu sodu (10 mL), po czym ekstrahowano ją trzykrotnie dichlorometanem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu i przesączono pod obniżonym ciśnieniem. Rozpuszczalniki usunięto pod obniżonym ciśnieniem, a powstałą pozostałość wysuszono w próżni, otrzymując antrachinon **28** (3.57 g, 9.31 mmol, 100%) jako ciemnoczerwoną, lepką ciecz.

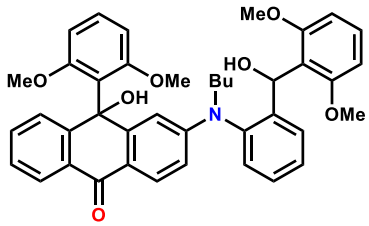
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 10.04 (s, 1H), 8.27 (dd, *J* = 7.4, 1.5 Hz, 1H), 8.23 (dd, *J* = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 8.10 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.06 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.83–7.68 (m, 3H), 7.56 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.80 (dd, *J* = 8.8, 2.8 Hz, 1H), 3.95–3.76 (m, 2H), 1.75 (p, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.42 (h, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 190.2, 183.9, 181.7, 153.5, 147.7, 136.5, 135.4, 134.3, 134.2, 133.8, 133.7, 133.4, 130.6, 130.3, 129.9, 128.5, 127.1 (2 sygnały), 124.0, 118.0, 109.8, 53.8, 29.4, 20.3, 13.9.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{25}H_{21}NO_3+H^+$: 384.1600 $[M+H]^+$, zmierzono: 384.1601.

Synteza CO-N PA

Krok 1. Arylowanie związku 28.



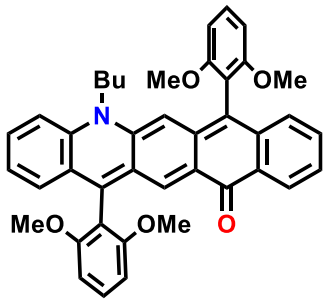
W wygrzanej kolbie Schlenka pod przepływem argonu rozpuszczono 2-bromo-1,3-dimetoksybenzen (1.56 g, 7.19 mmol, 2.2 ekw.) w tetrahydrofuranie (50 mL). Mieszaninę schłodzono do -78 °C i wkroplono *tert*-butylolit (1.7 M w *n*-pentanie, 8.1 mL, 13.8 mmol, 4.2 ekw.). Reakcję mieszano w -78 °C przez 15 min, po czym pozostawiono do stopniowego ogrzania do ~0 °C. Kolbę następnie zanurzono w łaźni lodowej i mieszano przez dodatkowe 30 min w 0 °C. Otrzymany roztwór arylolitu przeniesiono kaniulą do drugiej kolby Schlenka zawierającej roztwór antrachinonu **28** (1.25 g, 3.26 mmol, 1.0 ekw.) w tetrahydrofuranie (50 mL), wcześniej schłodzony i mieszany w 0 °C. Usunięto łaźnię lodową i reakcję mieszano w temperaturze

pokojowej przez 20 h. W osobnej kolbie Schlenka przygotowano dodatkową porcję odczynnika arylolitowego (1.0 ekw.) zgodnie z tą samą procedurą z 2-bromo-1,3-dimetoksybenzenu (694 mg, 3.27 mmol, 1.0 ekw.) i tBuLi (1.7 M w *n*-pentanie, 3.9 mL, 2.0 ekw.) w THF (20 mL). Drugą porcję dodawano do głównej mieszaniny reakcyjnej w dwóch równych częściach (~0.5 ekw. każda), w odstępach godzinnych. Następnie mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez kolejną 1 h.

Reakcję wygaszono przez dodanie 10% wodnego roztworu kwasu cytrynowego (10 mL) i wody, po czym trzykrotnie ekstrahowano dichlorometanem. Połączone warstwy organiczne przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu i przesączono. Rozpuszczalniki usunięto pod obniżonym ciśnieniem. Produkty rozdzielono za pomocą chromatografii kolumnowej (krzemionka, toluen/octan etylu 4/1). Frakcje zawierające diol **29** połączono i zatężono, uzyskując produkt jako żółtawą, pienistą substancję wykazującą intensywną niebieską fluorescencję (843 mg, ~1.28 mmol, 39%, mieszanina dwóch diastereoizomerów). Produkt wykorzystano w kolejnym etapie bez dalszego oczyszczania.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{41}H_{41}NO_7+H^+$: 660.2961 $[M+H]^+$, zmierzono: 660.2963.

Krok 2. Cyklizacja i odwodnienie.



W wygrzanej kolbie Schlenka (opalarka/próżnia) pod przepływem argonu rozpuszczono pośredni związek **29** (413 mg, 0.63 mmol) w bezwodnym dichloroetanie (DCE, 60 mL) w atmosferze argonu, po czym dodano triflan trifluorometanosulfonianu skandu(III) (92 mg, 0.19 mmol, 30 mol%). Kolbę uszczelniono i mieszaninę reakcyjną mieszano w 90 °C przez 48 h. Reakcję wygaszono przez dodanie *N,N*-diizopropylodietyloaminy (DIPEA, 0.1 mL), co spowodowało natychmiastową zmianę barwy z ciemnoczerwonej na zieloną. Mieszaninę przesączono przez warstwę Celitu w celu usunięcia pozostałości nieorganicznych. Filtrat przemyto solanką, wysuszono nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu i przesączono. Rozpuszczalniki usunięto pod obniżonym ciśnieniem. Produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej (dezaktywowana krzemionka, toluen / octan etylu 19/1).

Produkt dodatkowo oczyszczono poprzez tryturację mieszaniną toluenu i *n*-heksanu zgodnie z następującą procedurą:

Surowy produkt zawieszono w *n*-heksanie (3 mL), następnie dodano toluen (1 mL). Mieszaninę ogrzano do wrzenia, pozostawiono do ochłodzenia do temperatury pokojowej, po czym dodano

n-heksan (30 mL) i ponownie ogrzano. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej zawiesinę przechowywano przez noc w lodówce. Wytrącony osad przesączono i przemyto zimnym *n*-heksanem. Otrzymano związek **CO-N PA** (48 mg, 77 µmol, 12%) w postaci zielonego proszku.

Ważna uwaga: Toluenu nie należy dodawać do suchego ciała stałego, lecz do jego zawiesiny w *n*-heksanie — w przeciwnym razie produkt całkowicie się rozpuści i nie wytrąci ponownie.

Ostrzeżenie: **CO-N PA** jest wrażliwy na gorące alkohole.

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.07 (dd, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.60 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 7.51–7.43 (m, 3H), 7.28 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.17 (td, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.94–6.86 (m, 3H), 6.86–6.80 (m, 2H), 5.67 (s, 1H), 3.65 (s, 6H), 3.64 (s, 6H), 1.49 (br s, 2H), 1.23–1.14 (br m, 2H), 0.83 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

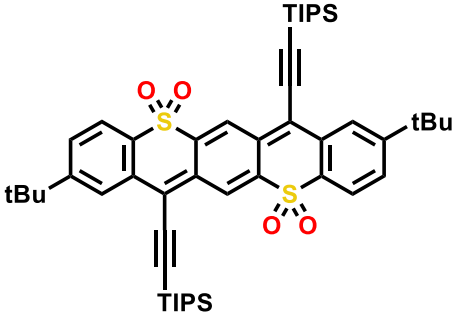
^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 182.5, 158.5, 157.7, 141.3, 141.2, 139.7, 136.8, 133.2, 133.0, 132.4, 131.9, 131.2, 129.5, 129.2, 127.2, 126.6, 126.2, 126.2, 124.7, 123.0, 122.8, 121.1, 114.0, 113.2, 112.6, 110.9, 104.5, 97.5, 55.9, 55.7, 46.0, 26.5, 19.3, 13.5.

HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{41}H_{37}NO_5$+H^+: 624.2750 $[M+H]^+$, zmierzono: 624.2747.

Ogólna procedura utleniania disriarkowych analogów pentacenu do disulfonów

W kolbie okrągłodennej rozpuszczono analog pentacenu **S-S PA-a** lub **S-S PA-b** w dichlorometanie, po czym dodano kwas *meta*-chloroperoksybenzoesowy (mCPBA, ≥77%wt, 4.4 ekw.). Kolbę zamknięto septą wyposażoną w balonik z argonem, a mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze pokojowej przez 1.5 h. W tym czasie roztwór stopniowo zmieniał barwę i zaczął wykazywać jaskrawą fluorescencję w świetle dziennym. Następnie rozpuszczalnik odparowano do sucha pod obniżonym ciśnieniem, a surowy produkt przekrystalizowano z mieszaniny chloroform/metanol.

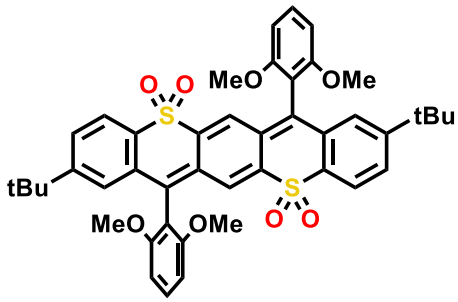
SO_2-SO_2 PA-a



Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną z użyciem następujących ilości reagentów: **S-S PA-a**[56] (60 mg, 76 µmol), mCPBA (≥77%wt, 75 mg, 0.33 mmol) oraz DCM (10 mL, nie bezwodny). Otrzymano **SO_2-SO_2 PA-a** (57 mg, 67 µmol, 88%) jako krystaliczne fioletowe ciało stałe.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.59 (s, 2H), 8.32 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.69 (dd, *J* = 8.2, 1.8 Hz, 2H), 1.39 (s, 18H), 1.36–1.28 (m, 6H), 1.26 (d, *J* = 6.4 Hz, 36H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 157.6, 136.6, 133.4, 132.0, 131.6, 129.6, 128.8, 128.2, 124.0, 120.5, 114.4, 102.8, 35.9, 31.1, 19.0, 11.8.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{50}H_{68}O_4S_2Si_2+H^+$: 853.4176 $[M+H]^+$, zmierzono: 853.4171.

SO_2-SO_2 PA-b



Otrzymano zgodnie z procedurą ogólną z użyciem następujących ilości reagentów: **S-S PA-b** (70 mg, 100 µmol), mCPBA (≥77%wt, 99 mg, 0.44 mmol) oraz DCM (10 mL, nie bezwodny). Otrzymano **SO_2-SO_2 PA-b** (66 mg, 86 µmol, 86%) jako krystaliczny pomarańczowy proszek.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.96 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.58–7.52 (m, 4H), 7.46 (s, 2H), 7.07 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 6.81 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 3.72 (s, 12H), 1.16 (s, 18H).
^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 158.9, 156.9, 135.2, 133.7, 133.3, 133.2, 132.0, 130.2, 127.5, 127.3, 127.2, 123.8, 111.8, 104.6, 56.4, 35.4, 30.9.
HR-MS (APCI): *m/z* oblicz. dla $C_{44}H_{44}O_8S_2+H^+$: 765.2556 $[M+H]^+$, zmierzono: 765.2550.

5.3. Obliczenia DFT

Większość obliczeń teoretycznych przeprowadziłem dla uproszczonych cząsteczek, w których podstawniki arylowe i alkilowe zastąpiłem atomami wodoru lub grupami metylowymi (Schemat S2). Wszystkie obliczenia wykonałem w programie Gaussian 16,[129] a jako optymalny funkcjonał wybrałem LC-ωHPBE[94, 95] z parametrem separacji zakresów ustawionym na ω = 0.2 z zestawem funkcyjnym def2-TZVPP[96] oraz modelem rozpuszczalnika SMD.[97] Do badania zjawiska solwatochromizmu wykorzystałem trzy rozpuszczalniki o różnej polarności: *n*-heksan, dichlorometan oraz metanol.

Do wizualizacji orbitali i struktur 3D z rozdziałów **3.4.1, 3.4.2** i **3.4.3** użyłem oprogramowania odpowiednio *Jmol*[130] i *Mercury*.[125]

5.4. Aromatyczność

Obliczenia NICS(h)$_{ZZ}$ (h = 1.0 Å)[98, 99] obliczyłem metodą GIAO (gauge-independent atomic orbital)[131] na poziomie teorii LC-ωHPBE(ω=0.2)/def2-TZVPP dla zoptymalizowanych geometrii uproszczonych cząsteczek. Do wygenerowania dwuwymiarowych map NICS(1)$_{ZZ}$ został wykorzystany zestaw autorskich skryptów Pythona przygotowanych przez dr Marka Grzybowskiego, które przygotowały pliki wejściowe dla programu Gaussian (*nics2d.py*) oraz wizualizowały wyniki obliczeń (*nics_map.py, nics_solv.py*).

Skrypt *nics2d.py* generował pliki Gaussian dla wszystkich plików współrzędnych (*.xyz) znajdujących się w katalogu. Dla każdej geometrii identyfikował najdłuższy skondensowany układ policykliczny i ustawiał go w płaszczyźnie xy oraz wzdłuż osi x. Aby uwzględnić nieplanarne układy π (takie jak **PO-N PA** i **SO$_2$-N PA**), skrypt wyznaczał centroidy pierścieni oraz wektory normalne do ich płaszczyzn, które następnie wykorzystywał do pozycjonowania atomów fikcyjnych (B_q) na siatkach odwzorowujących krzywiznę cząsteczki. Przyjmując wysokość h oraz odległość między punktami d (w Å) jako argumenty, program tworzył pary atomów B_q ułożone w dwóch heksagonalnych siatkach, umieszczonych h powyżej i h poniżej układu policyklicznego, o średnim rozstawie punktów równym d (patrz Rysunek 39 dla **PO-N PA**, h = 1.7 Å oraz d = 0.2 Å).

Po wykonaniu obliczeń w Gaussianie, skrypt *nics_map.py* przetwarzał powstałe pliki *.log w celu wygenerowania dwuwymiarowych map NICS. Tensory przesłonięcia magnetycznego były korygowane względem odchylenia pierścieni od płaszczyzny, a wartości NICS(h)$_{ZZ}$ z każdej pary punktów (powyżej i poniżej) uśredniałem i odwzorowywałem na płaszczyźnie 2D przy użyciu biblioteki Matplotlib (*matplotlib.pyplot*) oraz skali barw RGB:
[(0.12, 0.03, 0.39), (0.03, 0.04, 0.64), (0.05, 0.11, 0.98), (0.19, 0.68, 1), (0.73, 0.92, 1), (1, 1, 1), (1, 0.92, 0.73), (1, 0.68, 0.19), (0.98, 0.11, 0.05), (0.64, 0.04, 0.03), (0.39, 0.03, 0.12)].

Skrypt *nics_solv.py* identyfikował pary obliczeń dla tych samych cząsteczek wykonanych w dwóch różnych rozpuszczalnikach i generował różnicowe dwuwymiarowe mapy NICS. Wyniki były przetwarzane analogicznie jak w *nics_map.py*, lecz wartości były raportowane jako:

$\Delta NICS(h)_{ZZ} = NICS(h)_{ZZ}^{polarne} - NICS(h)_{ZZ}^{niepolarne}$.

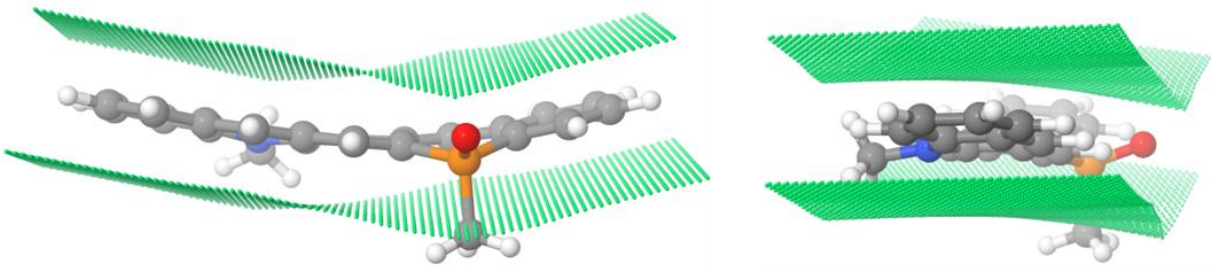
Powyższe skrypty Pythona do przygotowywania plików wejściowych dla programu Gaussian oraz wizualizacji wyników NICS są dostępne pod adresem:

https://github.com/mrkgrb/nics-vis

Wartości MIC obliczono we współpracy z Ciną Foroutan-Nejad przy użyciu oprogramowania AIMAll[132], bazując na sformatowanych plikach checkpoint

wygenerowanych z obliczeń GIAO wykonanych na poziomie teorii LC-ωHPBE(ω = 0.2)/def2-TZVPP dla zoptymalizowanych geometrii.

Wartości aromatyczności według modelu oscylatora harmonicznego (HOMA)[110, 111] wyliczyłem z wykorzystaniem oprogramowania *py.Aroma*[133].



Rysunek 39 Dwa rzuty **PO-N PA** obrazujące układ sztucznych atomów (B_q, zielone) położone 1.7 Å powyżej i poniżej zakrzywionego układu π, z przestrzenią międzypunktową wynoszącą 0.2 Å. Pozycje sztucznych atomów zostały wygenerowane z użyciem skryptu *nics2d.py*.

5.5. Struktury krystaliczne

Monokryształy do badań dyfrakcyjnych X-ray otrzymałem poprzez powolną dyfuzję par słabego rozpuszczalnika do roztworów związku w dobrym rozpuszczalniku – kombinacje wymieniłem poniżej w Tabeli 7. Otrzymane struktury krystaliczne są dostępne bezpłatnie w bazie krystalograficznej Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk/structures) pod numerami CCDC 2451461, 2451462, 2492451, 2492452 i 2492475.

Związek	**SO_2N-PA-a**	**13-CO-N PA**	**CO-N PA**	**SO_2-SO_2 PA-b**	**SO_2-SO_2 PA-a**
Numer CCDC	2492475	-	2492452	2451462	2451461
Rozpuszczalnik (dobry / słaby)	toluen / cHex	-	DCE / cHex	toluen[b] / cHex	toluen / cHex
Wzór sumaryczny	$C_{54}H_{57}NO_6S{\cdot}0.76C_7H_8$	$C_{41}H_{37}NO_5$	$C_{42}H_{37}ClNO_5$	$C_{22}H_{22}O_4S$	$C_{25}H_{34}O_2SSi$, C_3H_6
$D_{calc.}$/ g cm^{-3}	1.184	1.305	1.295	1.319	1.172
μ/mm^{-1}	0.959	0.682	1.363	1.699	1.670
Masa molowa związku	918.216	623.754	671.17	382.48	468.78
Kolor	Ciemnoniebieski	Zielony	Zielony	Ciemnoczerwony	Ciemnoczerwony
Kształt	płytka	-	nieregularny	block	block
Size/mm^3	0.30×0.20×0.05	-	0.11×0.10×0.05	0.35×0.3×0.1	0.35×0.3×0.3
T/K	100.01(10)	130.00	146(6)	100.00(10)	100.01(10)
Typ kryształu	jednoskośny	orthorhombic	rombowy	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1$	$Pna2_1$	$Fdd2$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a/Å	14.4204(3)	26.5589(11)	41.297(3)	10.32317(9)	12.91166(11)
b/Å	12.06864(16)	9.8681(4)	25.8938(13)	16.41393(11)	18.38492(11)
c/Å	16.3610(4)	12.1103(6)	12.8778(6)	12.07869(11)	11.93501(11)
α/°	90	90	90	90	90
β/°	115.245(3)	90	90	109.7947(10)	110.2828(10)
γ/°	90	90	90	90	90
V/Å^3	2575.45(11)	3173.9(2)	13770.8(13)	1925.73(3)	2657.46(4)
Z	2	4	16	4	4
Z'	1	0	1	1	1
Długość fali/Å	1.54184	1.54178	1.54184	1.54184	1.54184
Typ promieniowania	Cu Kα	Cu Kα	Cu Kα	Cu Kα	Cu Kα
Θ_{min}/°	2.99	3.33	3.980	4.55	3.65
Θ_{max}/°	70.20	72.27	75.337	70.05	70.04
Zliczone refleksy	38720	42733	16006	35717	49403
Refleksy niezależne	8498	6052	4991	3653	5046
Refleksy z I > 2(I)	7858	5840	3110	3636	4977
R_{int}	0.0451	0.0393	0.0540	0.0266	0.0284
Parametry	677	572	450	249	298
Ograniczenia	14	1	1	0	0
Najwyższy sygnał	1.3339	0.1238	0.303	0.3791	0.4398
Najgłębsza dziura	-0.3903	-0.1337	-0.485	-0.4911	-0.4263
GooF	1.0489	1.0864	1.065	1.0527	1.0351
wR_2 (całość danych)	0.2401	0.0529	0.2930	0.0866	0.0869
wR_2	0.2319	0.0518	0.2568	0.0865	0.0866
R_1 (całość danych)	0.0914	0.0242	0.1192	0.0336	0.0334
R_1	0.0867	0.0228	0.0871	0.0335	0.0331

6. Suplement

Wyniki zawarte w niniejszej pracy doktorskiej zaprezentowano w publikacjach:

1) K. Nowak, O. Morawski, M.Y. Mehboob, K. Noworyta, C. ForoutaN-Nejad, M. Grzybowski*, "Donor–Acceptor Pentacene Analogues With Near-Infrared Emission and Tunable Aromaticity, *Angewandte Chemie International Edition* **2026**, e23436.
2) *Dwie publikacje w przygotowaniu.*

Uzyskałem grant badawczy „**Fluorofory bliskiej podczerwieni bazujące na ubogim w elektrony systemie chinodimetanu**" w ramach konkursu **PRELUDIUM (2025/57/N/ST5/01497)**.

Dodatkowe publikacje w ramach prac badawczych podczas doktoratu niezwiązanych z tematyką pracy doktorskiej:

1) K. Nowak, O. Morawski, F. Zinna, G. Pescitelli, L. Di Bari, M. Górecki,* M. Grzybowski*, "Strong Chiroptical Effects in the Absorption and Emission of Macrocycles Based on the 2,5-Diaminoterephthalate Minimal Fluorophore", *Chemistry European Journal* **2023**, 29, e202300932
2) S. Medina, K. Nowak, M. Grzybowski,* J. Casado,* and F. J. Ramírez,* "Vibrational Circular Dichroism Spectra of 2,5-Diaminoterephtalate Macrocycles Reveal Distant Vibrational Exciton Coupling.", *Chemistry – A European Journal* **2026**: e71604

Zaprezentowałem je również na wymienionych konferencjach:

1) Poster "Exploring analogues of quinacridones with different heteroatoms", **3rd from carbon-rich molecules to carbon-rich materials**, Cancun, Meksyk, 7-10.05.2023
2) Poster "ANALOGI PENTACENÓW DOPOWANE SYSTEMEM TYPU DONOR-AKCEPTOR", **Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'24**, Warszawa, 28.06.2024
3) Wystąpienie ustne „Donor-acceptor pentacene analogues", **1st Polish Symposium on Functional π-Systems**, Warszawa, 16.05.2025
4) Poster „Donor-acceptor pentacene analogues", **23rd European Symposium on Organic Chemistry**, Kopenhaga, Dania, 29.06-3.07.2025

7. Bibliografia

1., "Mobile Phone vs. Apollo 11's Guidance Computer - Apollo11Space," can be found underhttps://apollo11space.com/mobile-phone-vs-apollo-11s-guidance-computer/ (accessed 11 March 2026), n.d.

2. J. Wang, Z. Wang, K. Dai, J. Zhang, "Review on inorganic–organic S-scheme photocatalysts," *Journal of Materials Science & Technology* 165 (2023): 187–218, https://doi.org/10.1016/J.JMST.2023.03.067.

3. M. Bouachrine, S. Ayachi, "Organic electronics: pioneering the future of sustainable and flexible technology," *RSC Advances* 15 (2025): 45177–45195, https://doi.org/10.1039/D5RA04656D.

4. J. E. Anthony, "The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors," *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008): 452–483, https://doi.org/10.1002/anie.200604045.

5. J. E. Anthony, "The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors," *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008): 452–483, https://doi.org/10.1002/anie.200604045.

6. X. Shi, C. Chi, "Different Strategies for the Stabilization of Acenes and Acene Analogues," *The Chemical Record* 16 (2016): 1690–1700, https://doi.org/10.1002/tcr.201600031.

7. J. E. Anthony, "Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics," *Chemical Reviews* 106 (2006): 5028–5048, https://doi.org/10.1021/CR050966Z.

8. J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, "How to Stabilize Large Soluble (Hetero-)Acenes," *Journal of the American Chemical Society* 146 (2024): 16937–16949, https://doi.org/10.1021/jacs.4c03484.

9. U. H. F. Bunz, "The larger N-heteroacenes," *Pure and Applied Chemistry* 82 (2010): 953–968, https://doi.org/10.1351.

10. C. L. Deng, A. D. Obi, B. Y. E. Tra, S. K. Sarkar, D. A. Dickie, R. J. Gilliard, "Air- and photo-stable luminescent carbodicarbene-azaboraacenium ions," *Nature Chemistry* 16 (2024): 437–445, https://doi.org/10.1038/S41557-023-01381-0;SUBJMETA.

11. J. E. Barker, A. D. Obi, D. A. Dickie, R. J. Gilliard, "Boron-Doped Pentacenes: Isolation of Crystalline 5,12- and 5,7-Diboratapentacene Dianions," *Journal of*

the American Chemical Society 145 (2023): 2028–2034, https://doi.org/10.1021/jacs.2c11494.

12. E. Clar, “Vorschläge zur Nomenklatur kondensierter Ringsysteme (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXVI. Mitteil.),” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 72 (1939): 2137–2139, https://doi.org/10.1002/CBER.19390721219.
13. G. Portella, J. Poater, J. M. Bofill, P. Alemany, M. Solà, “Local Aromaticity of [n]Acenes, [n]Phenacenes, and [n]Helicenes (n = 1−9),” *The Journal of Organic Chemistry* 70 (2005): 2509–2521, https://doi.org/10.1021/JO0480388.
14. H. Hayashi, H. Yamada, “Exploring the chemistry of higher acenes: from synthesis to applications,” *Chemical Science* 16 (2025): 11204–11231, https://doi.org/10.1039/D5SC02422F.
15. F. M. Raymo, S. Giordani, “Multichannel Digital Transmission in an Optical Network of Communicating Molecules,” *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002): 2004–2007, https://doi.org/10.1021/JA016920E.
16. J. Thusek, M. Hoffmann, O. Hübner, et al., “High-Resolution Electronic Excitation and Emission Spectra of Pentacene and 6,13-Diazapentacene Monomers and Weakly Bound Dimers by Matrix-Isolation Spectroscopy,” *Chemistry – A European Journal* 27 (2021): 2072–2081, https://doi.org/10.1002/CHEM.202003999.
17. H. Angliker, E. Rommel, J. Wirz, “Electronic spectra of hexacene in solution (ground state. Triplet state. Dication and dianion),” *Chemical Physics Letters* 87 (1982): 208–212, https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83589-6.
18. J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, “Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π-Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture,” *Chemical Reviews* 104 (2004): 4971–5003, https://doi.org/10.1021/CR040084K.
19. Government of Canada, “Fact sheet: Naphthalene — Guidance and Orientation for the Selection of Technologies — Contaminated sites — Pollution and waste management — Environment and natural resources — Canada.ca,” can be found underhttps://gost.tpsgc-pwgsc.gc.ca/Contfs.aspx?ID=42&lang=eng (accessed 2 August 2026), 2025.
20. N. Karl, *Growth and Properties*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1980.

21. S. Liu, H. Wu, X. Zhang, W. Hu, “Research progress of rubrene as an excellent multifunctional organic semiconductor,” *Frontiers of Physics* 16 (2021): 13304, https://doi.org/10.1007/s11467-020-0993-1.
22. K. Marumoto, N. Arai, H. Goto, et al., “Microscopic mechanisms behind the high mobility in rubrene single-crystal transistors as revealed by field-induced electron spin resonance,” *Physical Review B* 83 (2011): 075302, https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.075302.
23. L. Chen, J. Lu, G. Long, F. Zheng, J. Zhang, Y. Zhao, “Optical and transport properties of single crystal rubrene: A theoretical study,” *Chemical Physics* 481 (2016): 198–205, https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.05.012.
24. M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, “Functionalized Higher Acenes: Hexacene and Heptacene,” *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005): 8028–8029, https://doi.org/10.1021/ja051798v.
25. J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, “Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order,” *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001): 9482–9483, https://doi.org/10.1021/ja0162459.
26. H. Lim, S. Woo, Y. H. Ha, Y. Kim, J. Kim, “Breaking the Efficiency Limit of Deep-Blue Fluorescent OLEDs Based on Anthracene Derivatives,” *Advanced Materials* 34 (2022), https://doi.org/10.1002/adma.202100161.
27. O. Bezvikonnyi, A. Bucinskas, P. Arsenyan, et al., “Enhancement of Blue Doping-Free and Hyperfluorescent Organic Light Emitting Diode Performance through Triplet–Triplet Annihilation in the Derivatives of Anthracene and Carbazole,” *ACS Applied Electronic Materials* 6 (2024): 4489–4503, https://doi.org/10.1021/ACSAELM.4C00533.
28. E. Clar, *The aromatic sextet*, John Wiley & Sons LTD, London, 1972.
29. K. Chandra Mondal, S. Roy, H. W. Roesky, “Silicon based radicals, radical ions, diradicals and diradicaloids,” *Chemical Society Reviews* 45 (2016): 1080–1111, https://doi.org/10.1039/C5CS00739A.
30. T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. De Proft, R. Hoffmann, “Do Diradicals Behave Like Radicals?,” *Chemical Reviews* 119 (2019): 11291–11351, https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00260.

31. S. Dong, A. Ong, C. Chi, “Photochemistry of various acene based molecules,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 38 (2019): 27–46, https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2018.12.002.
32. J. Wu, *Diradicaloids*, Jenny Stanford Publishing, New York, 2022.
33. A. N. Stuart, T. W. Kee, D. M. Huang, “Role of Singlet and Triplet Excited States in the Oxygen-Mediated Photophysics and Photodegradation of Polyacenes,” *Journal of the American Chemical Society* 146 (2024): 2174–2186, https://doi.org/10.1021/JACS.3C12245.
34. I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, et al., “Substituent Effects in Pentacenes: Gaining Control over HOMO−LUMO Gaps and Photooxidative Resistances,” *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008): 16274–16286, https://doi.org/10.1021/JA804515Y.
35. R. Einholz, T. Fang, R. Berger, et al., “Heptacene: Characterization in Solution, in the Solid State, and in Films,” *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017): 4435–4442, https://doi.org/10.1021/jacs.6b13212.
36. S. S. Zade, M. Bendikov, “Heptacene and Beyond: The Longest Characterized Acenes,” *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010): 4012–4015, https://doi.org/10.1002/ANIE.200906002.
37. C. G. Tang, K. Hou, W. L. Leong, “The Quest for Air Stability in Organic Semiconductors,” *Chemistry of Materials* 36 (2023): 28–53, https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.3C02093.
38. K. B. Wiberg, “Properties of Some Condensed Aromatic Systems,” *Journal of Organic Chemistry* 62 (1997): 5720–5727, https://doi.org/10.1021/JO961831J.
39. E. Clar, J. F. Guye-Vuillème, S. McCallum, I. A. Macpherson, “Annellation effects in the pyrene series and the classification of absorption spectra,” *Tetrahedron* 19 (1963): 2185–2197, https://doi.org/10.1016/0040-4020(63)85034-6.
40. W. Li, C. Z. Du, X. Y. Chen, et al., “BN-Anthracene for High-Mobility Organic Optoelectronic Materials through Periphery Engineering,” *Angewandte Chemie - International Edition* 61 (2022): e202201464, https://doi.org/10.1002/ANIE.202201464;ISSUE:ISSUE:DOI.
41. F. D. Zhuang, Z. H. Sun, Z. F. Yao, et al., “BN-Embedded Tetrabenzopentacene: A Pentacene Derivative with Improved Stability,” *Angewandte Chemie - International Edition* 58 (2019): 10708–10712,

https://doi.org/10.1002/ANIE.201905601;PAGEGROUP:STRING:PUBLICATION.

42. J. S. A. Ishibashi, A. Dargelos, C. Darrigan, A. Chrostowska, S.-Y. Liu, “BN Tetracene: Extending the Reach of BN/CC Isosterism in Acenes,” *Organometallics* 36 (2017): 2494–2497, https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00296.
43. T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, “Syntheses, structure, and optical properties of ladder-type fused azaborines,” *Organic Letters* 8 (2006): 2241–2244, https://doi.org/10.1021/OL060539N/SUPPL_FILE/OL060539NSI20060304_071300.CIF.
44. T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, “Development of a general route to periphery-functionalized azaborines and ladder-type azaborines by using common intermediates,” *Chemical Communications* (2007): 3204–3206, https://doi.org/10.1039/B706418G.
45. H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, “Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence,” *Nature* 492 (2012): 234–238, https://doi.org/10.1038/nature11687.
46. C. Chen, C. Du, X. Wang, “The Rise of 1,4-BN-Heteroarenes: Synthesis, Properties, and Applications,” *Advanced Science* 9 (2022): 2200707, https://doi.org/10.1002/advs.202200707.
47. S. Diesing, L. Zhang, E. Zysman-Colman, I. D. W. Samuel, “A figure of merit for efficiency roll-off in TADF-based organic LEDs,” *Nature* 627 (2024): 747–753, https://doi.org/10.1038/s41586-024-07149-x.
48. W. Wang, H. Hafeez, S. Wu, et al., “A Blue Emissive Heavy Atom-Free Multiresonant Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitter Shows Ultra-Fast Reverse Intersystem Crossing,” *Angewandte Chemie International Edition* (2026): e9957319, https://doi.org/10.1002/ANIE.9957319.
49. J. Park, J. Moon, S. Han, et al., “Molecular Conformation Engineering for Enhanced Performance of Violet Multi-Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs,” *Small Methods* 10 (2026): e70911, https://doi.org/10.1002/smtd.70911.
50. X. Wu, S. Ni, C. H. Wang, W. Zhu, P. T. Chou, “Comprehensive Review on the Structural Diversity and Versatility of Multi-Resonance Fluorescence Emitters:

Advance, Challenges, and Prospects toward OLEDs," *Chemical Reviews* 125 (2025): 6685–6752, https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.5C00021.

51. K. R. Naveen, P. Palanisamy, M. Y. Chae, J. H. Kwon, "Multiresonant TADF materials: triggering the reverse intersystem crossing to alleviate the efficiency roll-off in OLEDs," *Chemical Communications* 59 (2023): 3685–3702, https://doi.org/10.1039/D2CC06802H.
52. E. Regulska, P. Hindenberg, C. Romero-Nieto, "From Phosphaphenalenes to Diphosphahexaarenes: An Overview of Linearly Fused Six-Membered Phosphorus Heterocycles," *European Journal of Inorganic Chemistry* 2019 (2019): 1519–1528, https://doi.org/10.1002/ejic.201801340.
53. G. Xie, V. Brosius, J. Han, et al., "Stable Radical Cations of N,N′-Diarylated Dihydrodiazapentacenes," *Chemistry – A European Journal* 26 (2020): 160–164, https://doi.org/10.1002/CHEM.201904308.
54. M. Ito, M. Sakai, N. Ando, S. Yamaguchi, "Electron-Deficient Heteroacenes that Contain Two Boron Atoms: Near-Infrared Fluorescence Based on a Push–Pull Effect**," *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021): 21853–21859, https://doi.org/10.1002/anie.202106642.
55. Y. Chen, H. Kueh, T. Y. Gopalakrishna, S. Dong, Y. Han, C. Chi, "Sulfur-Containing, Quinodimethane-Embedded Acene Analogue with Nine Consecutively Fused Six-Membered Rings," *Organic Letters* 21 (2019): 3127–3130, https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00805.
56. Q. Ye, J. Chang, X. Shi, et al., "Stable 7,14-Disubstituted-5,12-Dithiapentacenes with Quinoidal Conjugation," *Organic Letters* 16 (2014): 3966–3969, https://doi.org/10.1021/ol5017756.
57. X. Shi, W. Kueh, B. Zheng, K. W. Huang, C. Chi, "Dipolar Quinoidal Acene Analogues as Stable Isoelectronic Structures of Pentacene and Nonacene," *Angewandte Chemie International Edition* 54 (2015): 14412–14416, https://doi.org/10.1002/ANIE.201507573.
58. X. Shi, W. Kueh, B. Zheng, K. Huang, C. Chi, "Dipolar Quinoidal Acene Analogues as Stable Isoelectronic Structures of Pentacene and Nonacene," *Angewandte Chemie International Edition* 54 (2015): 14412–14416, https://doi.org/10.1002/anie.201507573.
59. K. Fukuda, T. Nagami, J. Fujiyoshi, M. Nakano, "Interplay between Open-Shell Character, Aromaticity, and Second Hyperpolarizabilities in Indenofluorenes,"

The Journal of Physical Chemistry A 119 (2015): 10620–10627, https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b08520.

60. K. Fuchs, N. Oberhof, G. Sauter, et al., "Azaacene Diradicals Based on Non-Kekulé Meta-Quinodimethane with Large Two-Photon Cross-Sections in the Infrared Spectral Region," *Angewandte Chemie International Edition* 63 (2024): e202406384, https://doi.org/10.1002/anie.202406384.
61. H. Steffenfauseweh, D. Rottschäfer, Y. V. Vishnevskiy, et al., "Non-Kekulé *meta* -Quinodimethane Singlet Diradicals Based on Classical N-Heterocyclic Carbenes," *Chemistry – A European Journal* 30 (2024): e202403029, https://doi.org/10.1002/chem.202403029.
62. L. A. Errede, R. S. Gregorian, J. M. Hoyt Vol, S. Paul, B. L. A Errede, J. M. Hoyt, "The Chemistry of Xylylenes. VI. The Polymerization of p-Xylylene2," *Journal of the American Chemical Society* 82 (1960): 5218–5223, https://doi.org/10.1021/JA01504A048.
63. W. S. Trahanovsky, S. P. Lorimor, "Room Temperature Observation of p-Xylylenes by 1H NMR and Evidence for Diradical Intermediates in Their Oligomerization," *The Journal of Organic Chemistry* 71 (2006): 1784–1794, https://doi.org/10.1021/JO0516279.
64. T. Y. Gopalakrishna, W. Zeng, X. Lu, J. Wu, "From open-shell singlet diradicaloids to polyradicaloids," *Chemical Communications* 54 (2018): 2186–2199, https://doi.org/10.1039/C7CC09949E.
65. S. Das, J. Wu, "Polycyclic Hydrocarbons with an Open-Shell Ground State," *Physical Sciences Reviews* 2 (2017), https://doi.org/10.1515/psr-2016-0109.
66. J. Casado, Y. Tobe, T. Kubo, C. Es, "Para-Quinodimethanes: A Unified Review of the Quinoidal-Versus-Aromatic Competition and its Implications," *Topics in Current Chemistry 2017 375:4* 375 (2017): 1–40, https://doi.org/10.1007/S41061-017-0163-2.
67. G. Li, J. Wu, "Extended para-Quinodimethanes and Quinones," *Diradicaloids* (2022): 275–307, https://doi.org/10.1201/9781003277248-7.
68. X. Shi, C. Chi, "Heterocyclic Quinodimethanes," *Topics in Current Chemistry* 375 (2017): 68, https://doi.org/10.1007/s41061-017-0154-3.
69. Y. Li, W.-K. Heng, B. S. Lee, et al., "Kinetically Blocked Stable Heptazethrene and Octazethrene: Closed-Shell or Open-Shell in the Ground State?," *Journal of*

the American Chemical Society 134 (2012): 14913–14922, https://doi.org/10.1021/ja304618v.

70. P. Hu, J. Wu, "Modern zethrene chemistry," *Canadian Journal of Chemistry* 95 (2017): 223–233, https://doi.org/10.1139/cjc-2016-0568.
71. Z. Sun, K.-W. Huang, J. Wu, "Soluble and Stable Heptazethrenebis(dicarboximide) with a Singlet Open-Shell Ground State," *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011): 11896–11899, https://doi.org/10.1021/ja204501m.
72. G. I. Warren, L. J. Zocchi, L. N. Zakharov, M. M. Haley, "Comparison of Antiaromatic Properties in a Series of Structurally Isomeric Naphthothiophene-Fused *s* -Indacenes," *Chemistry – A European Journal* 29 (2023), https://doi.org/10.1002/chem.202301153.
73. D. T. Chase, B. D. Rose, S. P. McClintock, L. N. Zakharov, M. M. Haley, "Indeno[1,2-b]fluorenes: Fully Conjugated Antiaromatic Analogues of Acenes," *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011): 1127–1130, https://doi.org/10.1002/anie.201006312.
74. J. E. Barker, C. K. Frederickson, M. H. Jones, L. N. Zakharov, M. M. Haley, "Synthesis and Properties of Quinoidal Fluorenofluorenes," *Organic Letters* 19 (2017): 5312–5315, https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b02605.
75. A. G. Fix, P. E. Deal, C. L. Vonnegut, B. D. Rose, L. N. Zakharov, M. M. Haley, "Indeno[2,1- *c*]fluorene: A New Electron-Accepting Scaffold for Organic Electronics," *Organic Letters* 15 (2013): 1362–1365, https://doi.org/10.1021/ol400318z.
76. I. E. Park, S. Y. Kim, L. E. Dickson, et al., "New p-azaquinodimethane core based narrow-gap non-ring fused organic acceptor," *Materials Chemistry Frontiers* 9 (2025): 2722–2729, https://doi.org/10.1039/D5QM00355E.
77. J. Nishida, Y. Fujiwara, Y. Yamashita, "Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of 7,14-Disubstituted Pentacene-5,12-diones Containing a Methylenequinoid Structure," *Organic Letters* 11 (2009): 1813–1816, https://doi.org/10.1021/ol9003838.
78. Y. Okamoto, M. Tanioka, A. Muranaka, et al., "Stable Thiele's Hydrocarbon Derivatives Exhibiting Near-Infrared Absorption/Emission and Two-Step Electrochromism," *Journal of the American Chemical Society* 140 (2018): 17857–17861, https://doi.org/10.1021/jacs.8b11092.

79. M. Ito, M. Sakai, N. Ando, S. Yamaguchi, “Electron-Deficient Heteroacenes that Contain Two Boron Atoms: Near-Infrared Fluorescence Based on a Push–Pull Effect**,” *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021): 21853–21859, https://doi.org/10.1002/ANIE.202106642.
80. X. Yang, X. Shi, N. Aratani, et al., “Benzo[4,5]cyclohepta[1,2-b]fluorene: an isomeric motif for pentacene containing linearly fused five-, six- and seven-membered rings,” *Chemical Science* 7 (2016): 6176–6181, https://doi.org/10.1039/C6SC01795A.
81. X. Fu, H. Han, D. Zhang, H. Yu, Q. He, D. Zhao, “A polycyclic aromatic hydrocarbon diradical with pH-responsive magnetic properties,” *Chemical Science* 11 (2020): 5565–5571, https://doi.org/10.1039/D0SC00770F.
82. P. Hu, S. Lee, T. S. Herng, et al., “Toward Tetraradicaloid: The Effect of Fusion Mode on Radical Character and Chemical Reactivity,” *Journal of the American Chemical Society* 138 (2016): 1065–1077, https://doi.org/10.1021/jacs.5b12532.
83. P. Hu, S. Lee, T. S. Herng, et al., “Toward Tetraradicaloid: The Effect of Fusion Mode on Radical Character and Chemical Reactivity,” *Journal of the American Chemical Society* 138 (2016): 1065–1077, https://doi.org/10.1021/jacs.5b12532.
84. N. Prusinowska, M. Bardziński, A. Janiak, P. Skowronek, M. Kwit, “Sterically Crowded Trianglimines—Synthesis, Structure, Solid-State Self-Assembly, and Unexpected Chiroptical Properties,” *Chemistry – An Asian Journal* 13 (2018): 2691–2699, https://doi.org/10.1002/ASIA.201800938.
85. M. Grzybowski, M. Taki, K. Kajiwara, S. Yamaguchi, “Effects of Amino Group Substitution on the Photophysical Properties and Stability of Near-Infrared Fluorescent P-Rhodamines,” *Chemistry – A European Journal* 26 (2020): 7912–7917, https://doi.org/10.1002/chem.202000957.
86. M. Grzybowski, M. Taki, K. Senda, et al., “A Highly Photostable Near-Infrared Labeling Agent Based on a Phospha-rhodamine for Long-Term and Deep Imaging,” *Angewandte Chemie International Edition* 57 (2018): 10137–10141, https://doi.org/10.1002/ANIE.201804731.
87. J. Liu, K. Li, B. Liu, “Far-Red/Near-Infrared Conjugated Polymer Nanoparticles for Long-Term In Situ Monitoring of Liver Tumor Growth,” *Advanced Science* 2 (2015): 1500008, https://doi.org/10.1002/advs.201500008.
88. Du Pont [US], *[WO2008082501A1] PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF HALOGENATED AROMATIC DIACIDS*, 2008.

89. C. Mispelaere-Canivet, J.-F. Spindler, S. Perrio, P. Beslin, "Pd2(dba)3/Xantphos-catalyzed cross-coupling of thiols and aryl bromides/triflates," *Tetrahedron* 61 (2005): 5253–5259, https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.03.078.
90. M. Gray, B. J. Chapell, N. J. Taylor, V. Snieckus, "Carbanion-Mediated Heterocyclizations: Regiospecific, General Route to Dibenzo- [*b,e*]phosphininones by Synthetic Anionic Equivalents of Friedel–Crafts Reactions and Remote Fries Rearrangement," *Angewandte Chemie International Edition in English* 35 (1996): 1558–1560, https://doi.org/10.1002/anie.199615581.
91. H. Zollinger, *Color chemistry : syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003.
92. Z. Kowser, U. Rayhan, T. Akther, C. Redshaw, T. Yamato, "A brief review on novel pyrene based fluorometric and colorimetric chemosensors for the detection of Cu 2+," *Materials Chemistry Frontiers* 5 (2021): 2173–2200, https://doi.org/10.1039/D0QM01008A.
93., "Special Feature Pigments for Color Filters Used in LCDs and OLED Displays(Functional Pigments) | Sustainability | DIC Corporation," can be found underhttps://www.dic-global.com/en/csr/special/2018/special01.html (accessed 9 October 2025), n.d.
94. O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, "Assessment of a long-range corrected hybrid functional," *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006), https://doi.org/10.1063/1.2409292.
95. T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. Scalmani, G. E. Scuseria, "Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties?," *The Journal of Chemical Physics* 131 (2009), https://doi.org/10.1063/1.3185673.
96. F. Weigend, R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy," *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005): 3297, https://doi.org/10.1039/b508541a.
97. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, "Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions," *The Journal of*

Physical Chemistry B 113 (2009): 6378–6396, https://doi.org/10.1021/jp810292n.

98. Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. Von, R. Schleyer, "Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion," *Chemical Reviews* 105 (2005): 3842–3888, https://doi.org/10.1021/CR030088+.
99. R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, "The NICS-XY-Scan: Identification of Local and Global Ring Currents in Multi-Ring Systems," *Chemistry – A European Journal* 20 (2014): 5673–5688, https://doi.org/10.1002/chem.201304307.
100. P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, "Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe," *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996): 6317–6318, https://doi.org/10.1021/ja960582d.
101. A. Stanger, "NICS – Past and Present," *European Journal of Organic Chemistry* 2020 (2020): 3120–3127, https://doi.org/10.1002/ejoc.201901829.
102. H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. V. R. Schleyer, "Which NICS Aromaticity Index for Planar π Rings Is Best?," *Organic Letters* 8 (2006): 863–866, https://doi.org/10.1021/OL0529546.
103. T. Janda, C. Foroutan-Nejad, "Why is Benzene Unique? Screening Magnetic Properties of C6H6 Isomers," *ChemPhysChem* 19 (2018): 2357–2363, https://doi.org/10.1002/CPHC.201800364.
104. T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, "Structural Aspects of Aromaticity," *Chemical Reviews* 101 (2001): 1385–1420, https://doi.org/10.1021/cr990326u.
105. S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng, "Approaches for Optimizing the First Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules," *Science* 252 (1991): 103–106, https://doi.org/10.1126/science.252.5002.103.
106. S. R. Marder, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, J. W. Perry, G. Bourhill, K. Mansour, "Relation Between Bond-Length Alternation and Second Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules," *Science* 261 (1993): 186–189, https://doi.org/10.1126/science.261.5118.186.
107. T. M. Krygowski, "Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of .pi.-electron systems," *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 33 (1993): 70–78, https://doi.org/10.1021/ci00011a011.

108. A. R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran, "Aromaticity as a quantitative concept. 1. A statistical demonstration of the orthogonality of classical and magnetic aromaticity in five- and six-membered heterocycles," *Journal of the American Chemical Society* 111 (1989): 7–15, https://doi.org/10.1021/ja00183a002.
109. C. Tönshoff, H. F. Bettinger, "Pushing the Limits of Acene Chemistry: The Recent Surge of Large Acenes," *Chemistry – A European Journal* 27 (2021): 3193–3212, https://doi.org/10.1002/chem.202003112.
110. T. M. Krygowski, H. Szatylowicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, "Aromaticity from the Viewpoint of Molecular Geometry: Application to Planar Systems," *Chemical Reviews* 114 (2014): 6383–6422, https://doi.org/10.1021/CR400252H.
111. J. Kruszewski, T. M. Krygowski, "Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model," *Tetrahedron Letters* 13 (1972): 3839–3842, https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94175-9.
112. E. M. Arpa, S. Stafström, B. Durbeej, "HOMAc: A Parameterization of the Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA) That Includes Antiaromaticity," *The Journal of Organic Chemistry* 90 (2025): 1297–1308, https://doi.org/10.1021/ACS.JOC.4C02475.
113. G. Jiang, T. B. Ren, E. D'Este, et al., "A synergistic strategy to develop photostable and bright dyes with long Stokes shift for nanoscopy," *Nature Communications 2022 13:1* 13 (2022): 1–10, https://doi.org/10.1038/s41467-022-29547-3.
114. J. O. Escobedo, O. Rusin, S. Lim, R. M. Strongin, "NIR Dyes for Bioimaging Applications," *Current opinion in chemical biology* 14 (2009): 64, https://doi.org/10.1016/J.CBPA.2009.10.022.
115. W. Zhang, Laraib, F. Huo, C. Yin, "Advances on fluorescence bioimaging and photo-mediated therapy of NIR-II small molecule dyes," *Coordination Chemistry Reviews* 534 (2025): 216587, https://doi.org/10.1016/J.CCR.2025.216587.
116. S. Zeng, X. Liu, Y. S. Kafuti, et al., "Fluorescent dyes based on rhodamine derivatives for bioimaging and therapeutics: recent progress, challenges, and prospects," *Chemical Society Reviews* 52 (2023): 5607–5651, https://doi.org/10.1039/D2CS00799A.

117. C. Yan, Z. Zhu, Y. Yao, Q. Wang, Z. Guo, W. H. Zhu, “Engineering Near-Infrared Fluorescent Probes Based on Modulation of Molecular Excited States,” *Accounts of Materials Research* 5 (2024): 64–75, https://doi.org/10.1021/ACCOUNTSMR.3C00196.
118. K. Wang, Y. Du, Z. Zhang, et al., “Fluorescence image-guided tumour surgery,” *Nature Reviews Bioengineering 2023 1:3* 1 (2023): 161–179, https://doi.org/10.1038/s44222-022-00017-1.
119. A. J. Atkinson, W. A. Colburn, V. G. DeGruttola, et al., “Biomarkers and surrogate endpoints: Preferred definitions and conceptual framework,” *Clinical Pharmacology & Therapeutics* 69 (2001): 89–95, https://doi.org/10.1067/MCP.2001.113989.
120. Y. Ma, C. Qin, Y. Lei, X. Yang, Z. Lei, “Tissue-seeking dyes for in vivo applications,” *Smart Molecules* 2 (2024): e20240029, https://doi.org/10.1002/SMO.20240029.
121. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, “*OLEX2* : a complete structure solution, refinement and analysis program,” *Journal of Applied Crystallography* 42 (2009): 339–341, https://doi.org/10.1107/S0021889808042726.
122. G. M. Sheldrick, “A short history of SHELX,” *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* 64 (2008): 112–122, https://doi.org/10.1107/S0108767307043930.
123. L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, “The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment – Olex2 dissected,” *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* 71 (2015): 59–75, https://doi.org/10.1107/S2053273314022207.
124. G. M. Sheldrick, “Crystal structure refinement with SHELXL,” *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry* 71 (2015): 3–8, https://doi.org/10.1107/S2053229614024218.
125. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, et al., “Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction,” *Journal of Applied Crystallography* 53 (2020): 226–235, https://doi.org/10.1107/S1600576719014092.
126. N. Prusinowska, M. Bardziński, A. Janiak, P. Skowronek, M. Kwit, “Sterically Crowded Trianglimines—Synthesis, Structure, Solid-State Self-Assembly, and

Unexpected Chiroptical Properties," *Chemistry – An Asian Journal* 13 (2018): 2691–2699, https://doi.org/10.1002/asia.201800938.

127. H. H. Nguyen, X. Li, N. Wang, et al., "Fiber-Optic Detection of Explosives Using Readily Available Fluorescent Polymers," *Macromolecules* 42 (2009): 921–926, https://doi.org/10.1021/MA802460Q.
128. B. He, L. Zheng, P. Phansavath, V. Ratovelomanana-Vidal, "Rh ^{III} -Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of α-Methoxy β-Ketoesters through DKR in Water: Toward a Greener Procedure," *ChemSusChem* 12 (2019): 3032–3036, https://doi.org/10.1002/cssc.201900358.
129. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., *Gaussian 16, Revision C.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, n.d.
130. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. http://www.jmol.org/
131. K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, "Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations," *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990): 8251–8260, https://doi.org/10.1021/ja00179a005.
132. T. A. Keith, 2019, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA preprint.
133. Z. Wang, "py.Aroma: An Intuitive Graphical User Interface for Diverse Aromaticity Analyses," *Chemistry* 6 (2024): 1692–1703, https://doi.org/10.3390/chemistry6060103.

8. Spis tabel

Tabela 1 Wyniki pomiarów UV-VIS oraz fluorescencji analogów chinakrydonów w dichlorometanie. 44

Tabela 2 Wyniki wydajności prób utlenienia związku **25** 58

Tabela 3 Wyniki obliczeń DFT i TD-DFT uzyskane dla macierzystego pentacenu **PA** oraz jego analogów otrzymanych w niniejszej pracy, wyznaczone dla rozpuszczalników o różnej polarności. Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD..... 61

Tabela 4 Wartości parametru $NICS(1)_{ZZ}$ w centrach pierścieni obliczone dla różnych analogów pentacenu. Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD dla dichlorometanu. 66

Tabela 5 Wyniki pomiarów UV-VIS-NIR oraz fluorescencji 79

Tabela 6 Wyniki pomiarów CV. Próbki przygotowane jako roztwory w o-dichlorobenzenie (DCB). 87

Tabela 7 Porównanie wartości parametrów NICS(1)$_{ZZ}$ (w centrach pierścieni) oraz HOMA izomerów **CO-N PA** i **13-CO-N PA** obliczone w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD..... 95

Tabela 8 Wyniki pomiarów fotofizycznych dla **CO-N PA** i **13-CO-N PA**. 97

9. Spis wykresów

Wykres 1 Widma absorpcji UV-Vis (a,c) oraz fluorescencji (b,d) analogów chinakrydonów w dichlorometanie. 47

Wykres 2 Widma UV-VIS **tBu-SO$_2$-SO$_2$ QA**, **trans-** i **cis-POPh-POPh QA**. (*a*) - porównanie dla pełnego zakresu pomiaru, (*b*) – zbliżenie na pierwsze pasma absorpcji. 48

Wykres 3 Porwónanie widm absorpcji i fluorescencji analogów pentacenu zawierających podstawniki **TIPSA** i reprezentujących układy donor-donor (**S-N PA-a**), donor-akceptor (**SO$_2$-N PA-a**) oraz akceptor-akceptor (**SO$_2$-SO$_2$ PA**): a) widma absorpcji w dichlorometanie, b) widma fluorescencji w n-heksanie..... 81

Wykres 4 Porównanie widm absorpcji i fluorescencji w dichlorometanie analogów pentacenu zawierających podstawniki 2,6-dimetoksyfenylowe i reprezentujące układy donor-donor (**S-N PA-c**), donor-akceptor (**SO$_2$-N PA-c**) oraz akceptor-akceptor (**SO$_2$-SO$_2$ PA-b**): a) widma absorpcji, b) widma fluorescencji. 81

Wykres 5 Widma absorpcji (po lewej) i fluorescencji (po prawej) analogów pentacenu typu donor-akceptor. 83

Wykres 6 Pomiary fotostabilności. Widma absorpcji analogów pentacenu w metanolu rejestrowane podczas naświetlania laserem o mocy 1.5 W i długości fali 778 nm: a) **POPh-N PA**, b) **SO$_2$-N PA-a**, c) **SO$_2$-N PA-c**, d) **CO-N PA**. 84

Wykres 7 Widma absorpcji oraz fluorescencji disulfonowych analogów pentacenu: a,b - **SO$_2$-SO$_2$ PA-a**; c,d - **SO$_2$-SO$_2$ PA-b**..... 86

Wykres 8 Widma absorpcji izomerów **13-CO-N PA** (a) i **CO-N PA** (b) w rozpuszczalnikach o różnej polarności oraz porównanie widm tych związków w dichlorometanie (c). 98

10. Spis rysunków

Rysunek 1. Ogólna struktura acenów oraz przykłady trzech podstawowych homologów: antracenu, tetracenu i pentacenu. 11

Rysunek 2 Cel pracy badawczej - Donorowo-akceptorowe analogi pentacenu 12

Rysunek 3 Porównanie charakterów aromatycznych izomerów pięciopierścieniowych PAH: pentacenu, należącego do szeregu acenów, oraz picenu, należącego do fenacenów, na podstawie ich struktur Clara oraz map 2D $NICS(1)_{ZZ}$ (LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP w modelu solwatacji SMD (dichlorometan)). 13

Rysunek 4 Struktury zamknięto- i otwartopowłokowe pentacenu 16

Rysunek 5 Destrukcyjne reakcje w acenach na przykładzie pentacenu 17

Rysunek 6 Uproszczone przedstawienie zmian w poziomach energetycznych S_0, S_1 i T_1 wraz z wydłużaniem acenów 18

Rysunek 7 Ogólne metody stabilizacji acenów 18

Rysunek 8 Funkcjonalizacja boczna 20

Rysunek 9 Schematyczne przedstawienie wpływu benzannulacji wraz z maksimami absorpcji w benzenie.[17, 39] 20

Rysunek 10 Przykłady diazapentacenów 21

Rysunek 11 Przykłady analogów acenów zawierajacyh pierścienie 1,4- i 1,2-azaborynowe. 23

Rysunek 12 Analogi heksacenu sfunkcjonalizowane grupami fosfotlenkowymi (**PO-PO HA**) 23

Rysunek 13 Przykłady dikationowych[53, 58] i dianionowych[11] heteropentacenów 24

Rysunek 14 Izomery chinodimetanu 25

Rysunek 15 Przykłady rodzin skondensowanych układów z wbudowanym systemem QDM 26

Rysunek 16 Przykłady pochodnych QDM z wbudowanymi atomami siarki oraz azotu 27

Rysunek 17 Przykłady dikarbonylowych oraz okaboronowych analogów pentacenu 28

Rysunek 18 Indenothioksanten i jego skrajne formy rezonansowe[57] 29

Rysunek 19 Pozostałe przykłady spolaryzowanych analogów pentacenu z systemem QDM: **Hept-Cp PA,**[57] **m-Hept-Cp PA**[81] i **Heks-Cp PA.**[83] 30

Rysunek 20 Cel pracy badawczej - Donorowo-akceptorowe analogi pentacenu 31

Rysunek 21 Ogólny plan syntetyczny 32

Rysunek 22 Obliczone metodą DFT enegie orbitali molekularnych HOMO i LUMO dla uproszczonych struktur analogów chinakrydonów oraz przewidywane metodą TD-DFT właściwości przejść $S_0 \rightarrow S_1$: energia przejścia (**ΔE**), długość fali (**λ_{TD}**), siła oscylatora (**f**). Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD dla dichlorometanu. 42

Rysunek 23 Efekt naświetlania laserem fioletowym (405 nm, moc 5 mW) mieszaniny diastereoizomerów **POPh-POPh QA.** 49

Rysunek 24 Ogólny schemat syntezy analogów pentacenu **PA** z analogów chinakrydonu **QA**. 50

Rysunek 25 Energie orbitali HOMO i LUMO oraz parametry przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ obliczone dla uproszczonych struktur różnych analogów pentacenu otrzymanych w niniejszej pracy. Izopowierzchnie orbitali HOMO i LUMO przedstawiono odpowiednio u dołu i u góry. Kolorami zaznaczyłem wyniki obliczeń TD-DFT dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1$: wartość przerwy energetycznej (ΔE, czerwony), długość fali absorpcji (λ_{TD}, zielony), siłę oscylatora przejścia (f, żółty). Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD dla dichlorometanu. 63

Rysunek 26 Mapy 2D $NICS(1)_{ZZ}$ obliczone w metanolu i n-heksanie dla **S-N PA, PO-N PA, SO_2-N PA** i **CO-N PA**. Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD. 67

Rysunek 27 Wizualizacja prądów MIC w metanolu i n-heksanie dla **S-N PA, SO_2-N PA** i **CO-N PA.** 70

Rysunek 28 Eksperymentalnie zmierzone widma ^{1}H NMR ze skupieniem na przesunięciu chemicznym zaznaczonego protonu (δ_H) w $CDCl_3$ dla **S-N PA-c, POPh-N PA** i **SO_2-N PA-c.** 71

Rysunek 29 Eksperymentalnie zmierzone widma ^{1}H NMR ze skupieniem na przesunięciu chemicznym zaznaczonego protonu (δ_H) w DMSO-d_6 dla **CO-N PA, POPh-N PA** i **SO_2-N PA-c** 72

Rysunek 30 Struktura krystaliczna **SO_2-N PA-c.** a) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XY z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. b) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XZ z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. c) Długości wiązań (Å) wewnątrz rdzenia cząsteczki wraz z wartościami BLA (Å, na czerwono). d) Obraz komórki elementarnej z rzutem wzdłuż

osi krystalograficznej c. Dla zwiększenia przejrzystości ukryto atomy wodoru, a cząsteczki rozpuszczalnika zaznaczono na zielono. 73

Rysunek 31 Struktura krystaliczna **CO-N PA.** a) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XY z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. b) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XZ z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. c) Długości wiązań (Å) wewnątrz rdzenia cząsteczki wraz z wartościami BLA (Å, na czerwono). d) Obraz komórki elementarnej z rzutem wzdłuż osi krystalograficznej c. Dla zwiększenia przejrzystości ukryto atomy wodoru. 74

Rysunek 32 Struktura krystaliczna **SO_2-SO_2 PA-c.** a) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XY z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. b) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XZ z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. c) Długości wiązań (Å) wewnątrz rdzenia cząsteczki wraz z wartościami BLA (Å, na czerwono). d) Obraz komórki elementarnej z rzutem wzdłuż osi krystalograficznej c. Dla zwiększenia przejrzystości ukryto atomy wodoru. 75

Rysunek 33 Struktura krystaliczna **SO_2-SO_2 PA-a.** a) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XY z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. b) Projekcja cząsteczki w płaszczyźnie XZ z ukazaniem elipsoid termicznych przy poziomie prawdopodobieństwa 50%. c) Długości wiązań (Å) wewnątrz rdzenia cząsteczki wraz z wartościami BLA (Å, na czerwono). d) Obraz komórki elementarnej z rzutem wzdłuż osi krystalograficznej c. Dla zwiększenia przejrzystości ukryto atomy wodoru, a cząsteczki rozpuszczalnika zaznaczono na zielono. 76

Rysunek 34 Obliczone wartości HOMA dla uzyskanych struktur krystalicznych. Wartości dla konkretnych pierścieni naniosłem bezpośrednio na struktury i zaznaczyłem je kolorem niebieskim. 77

Rysunek 35 Woltamogramy cykliczne związków: (a, a') **SO_2-SO_2 PA-b**, (b, b') **S-N PA-a**, (c, c') **POPh-N PA**, (d, d') **SO_2-N PA-c** oraz (e, e') **CO-N PA**, zarejestrowane w rozszerzonych zakresach potencjałów: ujemnym (a–e) i dodatnim (a'–e'). Pomiary wykonano w roztworach 0.1M (TBA)PF_6 w o-dichlorobenzennie wykorzystując elektrodę pracującą z węgla szklistego. Szybkość skanu:100 $mV \cdot s^{-1}$ 89

Rysunek 36 Woltamogramy cykliczne związków (a, a') **S-N PA-a**, (b, b') **SO_2-N PA-a** oraz (c, c') **SO_2-SO_2 PA-a**, zarejestrowane w rozszerzonych zakresach potencjałów: ujemnym (a–c) i dodatnim (a'–c'). Pomiary wykonano w roztworach 0.1 M (TBA)PF_6 w o-dichlorobenzennie wykorzystując elektrodę pracującą z węgla szklistego. Szybkość skanu: 100 $mV \cdot s^{-1}$. 91

Rysunek 37 Struktury rezonansowe **CO-N PA** i **13-CO-N PA** 92

Rysunek 38 Mapy 2D NICS(1)$_{ZZ}$ izomerów **CO-N PA** (po lewej) i **13-CO-N PA** (po prawej) w n-heksanie i w metanolu oraz mapa różnicowa. Obliczenia wykonano na poziomie LC-ωHPBE(ω=0.2)/Def2-TZVPP z zastosowaniem modelu solwatacji SMD. 94

Rysunek 39 Dwa rzuty **PO-N PA** obrazujące układ sztucznych atomów (B_q, zielone) położone 1.7 Å powyżej i poniżej zakrzywionego układu π, z przestrzenią międzypunktową wynoszącą 0.2 Å. Pozycje sztucznych atomów zostały wygenerowane z użyciem skryptu nics2d.py. 140