



Instytut Chemii Organicznej  
Polskiej Akademii Nauk

# Synteza i badanie właściwości luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów

*mgr Paulina Jurek*

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

Promotor: prof. dr hab. Agnieszka Szumna

Warszawa 2024

---



Praca doktorska wykonana w ramach projektu:

***Tuning the properties of organic cubic cages with intrinsic chirality and porosity***

OPUS 2017/25/B/ST5/01011 Narodowe Centrum Nauki







*Pragnę serdecznie podziękować:*

*Mojej promotor, prof. dr hab. Agnieszce Szumnej, za cierpliwość, cenne wskazówki, zaufanie oraz wsparcie w trakcie prowadzenia badań w ramach rozprawy doktorskiej.*

*Wszystkim byłym i obecnym członkom Zespołu IX, za atmosferę, pomoc i wsparcie podczas prowadzenia moich badań.*

*Rodzicom, za ogromne wsparcie w trudnych chwilach, motywowanie mnie każdego dnia i wiarę we mnie.*

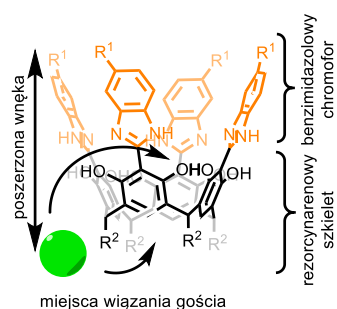


## Spis treści

1.	Streszczenie w języku polskim .....	9
2.	Streszczenie w języku angielskim // Abstract in English .....	11
3.	Spis publikacji i wystąpień konferencyjnych .....	13
4.	Wykaz skrótów.....	15
5.	Cel i założenia pracy.....	17
6.	Wstęp literaturowy .....	19
6.1	Zjawisko luminescencji (fluorescencji i fosforescencji) oraz podstawowe pojęcia.....	19
6.2	Zjawisko luminescencji w procesach rozpoznania w układach gość–gospodarz.....	20
6.2.1	Tworzenie ekscypleksów i ekscymerów.....	20
6.2.2	Mechanizm FRET - <i>Förster's Resonance Energy Transfer</i> .....	22
6.2.3	PET – Fotoindukowany transfer elektronów.....	24
6.2.4	ICT – Mechanizm wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku.....	25
6.2.5	Mechanizmy związane z zahamowaniem rotacji.....	26
6.2.6	ESIPT – Zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym.....	27
6.2.7	IDA – Test wypierania barwnika.....	30
6.3	Makrocycliczne związki luminescencyjne jako receptory.....	32
6.3.1	Luminescencyjne rezorcynareny i ich wykorzystanie w detekcji .....	34
6.3.1.1	Monopodstawione luminescencyjne rezorcynareny.....	35
6.3.1.2	Di-podstawione luminescencyjne rezorcynareny.....	37
6.3.1.3	Tetrapodstawione luminescencyjne rezorcynareny .....	41
6.3.1.4	Luminescencyjne szkielety metaloorganiczne i polimery koordynacyjne .....	48
6.4	Podsumowanie części literaturowej .....	51
7.	Badania własne.....	52
7.1	Wyniki badań własnych opublikowanych w publikacjach oryginalnych .....	54
7.1.1	Recognition-Induced Enhanced Emission of Core-Fluorescent ESIPT-type Macrocycles .....	54
7.1.2	Remote control of anion binding by CH-based receptors .....	65
7.1.3	Macrocyclic luminophores under confinement in a polymeric matrix - induction of large Stokes shift by inter-unit proton transfer .....	73
7.2	Podsumowanie badań własnych .....	83
8.	Bibliografia.....	85
9.	Publikacje oryginalne.....	89
10.	Oświadczenia współautorów .....	111



## 1. Streszczenie w języku polskim



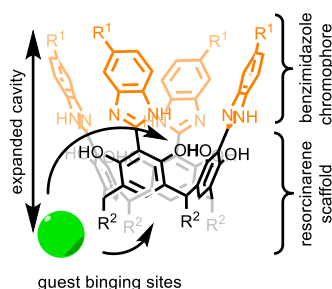
Chemia supramolekularna jest intensywnie rozwijającą się dziedziną chemii. Jednym z jej kluczowych zadań jest konstrukcja receptorów i sensorów. W tym celu wykorzystywane są różnego rodzaju związki makrocykliczne, które posiadają miejsca wiążące selektywnie kationy, aniony lub obojętne cząsteczki. Detekcja procesu wiązania analitów może być zrealizowana na różne

sposoby, z których jednym z najbardziej dogodnych jest sygnał luminescencyjny (fluorescencyjny). Celem przeprowadzonych badań była synteza i badanie nowych makrocyklicznych związków luminescencyjnych, w których fragment luminescencyjny jest wrażliwy na zmiany otoczenia chemicznego oraz zintegrowany z fragmentem receptorowym, co powinno zapewnić efektywną komunikację. Hipoteza badawcza zakładała, że taka konstrukcja sensora może zapewnić duże, selektywne i łatwo detektowalne zmiany luminescencji oraz w odpowiedzi na rozpoznanie analitu.

Podczas badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej otrzymałam szereg związków makrocyklicznych opartych na szkielecie rezorcyn[4]arenu i zawierających ugrupowania benzimidazolowe (tetrabenzimidazolorezorcyn[4]areny) oraz analogiczne monomery, które zostały wykorzystywane w eksperymentach kontrolnych. Dla otrzymanych związków określiłam właściwości fotofizyczne oraz właściwości wiążące względem szeregu gości. Z pomocą eksperymentów kontrolnych i obliczeń teoretycznych określiłam prawdopodobne mechanizmy zaobserwowanych procesów. Zgodnie z założeniami, otrzymane związki makrocykliczne, charakteryzowały się powiększoną luką, rozbudowanym systemem chromoforowym, luminescencją oraz niektóre z nich wykazywały zjawisko przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT), dzięki czemu charakteryzowały się dużymi przesunięciami Stokesa (do 170 nm w roztworze i do 182 nm w ciele stałym) oraz dużymi wartościami momentów dipolowych (do 35 D). Stwierdziłam, że mogą one być wykorzystane: (1) jako receptory typu „turn-on” kationów organicznych (wzrost intensywności luminescencji na skutek ograniczenia wewnątrzcząsteczkowej rotacji, *RIR*), (2) jako receptory typu CH do wiązania anionów oraz (3) jako luminescencyjne komponenty materiałów LSC (*Luminescent Solar Concentrators*). Stwierdziłam, że podczas wiązania cząsteczek gości oraz podczas zamknięcia luminescencyjnych związków makrocyklicznych w polimerach obserwowany jest szereg zjawisk, charakterystycznych wyłącznie dla związków makrocyklicznych, np. selektywne di-deprotonowanie i kompleksowanie czy też tautomeryzacja pomiędzy sąsiadującymi jednostkami z utworzeniem struktur typu jonów obojnaczych. Zmianom tym towarzyszyły unikalne zmiany właściwości luminescencyjnych, które nie występowały dla analogicznych monomerów.



## 2. Streszczenie w języku angielskim // Abstract in English



Supramolecular chemistry is an intensely developing area of chemistry. One of its key tasks is the construction of receptors and sensors. For this purpose, various types of macrocyclic compounds are used, which have binding sites that selectively interact with cations, anions or neutral molecules. Detection of the analyte binding process can be achieved in various ways, one

of the most convenient of which is a luminescent (fluorescent) signal. The aim of the conducted research was to synthesize and study new macrocyclic luminescent compounds, in which the luminescent fragment is sensitive to changes in the chemical environment and integrated with the receptor fragment, which should ensure effective communication. The research hypothesis was that such a sensor design could provide large, selective and easily detectable changes in luminescence and in response to analyte recognition.

During the course of the research, I designed and obtained a number of macrocyclic compounds based on the resorcin[4]arene skeleton and containing benzimidazole groups (tetrabenzimidazoloresorcin[4]arenes) and analogous monomers, which were used in control experiments. For the obtained compounds, I determined the photophysical properties and binding properties towards a number of guests. With the help of control experiments and theoretical calculations, I suggested the plausible mechanisms of the observed processes. As expected, the obtained macrocyclic compounds - were characterized by an extended cavity, an extended chromophore system, luminescence, and some of them exhibited the excited state proton transfer (ESIPT) phenomenon, due to which they were characterized by large Stokes shifts (up to 170 nm in solution and up to 182 nm in the solid) and large values of dipole moments (up to 35 D). I found that they could be used: (1) as „turn-on” receptors for organic cations (increase in luminescence intensity due to reduced intramolecular rotation, *RIR*), (2) as CH receptors for anion binding, and (3) as luminescent components of LSC materials (*Luminescent Solar Concentrators*). It was concluded that during the binding of guest molecules and during the closure of luminescent macrocyclic compounds in polymers, a number of phenomena, characteristic only of macrocyclic compounds, occurs, such as selective di-deprotonation and complexation or tautomerization between adjacent units with the formation of zwitterionic ion type structures. These changes were accompanied by unique changes in luminescence properties that did not occur for analogous monomers.





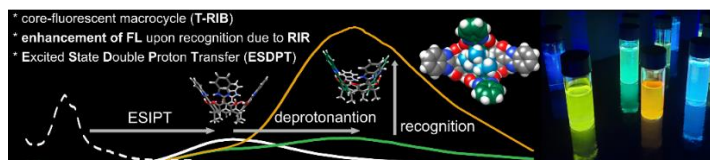
### 3. Spis publikacji i wystąpień konferencyjnych

#### *Publikacje oryginalne*

#### 1. Recognition-Induced Enhanced Emission of Core-Fluorescent ESIPT-type Macrocycles

P. Jurek, H. Jędrzejewska, M. F. Rode, A. Szumna, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e2022031,

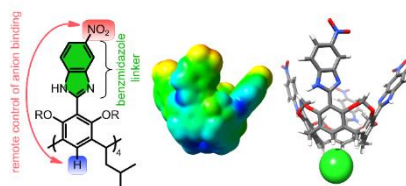
DOI:10.1002/chem.202203116



#### 2. Remote control of anion binding by CH-based receptors

P. Jurek, M. P. Szymański, A. Szumna, *Chem. Commun.*, 2024, **60**, 3417 - 3420,

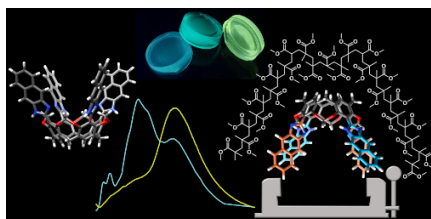
DOI:10.1039/D3CC06038A



#### 3. Macrocyclic luminophores under confinement in a polymeric matrix - induction of large-Stokes-shift by inter-unit proton transfer

P. Jurek, M. F. Rode, M. P. Szymański, M. Banasiewicz, A. Szumna, *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**,

10642 - 10650, DOI:10.1039/D3TC01881D



#### *Wystąpienia konferencyjne*

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy zostały zaprezentowane na konferencji:

Calix 2022, Nowy Orlean, Stany Zjednoczone, 2022, prezentacja posterowa - **Fluorescent ESIPT macrocycles: tetrakis(2-benzimidazole)resorcin[4]arenes** - nagroda C. David Gutsche Travel Awards.



## 4. Wykaz skrótów

- 2D – Dwuwymiarowe, *Two Dimensional*
- ADP – Adenozyno-5'-difosforan
- AIE – Emisja indukowana agregacją, *Aggregation Induced Emission*
- Alk – Grupa alkilowa
- AMP – Adenozyno-5'-monofosforan
- CD – Dichroizm kołowy, *Circular Dichroism*
- CHEF – Wzmocnienie fluorescencji w wyniku chelatowania, *Chelation Enhanced Fluorescence*
- CP – Polimer koorynacyjny, *Coordination Polymer*
- CPL – Luminescencja spolaryzowana kołowo, *Circularly Polarized Luminescence*
- CTAB – Bromek cetylotrimetyloamononiowy
- DCM – Dichlorometan
- DCQ - 2-Decyl-5,6-dimetoksy-3-metylocycloheksa-2,5-diene-1,4-dione
- DFT - Teoria funkcjonału gęstości, *Density Functional Theory*
- DMF – Dimetyloformamid
- DMNB – 2,3-Dimetylo-2,3-dinitrobutan
- DMSO – Dimetylosulfotlenek
- DNT – Dinitrotoluen
- DOSY – Spektroskopia dyfuzyjna, *Diffusion Ordered Spectroscopy*
- ESDPT – Podwójne przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym, *Excited State Double Proton Transfer*
- ESIPT – Przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym, *Excited State Intramolecular Proton Transfer*
- ESP – Powierzchnia potencjału elektrostatycznego, *Electrostatic Potential Surface*
- EWG – Grupa wyciągająca elektrony, *Electron-Withdrawing Group*
- FL – Fluorescencja
- FRET – Rezonansowy transfer energii Förstera, *Förster's Resonance Energy Transfer*
- FMA – Chlorowodorek 3-fluoro-metamfetaminy
- HBI - 2-(2'-Hydroksyfenylo)beznimidazol
- HBO - 2-(2'-Hydroksyfenylo)benzoksazol
- HBT - 2-(2'-Hydroksyfenylo)benzotiazol
- HSM – ang. *Hyper Structured Molecule*

IC – Przejście międzysystemowe / Wewnętrzna konwersja, *Intersystem Crossing / Internal Conversion*

ICT – Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku, *Intramolecular Charge Transfer*

IDA – Test wypierania barwnika, *Indicator Displacement Assay*

*i*-Pr – Grupa izo-propylowa, *iso-propyl group*

LSC – Luminescencyjne koncentratory słoneczne, *Luminescent Solar Concentrators*

MDMA – 3,4-Metylenodioksymetamfetamina

MOF - Szkielet metalo-organiczny, *Metal Organic Framework*

NMA – *N*-Metylo-4-nitroanilina

NMR – Magnetyczny rezonans jądrowy, *Nuclear Magnetic Resonance*

NT – Nitrotoluen

OFF – Wyłączony, *Off*

OLED – Organiczna dioda elektroluminescencyjna, *Organic Light Emitting Diode*

ON – Włączony, *On*

PBS – Sól fizjologiczna buforowana fosforanem, *Phosphate-buffered saline*

PET – Fotoindukowany transfer elektronów, *Photoinduced Electron Transfer*

PMMA - Polimetakrylan metylu

R – Rezorcynaren

RIR – Ograniczenie wewnątrzcząsteczkowej rotacji, *Restricted Intramolecular Rotation*

RPT – Odwrotny transfer protonów, *Reverse Proton Transfer*

SMD – ang. *Solvation Model based on Density*

TADF – Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja, *Thermally Activated Delayed Fluorescence*

*t*-Bu – Grupa *tert*-butylowa

T-RBI - Tetrakis(2-benzimidazolo)rezorcyn[4]aren

TFA – Kwas trifluorooctowy

THF – Tetrahydrofuran

TNP – 2,4,6-Trinitrofenol

TNT – 2,4,6-Trinitrotoluen

VT – Zmienna temperatura, *Variable Temperature*

UV – Promieniowanie ultrafioletowe

Vis – Promieniowanie z obszaru światła widzialnego

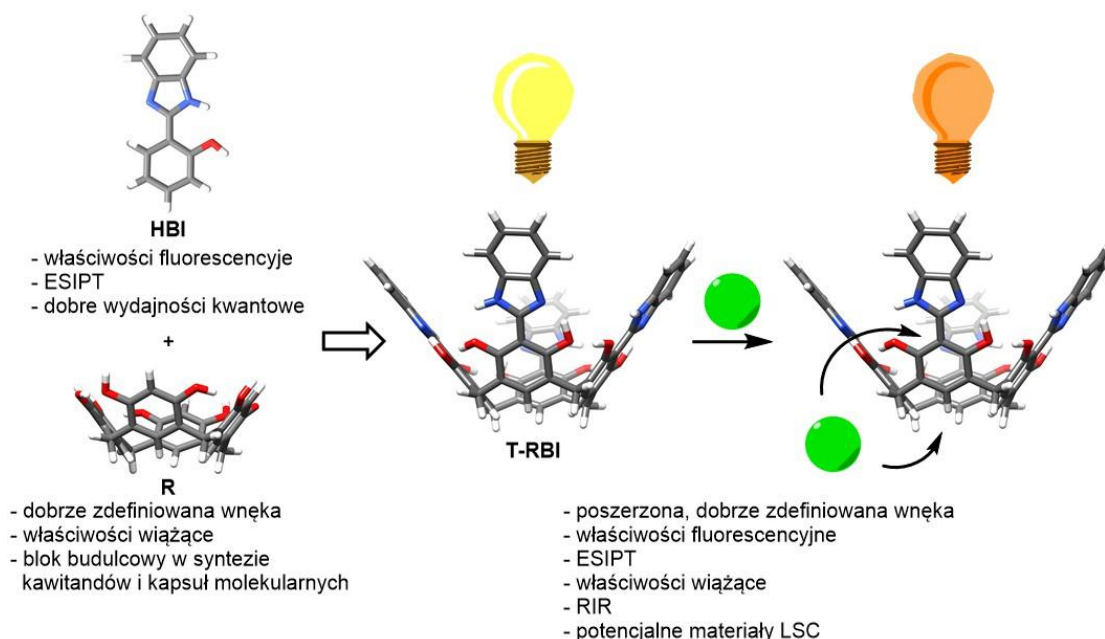
WOLED – Biała organiczna dioda elektroluminescencyjna, *White Organic Light Emitting Diode*

### 5. Cel i założenia pracy

Zjawisko luminescencji (obejmujące fluorescencję i fosforescencję) jest szeroko wykorzystywane jako czuły sygnał analityczny (np. w konstrukcji receptorów i sensorów)<sup>1</sup>, jako sygnał w obrazowaniu biologicznym (np. w mikroskopii fluorescencyjnej)<sup>2</sup>, czy też w chemii materiałowej, w zastosowaniach w której wymagany jest sygnał optyczny (np. OLED<sup>3</sup>) lub przeniesienie energii (np. luminescencyjne koncentratory słoneczne<sup>4</sup>). Luminescencja charakteryzuje się dużą czułością, rozdzielczością czasową i przestrzenną, a także łatwością przeprowadzania pomiarów i bezpieczeństwem, dlatego jest pożądaną techniką w analityce chemicznej i medycznej.<sup>5</sup>

W konstrukcji luminescencyjnych sensorów i receptorów, oprócz fragmentu molekularnego odpowiadającego za zjawisko luminescencji (część luminoforowa), wymagana jest obecność fragmentów molekularnych, które zapewnią wiązanie analitu oraz selektywność (część receptorowa). Co więcej, niezbędna jest też ścieżka „komunikacji” pomiędzy tymi fragmentami, tak, aby podczas rozpoznania analitu następowała detektowalna zmiana luminescencji (wzmocnienie, wygaszenie, bądź zmiana barwy).<sup>6</sup> W konstrukcji części receptorowej kluczową rolę pełnią cząsteczki makrocycliczne, które charakteryzują się często wyższą zdolnością wiązania oraz większą selektywnością niż ich analogi niecykliczne. Jednakże, ze względu na wyzwania w syntezie związków makrocyclicznych, możliwości ich modyfikacji grupami luminoforowymi bywają ograniczone jedynie do części peryferyjnych, oddalonych od miejsc wiązania analitu.<sup>7</sup> Dlatego, dużym wyzwaniem jest zapewnienie efektywnej ścieżki komunikacyjnej pomiędzy fragmentem receptorowym a generującym sygnał fragmentem luminoforowym.

Celem moich badań była synteza i badania nowych makrocyclicznych związków luminescencyjnych, w których **fragment luminescencyjny będzie wrażliwy na zmiany otoczenia chemicznego oraz zintegrowany z fragmentem receptorowym**, co powinno zapewnić efektywną komunikację. Hipoteza badawcza zakłada, że taka konstrukcja sensora może zapewnić duże, selektywne i łatwo detektowalne zmiany luminescencji oraz w odpowiedzi na rozpoznanie analitu.

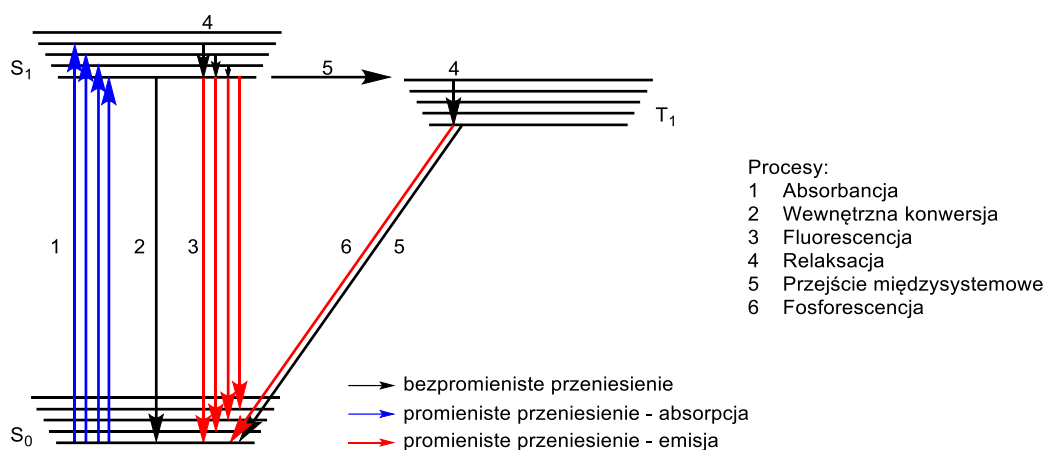


**Rysunek 1.** Koncepcja konstrukcji luminescencyjnych receptorów opartych na rezorcyn[4]arenach.

W szczególności, zaplanowałam wykorzystanie makrocyklicznego polifenolu, rezorcyn[4]arenu (**R**), jako szkieletu makrocyklicznego, który planowałam zintegrować ze strukturą 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazolu (**HBI**), jako fragmentu luminoforowego (**Rys. 1**). Rezorcyn[4]areny, jako polifenolowe związki makrocykliczne o strukturze wazy, charakteryzują się obecnością luki, której ściany stanowią bogate w elektrony pierścienie aromatyczne. Dlatego, wykazują wysokie powinowactwo do wiązania organicznych kationów w luce (np. neuroprzekaźnika acetylocholino).<sup>8</sup> Z kolei 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazol ma unikalne właściwości jako luminofor wynikające z procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT).<sup>9</sup> Dzięki temu, w przeciwieństwie do typowych, szeroko stosowanych barwników luminescencyjnych (np. kumaryny, rodaminy), charakteryzuje się dużym przesunięciem Stokesa oraz dużą wrażliwością na zmiany w otoczeniu chemicznym. Ponadto, jako dodatkowy efekt wprowadzonych modyfikacji strukturalnych, spodziewałam się, że powiększona, dzięki „dobudowaniu” fragmentów benzimidazolowych, wnęka umożliwi wiązanie większych cząsteczek kationowych.

## 6. Wstęp literaturowy

### 6.1 Zjawisko luminescencji (fluorescencji i fosforescencji) oraz podstawowe pojęcia



**Rysunek 2.** Diagram Jabłońskiego.

Proces luminescencji polega na emisji fotonu podczas powrotu cząsteczki ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. Przedstawiony na **Rys. 2** diagram Jabłońskiego przedstawia niektóre z procesów, które mogą zachodzić po wzbudzeniu cząsteczki. Podczas absorpcji promieniowania (1) cząsteczka przechodzi ona ze stanu podstawowego  $S_0$  do stanu wzbudzonego  $S_1$ . Wzbudzona cząsteczka w stanie  $S_1$ , może powrócić do stanu podstawowego na drodze bezpromienistej (2), takie przejście określane jest mianem wewnętrznej konwersji (ang. *Internal Conversion*, IC) i zjawisku temu nie towarzyszy luminescencja. Wzbudzona cząsteczka może również powrócić do stanu podstawowego poprzez promieniste uwolnienie energii na drodze **fluorescencji** (FL, 3). Inną możliwością jest bezpromieniste przejście międzysystemowe (ang. *Intersystem Crossing*, IC, 5) cząsteczki ze stanu singletowego  $S_2$  do wzbudzonego stanu trypletowego  $T_1$ . Przejście to jest zabronione i dlatego jego prawdopodobieństwo jest niskie. Ze stanu ( $T_1$ ) cząsteczka powraca do stanu podstawowego  $S_0$  na drodze przejścia promienistego zwanego **fosforescencją** (6). Fluorescencja i fosforescencja różnią się od siebie znacznie czasami życia (fluorescencja zanika znacznie szybciej, od milisekund do nanosekund, natomiast fosforescencja od milisekund do sekund). Należy zauważyć, że w wielu badaniach nie jest określone, czy obserwowana emisja jest efektem fluorescencji czy też fosforescencji, dlatego w swojej pracy będę używać ogólnego terminu **luminescencja** (choć w większości przypadków jest to fluorescencja). Oprócz wymienionych powyżej podstawowych zjawisk związanych

z luminescencją, istnieje wiele innych procesów, które mogą zachodzić w stanie wzbudzonym cząsteczki i które wpływają zarówno na intensywność jak i długość fali luminescencji danego luminofora.<sup>10</sup>

## 6.2 Zjawisko luminescencji w procesach rozpoznania w układach gość–gospodarz

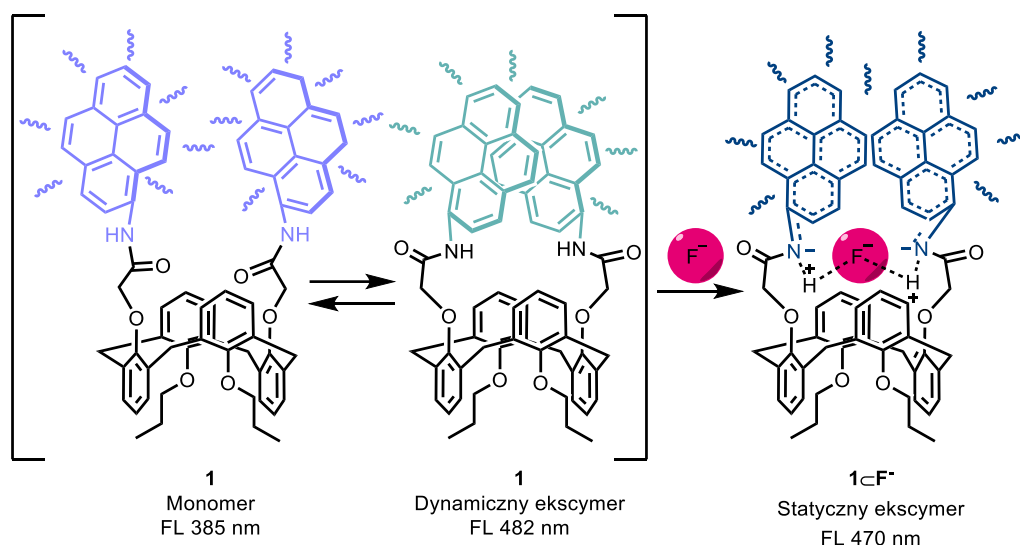
Utworzenie kompleksu typu gość (analit) – gospodarz (receptor) powoduje modyfikacje procesów zachodzących w stanie wzbudzonym i powoduje zmiany luminescencji, które mogą być czułym sygnałem analitycznym w badaniach oddziaływań. Szczegółowe omawianie wszystkich mechanizmów wykracza poza zakres tej rozprawy, jednak niektóre z nich są szczególnie istotne dla detekcji procesów rozpoznania w układach gość-gospodarz i dlatego zostaną omówione w tym rozdziale.

### 6.2.1 Tworzenie ekscypleksów i ekscymerów

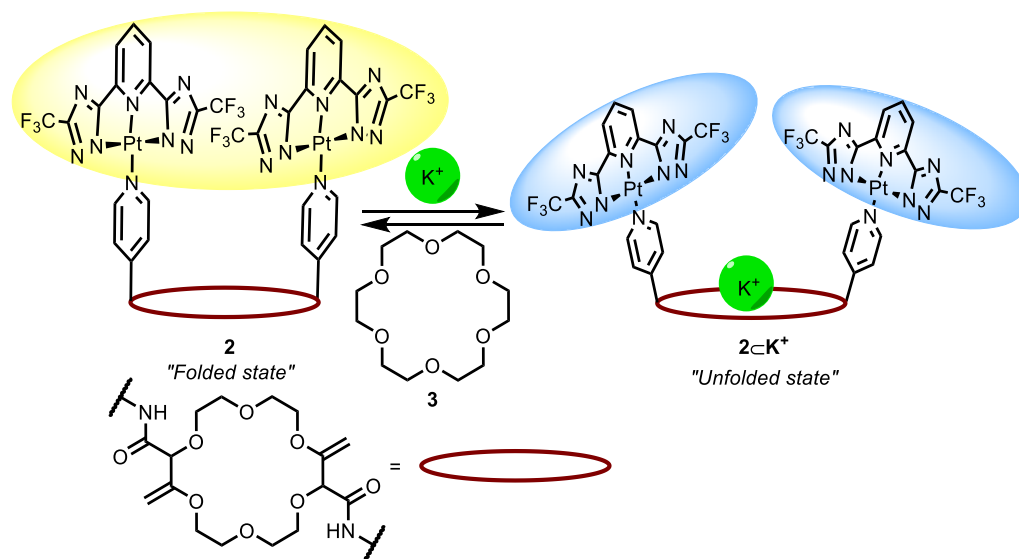
Po wzbudzeniu cząsteczki może dojść do utworzenia agregatu (w stanie wzbudzonym), który to agregat wykazuje inne właściwości fotofizyczne niż pojedyncza cząsteczka. Tworzenie agregatów w stanie wzbudzonym może zachodzić dla takich samych cząsteczek (z utworzeniem ekscymerów)<sup>11</sup> lub dla różnych cząsteczek (z utworzeniem ekscypleksów)<sup>12</sup>. W zależności od wzajemnego przestrzennego ułożenia cząsteczek powstają agregaty typu *J* lub typu *H*. Agregaty typu *H* powstają, gdy jednostki monomerów układają się równolegle względem siebie i towarzyszy im hipsochromowe przesunięcie widm absorpcji w stosunku do widm monomerów.<sup>13</sup> Agregaty typu *J* są to układy monomerów, które charakteryzują się batochromowym przesunięciem w widmach absorpcji.<sup>14</sup> Modyfikacje procesów powstawania ekscymerów i ekscypleksów są użytecznym mechanizmem generowania odpowiedzi luminescencyjnej w procesach rozpoznania.



a)



b)



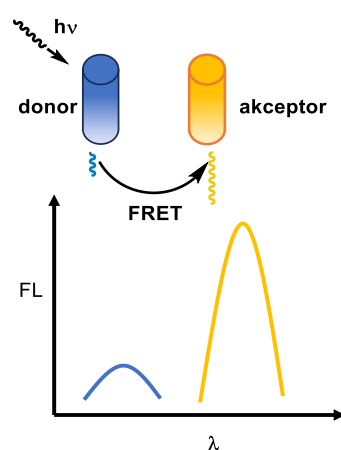
**Rysunek 3.** Luminescencyjne makrocykle tworzące ekscymery: a) luminescencyjny kaliksaren [15].  
b) makrocykl oparty na szkielecie eteru koronowego [16].

Procesy tworzenia wewnątrzcząsteczkowych ekscymerów wykorzystano w zespole Kim, do rozpoznawania jonów  $F^-$  za pomocą kaliks[4]arenu **1** (Rys. 3a).<sup>15</sup> Widmo luminescencji kaliks[4]arenu **1**, w którym jednostki pirenowe połączone ze szkieletem kaliks[4]arenu za pomocą łączników zawierających grupy amidowe, charakteryzuje się obecnością dwóch pasm emisji pochodzących od konformacji otwartej (385 nm, emisja pochodzi od monomerycznych jednostek pirenowych) oraz zamkniętej (482 nm, emisja pochodzi od wewnątrzcząsteczkowego

dynamicznego ekscymeru). Receptor **1** przetestowano wobec soli tetrabutylamoniowych następujących anionów:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $HSO_4^-$  i  $H_2PO_4^-$ . Dodatek soli jonów fluorkowych prowadzi do przesunięcia pasma absorpcji z 346 nm do 400 nm, któremu towarzyszy zmiana zabarwienia roztworu z bezbarwnego do żółtego, oraz do wygaszenia luminescencji przy 382 nm, natomiast pasmo emisji dla ekscymeru przesuwają się hipsochromowo o 12 nm. W przypadku pozostałych testowanych anionów nie zaobserwowano znaczącej odpowiedzi w widmie luminescencji. Autorzy postulują, że jony  $F^-$  wiążą się poprzez wiązania wodorowe z grupami  $NH$ , co prowadzi do utworzenia statycznego ekscymeru (*Static Excimer*).

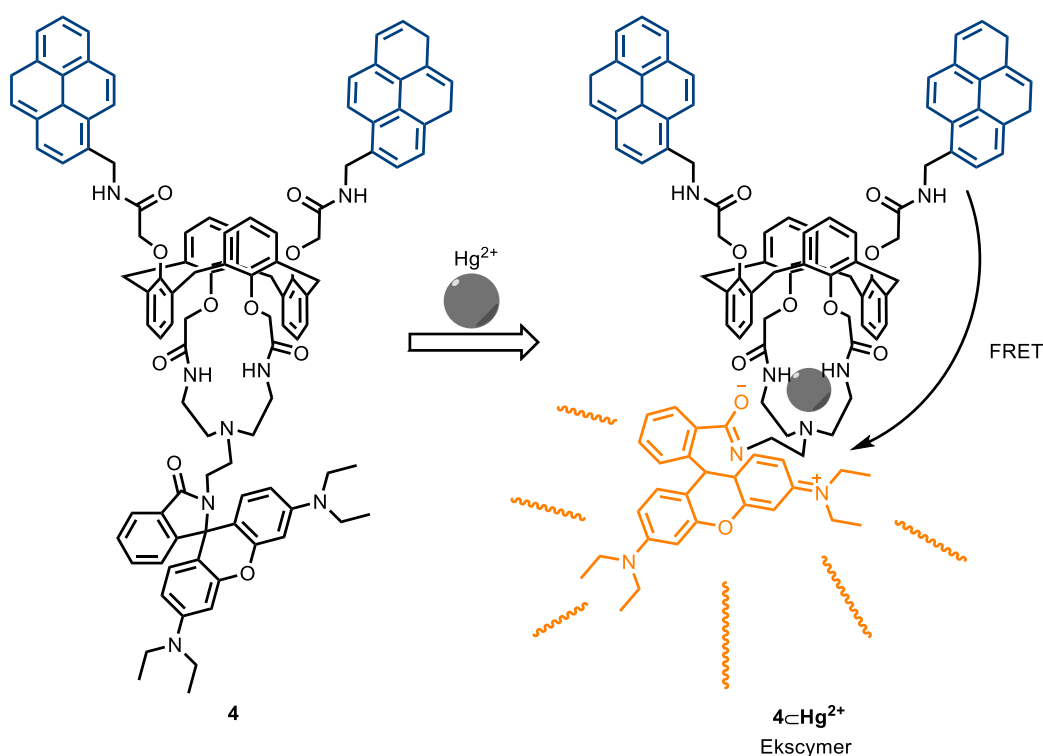
Z kolei w grupie de Coli w 2016, wykorzystano szkielet eteru koronowego do konstrukcji luminescencyjnych receptorów kationów (**Rys. 3b**).<sup>16</sup> Szkielet eteru koronowego zmodyfikowano za pomocą dwóch fragmentów zawierającego kompleksy platyny (w konfiguracji *cis*). Receptor **2** charakteryzuje się pasmem emisji przy około 585 nm, pochodzącym od formy ekscymerowej zamkniętej konformacji zwiniętej (*folded state*), w której ugrupowania kompleksów platyny położone są blisko i równoległe względem siebie. Po skompleksowaniu  $K^+$ , konformacja makrocykla **2** zmienia się w kierunku formy otwartej (*unfolded state*), co powoduje zanik emisji pochodzącej od formy ekscymerowej i pojawienie się pasma emisji przy około 464 nm, charakterystycznego dla formy monomerycznej. Proces wiązania  $K^+$  jest odwracalny, a receptor można uwolnić poprzez konkurencyjne w wiązanie  $K^+$  za pomocą eteru 18-korona-6 (**3**).

### 6.2.2 Mechanizm FRET- Förster's Resonance Energy Transfer



**Rysunek 4.** Mechanizm zjawiska FRET.

Kolejnym procesem, który może być efektywnie wykorzystany do detekcji procesów rozpoznania jest rezonansowy transfer energii Förstera (FRET). W procesie tym, po wzbudzeniu donora, energia jest przekazywana w sposób bezpromienisty (dzięki sprzężeniu dipolowo-dipolowemu) do akceptora (będącego początkowo w stanie podstawowym) (**Rys. 4**).<sup>17</sup> W wyniku tego transferu, donor powraca do stanu podstawowego a akceptor zostaje wzbudzony i emisja promieniowania zachodzi z cząsteczki akceptora. W przypadku akceptora, który nie jest luminescencyjny, obserwowane jest jedynie wygaszenie luminescencji donora w wyniku transferu energii.<sup>18</sup> Aby taki transfer energii mógł nastąpić, donor i akceptor muszą znajdować się odpowiednio blisko siebie w przestrzeni (do 10 nm) a pasmo emisji donora musi nakładać się z pasmem absorpcji akceptora.



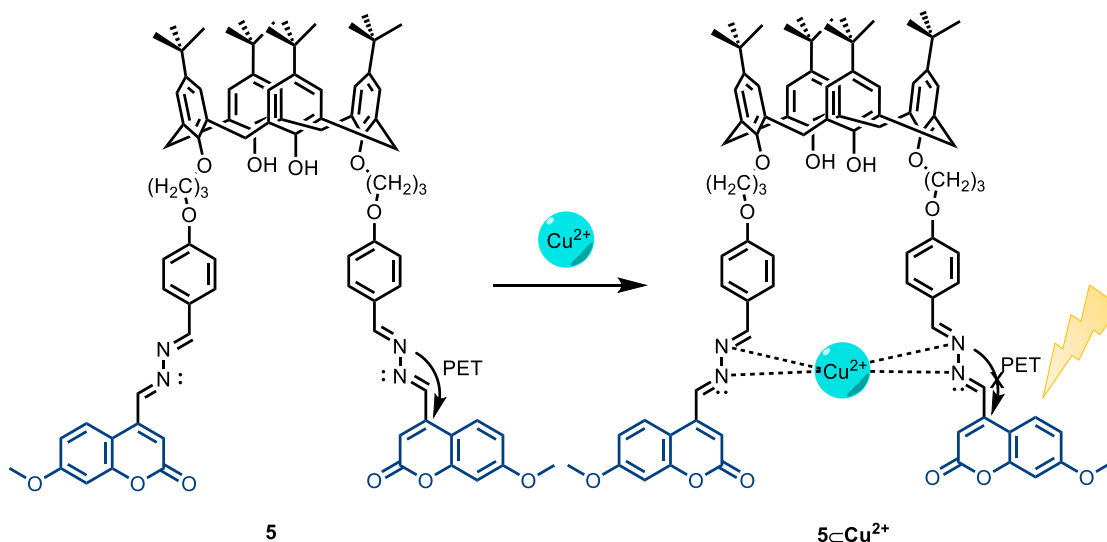
**Rysunek 5.** Zjawisko FRET wykorzystane w rozpoznaniu na przykładzie związku makrocyclicznego **4** [19].

Przykładem receptora, w którym wykorzystano zjawisko FRET do detekcji procesu rozpoznania jest makrocykl **4**, zbadany przez zespół Kim (**Rys. 5**).<sup>19</sup> Makrocykl **4** oparty jest na szkielecie kaliksarenu w konformacji 1,3-naprzemiennej („1,3-alternate”) oraz zawiera dwie jednostki pirenu połączone labilnym łącznikiem z makrocyklem i dodatkowy fluorofor - rodaminę. Makrocykl **4** charakteryzuje się zdolnością do tworzenia ekscymerów i jest selektywnym sensorem wobec

jonów  $\text{Hg}^{2+}$ . Dodatek jonów  $\text{Hg}^{2+}$  prowadzi do wzrostu intensywności luminescencji przy 576 nm (próbkę wzbudzano przy długości 343 nm). Autorzy postulują, że wiązanie jonu  $\text{Hg}^{2+}$  w dolnej części makrocykla prowadzi do zmian emisji w wyniku: (1) utworzenia ekcymerów pirenowych (donora w procesie FRET); (2) zmiany formy rodaminy ze spirolaktamowej „zamknięta” (która jest nieluminescencyjna<sup>20</sup>) na formę „otwartą” (akceptora w procesie FRET); oraz (3) procesu FRET.

### 6.2.3 PET – Fotoindukowany transfer elektronów

Innym zjawiskiem wykorzystywanym do modulowania sygnału luminescencji w układach gość-gospodarz jest fotoindukowany transfer elektronów (PET). Podczas procesu PET, po wzbudzeniu cząsteczki zachodzi przeniesienie elektronu z donora do akceptora (w procesie FRET zachodzi przeniesienie energii).<sup>21</sup> Aby zjawisko PET mogło wystąpić, wymagana jest odpowiednia odległość akceptora i donora, a jego prawdopodobieństwo jest największe dla układów, w których donor i akceptor są połączone wiązaniem kowalencyjnym.<sup>22</sup> PET jest mechanizmem efektywnie wygaszającym luminescencję.



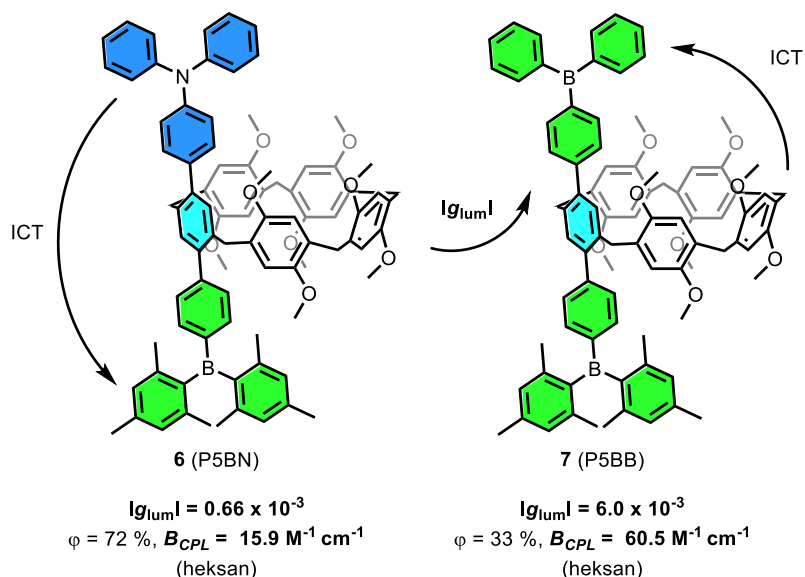
**Rysunek 6.** Mechanizm blokowania zjawiska PET w wyniku kompleksowania jonów  $\text{Cu}^{2+}$  [23].

W chemii supramolekularnej często stosuje się strategię, w której w cząsteczce gospodarza luminescencja jest wygaszona poprzez wewnętrzcząsteczkowy procesowy PET, a wiązanie gościa blokuje ten proces, dzięki czemu intensywność luminescencji wzrasta po związaniu gościa. Na przykład, w kaliks[4]arenie **5** luminescencja jednostek kumaryny jest efektywnie wygaszana

przez proces PET z udziałem wolnej pary elektronowej sąsiadującego atomu azotu (**Rys. 6**).<sup>23</sup> Po skompleksowaniu jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , wolne pary atomu azotu zostają zaangażowane w oddziaływania koordynacyjne, co blokuje proces PET i prowadzi do wzrostu intensywności luminescencji. Należy zauważyć, że istnieje wiele procesów, które prowadzą do zablokowania zjawiska PET (np. koordynacja, protonowanie,<sup>24</sup> czy też modyfikacje kowalencyjne<sup>25</sup>). Wszystkie one mogą być wykorzystane jako sygnał w procesach rozpoznania.

#### 6.2.4 ICT – Mechanizm wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku

Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (ICT) polega na redystrybucji gęstości elektronowej w obrębie cząsteczki na znaczne odległości pod wpływem światła, jednak bez całkowitego przeniesienia elektronu (jak w przypadku PET). Różnica pomiędzy PET a ICT wynika często bezpośrednio z budowy związku luminescencyjnego. Związki wykazujące zjawisko PET, charakteryzują się połączeniem luminofora z receptorem za pomocą łącznika pełniącego funkcję separacji sprzężenia („*fluorophore-spacer-receptor*”). Natomiast w sensorach typu ICT, receptor jest bezpośrednio połączony z grupą pełniącą funkcję akceptora lub donora, które to są sprzężone z fluoroforem, dzięki czemu możliwa jest redystrybucja gęstości elektronowej.<sup>26</sup>

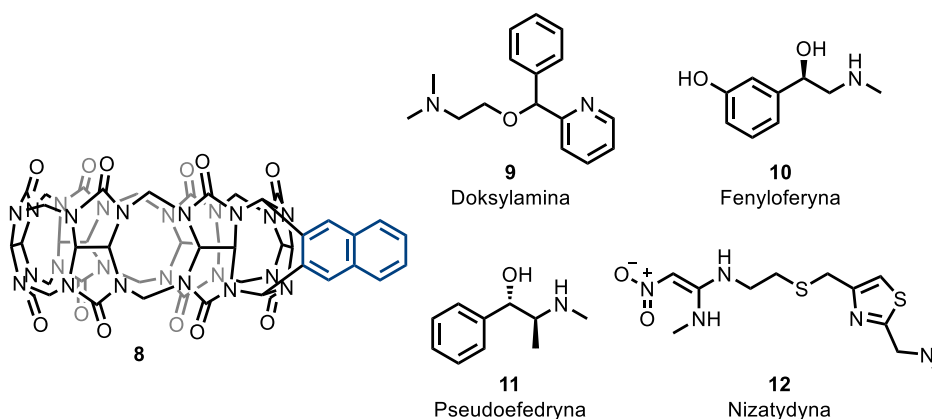


**Rysunek 7.** Pilar[5]areny jako sensory typu ICT [27, 28].

Zjawisko ICT jest obserwowane dla układów makrocyclicznych, na przykład dla związków **6**<sup>27</sup> i **7**<sup>28</sup> opartych na szkieletie pilar[5]arenu (**Rys. 7**). Związek **7** zawiera dwa triarylowoboranowe ugrupowania pełniące rolę akceptora elektronów, zaś szkielet pilararenu pełni rolę donora. Makrocycl **7** jest chiralny, co dodatkowo, otwiera możliwości emisji światła spolaryzowanego kołowo (CPL). Wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku (ICT) w kierunku od pilararenu do aryloboranowych fragmentów prowadzi do zwiększenia współczynnika asymetrii  $g_{lum}$  (ang. *Dissymmetry factor*) o rząd wielkości, w porównaniu do związku **6**, gdzie ICT obejmuje grupy położone na peryferiach cząsteczki. Dodatkowo, właściwości fizykochemiczne dla pilararenu **7** zostały zbadane w obecności halogenków: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> i I<sup>-</sup>. Jedynie, dodatek jonów fluorkowych, które koordynują do atomu boru, prowadzi do zmian właściwości fotofizycznych, a dokładniej do zmiany w widmie absorpcji (spadek intensywności pasm przy 306 i 328 nm), emisji (emisja przy 510 nm pochodząca od procesu ICT wygasza się, podczas gdy intensywność emisji przy 365 nm wzrasta), dichroizmie kołowym (CD) oraz kołowo spolaryzowanej luminescencji (CPL). Uzyskane wyniki pokazują możliwość wykorzystania makrocycla **7** jako sensora do wykrywania jonów fluorkowych. Dodatkowo, kompleksowanie obojętnego gościa, 1,4-dibromobutanu, prowadzi do zmian właściwości chiralooptycznych makrocycla **7**, w tym zwiększenia CD i CPL. Dodatek 1,4-dibromobutanu nie prowadzi do zmian absorpcji, jednak powoduje zmniejszenie intensywności luminescencji.

### 6.2.5 Mechanizmy związane z zahamowaniem rotacji

Jeśli cząsteczka po wzbudzeniu może oddać energię na sposób bezpromienisty, np. poprzez wewnątrzcząsteczkowe rotacje lub oddziaływania z rozpuszczalnikiem, luminescencja nie jest obserwowana lub jest słaba. Ograniczenie możliwości rotacji prowadzi do zmniejszenia lub wyeliminowania bezpromienistego oddawania energii na rzecz emisji. Dlatego, usztywnienie struktury, np. poprzez chelatowanie (np. CHEF<sup>29</sup>) czy też agregację (AIE<sup>30</sup>) prowadzi do wzmocnienia intensywności luminescencji i może być wykorzystane do badania procesów rozpoznania.

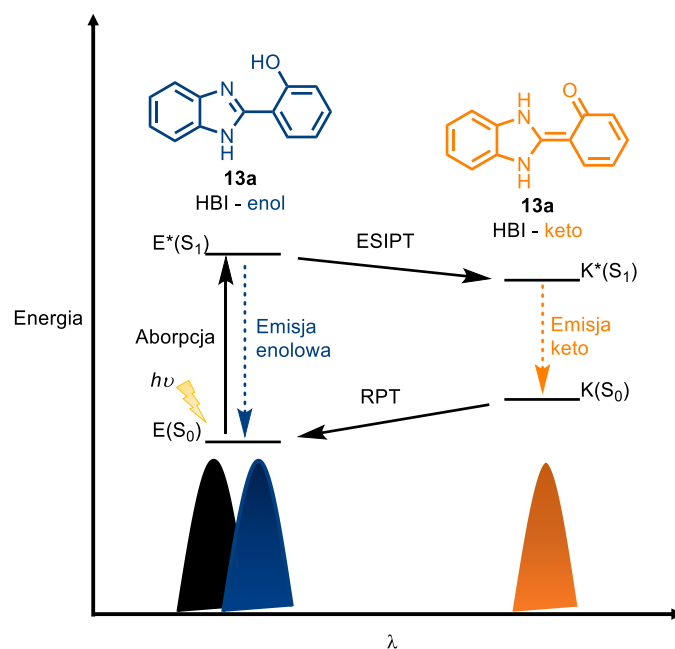


**Rysunek 8.** Luminescencyjny kurkubituril **8** oraz struktury cząsteczek gości [31].

Wykorzystując to zjawisko, Anzenbacher opracował luminescencyjny kurkubituril **8** (**Rys. 8**) i wykorzystał go do detekcji leków takich jak doksylamina (**9**), fenyleferyna (**10**) i pseudoefedryna (**11**).<sup>31</sup> Dodatek tych analitów do **8** powoduje wzmocnienie intensywności luminescencji w przypadku fenyleferyny (**10**), pseudoefedryny (**11**) lub wygaszenie luminescencji dla doksylaminy (**9**), nizatydyny (**12**). Wzmocnienie luminescencji jest wynikiem usztywnienia struktury. Potwierdzono właściwości wiążące makrocykla **8** wobec różnych analitów, np. dla doksylaminy (**9**) potwierdzono możliwość ilościowej analizy w ludzkim moczu.

#### 6.2.6 ESIPT – Zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym

Jednym ze zjawisk, które znacząco modyfikuje właściwości luminescencyjne oraz jest użyteczne w detekcji procesów rozpoznania, jest zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) (**Rys. 9**).<sup>32</sup>

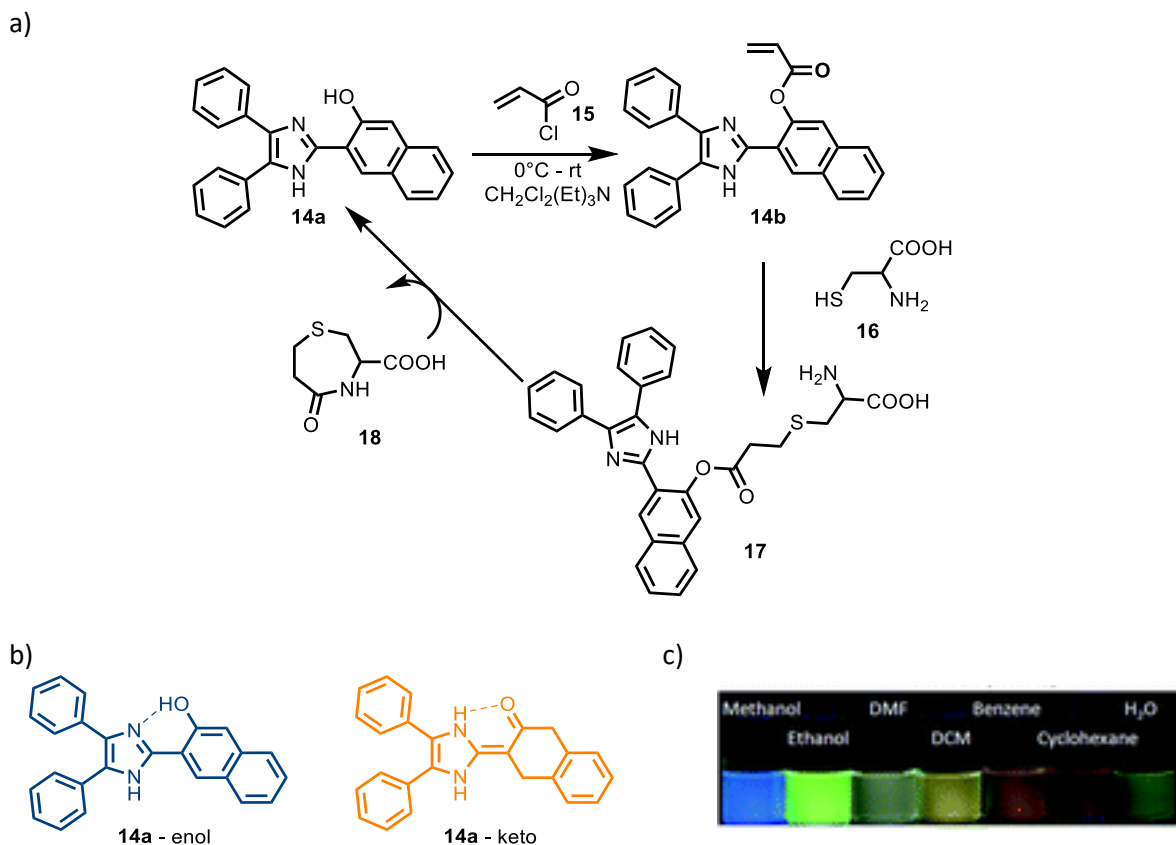


**Rysunek 9. Mechanizm ES IPT.**

Zjawisko ES IPT zostało po raz pierwszy opisane przez Wellera w latach pięćdziesiątych dwudziestego wieku dla aldehydu salicylowego.<sup>33</sup> Po wzbudzeniu cząsteczki, następuje wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu z utworzeniem formy „keto” i emisja może następować z obu form tautomerycznych cząsteczki („enol” i „keto”). Po emisji, cząsteczka powraca do stanu podstawowego na drodze odwrotnego transferu protonów (RPT). Dla występowania zjawiska ES IPT konieczna jest obecność silnego wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, które umożliwi szybkie przeniesienie protonu po ścieżce tego wiązania. Najbardziej znane luminofory typu ES IPT to pochodne 2-(2'-hydroksyfenylo)beznimidazolu (HBI), 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (HBO) i 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu (HBT), pochodne chinoliny, benzofenonu, flawonów, antrachinonu, benzotriazolu, *N*-salicylidenoaniliny i chinoksaliny. W wyniku ES IPT procesy emisji i absorpcji obejmują różne formy, dlatego obserwowane jest duże przesunięcie Stokesa. Dzięki temu, pasma absorpcji i emisji nie nakładają się (reabsorpcja jest wyeliminowana), co jest korzystne dla wielu zastosowań (np. dla wysokorozdzielczego obrazowania i luminescencyjnych koncentratorów słonecznych). Ponadto, zjawisko ES IPT jest niezmiernie wrażliwe na modyfikacje lokalnego środowiska, dzięki czemu może być wykorzystane w procesach rozpoznania. Związki wykazujące ES IPT są wykorzystywane w czujnikach wilgotności<sup>34</sup>, luminescencyjnych kolektorach słonecznych<sup>35</sup>, laserach przenoszących



protony<sup>36</sup>, fotostabilizatorach<sup>37</sup>, organicznych diodach elektroluminescencyjnych (WOLED)<sup>38</sup> oraz do wykrywania anionów i kationów<sup>39</sup>.



**Rysunek 10.** a) Schemat zabezpieczenia grupy hydroksylowej oraz odbezpieczenie w wyniku addycji a następnie cyklizacji; b) Formy tautomeryczne dla **14a**. c) Zdjęcia pod lampą 365 nm dla różnych roztworów **14a**. Rysunek zaczerpnięty z publikacji [40].

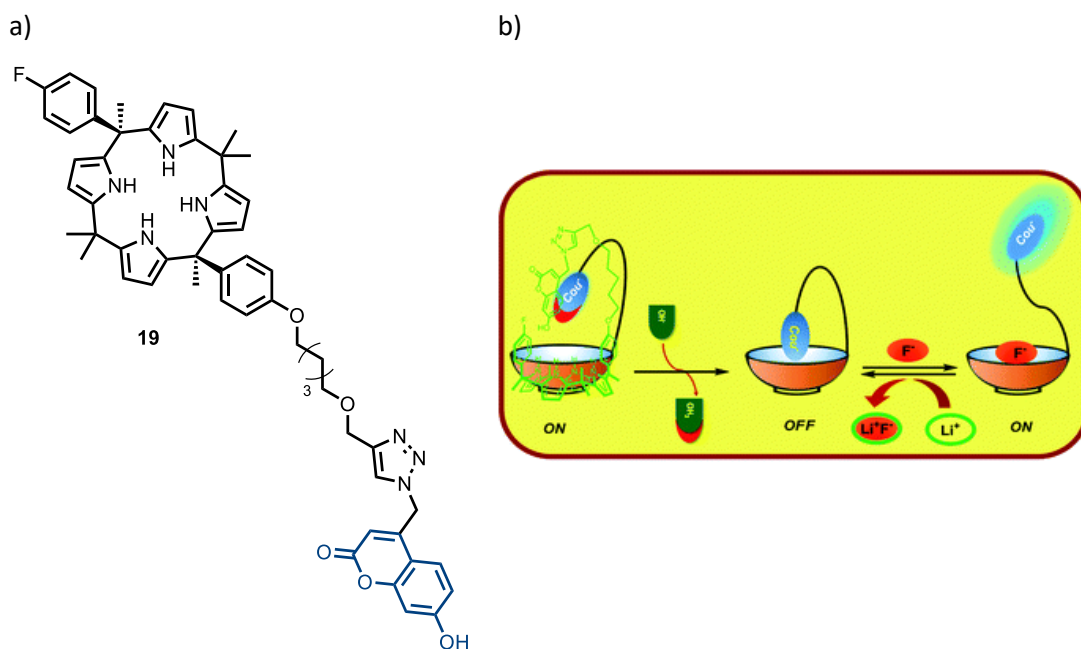
Zhang *et al.*, opublikował luminescencyjny związek **14a** (**Rys. 10a**), który, dzięki obecności grupy hydroksylowej zaangażowanej w wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, wykazuje zjawisko ESIPT, co prowadzi do dużych przesunięć Stokesa, wynoszących 180 nm (**Rys. 10b**).<sup>40</sup> Forma keto (z maksimum emisji > 540 nm), jest obserwowana nawet w rozpuszczalnikach protycznych i polarnych, z wyjątkiem metanolu. W zależności o stosunku formy enol/keto obserwowane są różne barwy roztworów związku **14a**, od niebieskiej, przez zieloną i żółtą do czerwonej (**Rys. 10c**). Zaprojektowano również pochodną **14b** z zabezpieczoną grupą hydroksylową (**Rys. 10a**). Zabezpieczenie grupy hydroksylowej wygasza luminescencję na skutek mechanizmu PET. Pochodna **14b** w wyniku dwuetapowej reakcji z cysteiną (**16**) ulega transformacji do luminescencyjnego związku **14a** z uwolnieniem cyklicznej pochodnej cysteiny **18**. Zjawisko to zostało wykorzystane do wykrywania cysteiny (**16**) w micelach CTAB w buforze PBS, a proces

wykrywania obserwowano gołym okiem. Po dodaniu cysteiny, obserwowano wzrost intensywności emisji, stopniowy wzrost dla pasma keto i początkowo szybki wzrost dla emisji enolowej, później pasmo emisji malało. Emisja formy enolowej wzrasta początkowo z powodu addycji koniugatu - cysteiny **17**, która usuwa indukowane alkenem wygaszanie PET. Wzrost emisji pochodzącej od formy keto jest wynikiem odtworzenia **14a**. Poza cysteiną (**16**), zbadano również wpływ dodatku innych aminokwasów endogennych oraz pochodnych cysteiny: homocysteiny oraz glutationu. Uzyskane wyniki pokazały, że **14b** może być wykorzystywana do wykrywania cysteiny (**16**) z dużą czułością i selektywnością w roztworze wodnym, w stosunku do innych aminokwasów oraz biotoli.

Powyższy przykład pokazuje wykorzystanie acyklicznego receptora typu ESIPT jako chemosensora. Zgodnie z moją wiedzą, w literaturze nie ma przykładów związków makrocyclicznych wykazujących zjawisko ESIPT-u, poza luminescencyjnymi związkami makrocyclicznymi otrzymanymi podczas moich badań, co zostało opisane w dalszej części niniejszej rozprawy doktorskiej, w części dotyczącej badań własnych.

#### 6.2.7 IDA – Test wypierania barwnika

Test wypierania barwnika (IDA) jest uniwersalną strategią analityczną, która wykorzystuje **różne mechanizmy luminescencji** i wiąże się z wypieraniem cząsteczki wskaźnika z układu receptor-barwnik przez silnie wiążaną cząsteczkę gościa, co prowadzi do zmian właściwości fotofizycznych. Przy projektowaniu należy wziąć pod uwagę, że powinowactwo analitu do receptora musi być dużo większe od powinowactwa wskaźnika. Metodologia oparta na IDA, zarówno w wersji wewnątrzcząsteczkowej jak i międzycząsteczkowej, jest szeroko wykorzystywana w chemii supramolekularnej do rozpoznawania kationów, anionów oraz neutralnych analitów, ponieważ nie wymaga obecności fragmentu luminoforowego w strukturze receptora<sup>41</sup>

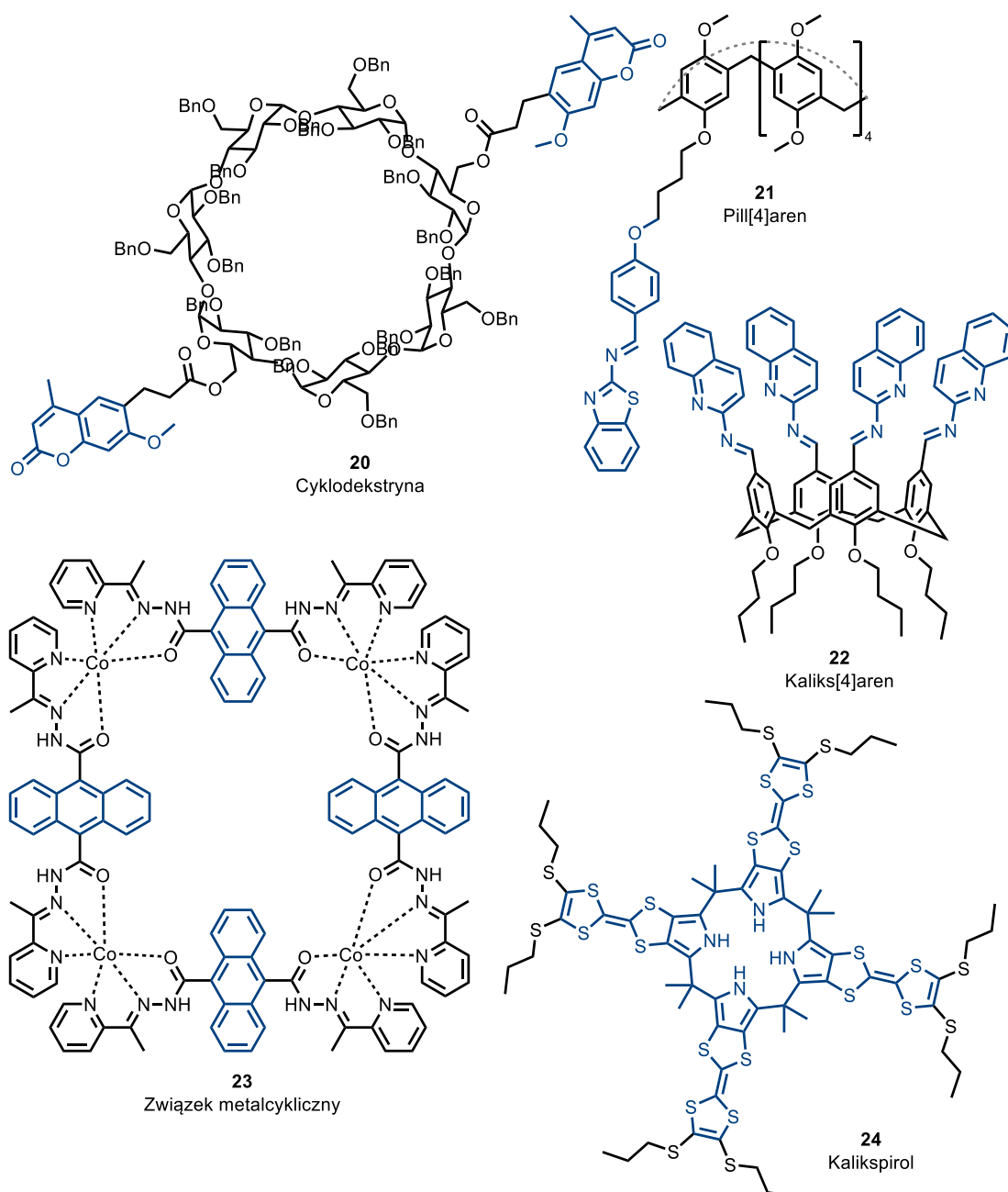


**Rysunek 11.** a) Luminescencyjny kalikspirol **19** wykazujący IDA. b) Mechanizm zjawiska IDA na przykładzie luminescencyjnego kalikspirolu **19**. Rysunek zaczerpnięty z publikacji [42].

Na przykład, kalikspirol **19** z przyłączonym kowalencyjnie fragmentem kumarynowym został zsyntezowany przez zespół Lee w 2016 roku (**Rys. 11a**).<sup>42</sup> Badania pokazały, że po zdeprotonowaniu grupy hydroksylowej, fragment kumarynowy jest wiązany wewnątrz wnęki kalikspirolu, co prowadzi do wygaszenia luminescencji kumaryny. Dodatek  $F^-$  powoduje konkurencyjne wiązanie  $F^-$  w luce, uwolnienie jednostki kumaryny, a w konsekwencji wzrost luminescencji (**Rys. 11b**). Kaliks[4]pirol **19**, charakteryzuje się dużą selektywnością i czułością w stosunku do jonów  $F^-$ .

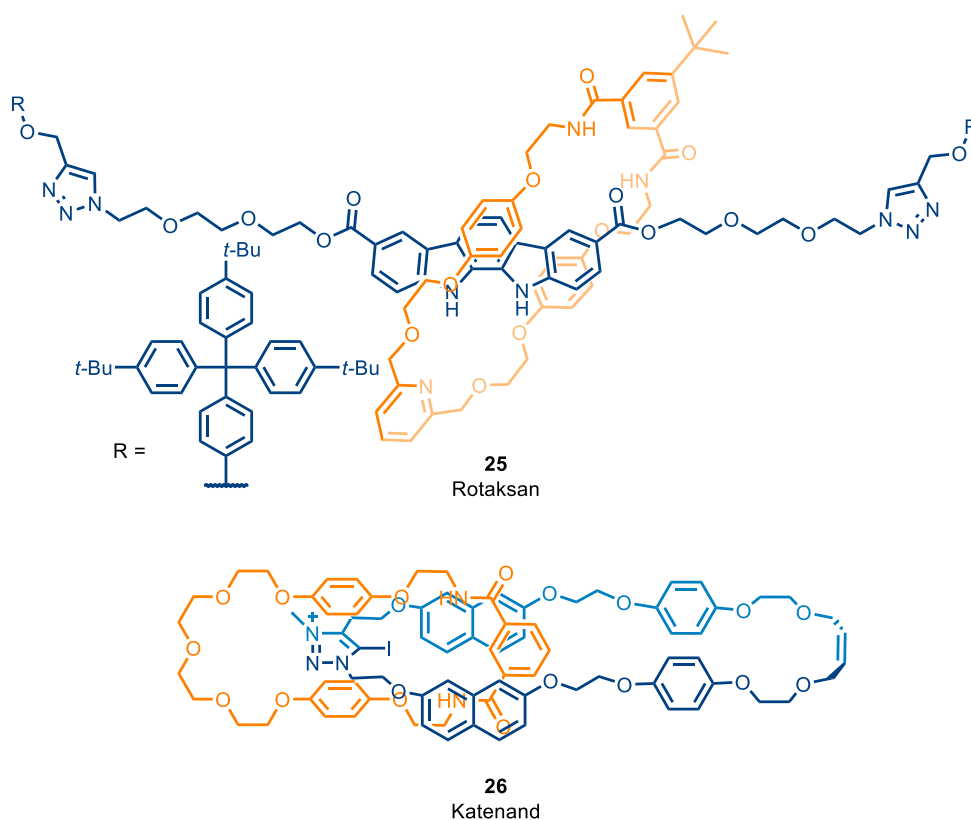
### 6.3 Makrocykliczne związki luminescencyjne jako receptory

Istnieje wiele klas związków makrocyklicznych, które wykazują właściwości takie jak dobrze zdefiniowany szkielet, luka makrocykliczna o unikalnych właściwościach wiążących oraz wysoka i zróżnicowana reaktywność, która pozwala na wielokierunkowe modyfikacje, które są pożądane dla selektywnego wiązania cząsteczek gości.<sup>7, 10</sup>



**Rysunek 12.** Luminescencyjne związki makrocykliczne oparte na szkielecie: cyklodekstryny **20**<sup>43</sup>, pilareny **21**<sup>44</sup>, kaliksarenu **22**<sup>45</sup>, związku metalocyklicznego **23**<sup>46</sup>, kalikspirolu **24**<sup>47</sup>.

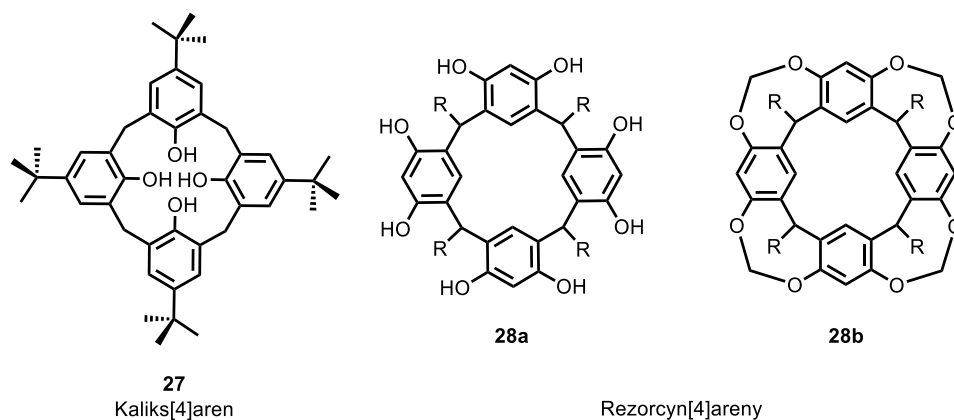
Takimi związkami makrocyklicznymi są etery koronowe, cyklodekstryny (różne rozmiary pierścienia), kaliks[4]pirole, pillar[n]areny, kurkubit[n]uryle, kaliks[n]areny i rezorcyn[4]areny, rotaksany, katenandy czy metalomakrocykle. Wszystkie z nich, po odpowiednich modyfikacjach mogą być wykorzystane do konstrukcji luminescencyjnych receptorów. Typowa strategia modyfikacji obejmuje funkcjonalizację na obrzeżach za pomocą fragmentów o znanych, dobrych właściwościach luminescencyjnych, np. fragmentów kumaryny, BODIPY, akrydyny, naftalenu i pirenu. Wiele przykładów zostało już omówionych w poprzednim rozdziale, inne, typowe przykłady są przedstawione na **Rys. 12** i **Rys. 13**. Z uwagi na tematykę rozprawy w kolejnych podrozdziałach, omówię szerzej przykłady luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów i ich wykorzystanie w detekcji zarówno kationów, anionów jak i obojętnych analitów.



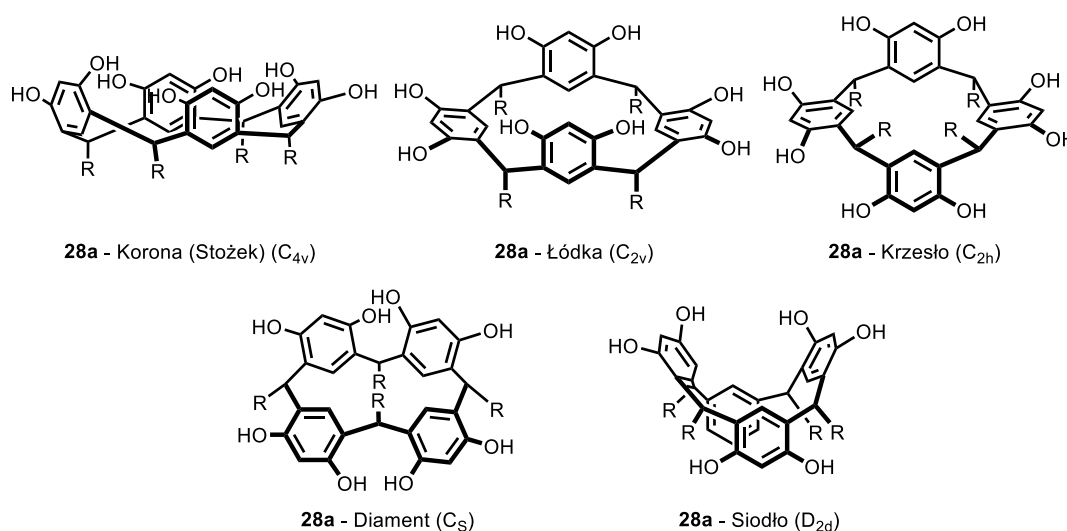
**Rysunek 13.** Luminescencyjne związki makrocykliczne – mechanicznie zablokowane: rotaksan **25**<sup>48</sup>, katenand **26**<sup>49</sup>.

### 6.3.1 Luminescencyjne rezorcynareny i ich wykorzystanie w detekcji

a)



b)



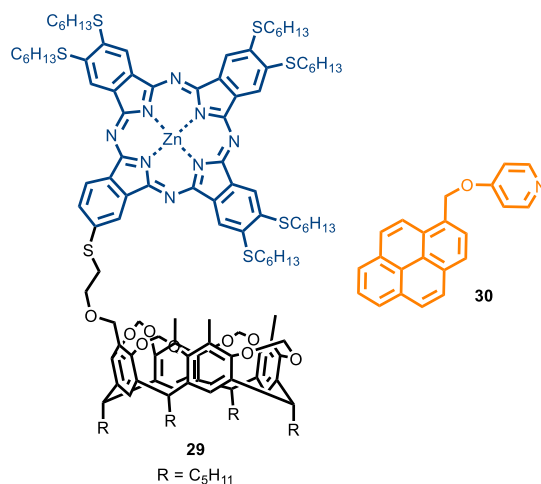
**Rysunek 14.** a) Struktura kaliksarenu **27** i rezorcynarenów **28a-b**. b) Konformacje rezorcyn[4]areny **28a**.

Rezorcyn[4]areny **28a-b** składają się z fragmentów 1,3-dihydroksybenzenu (rezorcyny) połączonych mostkami alkilowymi ( $-\text{CH}_2-$  lub  $-\text{C}(\text{H},\text{R})-$ ) (**Rys. 14a**). Rezorcynareny **28a-b**, w odróżnieniu od kaliksarenów **27**, mają grupy hydroksylowe w górnej obręczy i podstawniki na mostku. Ta grupa związków, po raz pierwszy została opisana w 1940,<sup>50</sup> a dalsze badania pokazały, że w reakcji kondensacji rezorcyny i aldehydu, rezorcyn[4]aren **29** jest termodynamicznie faworyzowanym produktem.<sup>51</sup> Obecność ośmiu grup hydroksylowych oraz podstawników w dolnej obręczy otwiera drogę do łatwiej modyfikacji i sprawia, że rezorcynareny **28a-b** są uniwersalnymi blokami budulcowymi. Rezorcyn[4]aren **28a**, podobnie jak kaliksareny **27**, może przyjmować różne

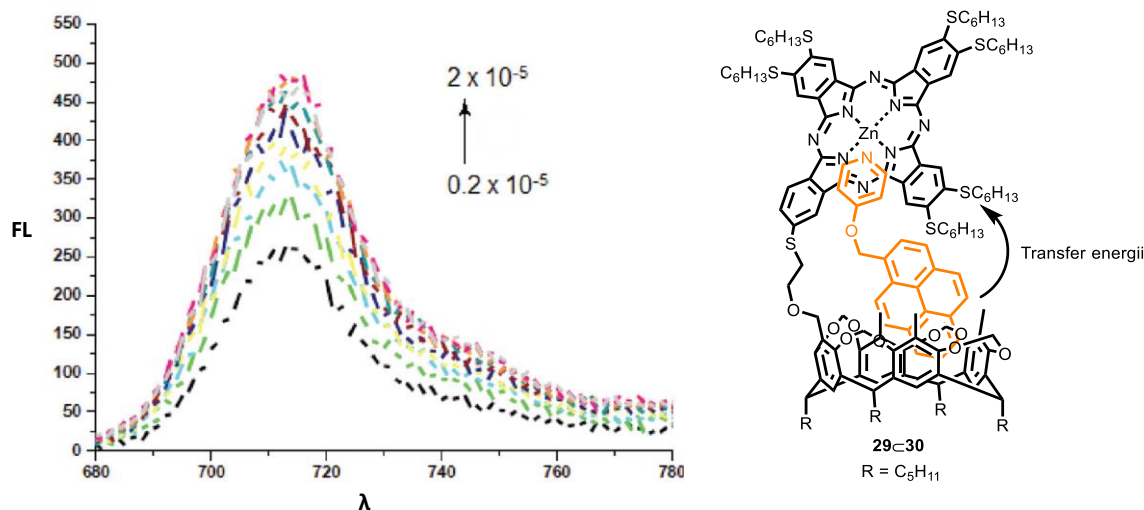
konformacje (**Rys. 14b**), a ich populacja może być kontrolowana za pomocą podstawników w górnej i dolnej obręczy oraz rozpuszczalnika.<sup>52</sup>

### 6.3.1.1 Monopodstawione luminescencyjne rezorcynareny

a)



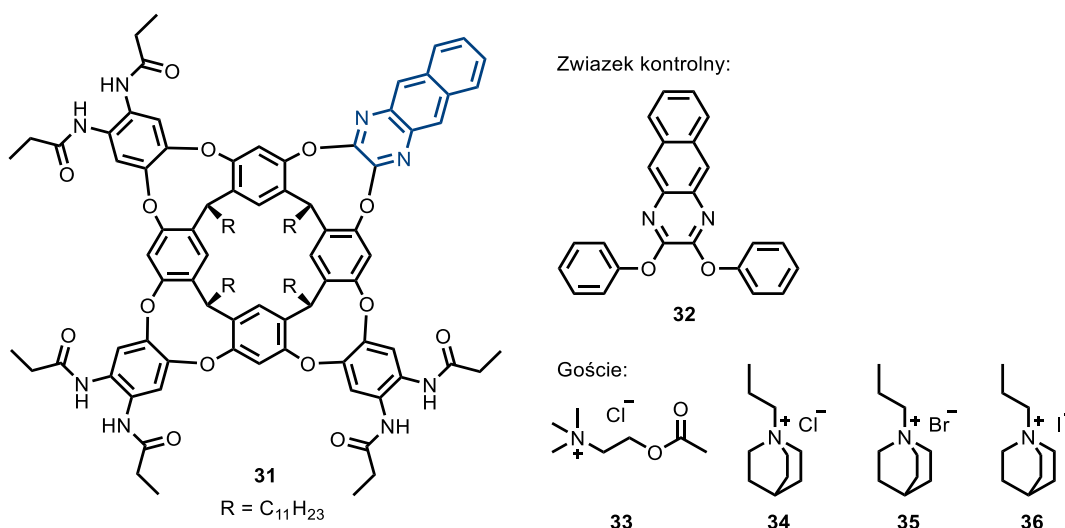
b)



**Rysunek 15.** Ftalocyjaninowy rezorcynaren **29**. a) Struktura makrocyklu **29** oraz gościa **30**. b) Zmiany właściwości luminescencyjnych związku **29** pod wpływem dodatku gościa **30** oraz schematyczna struktura kompleksu. Widmo emisji zaczerpnięte z publikacji [53].

W 2014 opublikowana została praca przedstawiająca syntezę i właściwości rezorcynarenu, w którym połączoną labilnym łącznikiem jednostką luminescencyjną jest kompleks ftalocyjaniny

cynku (II) (**Rys. 15a**).<sup>53</sup> Kompleksowanie pochodnej pirenu **30** prowadzi do wzrostu intensywności pasma emisji przy około 710 nm. Fragment pirenu z cząsteczki gościa wiązany jest we wnęce makrocycła **29**, natomiast pirydyna koordynuje do jonu  $Zn^{2+}$  (**Rys. 15b**). Autorzy postulowali, że w wyniku tego oddziaływania możliwy jest transfer energii pomiędzy pirenem a ftalocyjaniną (FRET).

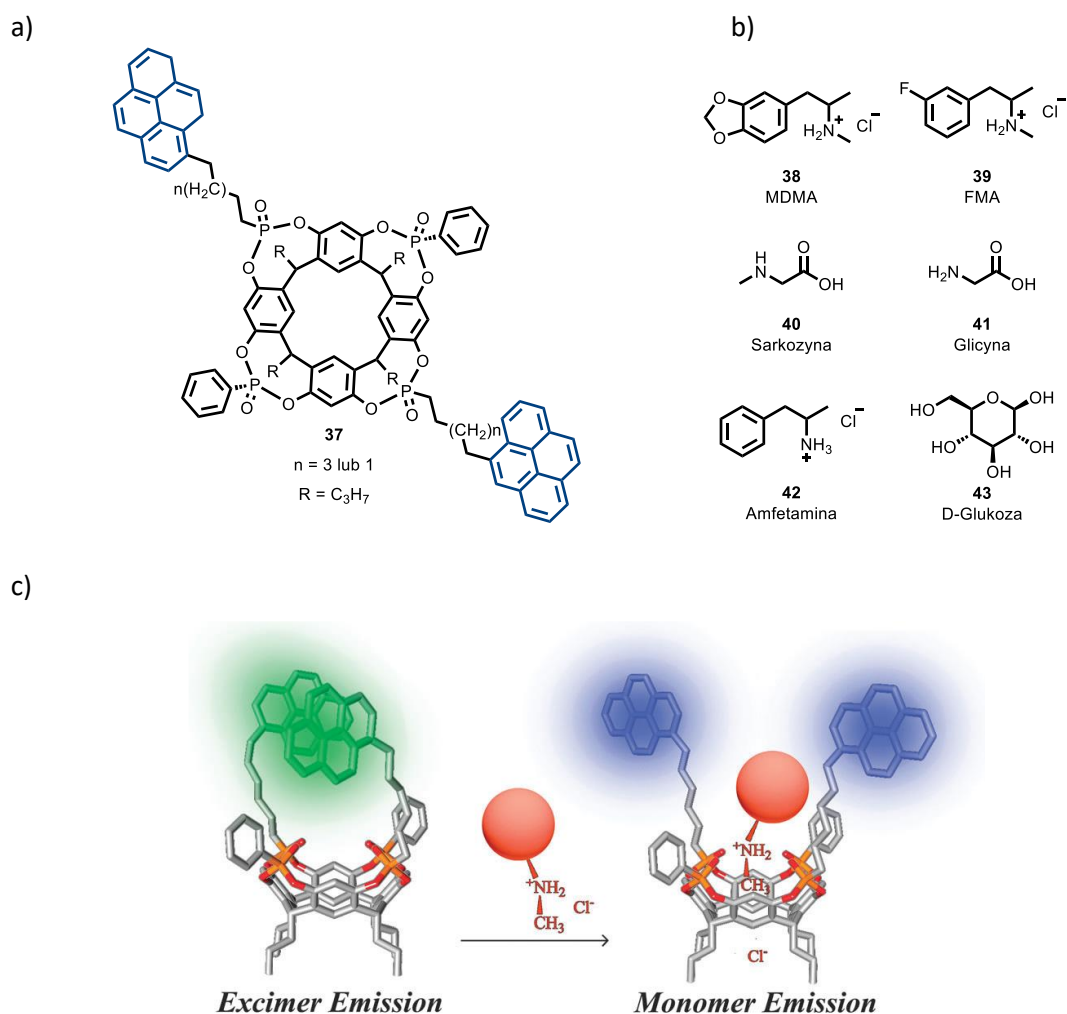


**Rysunek 16.** Receptor acetylocholinowy oparty na szkielecie rezorcynarenu i badane cząsteczki gości [54].

W 2011 roku Rebek i współpracownicy opublikowali pracę, w której przedstawili syntezę oraz właściwości luminescencyjnego rezorcynarenu **31** (**Rys. 16**).<sup>54</sup> Makrocycl **31** ma zabezpieczone wszystkie grupy hydroksylowe oraz zawiera wbudowaną w szkielet benzochinoksalinę. Związek został wykorzystany jako sensor acetylocholinny **33**. Obecność acetylocholinny powoduje wzrost intensywności luminescencji rezorcynarenu **31** (przy około 475 nm). Kontrolny eksperyment z udziałem niemakrocyclicznego związku **32** i acetylocholinny **33** wykazał brak zmian na widmie luminescencji. Dodatkowo, receptor **31** może zostać wykorzystywany do rozróżniania jonów halogenków w solach *N*-propylocholinidynowych **34-36**. Badania NMR pokazały, że kation *N*-propylocholinidynowy wiązany jest we wnęce makrocycła, a łańcuch propylowy skierowany jest na zewnątrz. Dodatek anionu jodkowego prowadzi do wygaszania luminescencji, natomiast obecność małego anionu chlorkowego, prowadzi do wzrostu intensywności emisji. Anion bromkowy ma niewielki wpływ na intensywność luminescencji związku **31**.



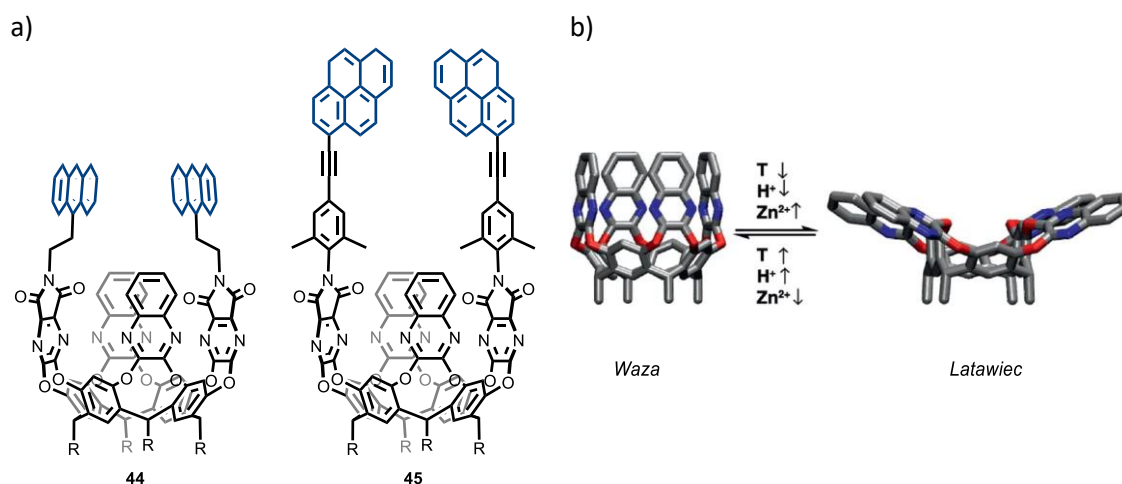
### 6.3.1.2 Di-podstawione luminescencyjne rezorcynareny



**Rysunek 17.** Luminescencyjne rezorcynareny **37** wykazujące zdolność tworzenia ekscymerów lub monomerów. a) Struktura makrocykla **37**. b) Badane cząsteczki gości **38-43**. c) Zmiana struktury ekscymer – monomer, pod wpływem kompleksowania soli chlorkowej. Rysunek zaczerpnięty z publikacji [55].

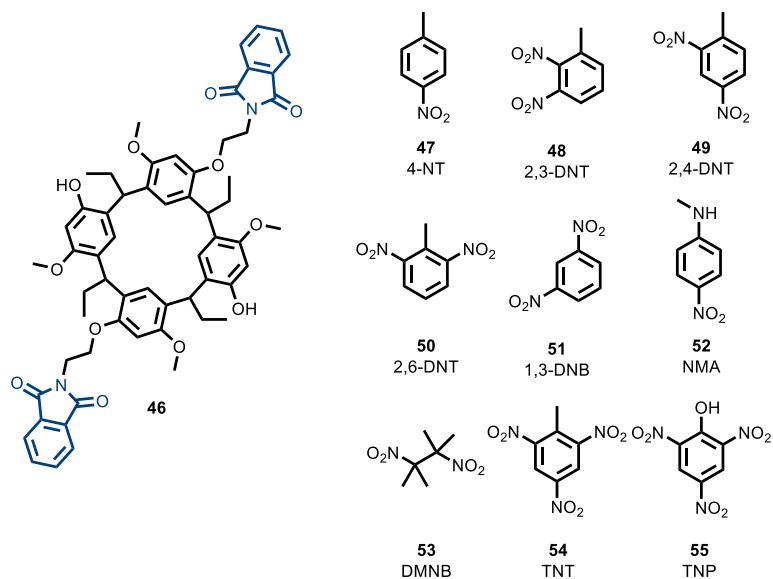
W 2015 roku, zespół Dalcanale przedstawił makrocykl **37** zawierający dwie cząsteczki pirenu połączone ze szkieletem rezorcynarenu za pomocą labilnego alkilowego łącznika (**Rys. 17a**).<sup>55</sup> W obecności cząsteczek takich jak 3,4-metylenodioksymetamfetamina (**38**, MDMA) czy chlorowodoreku 3-fluoro-metamfetaminy (**39**, FMA) obserwowane jest wygaszanie luminescencji pochodzącej od formy ekscymerowej (450-550 nm), na rzecz emisji pochodzącej od monomeru (375-400nm), które wynika z wiązania cząsteczki gościa wewnątrz kawitandu **37** (**Rys. 17c**). W przypadku amfetaminy(**42**) zmiany są dużo słabsze, a dodatek pozostałych cząsteczek gości **40**, **41**, **43** wymienionych na **Rys. 17b** nie powoduje istotnych zmian w widmach luminescencji. Cząsteczka sakrozyiny (**40**) jest kompleksowana w makrocykla, jednak nie powoduje

zmian w luminescencji, ponieważ nie zawiera w swoim szkielecie dużej grupy, która byłaby w stanie odseparować jednostki pirenu. Rezorcynaren **37** jest receptorem narkotyków, zawierających w swojej strukturze duże grupy, stanowiące zawady steryczne. Po wprowadzeniu do krzemionki (Plus NPs - multi-compartment water soluble organo-silica core modified Pluronic F127-Silica NanoParticles), jest on wykorzystywany do wykrywania narkotyków w roztworze wodnym.



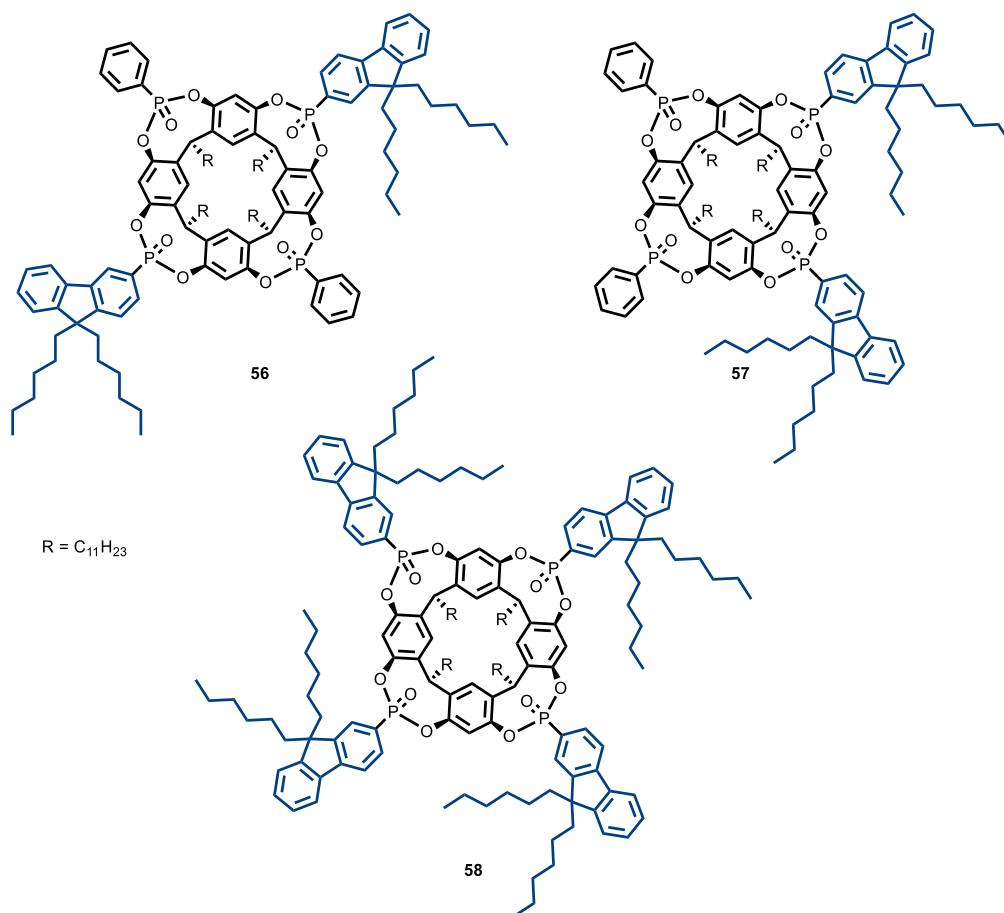
**Rysunek 18.** a) Labilne konformacyjnie rezorcynareny **44** i **45**. b) Zmiana konformacji waza-latawiec dla mostkowanego rezorcynarenu. Rysunek zaczerpnięty z publikacji [56].

W 2010 roku, Diederich i współpracownicy opublikowali pracę opisującą dwa luminescencyjne rezorcynareny **44** i **45**, które odwracalnie zmieniały konformację pomiędzy formą wazy i latawca pod wpływem temperatury oraz dodatku kwasu (zmiana konformacji była potwierdzona technika NMR) (**Rys. 18a-b**).<sup>56</sup> Jednostkami odpowiedzialnymi za luminescencję były piren i antracen. Obserwowano duży wpływ rozpuszczalnika na właściwości badanych związków. W toluenie obserwowano zredukowaną elastyczność szkieletów makrocyklicznych, z uwagi na fakt dopasowania cząsteczki rozpuszczalnika do wnęki. W mezytylenie, wnęka związku **44** pozostaje pusta, a związek **44** charakteryzuje się podwójną emisją, z pasmem pochodzącym od monomeru przy 415 nm i od ekscymeru przy 545 nm. Badania przeprowadzone dla związków **44** i **45**, wykazują, że wiążą one cząsteczki cykloalkanów. Związek **44** tworzy kompleks z cykloheksanem. Natomiast makrocykl **45**, charakteryzujący się mniejszą wnęką, tworzy najbardziej stabilny kompleks z cyklopentanem. Obecność kwasu octowego oraz cykloalkanów prowadzi do zmniejszenia intensywności pasma emisji luminescencyjnych makrocykli **44** i **45**, a solwatacja i wiązanie gości, redukuje proces tworzenia ekscymerów.



**Rysunek 19.** Dipodstawiony rezorcynaren **46** oraz badanie związku nitrowe **47-55** [57].

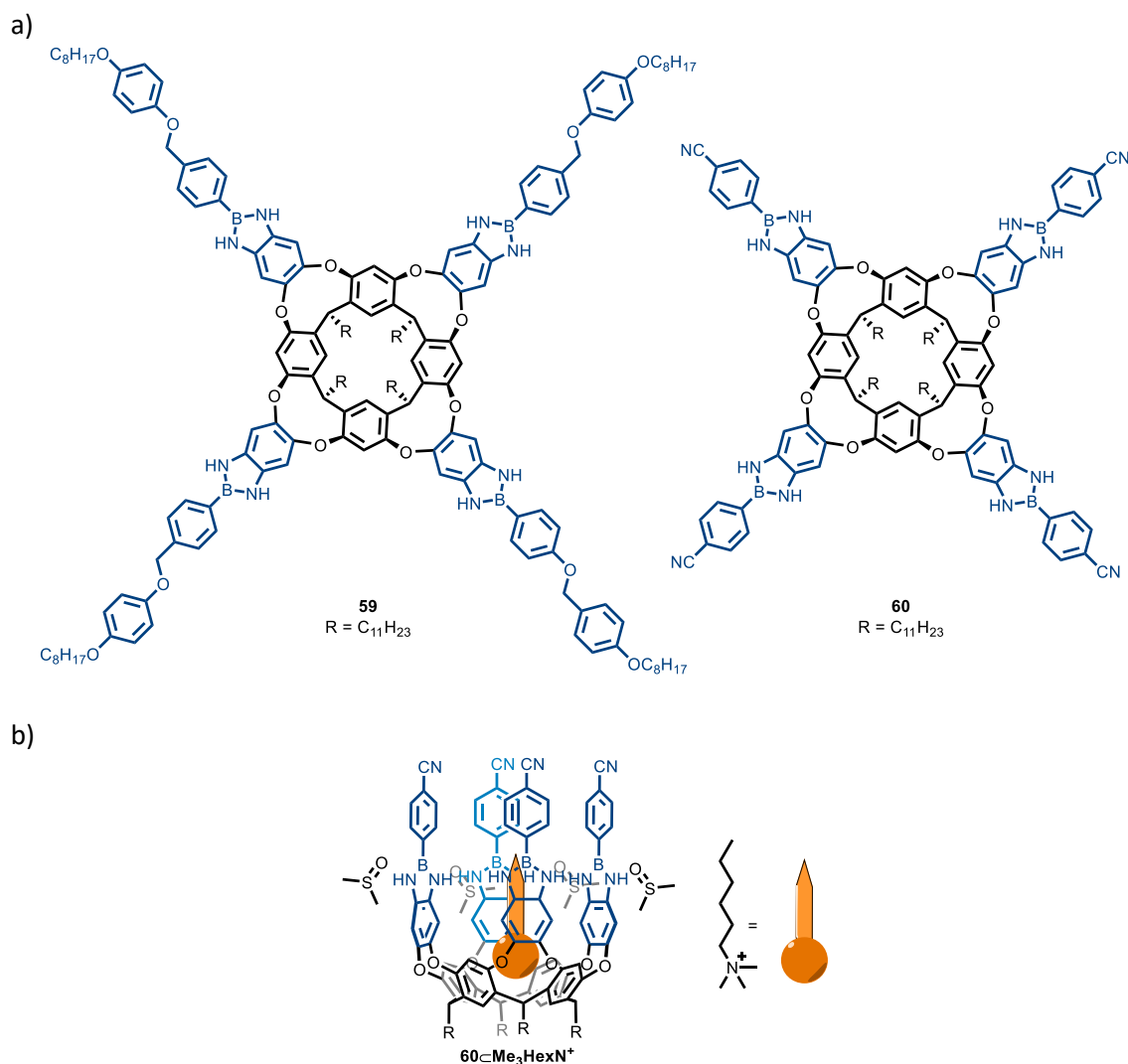
Nowy tetrametoksyrezorcynaren **46** zawierający dwie jednostki ftalimidu został zsyntezowany i zbadany przez zespół Jain (**Rys. 19**).<sup>57</sup> Otrzymany makrocykl **46** selektywnie i z dużą czułością wykrywa 4-nitrotoluen (**47**, 4-NT). Obecność 4-nitrotoluen **47** wygasza pasmo emisji 318 nm pochodzące od luminescencji makrocykla **46** w roztworze zawierającym 5% wody w tetrahydrofuranie (liniowa odpowiedź w zakresie od  $50 \times 10^{-3}$  M do  $1 \times 10^{-3}$  M). Obecność pozostałych związków nitroaromatycznych **48-55** nie prowadzi do zmian intensywności luminescencji. Ponadto, detekcja 4-nitrotoluen (**47**) przez rezorcynaren **46** możliwa była również w wodzie.



**Rysunek 20.** Dipodstawione **56** i **57** i tetrapodstawiony **58** rezorcynaren jako receptor acetylocholiny [58].

Dutasta sfunkcjonalizował górną obręcz rezorcyny[4]arenów, wprowadzając grupy fosfonianowe oraz fragmenty luminescencyjne, otrzymując odpowiednio dipodstawione związki **56** i **57** oraz tetrapodstawiony makrocykl **58** (Rys. 20).<sup>58</sup> Związki badane były jako receptory soli acetylocholiny. Jest ona odpowiednim gościem dla receptorów opartych na rezorcynarenach, z uwagi na kationowy ładunek i tworzenie oddziaływań CH... $\pi$  pomiędzy grupą metylową a aromatycznymi pierścieniami, które stanowią bogatą w elektrony wnękę. Receptory te charakteryzują się pasmem emisji przy około 317 nm, a dodatek acetylocholiny w chloroformie prowadzi do wygaszenia luminescencji.

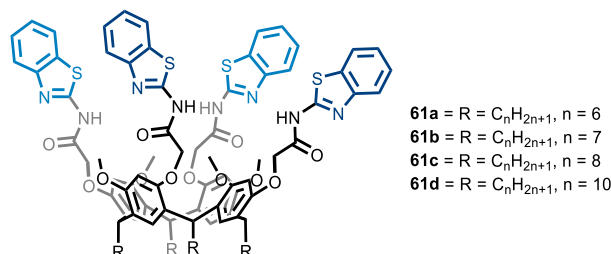
### 6.3.1.3 Tetrapodstawione luminescencyjne rezorcynareny



**Rysunek 21.** a) Tetrapodstawione rezorcynareny **59** [59] i **60** [60] zawierające bor. b) Kompleks rezorcynarenu **60** z kationem tetraalkiloamoniowym.

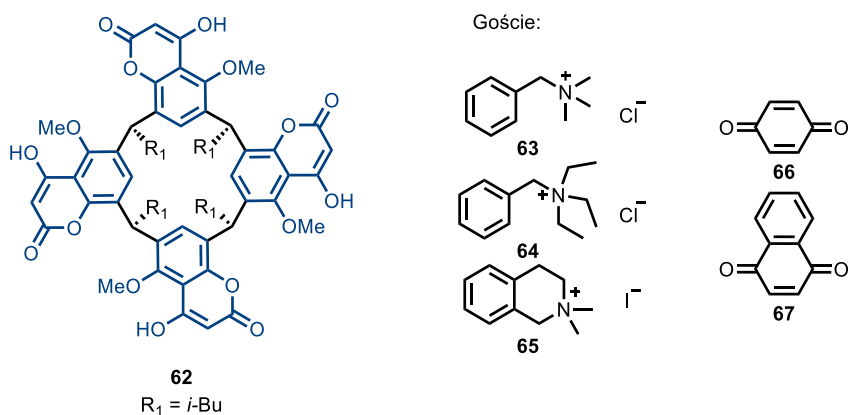
Rezorcynareny **59**<sup>59</sup> i **60**<sup>60</sup> zawierają fragment luminescencyjny benzodiazaborolu (**Rys. 21a**). W roztworze chlorku metylenu, rezorcynareny **59** oraz **60** przyjmują otwartą konformację typu latawiec. Dodatek DMSO prowadzi do utworzenia wiązań wodorowych pomiędzy grupami NH a cząsteczkami DMSO, co indukuje konformację zamkniętej struktury wazy (**Rys. 21b**). Kationy trimetyloamoniowe mają odpowiedni kształt oraz ładunek, który pasuje do bogatej w elektrony wnęki kawitandów. Związki **59** oraz **60** wiążą kationy soli tetraalkiloamoniowych w roztworze chlorku metylenu z dodatkiem DMSO. Rezorcynaren **59**, charakteryzujący się emisją przy 404 nm (roztwór 9:1 DCM:DMSO, v:v) wykazuje hipsokromowe przesunięcie pasma emisji w obecności trimetylowych soli tetraalkilowych. Po dodaniu soli

heksatrimetyloamoniowej ( $\text{Me}_3\text{HexNPF}_6$ ) do roztworu kawitandu **60** zaobserwowano wygaszenie luminescencji rezorcynarenu przy 463 nm i wzmocnienie intensywności luminescencji przy 437 nm.



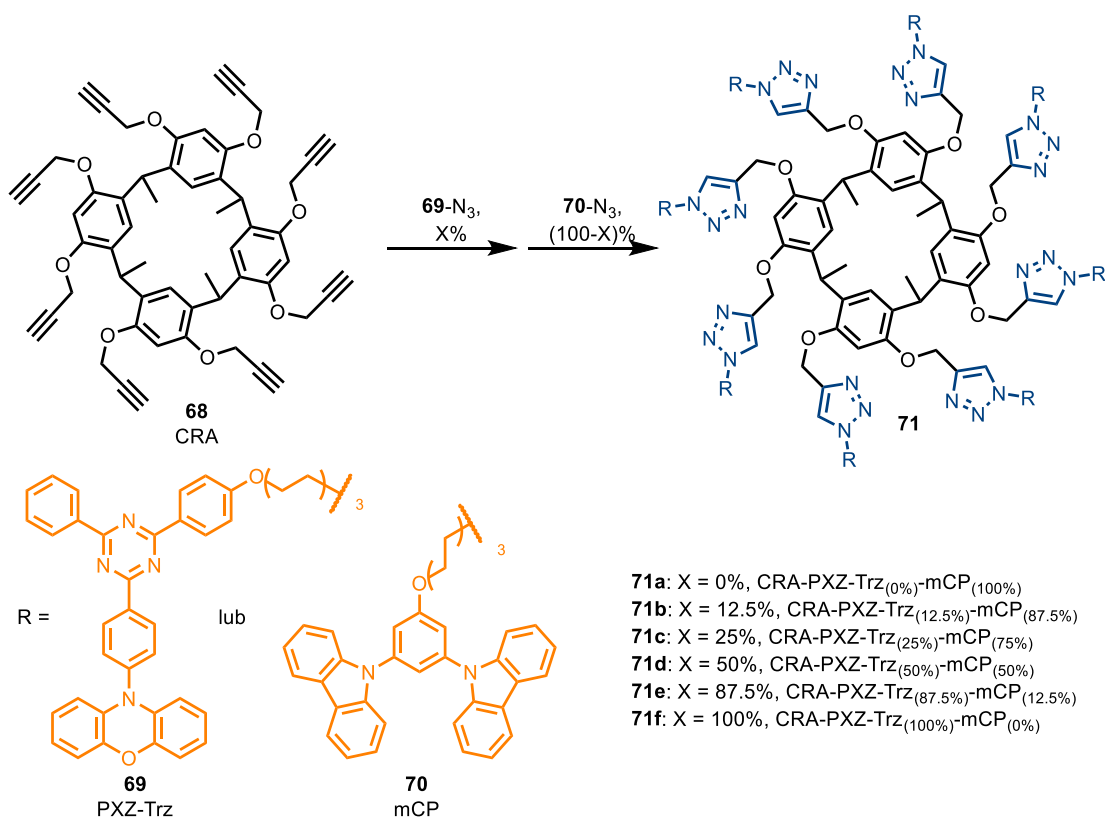
**Rysunek 22.** Luminescencyjne benzotiazolowe rezorcynareny **61a-d** [61].

W 2024 roku, została opublikowana praca zespołu Shrivastav, w której opisano syntezę i właściwości rezorcynarenów **61a-d**, których grupy hydroksylowe zostały podstawione grupami luminescencyjnymi - *N*-(benzotiazolo-2-yl)-2-acetamidowymi (**Rys. 22**)<sup>61</sup>. Związki **61a-d** charakteryzują się niebieską emisją (około 375 nm) zarówno w roztworze jak i w postaci cienkiego filmu. Dodatkowo, związki te wykazują zdolność agregacji, która poprawia ich właściwości luminescencyjne (proces AIE). Ponadto, ze względu na fakt, że pierścień benzotiazolowy może pełnić rolę akceptora elektronów, a szkielet makrocykliczny donora elektronów, jest możliwość wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT). Mechanizm ten prowadzi do zmian struktury elektronowej i właściwości optycznych. Widma UV oraz FL zmierzone w różnych rozpuszczalnikach wykazują różną intensywność, np. **61a** wykazuje wyższą intensywność absorpcji i emisji w THF, w porównaniu do bardziej niepolarnych rozpuszczalników. Zostało to wytłumaczone zdolnością bardziej polarnego rozpuszczalnika do promowania procesu ICT. Związek **61d** badano pod kątem przydatności w obrazowaniu komórek nowotworowych. Badania wychwytu komórkowego wykazały jego zdolność do barwienia komórek nowotworowych, co pozwala zastosować luminescencyjne rezorcynareny zawierające pierścienie benzotiazolowe **61a-d** jako sondy luminescencyjne w obrazowaniu komórkowym.



**Rysunek 23.** Luminescencyjny kumaryn[4]aren **62** oraz badane cząsteczki goście **63-67** [62].

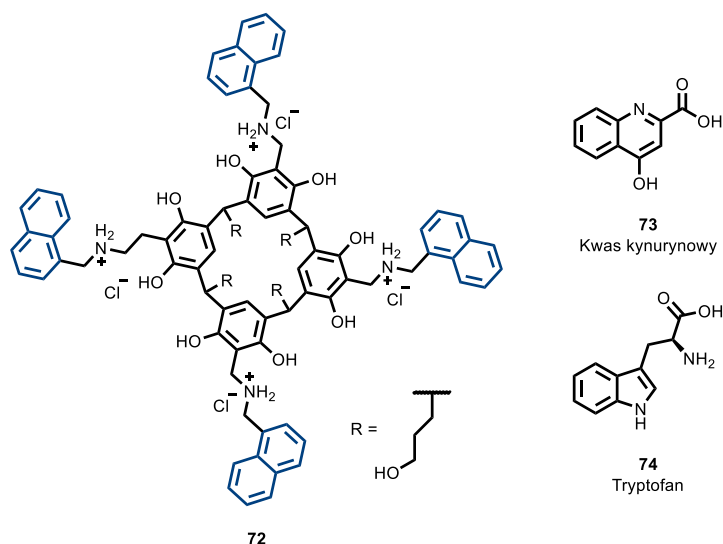
Kolejnym przykładem tetrapodstawionego rezorcynarenu jest kumaryn[4]aren **62** (**Rys. 23**).<sup>62</sup> Makrocykl został przedstawiony w 2018 roku przez Kumara i innych. Przeprowadzone badania pokazały, że kumaryn[4]aren **62** przyjmuje uśrednioną konformację korony w roztworze i konformację łódki w stanie stałym (**Rys. 14b**). Związek charakteryzuje się szerokim pasmem emisji (340-560 nm) z maksimum intensywności przy około 450 nm i pasmem absorpcji przy około 290 nm (w  $\text{CHCl}_3$ ). Porównanie pasm emisji i absorpcji dla prekursorów: rezorcyn[4]arenu, 4-hydroksykumaryny, 7-metoksy-4-hydroksykumaryny z makrocyklem **62**, pokazuje, że pasma obserwowane dla **62** są przesunięte w kierunku czerwieni. Związek makrocykliczny **62** był badany jako receptor soli benzylotrialkiloamoniowych **63-65** oraz obojętnych cząsteczek **66** i **67**. Stwierdzono wiązanie chlorku benzylotrimetyloamoniowego **63** i benzylotrietyloamoniowego **64**, jednak badania były jedynie za pomocą technik NMR.



**Rysunek 24.** Luminescencyjne rezorcynareny **71a-f**, badane jako OLED [63].

W 2020 Cao ze współpracownikami, przedstawili nową grupę rezorcynarenów, w których luminoforowe grupy fenoksazyntriphenylotriazynowe **69** (PXZ-Trz), oraz 1,3-bis(9H-karbazol-9-yl)benzenowe **70** (mCP) zostały przyłączone do szkieletu **68** za pomocą reakcji typu „click” poprzez modyfikację nad atomami tlenu (**Rys. 24**).<sup>63</sup> Otrzymano bibliotekę makrocykli **71a-f** różniących się względną zawartością procentową fluoroforów. Związek zawierający wyłącznie fluorofory **69** charakteryzuje się emisją przy około 557 nm, natomiast związek zawierający wyłącznie fluorofory **70** ma emisję przy 422 nm. Związki zawierające oba fluorofory **69** i **70** charakteryzują się podwójną emisją, charakterystyczną dla każdego z fluoroforów. Otrzymane rezorcynareny **71a-f** były badane jako organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED). Związki **71a-f** charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością, wysoką stabilnością termiczną, morfologią amorficzną oraz dobrą zdolnością do tworzenia filmu. Widma luminescencji zmierzone dla związków **71a-f** w postaci filmu, różniły się od tych zarejestrowanych dla roztworów w toluenie, a na widmach nie obserwowano podwójnej emisji dla związków zawierających oba ligandy w różnych proporcjach. Uzyskane wyniki zaprezentowały nową klasę związków typu HSM wykazujących aktywowaną termicznie opóźnioną fluorescencję (TADF).

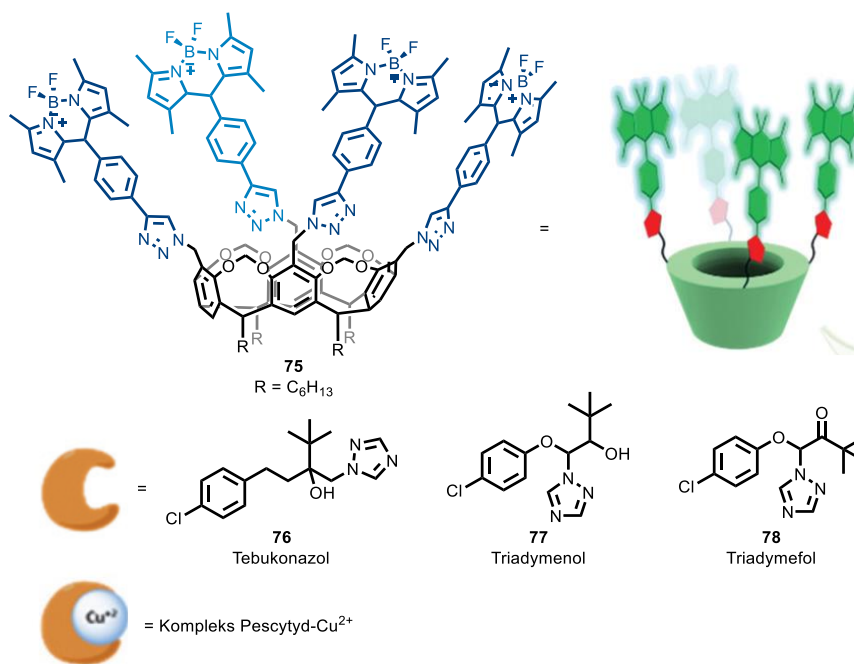




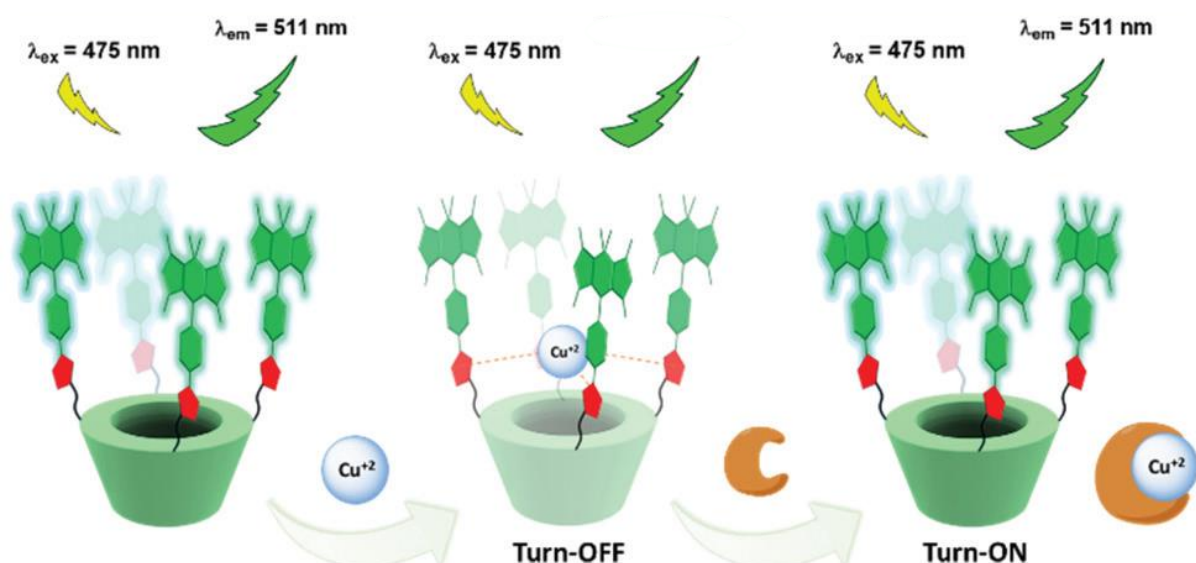
**Rysunek 25.** Luminescencyjny rezorcynaren **72** jako receptor kwasu kynurenowego **73** [64].

W 2022 roku w zespole Beyeh został opracowany i zbadany rezorcynaren **72** zawierający cztery grupy naftalenowe w górnej obręczy połączone z makrocyklem elastycznym aminowo-alkilowym łącznikiem (**Rys. 25**).<sup>64</sup> Rezorcynaren **72** w formie soli chlorkowej jest rozpuszczalny się w wodzie i wykazuje powinowactwo do kwasu kynurowego (**73**), który jest metabolitem tryptofanu (**74**). Badane związki są luminescencyjne, rezorcynaren **72** z maksimum pasma emisji przy około 540 nm i kwas kynurowy (**73**) z maksimum pasma emisji przy 400 nm. Dodatek makrocykla **72**, w niższych stężeniach, do roztworu kwasu kynurowego (**73**), prowadzi do powstania nowego pasma emisji przy około 470 nm. Autorzy, wytłumaczyli obecność nowego pasma zmianą mikrośrodowiska wokół fluoroforu – kwasu kynurynowego (**73**). Jako dodatkowy eksperyment kontrolny, wzbudzoano rezorcynaren **72** przy tej samej długości fali, tj. 350 nm, i nie zaobserwowano emisji, co dodatkowo, potwierdziło, że pasmo przy 470 nm nie jest związane z makrocyklem **72**. Przy większym stężeniu rezorcynarenu **72**, luminescencja przy 400 nm i 470 nm ulega wygaszeniu. Założono, że związek makrocykliczny **72** tworzy z kwasem kynurowym (**73**) stabilny, nieluminescencyjny kompleks w stanie podstawowym, który odpowiada za ich wzajemne wygaszanie luminescencji. Poza kwasem kynurynowym (**73**), zbadano zdolność wiązania tryptofanu (**74**) przez makrocykl **72**. Przeprowadzone eksperymenty wykazały selektywność wiązania przez luminescencyjny rezorcynaren **72** kwasu kynurenowego (**73**).

a)



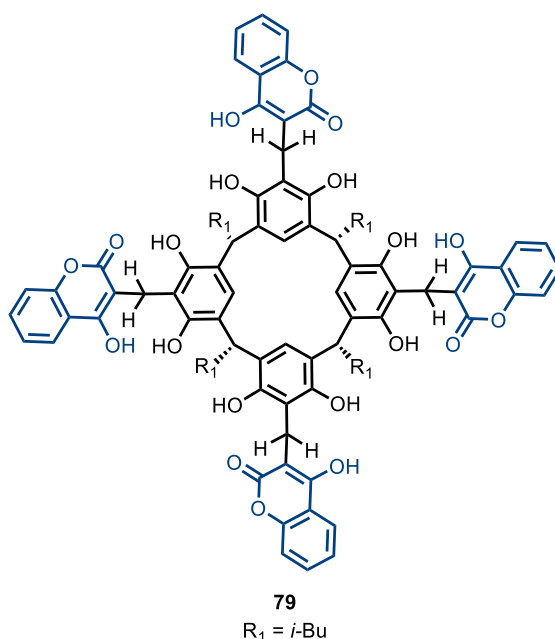
b)



**Rysunek 26.** a) Rezorcynaren **75** zawierający BODIPY-1,2,3-triazol jako receptor jonów Cu<sup>2+</sup> oraz badane pestycydy **76-78**. Schematyczne rysunki struktur zostały zaczerpnięte z publikacji [90].  
b) Mechanizm włączania „turn-on” i wyłączenia „turn-off” luminescencji. Rysunek częściowo zaczerpnięty z publikacji [65].

Centralna pozycja górnej obręczy rezorcynarenów została podstawiona fragmentami BODIPY z wykorzystaniem strategii „click”, prowadząc do otrzymania sensora **75** (Rys. 26a).<sup>65</sup> Związek **75** charakteryzuje się niewielkim przesunięciem Stokesa (15 nm) i pasmem emisji przy około 511-515 nm (w zależności od rozpuszczalnika). Był on badany jako potencjalny sensor w szerokim spectrum metali, anionów oraz obojętnych cząsteczek związków

organicznych (6-metoksyflawanon, glukoza, katechina, kwas galusowy i rutyna). Znaczną odpowiedź luminescencyjną uzyskano w obecności jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , których obecność tych jonów prowadziła do wygaszania luminescencji. Dodatek pestycydów triazolowych, m.in. tebukonazolu (**76**), triadymenolu (**77**), triadymefonu (**78**), do mieszaniny  $\text{75} \subset \text{Cu}^{2+}$ , prowadził do wiązania  $\text{Cu}^{2+}$  przez pestycydy **76-78** i wzmocnienia intensywności pasma emisji, charakterystycznej dla wolnego **75** (**Rys. 26b**). Rezorcynaren **75** może być zostać wykorzystywany jako czuły i selektywny receptor do wykrywania  $\text{Cu}^{2+}$  i pestycydów.

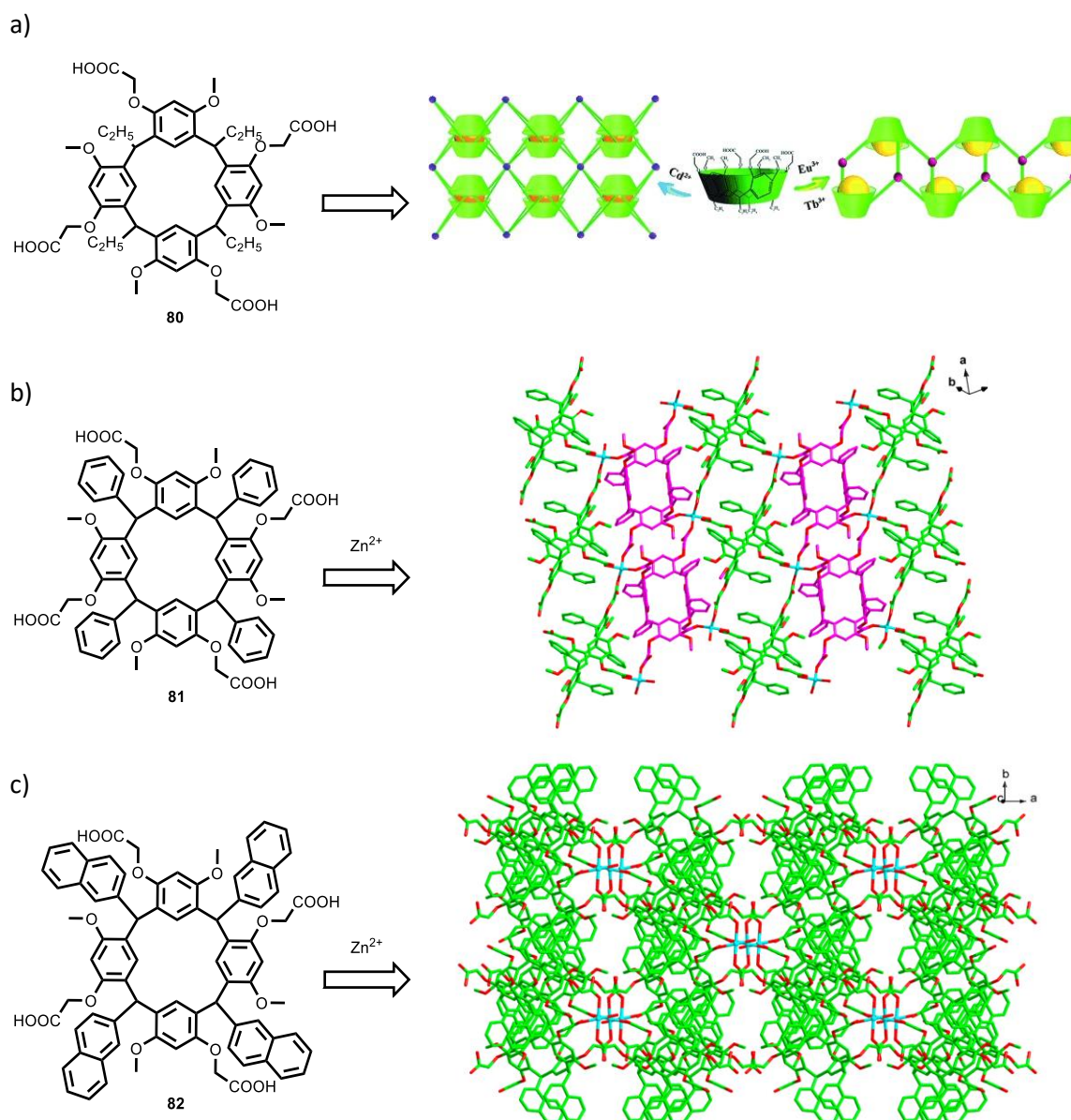


**Rysunek 27.** Rezorcynaren **79** zawierający kumarynę [66].

W 2020 roku zespół Iwanka przedstawił syntezę rezorcyn[4]arenu **79**, który zawiera cztery jednostki kumaryny jako luminofory, przyłączone do górnej obręczy (**Rys. 27**).<sup>66</sup> Związek ten w niepolarnym środowisku, chloroformie, ma 12 wewnątrzcząsteczkowych wiązań, które usztywniają cząsteczkę makrocykla. Obecność czterech jednostek kumaryny powinna prowadzić do uzyskania związku luminescencyjnego podobnie jak w przypadku związków **5** i **62** (**Rys. 11** i **Rys 23**), jednak w pracy nie ma opisu właściwości luminescencyjnych dla **79**.

### 6.3.1.4 Luminescencyjne szkielety metaloorganiczne i polimery koordynacyjne

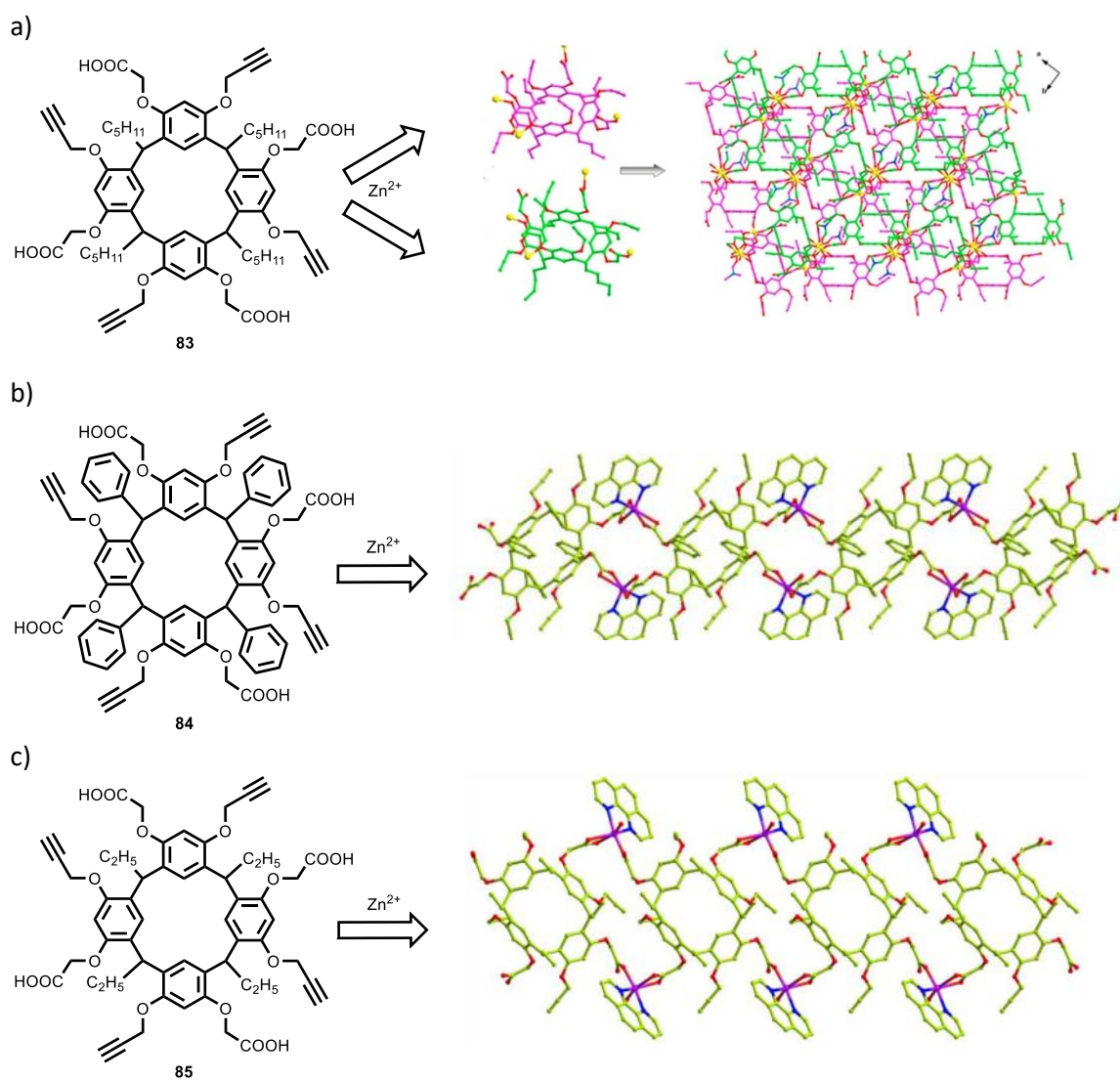
Interesującą grupę luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów stanowią układy, w których same makrocykle nie zawierają fragmentu luminescencyjnego, a właściwości luminescencyjne uzyskują po utworzeniu kompleksów z jonami metali. Na przykład, rezorcynaren **80** (Rys. 28a), zawiera grupę karboksylową, która stanowi centrum koordynacyjne. Ze względu na niekowalencyjny charakter, takie rezorcynareny tworzą koordynacyjne polimery (CP) oraz, niektóre z nich, trójwymiarowe szkielety metaloorganiczne (MOF).



**Rysunek 28.** a) Rezorcynaren **80** wykorzystany do utworzenia luminescencyjnych szkieletów metaloorganicznych. Rysunek częściowo zaczerpnięty z publikacji [67]. b, c) Rezorcynareny **81** i **82** i szkielety metaloorganiczne tworzone z jonami  $Zn^{2+}$ . Struktury szkieletów zaczerpnięte z publikacji [68].

Rezorcynaren **80** tworzy luminescencyjne MOF-y z jonami  $Zn^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$  i  $Tb^{3+}$  (**Rys. 28a**).<sup>67</sup> W zależności od zastosowanego jonu metalu, obserwuje się różne sieci krystaliczne. Otrzymane MOF-y były wykorzystywane w detekcji kationów, anionów oraz małych cząsteczek organicznych. Zaobserwowano selektywność wobec jonów  $Fe^{3+}$ , których dodatek prowadził do wygaszenia luminescencji. Dodatkowo, obserwowano selektywność detekcji dla małych molekuł organicznych, takich jak poliokso metalan i aceton. Z kolei makrocykle **81** i **82**, zawierające podstawniki aromatyczne w dolnej obręczy, zostały wykorzystane do utworzenia MOF-ów z jonami  $Zn^{2+}$  (odpowiednio **81-Zn<sup>2+</sup>** i **82-Zn<sup>2+</sup>**) (**Rys. 28b-c**).<sup>68</sup> **81-Zn<sup>2+</sup>** charakteryzuje się pasmem emisji przy 325 nm, natomiast **82-Zn<sup>2+</sup>** – 375 nm. Luminescencyjne szkielety metaloorganiczne, były badane jako receptory szeregu jonów metali oraz molekuł organicznych. Dla tych układów obecność jonów metali powodowała wzmocnienie luminescencji (np. dla **81-Zn<sup>2+</sup>** dodatek jonów  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Mn^{2+}$ ) albo jej wygaszenie (dla **81-Zn<sup>2+</sup>** dodatek jonów  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ ). Poza detekcją jonów, MOF-y **81-Zn<sup>2+</sup>** i **82-Zn<sup>2+</sup>** były wrażliwe na obecność amin, w szczególności trzeciorzędowych. Dodatkowo, ich luminescencja była wygaszana po dodatku acetonu. Zauważono, że MOF-y **81-Zn<sup>2+</sup>** i **82-Zn<sup>2+</sup>** charakteryzują się unikalnymi właściwościami luminescencyjnymi i lepszą czułością w porównaniu do pojedynczych cząsteczek **81** i **82**.

Z kolei rezorcynareny **83-85** tworzą luminescencyjne polimery koordynacyjne (CP), które badano jako receptory kationów, anionów oraz związków organicznych (**Rys. 29a-c**). Dla **83-Zn<sup>2+</sup>** i **83-Cd<sup>2+</sup>**, dodatek jonów chromianowych prowadzi do wygaszenia luminescencji oraz dla **83-Cd<sup>2+</sup>** do przesunięcia pasma emisji.<sup>69</sup> Dodatkowo, obecność jonów  $Fe^{3+}$  powodowała selektywne wygaszenie luminescencji polimeru **83-Zn<sup>2+</sup>** i **83-Cd<sup>2+</sup>**. Wygaszenie luminescencji, obserwowano również w obecności innych kationów, np.  $Na^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  i innych, jednak dla jonów  $Fe^{3+}$  zmiany w intensywności luminescencji były największe. Zaobserwowano również wygaszenie luminescencji pod wpływem nitrobenzenu i acetonu. Podobne właściwości wykazują polimery koordynacyjne **84-Zn<sup>2+</sup>** lub **85-Zn<sup>2+</sup>**.<sup>70</sup>



**Rysunek 29.** Rezorcynareny **83-85** używane do tworzenia luminescencyjnych MOF-ów i struktury ich CP z jonami  $Zn^{2+}$ . Struktury szkieletów CP zaczerpnięte z publikacji: a) [69]. b, c) [70].

## 6.4 Podsumowanie części literaturowej

Przedstawione przykłady pokazują, że związki chemiczne wykazujące właściwości luminescencyjne mogą znajdować różnorodne zastosowania, poczynając od ich wykorzystania jako materiały w optoelektronice, poprzez szerokie zastosowania analityczne (np. do wykrywania kationów i anionów i innych ważnych fizjologicznie analitów), po zastosowania do obrazowania układów biologicznych. Związki makrocykliczne, dzięki swojej budowie, często wykazują dobre właściwości wiążące i dużą selektywność, dlatego są potencjalnie znacznie lepszymi receptorami niż związki acykliczne. Związki makrocykliczne posiadające właściwości luminescencyjne oferują, dodatkowo, łatwy do detekcji sygnał analityczny.

Przegląd literatury wskazuje, że dominującą strategią otrzymywania takich związków jest przyłączenie luminoforu poza głównym szkieletem (często na elastycznym łączniku). Ze względu na konformacyjnie labilną strukturę i wewnątrzcząsteczkowe ścieżki przekazywania energii mają one pewne ograniczenia: (1) często charakteryzują się niskimi wydajnościami kwantowymi; (2) wykazują małe przesunięcia Stokesa, przez co pasma emisji i absorpcji częściowo się nakładają, co jest niekorzystne zarówno dla większości wyżej wspomnianych zastosowań; (3) ze względu na znaczną odległość miejsc wiążących od luminoforów, ich luminescencyjna odpowiedź jest często słaba.

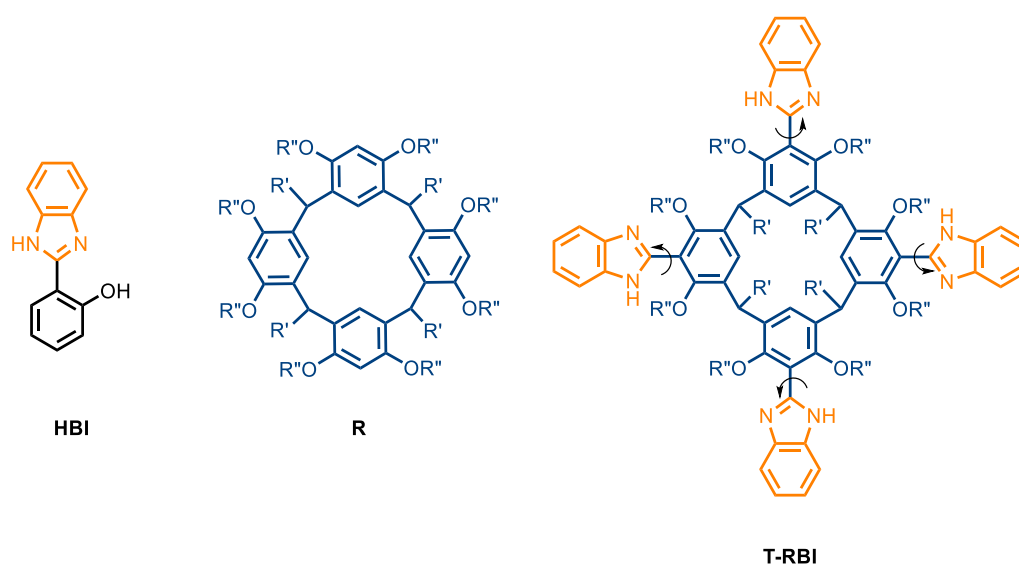
W niniejszej pracy doktorskiej podjęłam próby opracowania strategii, które pozwoliłyby na wyeliminowanie, lub przynajmniej znaczne ograniczenie, tych niepożądanych cech.



## 7. Badania własne

Biorąc pod uwagę wymienione w podsumowaniu części literaturowej ograniczenia luminescencyjnych związków makrocyklicznych, swoje badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej skoncentrowałam na otrzymywaniu i badaniu związków makrocyklicznych o następujących cechach:

- wykazujących duże przesunięcia Stokesa;
- posiadających grupy fluoroforowe silnie wrażliwe na środowisko oraz, najchętniej, wykazujących wzmocnienie luminescencji podczas procesu rozpoznania;
- posiadających grupy fluoroforowe będące fragmentem szkieletu głównego lub na tyle blisko, aby miejsca wiążące mogły się „komunikować” z grupami wiążącymi.



*Rysunek 30. Fragmenty strukturalne i zaprojektowane luminescencyjne rezorcynareny.*

W tym celu zaprojektowałam kawitandy - tetrakis(2-benzimidazolo)rezorcyn[4]areny (**T-RBI**) (**Rys. 30**) będące hybrydami dobrze znanych makrocyklicznych rezorcynarenów (**R**) oraz 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazoli (**HBI**), znanych z właściwości luminescencyjnych. Rezorcynareny (**R**) mają szkielet zbudowany z bogatych w elektrony  $\pi$  jednostek rezorcyny oraz kształt wazy, dzięki czemu posiadają lukę makrocykliczną (ang. *cavity*, stąd nazwa kawitand), która wiąże kationy (organiczne i nieorganiczne) poprzez oddziaływania typu kation $\cdots\pi$ . Dodatkowo, odpowiednia modyfikacja rezorcynarenów w górnej obręczy lub dolnej części, a także na grupach



hydroksylowych, pozwala zaprojektować związki rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych lub w wodzie oraz związki zdolne do wiązania anionów. Obecność grup hydroksylowych oraz reaktywna pozycja *orto*, otwierają drogę do funkcjonalizacji górnej obręczy z utworzeniem fragmentu analogicznego do 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazolu (**HBI**). **HBI** są szeroko znaną klasą fluoroforów, które charakteryzują się wewnątrzcząsteczkowym transferem protonów w stanie wzbudzonym (ESIPT), i dlatego wykazują duże przesunięcia Stokesa oraz dużą wrażliwość luminescencji na lokalne środowisko. Bezpośrednie połączenie fragmentu benzimidazolu do szkieletu zapewnia dobrą komunikację pomiędzy częścią wiążącą (luka makrocykliczna) a częścią sygnalizującą (fluorofor - benzimidazol). Ponadto, obecność wiązania pojedynczego w centralnej części sprawia, że fluorofor jest wrażliwy na modyfikacje dynamiki rotacji. Można się spodziewać, że procesy wiązania gościa w luce będą skutkować zahamowaniem rotacji, dlatego, dodatkowo, postawiłam hipotezę, że rozpoznaniu gościa w luce będzie towarzyszyć wzmocnienie luminescencji. Połączenie zalet **HBI** oraz szkieletu makrocyklicznego **R** pozwala przypuszczać, że zaprojektowane związki są dobrymi kandydatami osiągnięcia celów pracy.

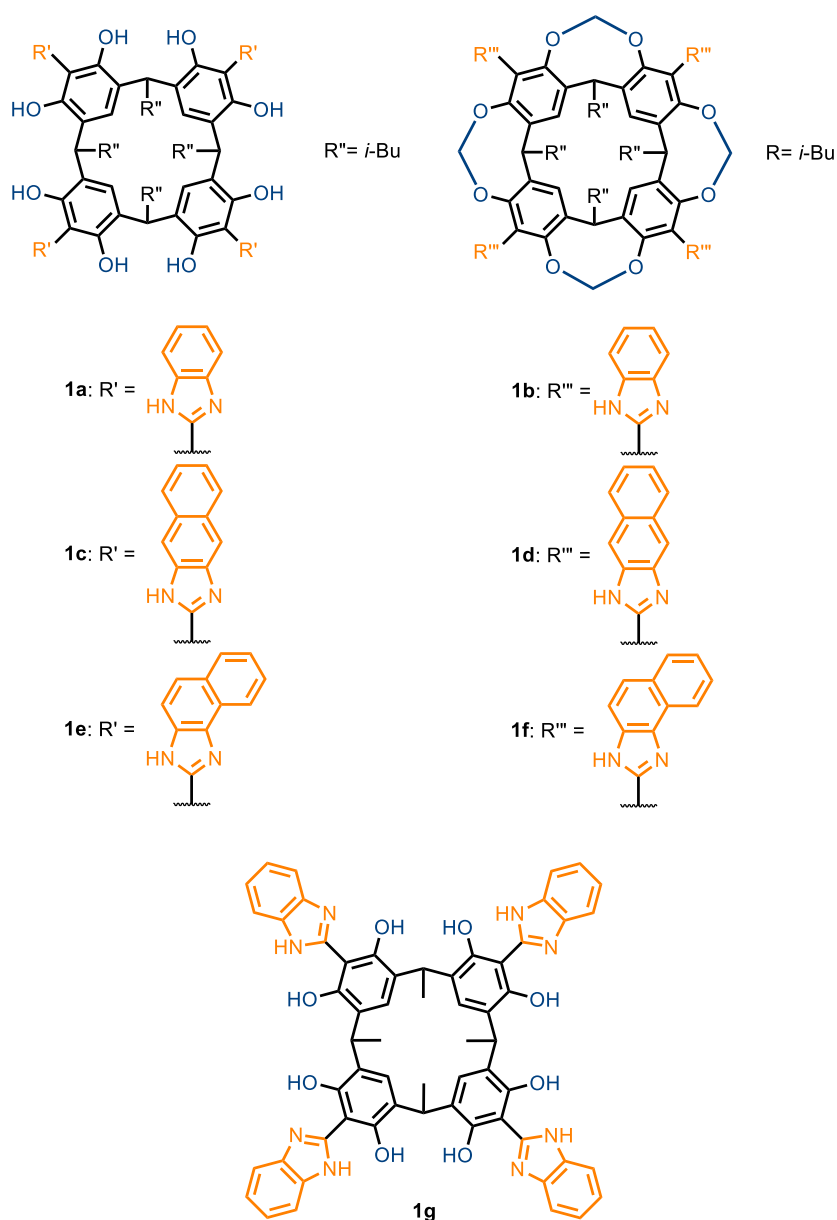
Żaden z zaprojektowanych związków makrocyklicznych nie był dotychczas znany. Jak wspomniałam również wcześniej (część literaturowa), zgodnie z moją wiedzą, nie ma również w literaturze przykładów innych związków makrocyklicznych wykazujących zjawisko ESIPT-u. Dlatego, przeprowadzone badania poszerzają ogólną wiedzę w obszarze makrocyklicznych związków luminescencyjnych.

## 7.1 Wyniki badań własnych opublikowanych w publikacjach oryginalnych

### 7.1.1 Recognition-Induced Enhanced Emission of Core-Fluorescent ESIPT-type Macrocycles

P. Jurek, H. Jędrzejewska, M. F. Rode, A. Szumna

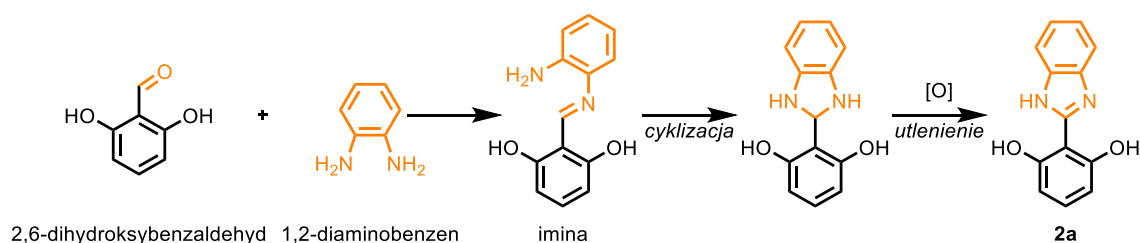
*Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e2022031, DOI:10.1002/chem.202203116



**Rysunek 31.** Zsyntezowane luminescencyjne rezorcynareny **T-RBI 1a-f** oraz model do obliczeń teoretycznych **1g** (numeracja zgodna z numeracją w publikacji oryginalnej).

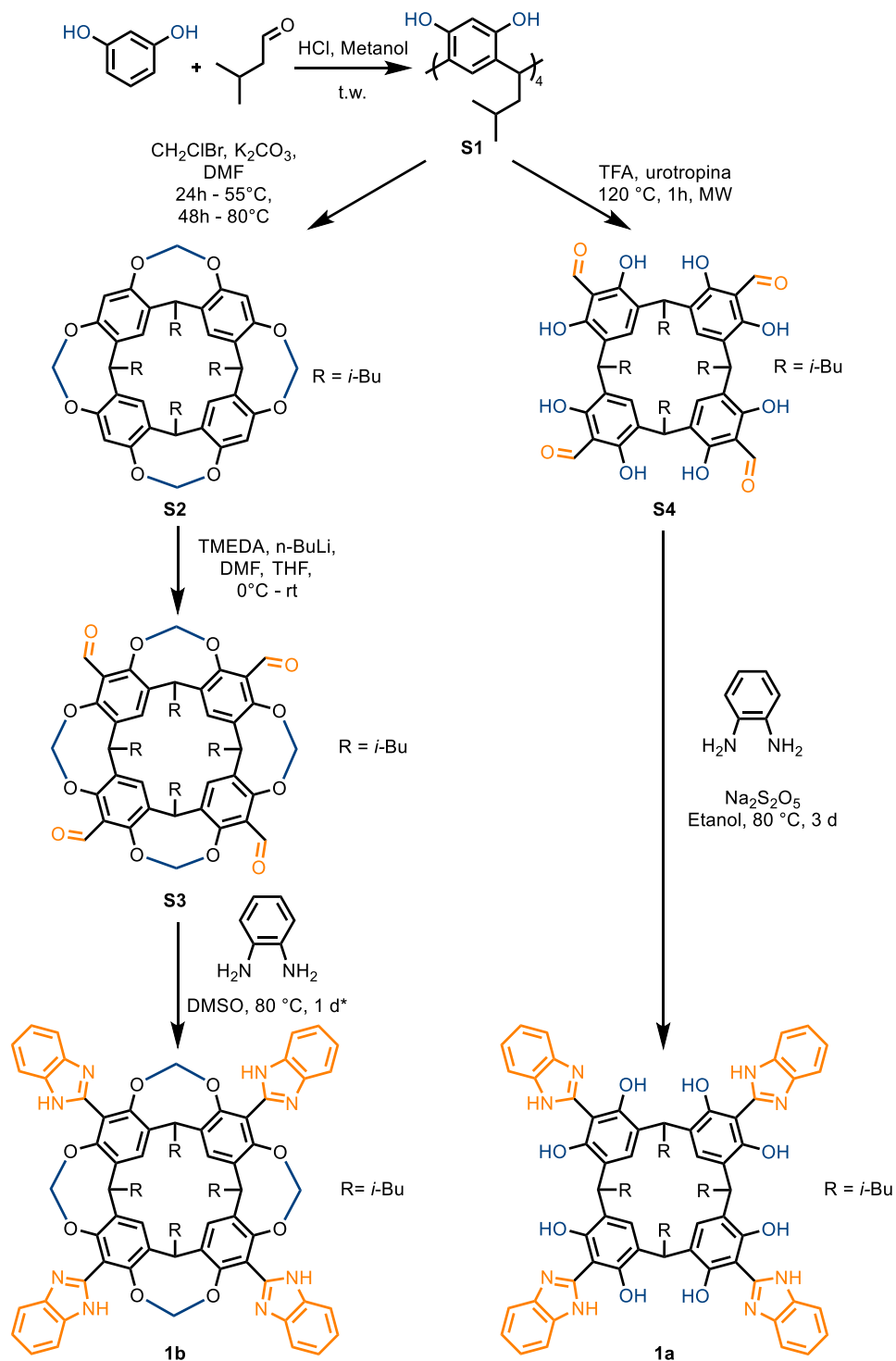
W pierwszej z opublikowanych prac skupiłam się na syntezie zaprojektowanych związków makrocyklicznych typu **T-RBI** (**1a÷f**, **Rys. 31**), zbadaniu ich właściwości luminescencyjnych oraz procesów rozpoznania w luce makrocyklicznej. Jak wspominałam powyżej, w literaturze nieznaną są tego typu pochodne.

Znane są natomiast liczne związki niemakrocykliczne typu **HBI** z jedną grupą hydroksylową, oraz kilka pochodnych posiadających dwie grupy hydroksylowe, w tym również te posiadające dwie grupy hydroksylowe w pozycjach *orto* (**RBI**), będące najbliższymi analogami zaprojektowanych przez mnie **T-RBI**. Jednak, dla niemakrocyklicznych **RBI**, dostępne są jedynie badania ich właściwości biologicznych,<sup>71</sup> natomiast właściwości fotofizyczne, zgodnie z moją wiedzą, nie zostały opisane.<sup>72</sup>



**Rysunek 32.** Mechanizm tworzenia pierścienia benzimidazolu na przykładzie monomeru **2a**.

Z literatury znane są trzy główne procedury syntetyczne pozwalające otrzymać ugrupowanie benzimidazolu w pożądanej pozycji fenolu: (A) reakcje pomiędzy aldehydem i diaminą, (B) reakcje pomiędzy kwasem karboksylowym i diaminą lub (C) reakcja nitroaniliny i benzylovej aminy. Reakcje te prowadzone są wobec metalokatalizatorów lub z dodatkiem utleniaczy (np. nadtlenuk wodoru, tlen, jod, mononadsiarczan potasu, pirosiarczyn sodu, DMSO). Z względu na dostępność pochodnych rezorcynarenów, wybrałam procedurę A. Należy zwrócić uwagę, że reakcja pomiędzy aldehydem i diaminą obejmuje trzy etapy (przeprowadzane zwykle „one pot”) (**Rys. 32**). W pierwszym etapie powstaje imina, a następnie nasycony pierścień heterocykliczny, który następnie jest utleniany. Dla związku makrocyklicznego, reakcje te przebiegają na czterech miejscach reakcyjnych. Zatem, podczas procesu otrzymywania, np. **1a**, musi zajść efektywnie 12 reakcji, co stawia wysokie wymagania dla wydajności reakcji pośrednich. Ponadto, niecałkowity przebieg reakcji powoduje powstawanie szeregu, bardzo podobnych strukturalnie częściowo podstawionych związków, co znacznie utrudnia procedury oczyszczania.

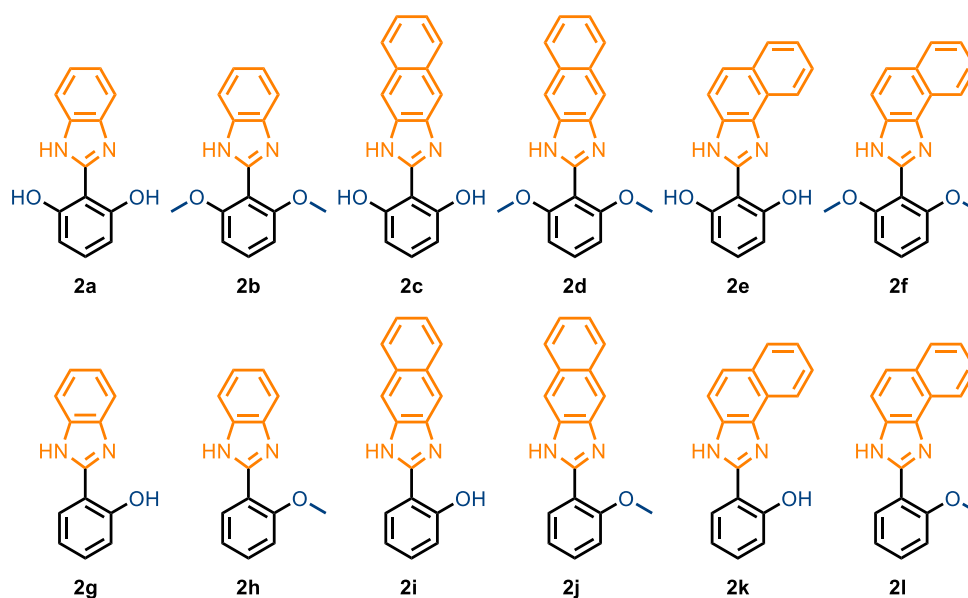


**Rysunek 33.** Synteza związków makrocyklicznych T-RBI na przykładzie **1a** i **1b**.

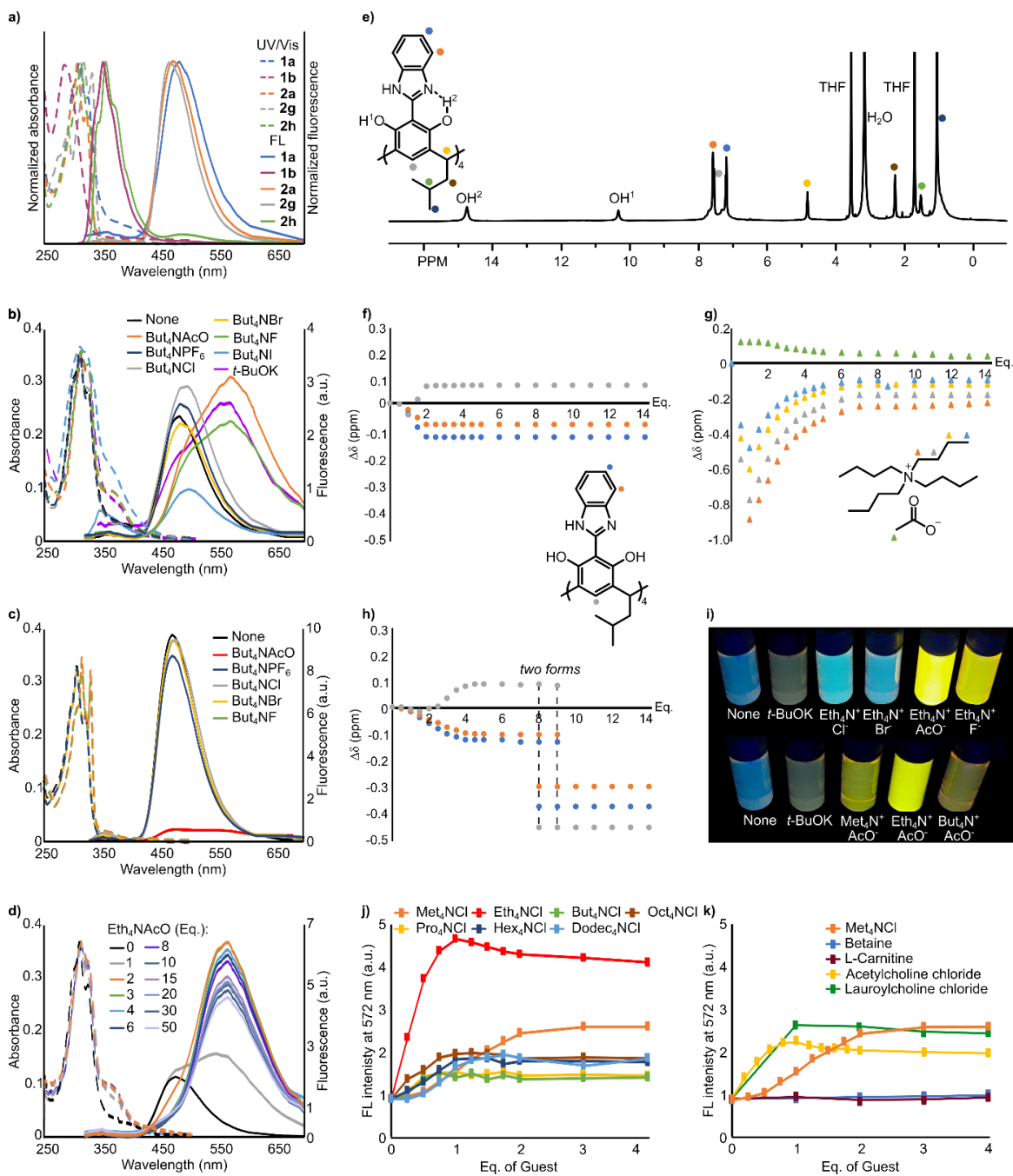
Jako substraty w swoich badaniach wykorzystałam dwa makrocykliczne bloki budulcowe, tetraformylrezorcyn[4]aren **S3** oraz **S4**. Związki **S3** i **S4** różnią się podstawieniem na atomach tlenu, a co za tym idzie, możliwościami tworzenia wiązań wodorowych, procesów transferu

protonu/ów oraz stopniem usztywnienia struktury. Związki **S3** i **S4** otrzymałam według odpowiednio dwu- lub trzypięciopięciu procedur literaturowych (**Rys. 33**).<sup>73</sup>

Jako substraty do reakcji optymalizacji prowadzącej do otrzymania **1a** wybrałam 1,2-diaminobenzen i tetraformolrezorcyn[4]aren **S4**. Reakcja **S4** z 1,2-diaminobenzenem, w warunkach standardowych w chloroformie lub etanolu (takich jak dla otrzymywania niemakrocyklicznych związków **HBI**) doprowadziła do otrzymania głównie imin (produkty pośrednie) oraz śladowych ilości pożądanego produktu. Przeprowadziłam optymalizację procedury pod względem użytego rozpuszczalnika, temperatury i czasu trwania reakcji oraz przetestowałam dodatek czynnika utleniającego (I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, DCQ, DMSO i Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). W wyniku optymalizacji otrzymałam **1a** z wydajnością 84% w reakcji w etanolu z dodatkiem pirosiarczynu sodu w podwyższonej temperaturze (80°C) prowadzonej przez 3 dni. W zoptymalizowanych warunkach otrzymałam pozostałe makrocykliczne pochodne **1c** (89%), **1e** (91%), **1d** (76%), **1f** (74%) oraz ich niemakrocykliczne analogi **RBI 2a–2f** (41–97%) i **HBI 2g–2l** (52–79%) (**Rys. 31**, **Rys. 34**). Związek **1b** okazał się problematyczny do syntezy w zoptymalizowanych warunkach i otrzymałam go prowadząc reakcję przez 24h w DMSO w temperaturze 80°C. Wydajność otrzymywania produktu **1b** wyniosła 27%, a przedłużanie czasu reakcji nie prowadziło do poprawy wydajności.

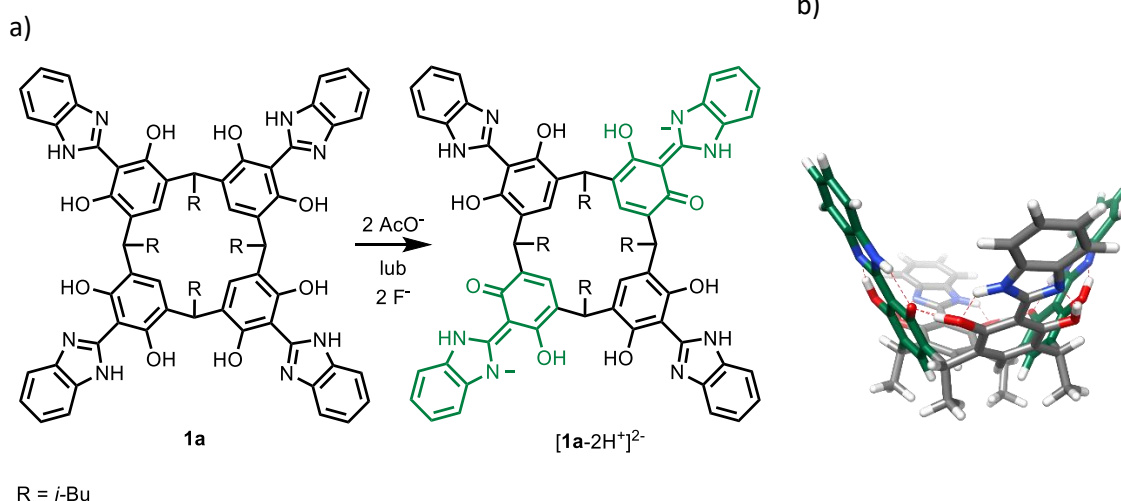


**Rysunek 34.** Otrzymane pochodne niemakrocykliczne: **RBI 2a–2f** oraz **HBI 2g–2l** (numeracja zgodna z numeracją w publikacji oryginalnej).



**Rysunek 35.** Właściwości T-RBI i RBI. Widma UV/vis i fluorescencji (FL) w THF dla: a) **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **2g** i **2h**; b) **1a** + goście; c) **2a** + goście; d) miareczkowanie **1a** roztworem  $\text{Eth}_4\text{NAcO}$ . e) Widma  $^1\text{H}$  NMR **1a** w  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . Zmiany przesunięć protonów podczas miareczkowania  $^1\text{H}$  NMR dla **1a** z: f, g)  $\text{But}_4\text{NAcO}$ ; h)  $t\text{-BuOK}$ . i) Wpływ dodatku różnych gości na fluorescencję **1a**, zdjęcia wykonano pod lampą 365 nm. j, k) Zmiany w intensywności fluorescencji przy długości fali 572 nm podczas miareczkowania  $[\text{1a-2H}]^2$  roztworami różnych gości w THF. Rysunek zaczerpnięty z publikacji oryginalnej, szczegóły eksperymentalne w publikacji.

Przeprowadzone pomiary  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR dla **1a-1f** w  $[\text{D}_8]\text{THF}$  lub  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  potwierdziły, że wszystkie związki makrocykliczne wykazują symetrię  $\text{C}_4$  i występują w konformacji wazy (**Rys. 35e**). Dla związków z niezabezpieczonymi grupami hydroksylowymi obserwowane są cechy wskazujące na zaangażowanie grupy OH w wiązanie wodorowe z atomem N pierścienia benzimidazolowego, będące warunkiem wydajnego ESIPT. W widmach emisji zarejestrowanych dla związków makrocyklicznych i niemakrocyklicznych z grupami OH (np. dla **1a**, **2a** i **2g**), obserwowaliśmy duże przesunięcia Stokesa (do 170 nm), co wskazuje na występowanie zjawiska ESIPT (**Rys. 35a**). Związki makrocykliczne i niemakrocykliczne z grupami OAlk (np. **1b**, **2h**) charakteryzowały się znacznie mniejszymi przesunięciami Stokesa (do 50 nm), co wiąże się z brakiem zjawiska ESIPT.



**Rysunek 36.** a) Di-deprotonowanie związku makrocyklicznego **1a** pod wpływem  $\text{Alk}_4\text{NacO}$  oraz  $\text{Alk}_4\text{NF}$ . b) Model  $[\mathbf{1a-2H}]^{2-}$  (kolor zielony – fragmenty zdeprotonowane).

Kolejnym etapem badań było określenie właściwości wiążących otrzymanych kawitandów (**T-RBI**) i wpływu rozpoznania cząsteczek gości na właściwości luminescencyjne. Skoncentrowałam się na badaniach rozpoznania kationów organicznych, które mogą wiązać się tworząc oddziaływania typu kation $\cdots\pi$ . Badania zdolności rozpoznawania cząsteczek soli tetraalkilamoniumowych przeprowadziłam dla **1a** w THF z wykorzystaniem technik spektrofotometrycznych UV-VIS, FL oraz NMR. Największe zmiany zaobserwowałam w obecności  $\text{But}_4\text{NacO}$  oraz  $\text{But}_4\text{NF}$  (**Rys. 35b**). Podczas miareczkowania monitorowanego techniką FL, obserwowałam znaczne batochromowe przesunięcie pasma emisji (ok. + 100 nm) oraz zauważalny

wzrost intensywności. Zaobserwowałam również duże zmiany przesunięć chemicznych sygnałów kawitandu jak i sygnałów gościa (kationu  $\text{But}_4\text{N}^+$ ) podczas miareczkowania pod kontrolą  $^1\text{H}$  NMR (**Rys. 35h**). Szczegółowa analiza tych zmian (przedstawiona w publikacji) sugeruje, że związek **1a** w obecności jonów  $\text{AcO}^-$  i  $\text{F}^-$  ulega deprotonowaniu (**Rys. 36a-b**), oraz, jednocześnie wiąże kation  $\text{But}_4\text{N}^+$  w luce.

Ponieważ wyniki wskazywały, że proces kompleksowania jest niezwykle złożony i obejmuje kilka procesów o różnej stechiometrii, w tym kluczowe, zarówno dla efektywności wiązania, jak i zmian fluorescencji, deprotonowanie, w dalszych badaniach skupiłam się na zbadaniu procesu deprotonowania dla **1a**, **2a** i **2g** w obecności różnych zasad. Wyniki pokazały, że:

- 1) deprotonowanie **RBI** oraz **T-RBI** zachodzi w obecności  $\text{But}_4\text{NF}$ ,  $\text{But}_4\text{NACo}$  i  $t\text{-BuOK}$ , ale  $\text{Et}_3\text{N}$  jest za słabą zasadą na deprotonację;
- 2) kwasowość **RBI** oraz **T-RBI** jest znacznie większa niż **HBI** czy rezorcyny;
- 3) podczas deprotonowania niemakrocyklicznego **HBI**, pasmo emisji przesuwają się hipsochromowo (do ok 400 nm);
- 4) podczas deprotonowania niemakrocyklicznego **RBI**, pasmo emisji przesuwają się batochromowo i jest bardzo szerokie (450-600 nm), jednocześnie obserwowany jest znaczny spadek intensywności fluorescencji;
- 5) podczas deprotonowania makrocyklicznego **1a** przy stężeniu  $4 \times 10^{-6}$  M, uzyskuje się jedynie związek di-deprotonowany (pomiar UV-Vi i FL) czemu towarzyszy utworzenie pasma absorpcyjnego przy 365 nm, wygaszanie emisji przy 470 nm i powstanie szerokiego pasma emisji 560 nm; natomiast w wyższym stężeniu makrocykla ( $2 \times 10^{-3}$  M, NMR) i w obecności mocniejszej zasady ( $t\text{-BuOK}$ ) obserwowane są dwa etapy deprotonowania z utworzeniem  $[\mathbf{1a-2H}]^{2-}$  oraz  $[\mathbf{1a-4H}]^{4-}$  (**Rys. 35h**).

Uzyskane wyniki wskazywały, że **1a** w obecności  $\text{But}_4\text{NACo}$  oraz  $\text{But}_4\text{NF}$  ulega di-deprotonowaniu do formy  $[\mathbf{1a-2H}]^{2-}$  (**Rys. 36**), a następnie w takiej formie wiąże w luce jedną cząsteczkę kationu  $\text{But}_4\text{N}^+$ . Postulowany sposób kompleksowania potwierdziłam z wykorzystaniem VT  $^1\text{H}$  NMR oraz DOSY. Należy podkreślić, że deprotonowanie, po którym następuje kompleksowanie kationu, jest bardzo wydajne - obserwowałam liniową i ilościową odpowiedź dla stężeń  $4 \times 10^{-6}$  M (zwykle używanych do pomiarów FL).

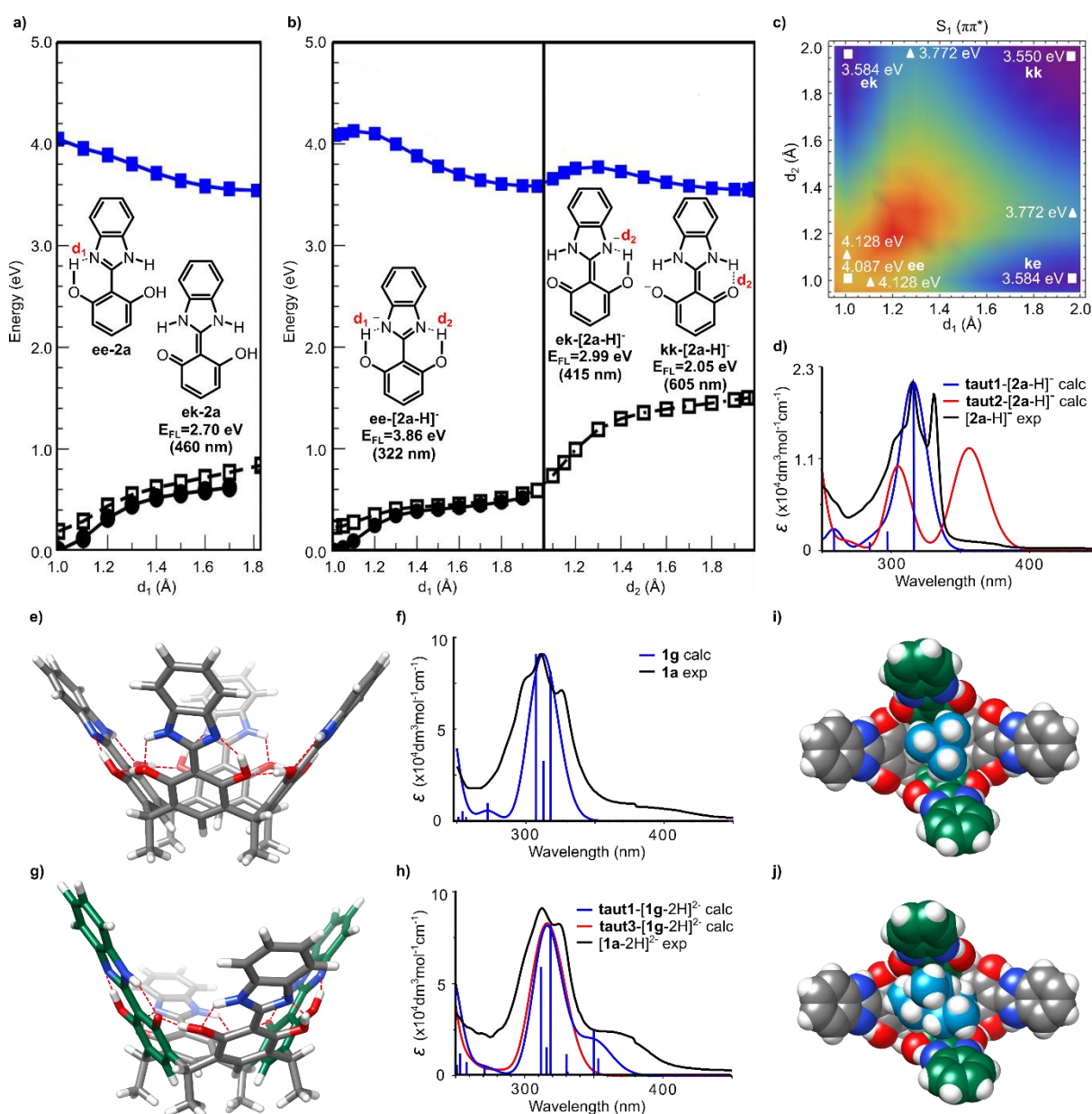
Następnie, zgodnie z założeniami pracy, postanowiłam przetestować różne kationy tetraalkiloamoniowe, aby zbadać wpływ ograniczenia wewnątrzcząsteczkowej rotacji (dzięki



obecności pojedynczego wiązania pomiędzy rezorcyną a benzimidazolem) poprzez wiązanie kationów o różnej wielkości wewnątrz luki, na właściwości fluorescencyjne. W tym celu di-deprotonowałam związek **1a** z pomocą *t*-BuOK, a następnie dodawałam różne sole tetraalkiloamoniowe. Zaobserwowałam zależność intensywności fluorescencji od wielkości dodanego kationu (**Rys. 35j-k**). Największy wzrost intensywności pasma emisji zaobserwowałam po dodaniu Eth<sub>4</sub>NCl. Dodatek mniejszych i większych kationów (Pro<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, But<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Hex<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Oct<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Dode<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Met<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) powodował niewielkie efekty. Dla Eth<sub>4</sub>NCl wzrost fluorescencji jest liniowy, co sugeruje na wysoką stałą asocjacji (>10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>) i umożliwia ilościowe wykrycie tego kationu (**Rys. 35i-j**). Poza wiązaniem kationów tetraalkiloamoniowych, należy podkreślić, że [1a-2H]<sup>2-</sup> wiąże także biologicznie aktywne pochodne choline (acetylocholinę), czemu również towarzyszy wzrost intensywności fluorescencji (**Rys. 35k**). Jednocześnie, makrocykl [1a-2H]<sup>2-</sup> pozostaje niewrażliwy na anality, które posiadają strukturalnie identyczną grupę końcową trimetyloamoniową, ale są jonami obojnaczymi (np. betaina i L-karnityna), co wskazuje na kluczową rolę oddziaływań elektrostatycznych w tworzeniu wiązań oraz na wysoką selektywność receptora.

Przeprowadzone eksperymenty kontrolne z udziałem pochodnej z mostkami metylenowymi **1b** oraz niemakrocyclicznej pochodnej **2a** potwierdzają, że deprotonowanie jest kluczowe dla powstania nowego pasma FL, a za wzmocnienie emisji odpowiedzialne jest rozpoznawanie kationów (zależne od ich wielkości). Kolejne badania kontrolne pokazały, że nie tylko rodzaj gościa, ale także parametry geometryczne wnęki mają duży wpływ na wiązanie i emisję. Na przykład związek **1c**, który ma większą i głębszą wnękę niż **1a**, wykazuje podobną charakterystykę di-deprotonowania, ale nie reaguje na wielkość kationu Alk<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (intensywność emisji pozostaje niska dla wszystkich Alk<sub>4</sub>NX). Tłumaczę to faktem, że większa wnęka jest mniej „ciasno” wypełniona kationami i dlatego mechanizm RIR jest mniej wydajny. Dla związku **1e**, wnęka jest zniekształcona przez efekty konformacyjne, po dodaniu dwóch lub więcej ekwiwalentów soli tetraalkiloamoniowej, pojawia się przesunięte ku czerwieni pasmo emisji o niskiej intensywności dla soli Alk<sub>4</sub>NACl zawierającej małe kationy. Dla większych kationów pojawia się przesunięte w stronę błękitu pasmo emisji o niskiej intensywności. Przeprowadzone eksperymenty pokazały wysoką czułość i selektywność emisji na proces rozpoznawania cząsteczek gości i parametry geometryczne wnęki badanych luminescencyjnych rezorcynarenów.

## Obliczenia teoretyczne



**Rysunek 37.** Obliczenia właściwości fotofizycznych i wiążących dla monomeru **2a** i kavitandu **1g** w formie obojętnej i anionowych molekuł. Profile minimalnej energii stanu podstawowego ( $S_0$ ) i najniższych stanów wzbudzonego singletu  $\pi\pi^*$  w funkcji współrzędnych przeniesienia protonu dla: a) **2a**; b) **[2a-H]<sup>-</sup>**. c) Powierzchnia minimalnej energii potencjalnej 2D dla stanu wzbudzonego  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ) w funkcji dwóch odległości OH dla **[2a-H]<sup>-</sup>**. d) Porównanie eksperymentalnych i obliczonych widm UV/Vis dla **[2a-H]<sup>-</sup>**. e) Zoptymalizowana energetycznie struktura **1g**, f) Porównanie obliczonego widma UV/Vis **1g** i eksperymentalnego widma UV/Vis **1a**. g) Zoptymalizowany energetycznie tautomer o najniższej energii **[1g-2H]<sup>2-</sup>**, h) porównanie obliczonych widm UV/Vis z widmem doświadczalnym **[1a-2H]<sup>2-</sup>**. Zoptymalizowane energetycznie struktury: i) **[1g-2H]<sup>2-</sup>**  $\supset$  **Met<sub>4</sub>N<sup>+</sup>**, j) **[1g-2H]<sup>2-</sup>**  $\supset$  **Eth<sub>4</sub>N<sup>+</sup>** **[1g-2H]<sup>2-</sup>**. Rysunek zaczerpnięty z publikacji oryginalnej, szczegóły eksperymentalne w publikacji.

W celu potwierdzenia hipotez mechanistycznych dla otrzymanych wyników eksperymentalnych przeprowadzono szereg obliczeń teoretycznych. Obliczenia te zostały wykonane we współpracy z dr H. Jędrzejewską (ICHO PAN, obliczenia teoretyczne dla związków makrocyclicznych) oraz dr. M. F. Rode (IF PAN, obliczenia teoretyczne monomerów oraz ich stanów wzbudzonych) (**Rys. 37**). Obliczenia wykonano dla monomeru **2a** i formy zdeprotonowanej [**2a-H**]<sup>-</sup> oraz dla kawitandu **1g** i odpowiednio jego formy zdeprotonowanej [**1g-2H**]<sup>2-</sup>. Obliczenia prowadzono w stanie podstawowym S<sub>0</sub> oraz wzbudzonym S<sub>1</sub>, przeanalizowano też profile energetyczne w zależności od kątów torsyjnych (pomiędzy rezorcynarenem a benzimidazolem, oraz protony grup hydroksylowych, co jest istotne w procesie ESIPT oraz mechanizmie RIR). Szczegóły zawarte są w pracy oryginalnej, tutaj, ze względu na to, że nie wykonywałam ich samodzielnie, przedstawię jedynie konkluzje.

1. Obliczone widma absorpcji zarówno dla form obojętnych jak i zdeprotonowanych wykazały zgodność z widmami eksperymentalnymi, co potwierdza zaproponowane struktury.
2. Potwierdzono również, że pasma emisji formy obojętnej pochodzą od tautomeru powstałego w wyniku procesu ESIPT.
3. Wyniki obliczeń dla formy zdeprotonowanej sugerują, że obserwowane eksperymentalnie szerokie pasmo emisji przy 570 nm pochodzi od tautomeru, który powstaje w wyniku mechanizmu podwójnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESDPT). Należy podkreślić, że ESDPT to rzadki mechanizm fotofizyczny, który może prowadzić do wytworzenia trzech pasm emisji z dużymi przesunięciami Stokesa (co obserwowałam w trakcie moich badań). Dotychczas w literaturze nie znalazłam przykładów zastosowania fluorescencyjnych związków typu ESDPT jako elementów supramolekularnych receptorów.
4. Obliczenia dla makrocycła **1g** oraz di-deprotonowanej formy [**1g-2H**]<sup>2-</sup> wykazują zgodność obliczonych widm UV/Vis z widmami eksperymentalnymi. Obliczenia dodatkowo wykazały, że [**1g-2H**]<sup>2-</sup> ma symetrię C<sub>2</sub> z dobrze zdefiniowaną, bogatą w elektrony wnąką.
5. Obliczenia dla kompleksów z kationami tetrametyloamoniowych i tetraetyloamoniowych (**Rys. 37i-j**) pokazały, że wielkość kationu tetraetyloamoniowego jest optymalna względem wielkości wnąki makrocycła oraz ograniczenia wewnątrzcząsteczkowej rotacji (RIR), co jest również zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi.

### Podsumowując:

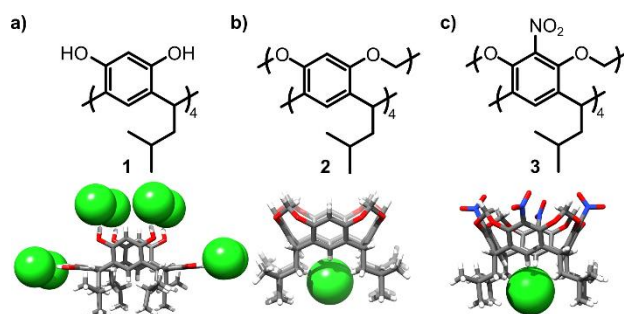
- Zaprojektowałam i zsyntetyzowałam nowe luminescencyjne kavitandy, **T-RBI**, oparte na fluoroforach 2-(2'-rezorcyno)benzimidazolu (**RBI**). Związki wykazują efektywny ESIPT, co skutkuje dużym przesunięciem batochromowym ich pasm emisji. Związki ulegają selektywnej deprotonacji, tworząc di-deprotonowane kavitandy, zdolne do wiązania kationów tetraalkiloamoniumowych. Odpowiedź FL, selektywna pod względem wielkości kationu, generowana podczas tego procesu obejmuje wzmocnienie intensywności pasma emisji.
- Przeprowadzone obliczenia DFT oraz liczne eksperymenty kontrolne potwierdziły mechanizm generowania odpowiedzi, który obejmuje emisję podwójnych form ketonowych (powodującą duże przesunięcia Stokesa) oraz ograniczenie wewnątrzcząsteczkowej rotacji w wyniku kompleksowania wewnątrz luki (powodujące wzmocnienie FL).
- Generowanie odpowiedzi FL jest wysoce selektywne i czułe, co otwiera drogę do konstrukcji innych receptorów. Wśród wcześniej znanych przykładów związków makrocyklicznych (zaprezentowanych w części literaturowej) znane są receptory, które wykazują odpowiedź na sole Alk4NX, jednak zależna od wielkości kationu selektywność i odpowiedź FL obejmująca duże przesunięcie Stokesa i zwiększenie intensywności nie zostały wcześniej opisane.
- Nowo odkryte właściwości fotofizyczne **RBI**, w połączeniu z ich stosunkowo łatwą syntezą, czynią je świetnymi kandydatami jako nowe fluorofory wykorzystujące zjawiska ESIPT lub ESDPT do różnych zastosowań w chemii supramolekularnej, biologii i chemii materiałowej.

## 7.1.2 Remote control of anion binding by CH-based receptors

P. Jurek, M. P. Szymański, A. Szumna

*Chem. Commun.*, 2024, **60**, 3417-3420, DOI:10.1039/D3CC06038A

Rezorcyn[4]areny, jako związki makrocykliczne o luce zbudowanej z bogatych w elektrony pierścieni aromatycznych, są szeroko wykorzystywane do wiązania kationów.<sup>74</sup> Również w poprzedniej mojej publikacji zademonstrowałam takie właśnie wykorzystanie, gdzie wiązanie kationów w luce było monitorowane z wykorzystaniem techniki fluorescencji. Należy jednak zauważyć, że rezorcynareny zawierają w swojej strukturze grupy OH (po podstawieniu benzimidazolem również NH) zdolne do tworzenia wiązań wodorowych, a zatem, potencjalnie, mogą również wiązać aniony. Co ciekawe, wykorzystanie rezorcynarenów do wiązania anionów nie jest szeroko znane, i dopiero wyniki z macierzystej grupy zapoczątkowały badania w tym kierunku.<sup>75, 76, 77</sup>

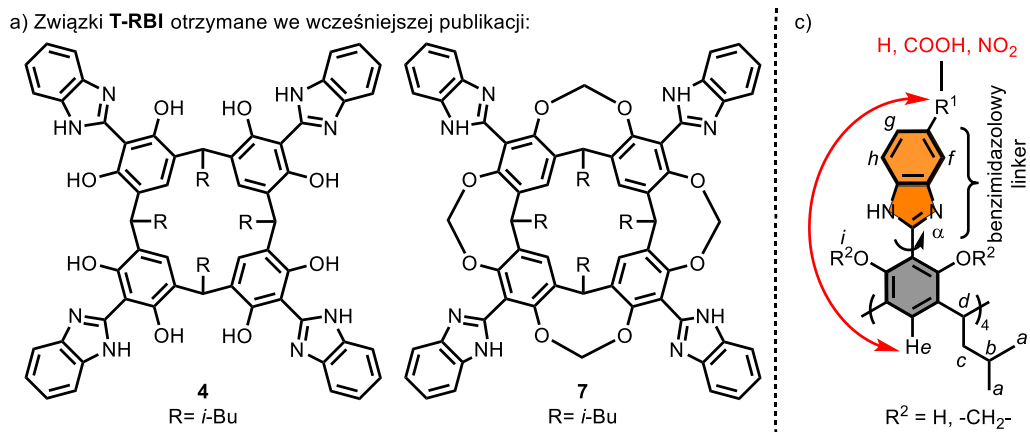


**Rysunek 38.** Różne sposoby oddziaływania anionów z rezorcyn[4]arenami oparte na: a) oddziaływaniach OH...anion[76]; b, c) oddziaływaniach CH...anion [77]. Rysunek zaczerpnięty z publikacji oryginalnej.

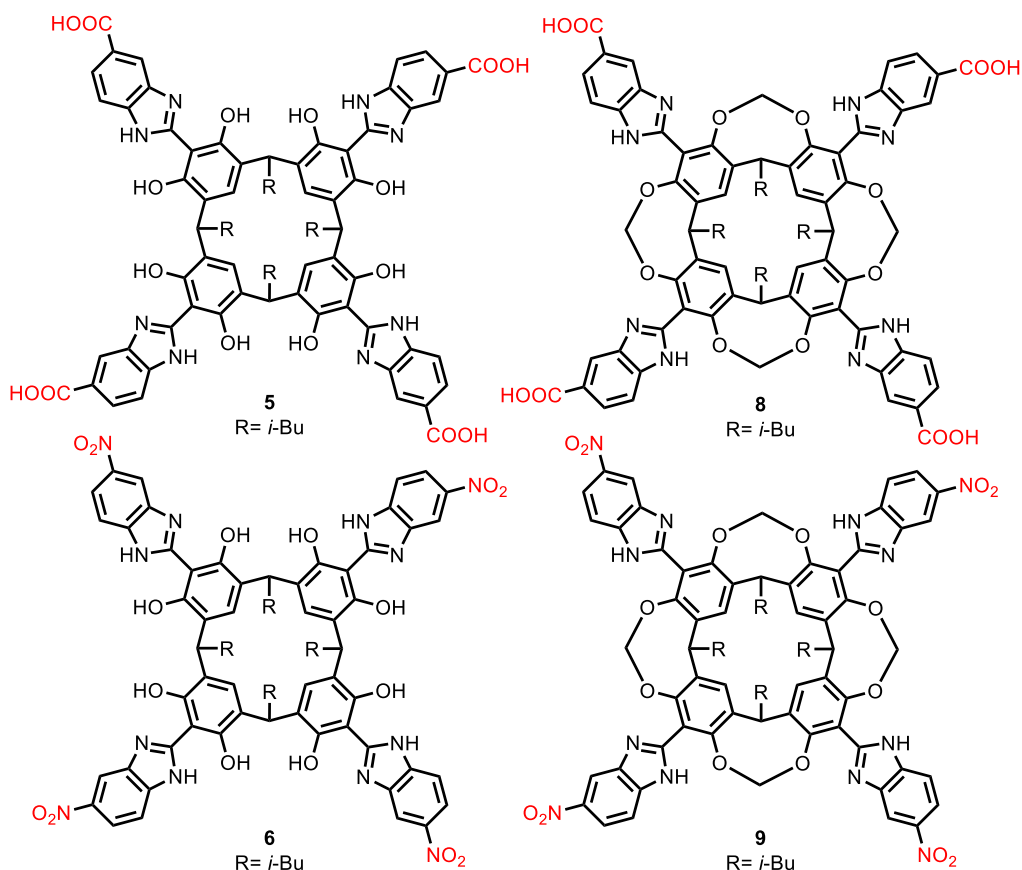
W wyniku tych prac stwierdzono, że związki oparte na szkielecie rezorcynarenu, w zależności od rodzaju podstawienia górnej obręczy, wiążą aniony w różny sposób (**Rys. 38**). Związki z wolnymi grupami OH, np. **1**, oddziałują poprzez klasyczne oddziaływania wodorowe OH...anion, a z uwagi na multiwalentny układ, mogą tworzyć duże agregaty. Co zaskakujące, te, które mają zablokowane grupy OH, np. **2** i **3**, również wiążą aniony, jednak oddziaływanie zachodzi w zupełnie innym miejscu (w dolnej obręczy) i z udziałem innych oddziaływań (CH...anion), a siłę wiązania anionów w dolnej obręczy, można modyfikować za pomocą podstawienia w górnej obręczy (np. stała  $K_a$  (**3**, Cl<sup>-</sup>) = 136 000 M<sup>-1</sup> jest 3 rzędy wielkości wyższa niż  $K_a$  (**2**, Cl<sup>-</sup>) = 144 M<sup>-1</sup>).<sup>77</sup> Co również istotne,

te ostatnie związki są nie tylko zupełnie nowym typem receptorów anionów, ale również aktywnymi transporterami anionów przez dwuwarstwy lipidowe, co otwiera nowe możliwości zastosowań.

Ugrupowania wykazujące ESIPT mają zwiększone właściwości elektronoakceptorowe w części, która przyjmuje proton. Założyłam zatem, że podstawnik benzimidazolowy w górnej obręczy, tak jak w otrzymanym przeze mnie związku **4** (**Rys. 39**), może aktywować pierścień rezorcyn[4]arenu na wiązanie anionów w dolnej obręczy. Dlatego, postanowiłam sprawdzić, czy związek **4**, jak również jego pochodne **5** i **6** mogą wiązać aniony. Mając na uwadze, że wiązanie anionów zachodzi w dolnej obręczy tylko wtedy, gdy grupy OH są zabezpieczone, do badań włączyłam serię *O*-mostkowanych pochodnych **7-9**. Ponadto, celem moich badań było określenie do jakiego stopnia możliwe jest „zdalne” kontrolowanie miejsca wiążącego w dolnej obręczy poprzez modyfikacje grup EWG na obrzeżach grupy benzimidazolowej w odległej górnej obręczy. Należy zauważyć, że, we wcześniej raportowanym związku **3**, grupa EWG (-NO<sub>2</sub>) jest bezpośrednio przyłączona do pierścienia rezorcyny i mogła wywierać zarówno wpływ indukcyjny jak i rezonansowy na miejsce wiążące znajdujące się w pozycji *para*. W przypadku związków **4-9**, brak jest bezpośredniego połączenia - łącznik benzimidazolowy jest połączony z rezorcynaremem wiązaniem pojedynczym (układ nie jest sprzężony) oraz może przyjmować różne konformacje ( $\alpha = 0 \div 90^\circ$ ), co znacząco redukuje możliwości rezonansowego przenoszenia efektów. Ponadto, odległość pomiędzy grupami modyfikującymi właściwości wiążące R<sup>1</sup> a miejscem wiążącym H<sub>e</sub> wynosi >11 Å (dla związku **9a** było to 11.1 Å, a dla **11** wynosi 9.2 Å), co znacznie redukuje efekty indukcyjne, które są zależne od odległości.

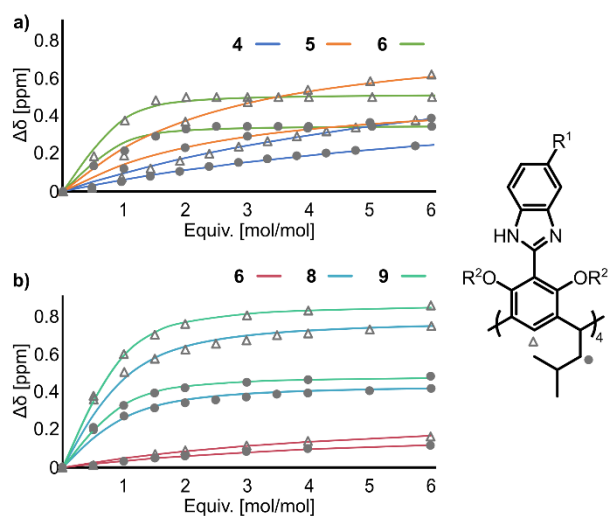


b) Związki **T-RBI** otrzymane dla potrzeby tej publikacji:



**Rysunek 39.** a-b) Związki **T-RBI** badane jako receptory anionów (numeracja zgodna z numeracją w publikacji oryginalnej). c) Oznaczenie parametrów strukturalnych dyskutowanych w pracy.

Związki **4** i **7** były otrzymane przez mnie wcześniej, związki **5-6** oraz **8-9** otrzymałam dla celów tej publikacji w opracowanych wcześniej warunkach. Właściwości wiążące związków **4-9** badałam, przeprowadzając serię miareczkowań <sup>1</sup>H NMR z dodatkiem But<sub>4</sub>NBr dla **4-6** w [D<sub>8</sub>]THF oraz dla **6, 8** i **9** w mieszaninach [D<sub>8</sub>]THF: [D<sub>6</sub>]DMSO (dodatek DMSO był zastosowany z uwagi na słabą rozpuszczalność pochodnych mostkowanych w niepolarnych rozpuszczalnikach).



**Rysunek 40.** Miareczkowania dla receptorów **4-9** ( $2 \times 10^{-3}$  M) roztworem  $\text{But}_4\text{NBr}$  monitorowane techniką  $^1\text{H}$  NMR: a)  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ; b)  $[\text{D}_8]\text{THF}:[\text{D}_6]\text{DMSO}$  (9:1, v:v). Rysunek zaczerpnięty z publikacji oryginalnej.

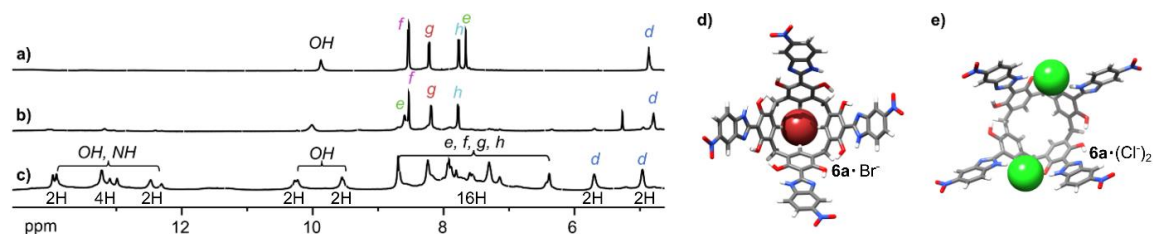
Wyniki miareczkowania  $^1\text{H}$  NMR dla związków **4-9** z bromkiem tetrabutylamoniowym pokazały, że największe przesunięcia obserwowane są dla sygnałów  $\text{H}_e$  (+ 0.8 ppm) i  $\text{H}_c$  (+ 0.5 ppm) (**Rys. 40**), co potwierdza, że wiązanie anionu zachodzi w dolnej obręczy makrocykla poprzez wiązania wodorowe  $\text{CH}_e \cdots \text{Br}^-$ . Przy użyciu programu Bindfit wyznaczyłam stałe asocjacji dla tworzenia kompleksów (**Tabela 1**). Uzyskane wyniki pokazały, że wartość stałych asocjacji  $K_a$  dla wiązania anionu w dolnej obręczy rośnie podczas podstawienia w odległej górnej obręczy w szeregu:  $-\text{H} \rightarrow -\text{COOH} \rightarrow -\text{NO}_2$ . Wzrost  $K_a$  jest zaskakująco duży, biorąc pod uwagę znaczną odległość i brak sprzężenia - o dwa rzędy wielkości ( $68 \text{ M}^{-1}$  dla **4** i  $6000 \text{ M}^{-1}$  dla **6** w THF). Dodatkowo, wyniki pokazują, że prosta modyfikacja na atomach tlenu (podstawienie mostkami metylenowymi) powoduje dalszy wzrost  $K_a$  o więcej niż rząd wielkości ( $124 \text{ M}^{-1}$  dla **6** i  $3400 \text{ M}^{-1}$  dla **9** w  $[\text{D}_8]\text{THF}:[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 90:10, v:v).



Tabela 1. Stałe asocjacji  $K_a$  ( $M^{-1}$ ) wiązania anionów w różnych rozpuszczalnikach (stechiometria 1:1 miareczkowanie  $^1H$  NMR z  $But_4NX$ , wartości stałych asocjacji obliczono przy użyciu programu Bindfit).

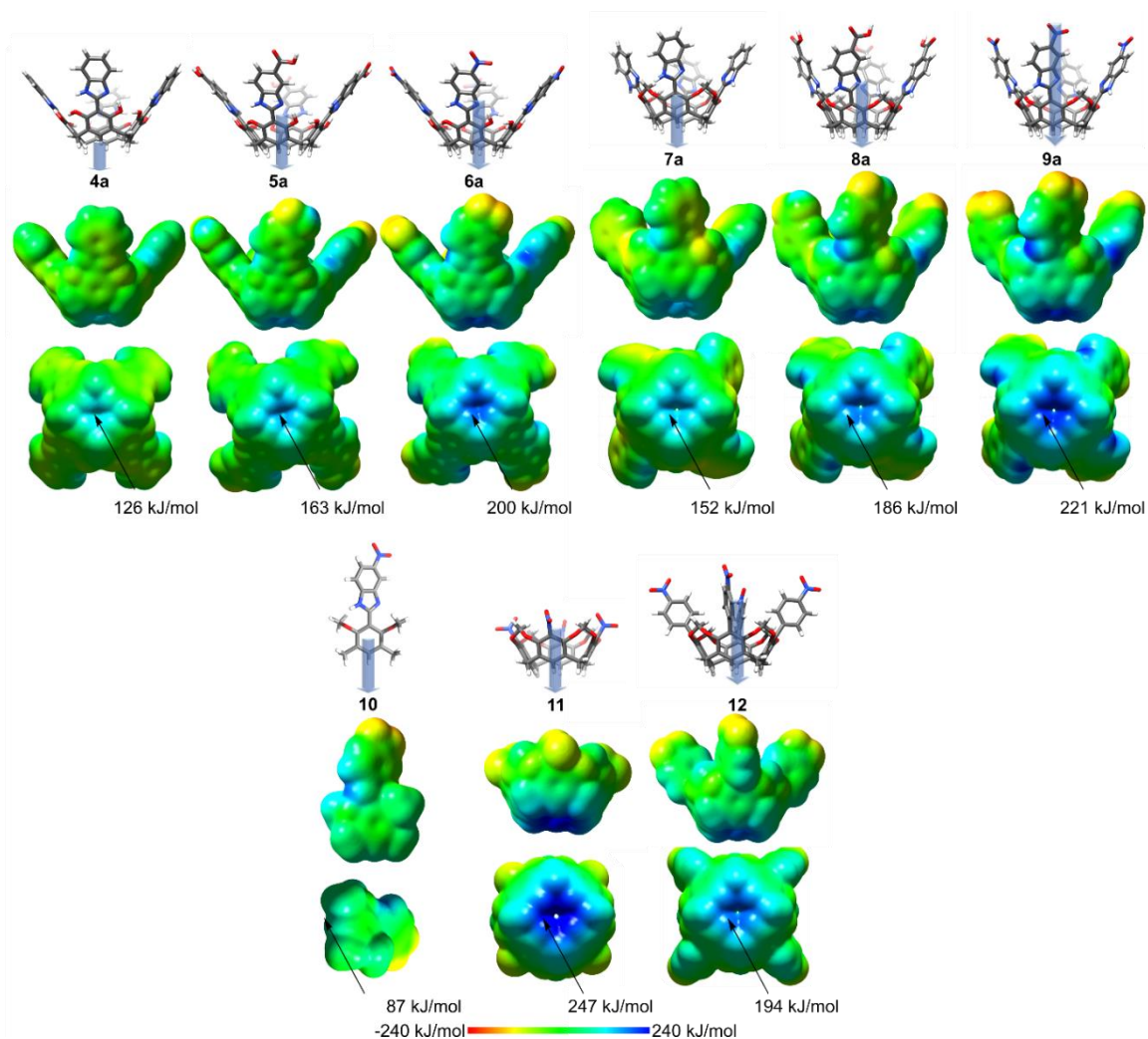
Receptor	Anion	[D <sub>8</sub> ]THF	[D <sub>8</sub> ]THF:[D <sub>6</sub> ]DMSO	[D <sub>8</sub> ]THF:[D <sub>6</sub> ]DMSO
			98:2, v:v	90:10, v:v
<b>4</b>	Br <sup>-</sup>	68 (± 1%)	34 (± 1%)	< 10
<b>5</b>	Br <sup>-</sup>	270 (± 4%)	< 10	< 10
<b>6</b>	Br <sup>-</sup>	6000 (± 25%)	800 (± 24%)	124 (± 3%)
<b>8</b>	Br <sup>-</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	1800 (± 6%)
<b>9</b>	Br <sup>-</sup>	- <sup>a</sup>	7000 (± 14%)	3400 (± 6%)
<b>9</b>	Cl <sup>-</sup>	- <sup>a</sup>	1900 (± 11%)	760 (± 6%)
<b>9</b>	I <sup>-</sup>	- <sup>a</sup>	2900 (± 23%)	- <sup>b</sup>
<b>9</b>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- <sup>a</sup>	450 (± 2%)	- <sup>b</sup>

<sup>a</sup> określenie nie było możliwe z uwagi na słabą rozpuszczalność; <sup>b</sup> miareczkowanie nie zostało przeprowadzone



**Rysunek 41.** Wiązanie anionów przez receptor **6**. Widma  $^1H$  NMR: a) **6**; b) **6** +  $But_4NBr$ ; c) **6** +  $But_4NCl$  ( $[D_8]THF$ , 233 K). Sugerowana struktura: d)  $6a \cdot Br$ ; e)  $6a \cdot (Cl)_2$ . Rysunek zaczerpnięty z publikacji oryginalnej.

Ciekawe jest również porównanie selektywności i sposobów wiązania anionów bromkowego i chlorkowego dla różnych receptorów. Na przykład, receptor **9** wiąże oba aniony w dolnej obręczy, z tym, że uprzywilejowane jest wiązanie anionu Br<sup>-</sup> nad anionem Cl<sup>-</sup> (3.7-krotnie) (**Tabela 1**). Jest to wynik nieoczywisty, ponieważ Cl<sup>-</sup> tworzy silniejsze wiązania wodorowe. Zatem, miejsce wiążące receptora **9** ma preferencję geometryczną do wiązania większego anionu Br<sup>-</sup>. Z kolei makrocykl **6**, zawierający grupy hydroksylowe, wiąże anion Br<sup>-</sup> na dolnej obręczy, podczas gdy anion Cl<sup>-</sup> na górnej obręczy. Selektywność miejsca wiązania potwierdziły wyniki miareczkowań  $^1H$  NMR w  $[D_8]THF$  dla **6** z  $But_4NCl$  i  $But_4NBr$  (**Rys. 41**). Zmiany na widmach (stechiometria i symetria) sugerują wiązanie dwóch anionów chlorkowych w górnej części makrocykla **6** poprzez wiązania wodorowe NH/OH między ramionami benzimidazoli, na przeciwległych fragmentach (**Rys. 41e**). Zaproponowany motyw wiązania został poparty obliczeniami optymalnej geometrii dla kompleksu  $6a \cdot (Cl)_2$  na poziomie DFT.



**Rysunek 42.** Teoretyczne obliczenia właściwości molekularnych metodą DFT B3LYP 6-31+G(D,P) z wykorzystaniem modelu rozpuszczalnikowego SMD (THF). Wartości ESP są mapowane na izopowierzchni gęstości elektronowej ( $0,0004 e au^{-3}$ ), wartości względnych momentów dipolowych ( $\mu$ , D) są przedstawione jako niebieskie strzałki.

Równocześnie z badaniami eksperymentalnymi przeprowadzone były obliczenia teoretyczne metodą DFT – optymalizacja geometrii oraz określenie wartości potencjału elektrostatycznego (ESP) na izopowierzchni gęstości elektronowej. Obliczenia te zostały wykonane we współpracy z dr M. P. Szymańskim (ICHO PAN). Chociaż w literaturze nie ma potwierdzenia, że parametr ESP jest bezpośrednio związany z siłą wiązania, jednak można ostrożnie założyć, że oddziaływanie cząsteczki z anionami ma charakter w dużej mierze elektrostatyczny, dlatego wartość ESP może służyć do przybliżenia zdolności do oddziaływania, przynajmniej w serii związków podobnych strukturalnie.

Obliczenia teoretyczne były prowadzone dla związków **4a-9a** (które są analogami dla związków **4-9**, pozbawionymi łańcucha alkilowego w dolnej obręczy) oraz dla monomeru **10**

i makrocykla **11** (który zamiast fragmentów benzimidazolowych ma pierścienie fenyłowe) (**Rys. 42**). Optymalizacja geometrii wskazuje, że pochodne zawierające grupy hydroksylowe **4a-6a** mają system 12 wewnątrzcząsteczkowych wiązań stabilizujących ich strukturę, a pierścień benzimidazolowy jest koplanarny z pierścieniami rezorcyny ( $\alpha = 0^\circ$ ). Brak wiązań wodorowych w strukturach **7a-9a**, z uwagi na podstawione grupami metylenowymi grupy hydroksylowe, prowadzi do skrócenia pierścienia benzimidazolu i rezorcyny względem siebie ( $\alpha = 35^\circ \pm 1^\circ$ ). Analiza wartości ESP wskazuje, że związki z mostkowanymi grupami hydroksylowymi, np. **9a**, mają wyższe dodatnie wartości ESP w dolnej obręczy niż ich analogi z grupami OH, np. **6a**. Jest to nieoczywista obserwacja, biorąc pod uwagę, że **9a** jest skrócony, a zatem efekt podstawnikowy grupy  $-\text{NO}_2$  powinien być mniejszy niż dla płaskiego **6a**. Co istotne w obydwu seriach pochodnych obserwowana jest duża zależność wartości ESP w dolnej obręczy makrocykla od podstawnika w górnej obręczy i rośnie w szeregu  $-\text{H} < -\text{COOH} < -\text{NO}_2$ . Co również istotne, obliczenia wskazują na kluczową rolę geometrii szkieletu makrocyklicznego (wartości ESP dla monomeru **10** są zanedbywalnie małe) oraz charakteru chemicznego łącznika (makrocykl **11**, który zamiast fragmentów benzimidazolowych ma pierścienie fenyłowe, ma niższą wartość ESP, mimo, że odległość grupy  $-\text{NO}_2$  od  $\text{H}_e$  jest w nim mniejsza niż dla związku **9a**).

Uzyskane wyniki obliczeń są zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Wskazują one, że wpływ podstawnika, nawet umieszczonego w znacznej odległości od miejsca wiążącego, jest istotny i może być przenoszony nawet przez systemy skróconych układów biarylowych. Mechanizm przenoszenia działania grupy EWG na tak dużą odległość ( $>11 \text{ \AA}$ ) i poprzez skrócone wiązania pomiędzy pierścieniem rezorcyny nie jest oczywisty. Wydaje się, że podstawnikowe efekty rezonansowe nie są kluczowe, z uwagi na niewrażliwość efektów na kąt skrócenia. Postuluję, że istotną rolę odgrywają efekty indukcyjne i polaryzowalność łącznika, która umożliwia ich efektywne przenoszenie w różne części cząsteczki. Należy również zauważyć, że efektem tych dwóch parametrów są duże momenty dipolowe, np. aż 35 D dla **9a** w porównaniu z 21 D dla **11**, co przekłada się na właściwości wiązania anionów.

### Podsumowując:

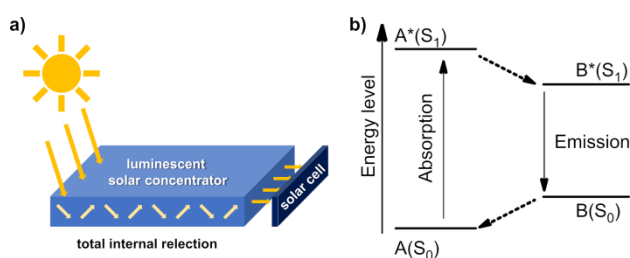
- Otrzymałam nowe związki makrocykliczne oparte na rezorcyny[4]arenie i benzimidazolu, które zawierają grupy elektronoakceptorowe (COOH i NO<sub>2</sub>) w górnej obręczy.
- Przeprowadzone przeze mnie eksperymenty pokazały, że związki te mogą efektywnie wiązać aniony w dolnej obręczy za pomocą wiązań typu CH...anion. Obserwacja ta stanowi potwierdzenie wysnutej wcześniej w Naszym Zespole tezy, że związki aromatyczne zawierające podstawniki elektronodonorowe (tutaj OAlk) i podstawniki elektronoakceptorowe (tutaj NO<sub>2</sub> i COOH) mogą być receptorami anionów typu CH. Wszystkie wcześniejsze prace sugerowały, że receptory CH powinny zawierać wyłącznie grupy EWG.
- Stwierdziłam, że wprowadzenie grupy EWG w górnej obręczy kawitandu (na fragmencie benzimidazolu) oraz wprowadzenie mostków metylenowych zwiększa siłę wiązania anionów w odległej, dolnej obręczy makrocykla (oddalonej o >11 Å) o ponad trzy rzędy wielkości. Jest to również nieoczywista obserwacja, ponieważ inne prace wskazują, że zwiększanie siły wiązania wymaga zwykle dużych zmian strukturalnych bezpośrednio w miejscu wiążącym.
- Dodatkowo, zaobserwowałam unikalną selektywność względem miejsca wiązania anionów. Anion Br<sup>-</sup>, jako bardziej „miękki” anion, ma wysokie powinowactwo do bardziej rozproszonego na powierzchni miejsca wiązania opartego na donorach wiązania typu CH (w dolnej obręczy), podczas gdy anion Cl<sup>-</sup> preferuje „twarde” miejsca wiązania typu OH/NH w górnej obręczy.
- Obliczenia teoretyczne były zgodne z zaobserwowanymi eksperymentalnie trendami w wartościach K<sub>a</sub> oraz pokazały, że geometria receptorów odgrywa kluczową rolę w generowaniu dodatniego potencjału elektrostatycznego i dużego momentu dipolowego (do 35 D).

### 7.1.3 Macrocyclic luminophores under confinement in a polymeric matrix- induction of large Stokes shift by inter-unit proton transfer

P. Jurek, M. F. Rode, M. P. Szymański, M. Banasiewicz, A. Szumna

*J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 10642 – 10650, DOI:10.1039/D3TC01881D

Typowe zastosowania związków luminescencyjnych obejmują ich wykorzystanie do detekcji (np. jako komponenty receptorów, co również wykazałam podczas moich badań), w obrazowaniu oraz w konstrukcji nowych materiałów. Jednym z możliwych zastosowań jest wykorzystanie ich w konstrukcji luminescencyjnych koncentratorów słonecznych (LSC).<sup>78</sup> LSC służą do zbierania rozproszonego światła, zwykle z niewidzialnego zakresu UV-A, które jest następnie transformowane do zakresu widzialnego i koncentrowane na krawędziach paneli LSC w celu dalszego wykorzystania. LSC to zwykle płaska tafla zbudowana z przezroczystego materiału (najczęściej polimeru) domieszkowanego luminoforami. Zabsorbowane przez luminofory światło jest emitowane, a następnie, dzięki całkowitemu wewnętrznemu odbiciu jest koncentrowane na krawędzi, gdzie może być dalej wykorzystane, np. przez umieszczone tam panele słoneczne (**Rys. 43a**).<sup>79, 80, 81</sup> Taka konstrukcja pozwala na zbudowanie przezroczystych okien, które absorbują rozproszone światło słoneczne. Kluczowe cechy luminoforów, które umożliwiają wykorzystanie jako komponentów LSC to duże przesunięcie Stokesa luminofora, które zapobiega zjawisku reabsorpcji podczas transmisji światła do krawędzi panelu LSC oraz absorbcja poza obszarem widzialnym, ale w zakresie widma światła słonecznego, tak, aby zapewnić przezroczystość.

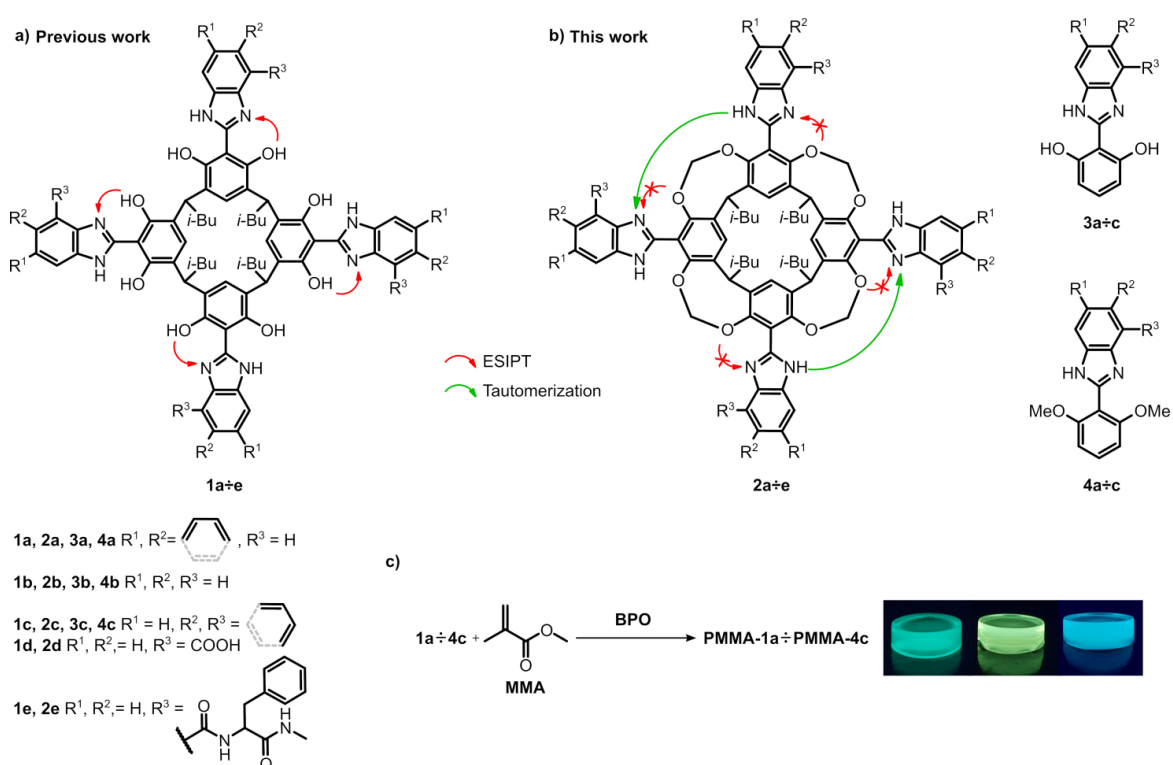


**Rysunek 43.** a) Zasada działania luminescencyjnego koncentratora słonecznego (LSC);  
b) mechanizm generowania dużych przesunięć Stokesa. Rysunek z publikacji oryginalnej.

Z wcześniejszych badań nad tetrabenzimidazolozorcynarenami (**T-RBI**) wiadomo było, że mają one duże przesunięcia Stokesa spowodowane przez zjawisko ESIPT oraz absorbują w obszarze UV-A. Podczas moich wcześniejszych badań zauważyłam również, że możliwe jest zwiększenie wydajności kwantowej w wyniku ograniczenia wewnątrzcząsteczkowej rotacji (RIR).

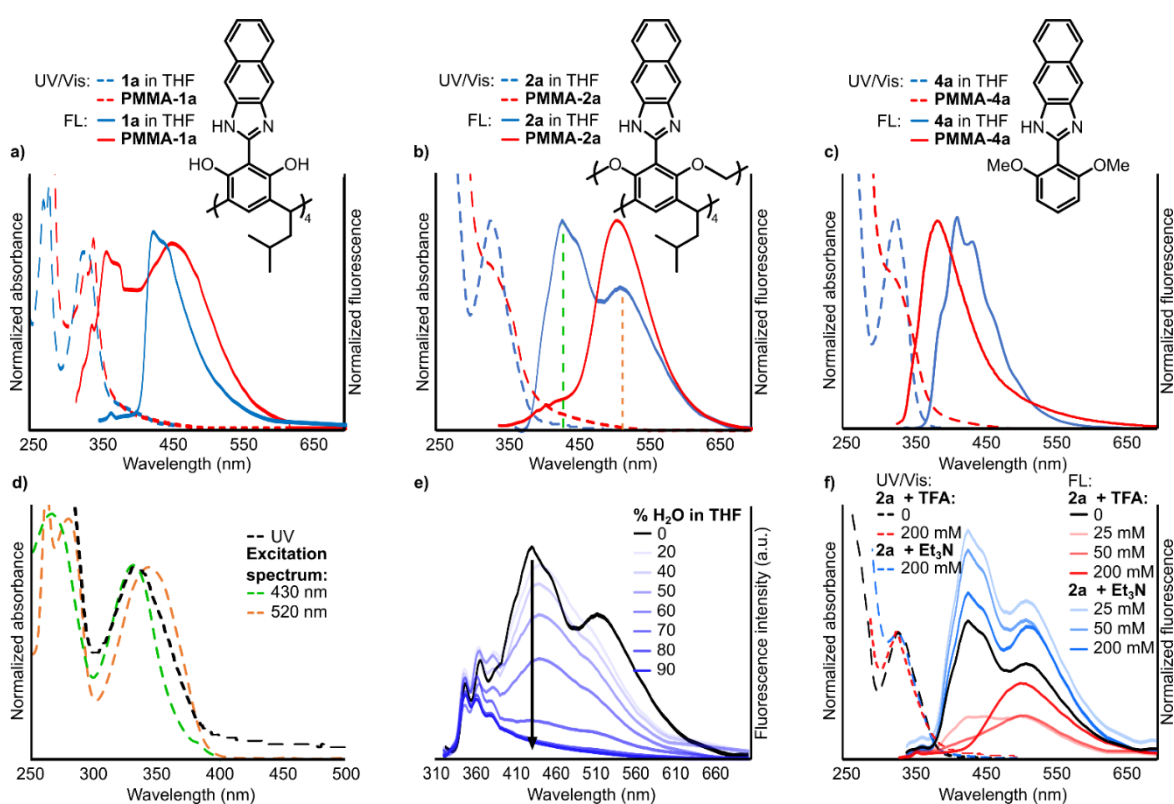
Założyłam więc, że **T-RBI** mają pożądane cechy dla zastosowań LSC, a ograniczające środowisko, np. w matrycy polimerycznej, może być dodatkowo korzystne dla zwiększenia wydajności kwantowej. Z drugiej strony jednak, środowisko polimeru może znacząco zmodyfikować właściwości fotofizyczne, szczególnie cząsteczek o konformacyjnie labilnej trójwymiarowej strukturze (takich jak **T-RBI**). W literaturze można znaleźć informacje dotyczące luminescencji prostych, najczęściej płaskich cząsteczek w matrycy polimerowej. Zwykle ich cechy, takie jak długość fali absorpcji i emisji, nie ulegają znaczącym zmianom w matrycy polimerowej w porównaniu do roztworu, chociaż wyraźnie spadają wydajności kwantowe. W literaturze nie ma jednak doniesień dotyczących zachowania dużych, multichromoforowych, konformacyjnie labilnych cząsteczek w matrycy polimerowej. Dlatego, celem tych badań było określenie właściwości fotofizycznych benzimidazolowych pochodnych rezorcyny, w szczególności **T-RBI**, w matrycy polimerowej oraz sprawdzenie, czy takie układy mogą być potencjalnie użyteczne do zastosowań LSC.

### Projektowanie i wstępna selekcja makrocykli typu ESIPT



**Rysunek 44.** Struktury luminoforów makrocyklicznych i niemakrocyklicznych: a) luminofory makrocykliczne typu ESIPT; b) luminofory makrocykliczne inne niż typu ESIPT i luminofory monomeryczne; c) otrzymywanie luminescencyjnych polimerów PMMA (stężenie luminoforu 0,02% wag.). Rysunek zaczerpnięty z publikacji oryginalnej.

Do przeprowadzonych badań wybrałam polimer PMMA, z którego wytwarza się szkło akrylowe i jest to jeden z najbardziej przezroczystych i trwałych materiałów polimerowych, który może być stosowany jako matryca do zatapiania luminoforów w zastosowaniach LSC. Jako luminofory wykorzystałam makrocyliczne i niemakrocyliczne pochodne benzimidazolu **1a-4c** (**Rys. 44a-b**), które otrzymałam w zoptymalizowanych warunkach opisanych na **Rys. 33**. Próbkki domieszkowanych polimerów **PMMA-1a-4c** przygotowałam przez polimeryzację termiczną metakrylanu metylu (MMA) zawierającego związki **1a-4c** (w ilości 0,02% wagowych), a jako inicjatora użyłam nadtlenu benzoilu (w ilości 5% wagowych) (**Rys. 44c**).



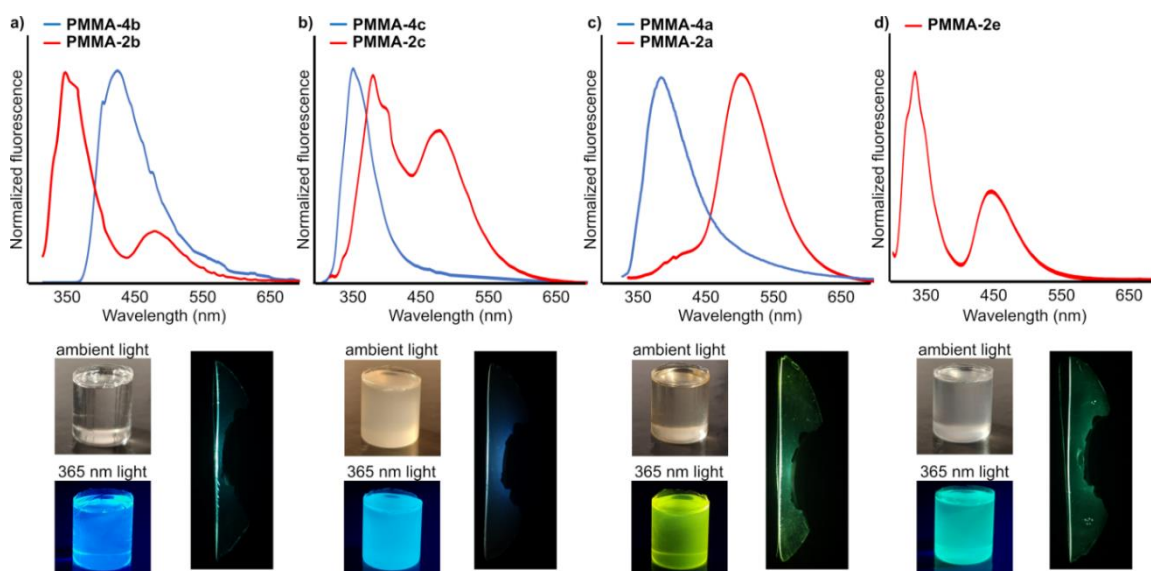
**Rysunek 45.** Widma absorpcji (linie przerywane) i emisji (linie ciągłe) w roztworze i w polimerze PMMA: a) **1a** i **PMMA-1a**; b) **2a** i **PMMA-2a**; c) **4a** i **PMMA-4a**; d) widma wzbudzenia dla **2a** w THF dla różnych długości fali wzbudzenia; e) widma FL dla **2a** w mieszaninach THF/woda; f) Widma UV i FL **2a** w THF po dodaniu TFA lub Et<sub>3</sub>N. Rysunek zaczerpnięty z publikacji oryginalnej.

Dla otrzymanych przeze mnie polimerów **PMMA-1a-4c** zbadałam właściwości absorpcyjne i luminescencyjne (**Rys. 45a-c**). Widma emisji pokazały, że zjawisko ESIPT jest utrudnione w polimerze, np. dla **1a** w PMMA obserwowałam wzmocnienie pasma przy 350 nm, które pochodzi od emisji formy enolowej, kosztem pasma przy ok. 460 nm pochodzącego od emisji formy keto będącej wynikiem ESIPT (**Rys. 45a**). Wydajność kwantowa emisji dla otrzymanego polimeru była



niska (spadek 7-10 razy w polimerze w porównaniu do wydajności kwantowej w roztworze). Analogiczne wyniki otrzymałam dla innych związków makrocyclicznych zawierających grupy OH (**1b** oraz **1c**) oraz dla monomerów (**4a-4c**). A zatem, wyniki pokazują, że wbrew założeniom, benzimidazolowe pochodne rezorcyny z grupami OH odpowiedzialnymi za proces ESIPT, nie spełniają oczekiwań – duże przesunięcia Stokesa obserwowane w roztworze nie są zachowane w matrycy polimerowej, a zahamowanie dynamiki nie prowadzi do wzrostu wydajności kwantowej.

Właściwości luminescencyjne zbadłam również dla polimerów zawierających związki makrocycliczne zawierające zabezpieczone grupy hydroksylowe, **2a÷e**, dla których proces ESIPT nie jest możliwy. Zaskakująco, otrzymałam dla nich dużo ciekawsze i bardziej obiecujące wyniki. Dla związku makrocyclicznego **2a** w polimerze (**PMMA-2a**) zaobserwowałam nowe pasmo emisji przy 512 nm przesunięte w batochromowo, co odpowiada przesunięciu Stokesa ok. 182 nm (**Rys. 45b**). Co ciekawe, dla analogicznego związku niemakrocyclicznego **4a** w polimerze (**PMMA-4a**) obserwowałam pasmo emisji przy 390 nm (**Rys. 45c**). Pomiary wykonane dla innych związków makrocyclicznych **PMMA-2a÷e** i porównanie ich z niemakrocyclicznymi analogami **PMMA-4a÷c** (**Rys. 46a-c**) potwierdziło, że zjawisko występowania pasma o dużym przesunięciu Stokesa w polimerze jest unikalne dla związków makrocyclicznych (choć obserwowane w różnym stopniu).



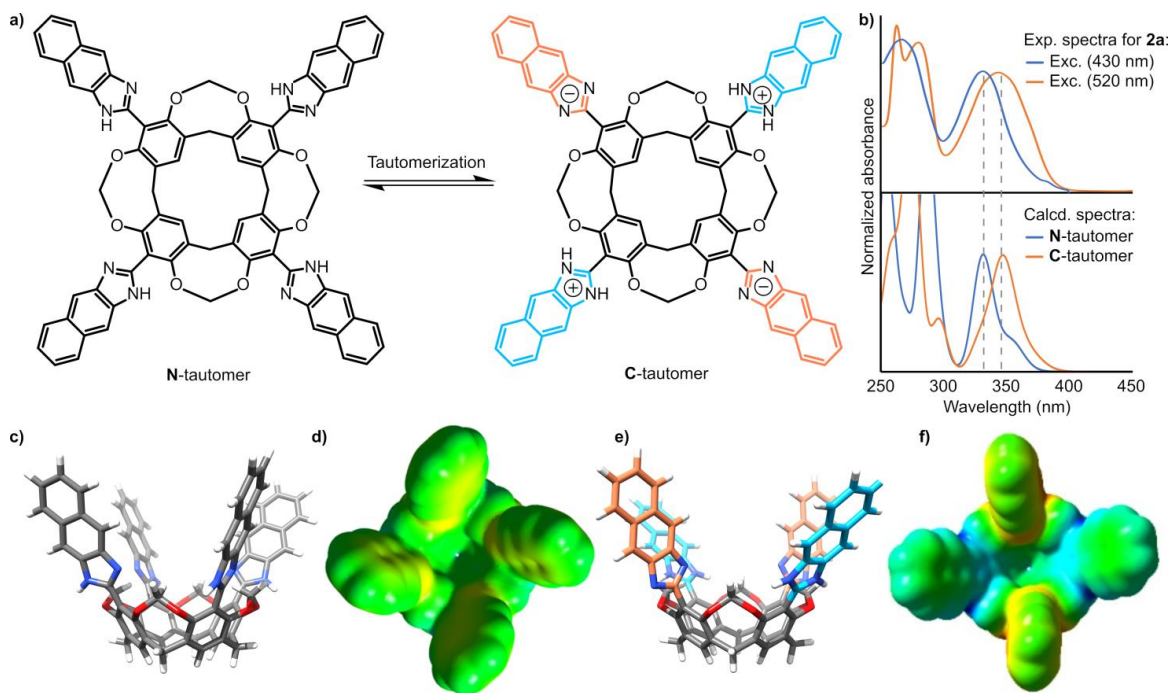
**Rysunek 46.** Widma emisji luminoforów makrocyclicznych i niemakrocyclicznych w PMMA, fotografie polimerów luminescencyjnych w świetle widzialnym i świetle 365 nm oraz w postaci cienkiej płytki wzbudzonej lampą 365 nm. Rysunek zaczerpnięty z publikacji oryginalnej.



Aby wykazać, że otrzymane przeze mnie makrocykliczne związki luminescencyjne z podstawionymi grupami hydroksylowymi **2a÷d** i **D-2e** po zamknięciu w polimerze mogą charakteryzować się przezroczystością i być materiałami, które mogą znaleźć zastosowanie jako luminescencyjne koncentratory światła (LLC) przygotowałam cienkie (grubość < 1 mm) płytki odpowiednich polimerów **PMMA-2a÷d** i **PMMA-D-2e** (0,02% wag.) (**Rys. 46 a-d**). Po wzbudzeniu otrzymanych luminescencyjnych polimerowych płytek lampą 365 nm, umieszczoną bezpośrednio na powierzchni polimeru, na krawędziach płytek obserwowałam luminescencję o dużej intensywności. Ten prosty eksperyment, potwierdził, że otrzymane przeze mnie polimery mogą potencjalnie zostać wykorzystane jako LSC.

Aby zaproponować mechanizm, który prowadzi do uzyskania dużych przesunięć Stokesa, ale jedynie dla związków makrocyklicznych, wykonałam szereg eksperymentów kontrolnych dla związków **2a** oraz **4a**, obejmujących, między innymi, pomiary UV-Vis, FL oraz widma wzbudzenia przy różnych długościach fali (**Rys. 45d**), w różnych rozpuszczalnikach i dla różnych stężeń, dla próbek w obecności wody oraz w atmosferze gazu obojętnego i po nasyceniu próbki tlenem (aby wykluczyć wpływ tlenu singletowego). Ponadto, wykonałam szereg eksperymentów protonowania i deprotonowania (**Rys. 45e-f**) oraz indukcji agregacji (aby wykluczyć wewnątrz- lub międzycząsteczkowych ekscymerów lub agregatów typu J).

W oparciu o wyniki eksperymentalne, postawiłam hipotezę, że bliskość jednostek luminoforowych w związku makrocyklicznym **2a**, pozwala na przeniesienie protonu między nimi, co prowadzi do powstania jonowej cząsteczki (C-tautomer), która jest w równowadze z obojętną cząsteczką (N-tautomer). Równowaga tego procesu jest kontrolowana przez środowisko (**Rys. 47a**). Szczególnie ważne dla potwierdzenia tej hipotezy były wyniki protonowania związku **2a** w roztworze THF za pomocą TFA, które to protonowanie powoduje zanik pasma emisji przy 430 nm (charakterystycznego dla N-tautomeru), ale nie wygasza pasma 520 nm (charakterystycznego dla C-tautomeru) (**Rys. 45f**).



**Rysunek 47.** Procesy przenoszenia protonów w związkach makrocyklicznych: a) postulowana równowaga tautomeryczna; b) porównanie eksperymentalnych widm wzbudzenia z obliczonymi widmami UV dla N-tautomeru i C-tautomeru; c-f) zoptymalizowane geometrie tautomerów obojętnego i naładowanego (N-tautomer i C-tautomer) w widoku z boku i widoku z góry wraz z potencjał elektrostatycznym ESP. Rysunek zaczerpnięty z publikacji oryginalnej, szczegóły eksperymentalne w publikacji oryginalnej.

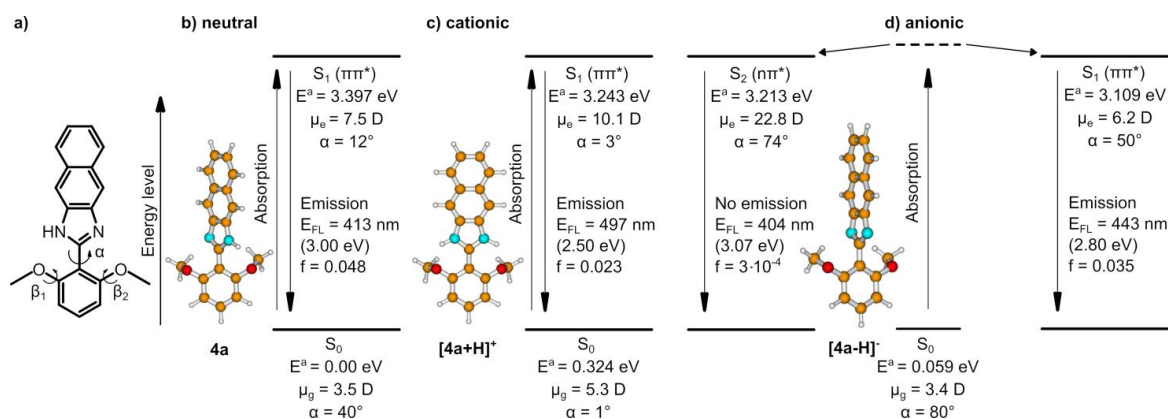
### Obliczenia teoretyczne

Aby potwierdzić hipotezę o międzycząsteczkowym przeniesieniu protonów w matrycy polimerowej, zostały przeprowadzone obliczenia teoretyczne dla **2a** oraz dla **4a** w różnych formach tautomerycznych oraz porównane teoretyczne i eksperymentalne widma absorpcji i emisji. Obliczenia zostały wykonane przez dr hab. Michała F. Rode (IF PAN, obliczenia dla monomerów) oraz przez dr Marka P. Szymańskiego (ICHO PAN, obliczenia dla związków makrocyklicznych).

Wyniki optymalizacji geometrii makrocyklicznego związku **2a** potwierdziły, że N-tautomer związku ma symetrię  $C_4$  ze wszystkimi jednostkami benzimidazolu skręconymi względem pierścienia rezorcyny, kąt dwuścienny ( $\alpha = 37^\circ$ ) i w strukturze obecne są cztery wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe  $\text{OH}\cdots\text{O}$ . Dla C-tautomeru, składającego się z dodatnio i ujemnie naładowanych jednostek benzimidazolowych, dodatnio naładowane jednostki są płaskie (kąt dwuścienny  $\alpha = 0^\circ$ ) i są stabilizowane czterema wiązaniami wodorowymi, natomiast naładowane ujemnie fragmenty są skręcone, a jednostki benzimidazolu ułożone są prostopadle do pierścienia rezorcyny (kąt dwuścienny  $\alpha = 85^\circ$ ) i nie tworzą wiązań wodorowych. Dodatkowo,

atomy wodoru z mostków metylenowych są skierowane w stronę atomów azotu, które mają ładunek ujemny, dzięki czemu struktura C-tautomeru jest dodatkowo stabilizowana. Dla N-tautomeru oraz C-tautomeru obliczono widma absorpcji (TD DFT  $\omega$ B97XD/6-31++G(D,P)/SMD(THF). (**Rys. 47**). Porównanie pasm absorpcji wskazuje na batochromowe przesunięcie o około 16 nm dla C-tautomeru w porównaniu do N-tautomeru, co odpowiada obserwacjom eksperymentalnym. Wyniki potwierdziły postawioną hipotezę, że w stanie podstawowym występują dwie formy tautomeryczne.

Obliczenia właściwości fluorescencyjnych wymagają optymalizacji geometrii w stanie wzbudzonym i są znacznie bardziej wymagające jeśli chodzi o dobór metody, dlatego zostały przeprowadzone jedynie dla monomeru **4a** (stanowiącego analog dla związku makrocyclicznego **2a**) w trzech formach: obojętnej **4a**, kationowej  $[4a+H]^+$  i anionowej  $[4a-H]^-$  (**Rys. 48-d**).



**Rysunek 48.** Właściwości emisji dla: b) obojętnej **4a**, c) kationowej  $[4a+H]^+$ , d) anionowej  $[4a-H]^-$ . Kąty dwuścienne  $\alpha$  i  $\beta$  zdefiniowano w punkcie  $\alpha$ . Rysunek zaczerpnięty z publikacji oryginalnej, szczegóły eksperymentalne w publikacji.

Uzyskane wyniki pokazały że:

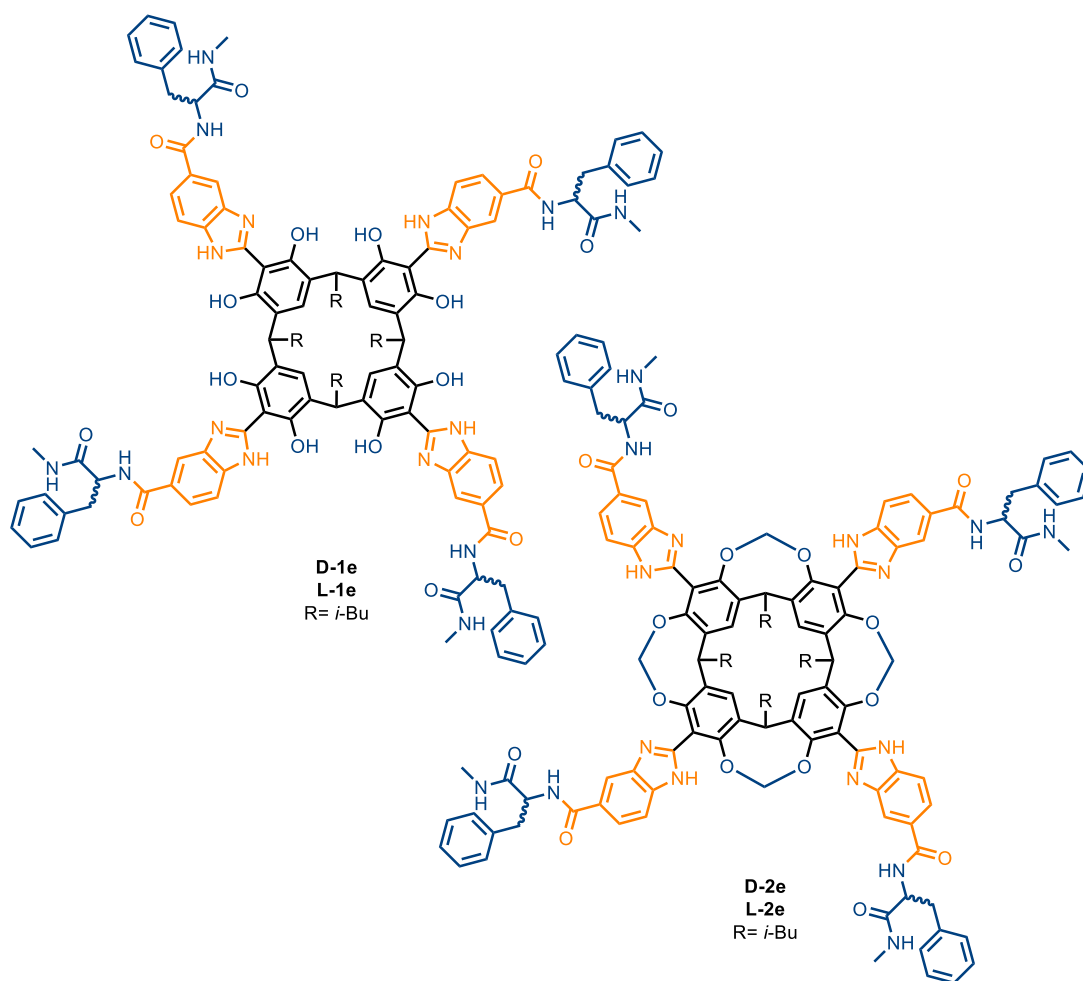
- Dla obojętnej formy **4a** obliczona wartość energii emisji wynosi 3.00 eV, co odpowiada pasmu 413 nm i jest to zgodne z wynikami eksperymentalnymi (420 nm w roztworze) (**Rys. 48b**).
- Dla kationowej formy  $[4a+H]^+$  (**Rys. 48c**) obliczona wartość energii emisji wynosi 2.50 eV, co odpowiada pasmu 497 nm i jest to zgodne z wynikami eksperymentalnymi dla związku makrocyclicznego **2a** (pasmu 512 nm). Dodatkowo, obliczona wartość przesunięcia Stokesa wynosi 167 nm (497 – 330 nm) i zgadza się ona z eksperymentalną wartością przesunięcia Stokesa wynoszącą 182 nm dla **PMMA-2a**.

- Dla anionowej formy [4a-H]<sup>-</sup> (Rys. 48d) obliczenia wskazują na wygaszanie emisji, zatem, taka forma, jeśli występuje (zakładamy, że tak, dla C-tautomeru), nie wnosi wkładu do emisji.

Przeprowadzone obliczenia teoretyczne potwierdziły, że tautomeryzacja spowodowana wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem wodoru pomiędzy jednostkami makrocykla **2a**, która prowadzi do naprzemiennie położonych ujemnie i dodatnie naładowanych fragmentów może być odpowiedzialna za obserwowane zmiany właściwości fotofizycznych podczas przejścia z fazy ciekłej (roztwór) do fazy stałej (matryca polimerowa). Nowo powstałe pasmo emisji pochodzące od formy kationowej, charakteryzuje się dużym przesunięciem Stokesa. Zjawisko tautomerii obserwowaliśmy również w roztworze przy dużym stężeniu makrocykla, jednak w polimerze PMMA jest ono bardziej wydajne z uwagi na ograniczający wpływ środowiska polimeru.

### **Zwiększanie wydajności kwantowej i projektowanie nowych materiałów - potencjalnych materiałów LLC**

Z uwagi na fakt, że zarówno przesunięcia Stokesa jak i wydajność kwantowa są ważnym parametrem związków luminescencyjnych, postanowiłam zaprojektować i otrzymać luminescencyjny związek makrocykliczny, który wykazywałby te dwie cechy. Należy zauważyć, że duże przesunięcia Stokesa towarzyszące zjawisku ESIPT, powodują jednocześnie obniżenie wydajności kwantowych.<sup>82</sup> Dodatkowo, typowe jest dalsze obniżenie wydajności kwantowej w ciele stałym spowodowane agregacją, bądź przekazywaniem energii do matrycy na sposób bezpromienisty. Wyniki moich badań pokazały, że dla monomerów **4a÷c** (przesunięcie Stokesa 100 nm) osadzenie ich w polimerze PMMA prowadzi do spadku wydajności kwantowej 7-10 razy. Jednak dla związków makrocyklicznych osadzenie w matrycy powoduje mniejszy spadek wydajności kwantowej np. dla **2a** (przesunięciami Stokesa 182 nm) wydajność kwantowa spada z 8% w roztworze DMSO do 4% w matrycy PMMA (tylko dwa razy), natomiast dla **2b** z 26% w THF do 21% dla **PMMA-2b**. Mimo, że wydajność kwantowa nie jest obiektywnie wysoka, należy podkreślić, że dla związków makrocyklicznych spadek wydajności kwantowej po umieszczeniu w matrycy polimerowej PMMA jest znacznie mniejszy niż dla związków niemakrocyklicznych.



**Rysunek 49.** Struktury luminescencyjnych chiralnych związków makrocyklicznych **D/L-1e** i **D/L-2e** anionów (numeracja zgodna z numeracją w publikacji oryginalnej).

Jednym z naszych pomysłów na podniesienie wydajności kwantowej, było zaprojektowanie związku, który będzie posiadał możliwości ograniczenia rotacji (RIR) poprzez wiązania wodorowe. Aby sprawdzić tę możliwość zaprojektowałam a następnie zsyntezowałam związki makrocykliczne **D-1e**, **L-1e** i **D-2e**, **L-2e**, które zawierały cztery podstawniki będące amidami L- lub D-feniloalaniny (**Rys. 49**). Zakładałam, że ze względu na obecność grup amidowych, związki te będą miały tendencję do wewnątrzcząsteczkowej lub międzycząsteczkowej agregacji (zdefiniowanej lub nie). Rzeczywiście, wydajność kwantowa dla związku **D-2e** w roztworze wyniosła aż 49%, co jest najwyższą wartością spośród innych związków makrocyklicznych tego typu i może świadczyć o tym, że w roztworze ma miejsce usztywnienie struktury na skutek utworzenia wiązań wodorowych. W matrycy PMMA wydajność kwantowa wyniosła 15%, co jest najwyższą wydajnością kwantową spośród badanej serii związków makrocyklicznych w matrycy. Pomimo 3-krotnego spadku wydajności kwantowej w matrycy PMMA, wyniki uzyskane dla związku **D-2e**

w roztworze sugerują, że strategia wewnątrzcząsteczkowego usztywnienia struktury może być efektywna w zwiększaniu wydajności kwantowej.

**Podsumowując:**

- Zaprezentowane wyniki pokazały, że szkielet makrocykliczny pozwala na uzyskanie związków o unikalnych właściwościach luminescencyjnych, które są znacząco różne od tych obserwowanych dla analogicznych związków niecyklicznych.
- Unikalne właściwości związków makrocyklicznych wynikają z bliskości przestrzennej jednostek luminoforów, dzięki czemu możliwe jest przeniesienie protonu między jednostkami prowadzące do tautomerów z naprzemiennie położonymi jednostkami o przeciwnych ładunkach .
- Duże przesunięcie Stokesa wynika z wygenerowania form kationowych (anionowe są niemisyjne) i jest charakterystyczne wyłącznie dla związków makrocyklicznych, a proces ten jest wzmocniony w matrycach polimerowych, dzięki ograniczającemu wpływowi środowiska.
- Otrzymane przeze mnie polimery charakteryzują się przezroczystością w obszarze widzialnym i dużymi przesunięciami Stokesa ( ~ 180 nm), co jest kluczowe dla ich potencjalnych zastosowań jako luminescencyjnych koncentratorów światła.

## 7.2 Podsumowanie badań własnych

Podczas realizacji pracy doktorskiej otrzymałam szereg związków makrocyclicznych opartych na szkielecie rezorcyn[4]arenu i zawierających ugrupowania benzimidazolowe z wydajnością do 98%. Poza związkami makrocyclicznymi, zsyntezowałam analogiczne monomery, które były wykorzystywane w eksperymentach kontrolnych jako związki referencyjne. Zgodnie z założeniami, otrzymane związki makrocycliczne charakteryzowały się powiększoną luką, rozbudowanym systemem chromoforowym, były luminescencyjne oraz niektóre z nich wykazywały zjawisko przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) dzięki czemu charakteryzowały się dużymi przesunięciami Stokesa (do 170 nm w roztworze i do 182 nm w ciele stałym). Otrzymane monomery wykazywały zjawisko podwójnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESDPT).

Dalsze badania pokazały, że, po zdeponowaniu, zsyntezowane przeze mnie związki mogą pełnić rolę sensorów kationów organicznych, i charakteryzują się dużą i selektywną odpowiedzią fluorescencyjną typu „*turn-on*”. Dodatek kationów soli tetraalkiloamoniowych do di-deptoptonowanych związków makrocyclicznych powoduje wzrost intensywności pasma emisji na skutek zahamowania wewnątrzcząsteczkowej rotacji (RIR) w wyniku wiązania kationów wewnątrz powiększonej luki. Na szczególną uwagę zasługują fakt, że związki wiążą również ważny neuroprzekaźnik, acetylocholinę, a procesowi wiązania towarzyszy wzrost intensywności pasma emisji.

Nowe luminescencyjne rezorcynareny, poza wiązaniem kationów, znalazły zastosowanie jako receptory anionów, przy czym anion nie jest wiązany w luce, ale w dolnej obręczy rezorcyn[4]arenu przez oddziaływanie CH...anion. Właściwość ta wynika z elektronoakceptorowego charakteru podstawnika benzimidazolowego, obecności dodatkowych grup elektronoakceptorowych umieszczonych w górnej obręczy, oraz unikalnej geometrii cząsteczki, która pozwala na kumulację potencjału elektrostatycznego w miejscu wiążącym i generuje duże wartości momentów dipolowych (do 35 D). Na szczególną uwagę zasługują fakt, że modyfikacje w górnej części kawitandu (na fragmencie benzimidazolu) zwiększają wiązanie anionów w odległej przeciwnej krawędzi o ponad trzy rzędy wielkości. Zaobserwowałam także różnicowanie wiązania anionów Cl<sup>-</sup> i Br<sup>-</sup>. Anion Cl<sup>-</sup> preferuje miejsca wiązania w górnej obręczy oparte na wiązaniach OH/NH...anion, podczas gdy Br<sup>-</sup> preferuje miejsce wiązania oparte na wiązaniu CH...anion. Obserwowane efekty znalazły potwierdzenie w obliczeniach teoretycznych.

Unikalne właściwości makrocyklicznych luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów wykorzystałam również w chemii materiałów. „Zamknięcie” luminescencyjnych rezorcyn[4]arenów w bezbarwnej matrycy polimerowej PMMA prowadzi do otrzymania transparentnych, luminescencyjnych polimerów, w których, dzięki obecności ograniczającego środowiska, zachodzi zjawisko przeniesienia protonu między fragmentami benzimidazolowymi (w obrębie jednego kawitandu). Międzyjednostkowy transfer protonu prowadzi do powstania tautomerów będących jonami obojnaczymi, o zasadniczo różnych właściwościach emisyjnych od tautomerów neutralnych. Zjawisko to obserwowałam wyłącznie dla związków makrocyklicznych, co wynika z bliskości przestrzennej jednostek luminescencyjnych. Otrzymane polimery charakteryzowały się dużymi przesunięciami Stokesa (do ok. 182 nm) oraz zdolnością do emitowania światła które poprzez całkowite wewnętrzne odbicie jest koncentrowane na krawędzi płaskiej płytki polimeru. Cechy te pozwalają na wykorzystanie ich jako luminescencyjnych koncentratorów światła (LSC).

Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że założone cele badawcze pracy zostały zrealizowane. Należy jednak zauważyć, że w wielu przypadkach rozwiązanie problemu badawczego było inne niż początkowa hipoteza badawcza, a wiele z oczywistych założeń, bazujących na istniejącej wiedzy nie zostało potwierdzonych. Jednym z nich było generalne założenie, że związki makrocykliczne, składające się z niesprzężonych fragmentów luminescencyjnych, mają właściwości, które są prostą sumą właściwości ich fragmentów. Moje badania pokazały, że tak nie jest – często związki makrocykliczne wykazywały zaskakujące właściwości, które nie były obserwowane dla odpowiednich monomerów (np. właściwości wiążące czy też wewnątrzcząsteczkową tautomeryzacją w matrycy polimerowej). Zatem, uzyskane wyniki nie mogły być w prosty sposób racjonalnie zaplanowane i przewidziane, i głównie dlatego, moim zdaniem, stanowią istotny wkład w rozwój nauki.



## 8. Bibliografia

- 
- <sup>1</sup> R. Pinalli, A. Pedrini, E. Dalcanale, *Soc. Rev.*, 2018, **47**, 7006-7026.
- <sup>2</sup> I. Likhokin, R. Lincoln, M. L. Bossi, A. N. Butkevich, S. W. Hell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**, 1530-1534.
- <sup>3</sup> K. Li, G. So Ming Tong, Q. Wan, G. Cheng, W.-Y. Tong, W.-H. Ang, W.-L. Kwong, C.-M. Che, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 1653-1673.
- <sup>4</sup> K. Zhang, Z.-Y. Lu, C.-C. Feng, Z.-R. Yang, P.-P. Nie, T.-T. Chen, L.-F. Zhang, S. Ma, Y.-J. She, M.-L. Lin, *ACS Omega*, 2019, **4**, 18334-18341.
- <sup>5</sup> H. Chen, L. Liu, K. Qian, H. Liu, Z. Wang, F. Gao, C. Qu, W. Dai, D. Lin, K. Chen, H. Liu, Z. Cheng, *Sci. Adv.*, 2022, **8**, eabo3289; M. V. Sednev, V. N. Belov and S. W. Hell, *Methods Appl. Fluoresc.*, 2015, **3**, 042004.
- <sup>6</sup> S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 7614-7619; Nitisha, P. Venkatakrishnan, *J. Org. Chem.* 2019, **84**, 10679-10689; P. Kumar, P. Venkatakrishnan, *Eur. J. Org. Chem.*, 2019, **48**, 7787-7799; A. Kumar, P. Venkatakrishnan, *Asian J. Org. Chem.*, 2021, **10**, 1390-1394.
- <sup>7</sup> R. Kumar, A. Sharma, H. Singh, P. Suating, H. S. Kim, K. Sunwoo, I. Shim, B. C. Gibb, J. S. Kim, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 9657-9721; S. K. Kim, B.-S. Moon, J. H. Park, Y. I. Seo, H. S. Koa, Y. J. Yoon, K. D. Lee, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 6617-6620; I. Aoki, T. Sakaki, S. Tsutsui, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 89-92; A. Szafraniec, W. Iwanek, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, **21**, 6160.
- <sup>8</sup> K. Salorinne, T.-R. Tero, K. Riikonen, M. Nissinen, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 4211-4217.
- <sup>9</sup> H.-T. Feng, Y.-X. Yuan, J.-B. Xiong, Y.-S. Zheng, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 7452-7476; N. D. Mahurkar, N. D. Gawhale, M. N. Lokhande, S. J. Uke, M. M. Kodape, *Results in Chemistry*, 2023, **6**, 101139; A. Baldisserotto, M. Demurtas, I. Lampronti, M. Tacchini, D. Moi, G. Balboni, S. Pacifico, S. Vertuani, S. Manfredini, V. Onnis, *Bioorg. Chem.*, 2020, **94**, 103396.
- <sup>10</sup> T. L. Mako, J. M. Racicot, M. Levine, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 322-477.
- <sup>11</sup> I. O. Aparin, O. V. Sergeeva, A. S. Mishin, E. V. Khaydukov, V. A. Korshun, T. S. Zatselin, *Anal. Chem.*, 2020, **92**, 7028-7036.
- <sup>12</sup> D. W. Cho, D. W. Cho, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 2233-2236.
- <sup>13</sup> P. R. Patlolla, A. D. Mahapatra, S. S. Mallajosyula, B. Datta, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 6727-6734.
- <sup>14</sup> N. J. Hestand, F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 341-350.
- <sup>15</sup> S. K. Kim, J. H. Bok, R. A. Bartsch, J. Y. Lee, J. S. Kim, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 4839-4842.
- <sup>16</sup> S. Sinn, F. Biedermann, M. Vishe, A. Aliprandi, C. Besnard, J. Lacour, L. A. De Cola, *ChemPhysChem*, 2016, **17**, 1829-1834.
- <sup>17</sup> F. Xu, L. Wei, Z. Chen, W. Min, *Opt. Express*, 2013, **21**, 14097-14108.
- <sup>18</sup> G. Allan, C. Delerue, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 195311; G. D. Scholes, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2003, **54**, 57-87.
- <sup>19</sup> Y. H. Lee, M. H. Lee, J. F. Zhang, J. S. Kim, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 7159-7165.
- <sup>20</sup> H. N. Kim, M. H. Lee, H. J. Kim, J. S. Kim, J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1465-1472.
- <sup>21</sup> X. Sun, Y. Wang, Y. Lei, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 8019-8061.

- 
- <sup>22</sup> M. K. Brennaman, C. N. Fleming, C. A. Slate, S. A. Serron, S. E. Bettis, B. W. Erickson, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 6352-6363.
- <sup>23</sup> H. M. Chawla, P. Goel, R. Shukla, *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 2173-2176.
- <sup>24</sup> Y. Ooyama, A. Matsugasako, T. Nagano, K. Oka, K. Kushimoto, K. Komaguchi, I. Imae, Y. Harima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2011, **222**, 52-55.
- <sup>25</sup> A. Gangopadhyay, K. Maiti, S. S. Ali, A. K. Pramanik, U. N. Guria, S. K. Samanta, R. Sarkar, P. Datta, A. K. Mahapatra, *Anal. Methods*, 2018, **10**, 2888-2894.
- <sup>26</sup> N. I. Georgiev, A. R. Sakr, V. B. Bojinov, *Sens. Actuators B: Chem.*, 2015, **221**, 625-634.
- <sup>27</sup> J.-F. Chen, X. Yin, B. Wang, K. Zhang, G. Meng, Y. Shi, N. Wang, S. Wang, P. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 11267-11272.
- <sup>28</sup> J.-F. Chen, Q.-X. Gao, L. Liu, P. Chen, T.-B. Wei, *Chem. Sci.*, 2023, **14**, 987-993.
- <sup>29</sup> Z. Zhang, C. Wang, Z. Zhang, Y. Luo, S. Sun, G. Zhang, *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, **209**, 40-48.
- <sup>30</sup> N.-W. Tseng, J. C. Y. Ng, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, B. Z. Tang, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 493-497; R. Hu, G. Zhang, A. Qin, B. Z. Tang, *Pure Appl. Chem.*, 2021, **93**, 1383-1402.
- <sup>31</sup> T. Minami, N. A. Esipenko, A. Akdeniz, B. Zhang, L. Isaacs, P. Anzenbacher Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15238-15243.
- <sup>32</sup> A. C. Sedgwick, L. Wu, H.-H. Han, S. D. Bull, X.-P. He, T. D. James, J. L. Sessler, B. Z. Tang, H. Tian, J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 8842-8880; H.C. Joshi, L. Antonov, *Molecules*, 2021, **26**, 1475.
- <sup>33</sup> A. Weller, *Naturwissenschaften*, 1955, **42**, 175-176.
- <sup>34</sup> H. Mishra, V. Misra, M. S. Mehata, T. C. Pant, H. B. Tripathi, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2346-2352; L. Chen, J.-W. Ye, H.-P. Wang, M. Pan, S.-Y. Yin, Z.-W. Wei, L.-Y. Zhang, K. Wu, Y.-N. Fan, C.-Y. Su, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 15985.
- <sup>35</sup> V. Misra, H. Mishra, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 244701.
- <sup>36</sup> C.-C. Yan, X.-D. Wang, L.-S. Liao, *ACS Photonics*, 2020, **7**, 1355-1366; Y. Tsutsui, W. Zhang, S. Ghosh, T. Sakurai, H. Yoshida, M. Ozaki, T. Akutagawa, S. Seki, *Adv. Opt. Mater.*, 2020, **8**, 1902158.
- <sup>37</sup> J. Catalan, F. Fabero, M. Soledad Guijarro, R. M. Claramunt, M. D. Santa Maria, M. C. de la Foces-Foces, F. Hernandez Cano, J. Elguero, R. Sastre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 747-759.
- <sup>38</sup> Z. Zhang, Y.-A. Chen, W.-Y. Hung, W.-F. Tang, Y.-H. Hsu, C.-L. Chen, F.-Y. Meng, P.-T. Chou, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 8815-8824.
- <sup>39</sup> Y. Wu, X. Peng, J. Fan, S. Gao, M. Tian, J. Zhao, S. Sun, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 62-70.
- <sup>40</sup> Y. Zhang, J.-H. Wang, W. Zheng, T. Chen, Q.-X. Tong, D. Li, *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, 4159-4166.
- <sup>41</sup> A. C. Sedgwick, J. T. Brewster II, T. Wu, X. Feng, S. D. Bull, X. Qian, J. L. Sessler, T. D. James, E. V. Anslynand, X. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 9-38.
- <sup>42</sup> D. Sareen, J. H. Lee, H. Hwang, S. Yoo, C.-H. Lee, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 5852-5855.
- <sup>43</sup> S. Chaudhuri, D. J. DiScenza, B. Smith, R. Yocum, M. Levine, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 14431-14437.
- <sup>44</sup> T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T.-a. Yamagishi, Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5022-5023.
- <sup>45</sup> G.-K. Li, Z.-X. Xu, C.-F. Chen, Z.-T. Huang, *Chem. Commun.*, 2008, 1774-1776.

- <sup>46</sup> X. Wu, D. Zhang, S. Deng, J. Wang, C. Yang, D.-H. Wang, Y. Bi, *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, **84**, 195-199.
- <sup>47</sup> S. Bähring, L. Martín-Gomis, G. Olsen, K. A. Nielsen, D. S. Kim, T. Duedal, Á. Sastre-Santos, J. O. Jeppesen, J. L. Sessler, *Chem. - Eur. J.*, 2016, **22**, 1958-1967.
- <sup>48</sup> A. Brown, T. Lang, K. M. Mullen, P. D. Beer, *Org. Biomol. Chem.*, 2017, **15**, 4587-4594.
- <sup>49</sup> J. M. Mercurio, A. Caballero, J. Cookson, P. D. Beer, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 9298-9306.
- <sup>50</sup> J. B. Niederl, H. J. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2512-2514.
- <sup>51</sup> I. Roy, A. H. G. David, P. J. Das, D. J. Pe, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 5557-5605.
- <sup>52</sup> V. K. Jain, P. H. Kanaiya, *Russ. Chem. Rev.*, 2011, **80**, 75-102.
- <sup>53</sup> D. Topkaya, F. Dumoulin, V. Ahsen, Ü. İşci, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 2032-2037.
- <sup>54</sup> O. B. Berryman, A. C. Sather, J. Rebek Jr., *Org. Lett.*, 2011, **13**, 5232-5235.
- <sup>55</sup> D. Masseroni, E. Biavardi, D. Genovese, E. Rampazzo, L. Prodi, E. Dalcanale, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 12799-12802.
- <sup>56</sup> L. D. Shirtcliff, H. Xu, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, **2010**, 846-855.
- <sup>57</sup> U. Panchal, K. Modi, S. Dey, U. Prajapati, C. Patel, V. K. Jain, *J. Lumin.*, 2017, **184**, 74-82.
- <sup>58</sup> B. Mettra, Y. Bretonnière, J.-C. Mulatier, B. Bibal, B. Tinant, C. Aronica, J.-P. Dutasta, *Supramol. Chem.*, 2013, **25**, 672-681.
- <sup>59</sup> Y. Kubo, K. Tsuruzoe, S. Okuyama, R. Nishiyabu, T. Fujihara, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3604-3606.
- <sup>60</sup> K. Otsuka, T. Kondo, R. Nishiyabu, Y. Kubo, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 5782-5787.
- <sup>61</sup> V. S. Sharma, H. Mali, A. S. Sharma, S. P. Thakar, U. P. Patel, P. S. Shrivastav, *J. Mol. Liq.*, 2024, **389**, 124110.
- <sup>62</sup> P. Kumar, P. Venkatakrishnan, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 1295-1299.
- <sup>63</sup> F. Wang, W. Qiu, J. Zeng, P. Yuan, W. Zong, W. Wu, Y. Liu, S. Xu, S.-J. Su, S. Cao, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 4469-4476.
- <sup>64</sup> A. Karle, K. Twum, N. Sabbagh, A. Haddad, S. M. Taimoory, M. M. Szczeńniak, E. Trivedi, J. F. Trant N. K. Beyeh, *Analyst*, 2022, **147**, 2264-2271.
- <sup>65</sup> İ. Ömeroğlu, S. O. Tümay, S. Makhseed, A. Husain, M. Durmuş, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 6437-6443.
- <sup>66</sup> A. Szafranieca, W. Iwanek, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 12747-12753.
- <sup>67</sup> S.-T. Zhang, J. Yang, H. Wu, Y.-Y. Liu, J.-F. Ma, *Chem. - Eur. J.*, 2015, **21**, 15806-15819.
- <sup>68</sup> S.-S. Zhao, J. Yang, Y.-Y. Liu, J.-F. Ma, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 2261-2273.
- <sup>69</sup> S.-S. Jin, X. Han, J. Yang, H.-M. Zhang, X.-L. Liu, J.-F. Ma, *J. Lumin.*, 2017, **188**, 346-355.
- <sup>70</sup> X. Han, B.-B. Lu, J. Yang, H. Wu, Y.-Y. Liu, J.-F. Ma, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **482**, 579-587.
- <sup>71</sup> J. Matysiak, A. Skrzypek, M. Karpińska, K. Czarnecka, P. Szymański, M. Bajda, A. Niewiadomy, *Biomol. Eng.*, 2019, **9**, 870; K. M. Khan, Z. Shah, V. U. Ahmad, N. Ambreen, M. Khan, M. Taha, F. Rahim, S. Noreen, S. Perveen, M. I. Choudhary, W. Voelter, *Bioorg. Med. Chem.*, 2012, **20**, 1521-1526; B. A. Bhongade, V. V. Gouripur, A. K. Gadad, *Bioorg. Med. Chem.*, 2005, **13**, 2773-2782; E. Verner, B. A. Katz, J. R. Spencer, D. Allen, J. Hataye, W. Hruzewicz, H. C. Hui, A. Kolesnikov, Y. Li, C. Luong, A. Martelli, K. Radika, R. Rai, M. She, W. Shrader, P. A. Sprengeler, S. Trapp, J. Wang, W. B. Young, R. L. Mackman, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 2753-2771; M. M. Karpińska, J. Matysiak, A. Niewiadomy, *Arch. Pharmacol. Res.*, 2011, **34**, 1639-1647.

- 
- <sup>72</sup> A. Bino, A. Baldisserotto, E. Scalambra, V. Dissette, D. E. Vedaldi, A. Salvador, E. Durini, S. Manfredini, S. Vertuani, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, 2017, **32**, 527-537; A. Tavman, A. Çınarlı, D. Gürbüz, A. S. Birteksöz, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2012, **9**, 815-825; F. Han, X. Zhang, J. Zhang, Y. Wei, X. Zhang, W. Huang, H. Xu, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 5183-5186.
- <sup>73</sup> M. Grajda, M. Wierzbicki, P. Cmoch, A. Szumna, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 11597-11601; H. Jędrzejewska, M. Wierzbicki, P. Cmoch, K. Rissanen, A. Szumna, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, **53**, 13760-13764.
- <sup>74</sup> M. Chvojka, D. Madea, H. Valkenier, V. Šindelář, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2023, **63**, e202318261.
- <sup>75</sup> N. K. Beyeh, A. Valkonen, K. Rissanen, *Supramol. Chem.*, 2009, **21**, 142-148; N. K. Beyeh, D. P. Weimann, L. Kaufmann, C. A. Schalley, K. Rissanen, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 5552-5557.
- <sup>76</sup> M. Chwastek, P. Cmoch, A. Szumna, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 4540-4544; M. Chwastek, P. Cmoch, A. Szumna, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 5350-5358; E. R. Abdurakhmanova, P. Cmoch, A. Szumna, *Org. Biomol. Chem.*, 2022, **20**, 5095-5103.
- <sup>77</sup> E. R. Abdurakhmanova, D. Mondal, H. Jędrzejewska, P. Cmoch, O. Danylyuk, M. J. Chmielewski, A. Szumna, *Chem*, 2024, **10**, 1910-1924.
- <sup>78</sup> S. Mattiello, A. Sanzone, F. Bruni, M. Gandini, V. Pinchetti, A. Monguzzi, I. Facchinetti, R. Ruffo, F. Meinardi, G. Mattioli, M. Sassi, S. Brovelli, L. Beverina, *Joule*, 2020, **4**, 1988-2003; F. Meinardi, A. Colombo, K. A. Velizhanin, R. Simonutti, M. Lorenzon, L. Beverina, R. Viswanatha, V. I. Klimov, S. Brovelli, *Nat. Photonics*, 2014, **8**, 392-399.
- <sup>79</sup> I. Papakonstantinou, M. Portnoj, M. G. Debije, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2002883; M. J. Currie, J. K. Mapel, T. D. Heidel, S. Goffri, M. A. Baldo, *Science*, 2008, **321**, 226-228; B. Balaban, S. Doshay, M. Osborn, Y. Rodriguez, S. A. Carter, *J. Lumin.*, 2014, **146**, 256-262.
- <sup>80</sup> J. Choi, D. Nguyen, E. Gi, K. A. Brylev, J. W. Yu, D. Kim, W. B. Lee, D. H. Kim, I. Chung, K. K. Kim, S.-J. Kim, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 4402-4410; Y. Han, X. Zhao, A. Vomiero, X. Gong, H. Zhao, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 12255-12262; G. Liu, H. Zhao, F. Diao, Z. Linga, Y. Wang, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 10059-10066; Z. Li, X. Zhao, C. Huang, X. Gong, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 12373-12387.
- <sup>81</sup> E. D. Latta, F. Sabatini, C. Micheletti, M. Carlotti, F. Martini, F. Nardelli, A. Battisti, I. Degano, M. Geppi, A. Pucci, S. Pohld, G. Kickelbick, *Polym. Chem.*, 2023, **14**, 1602-1612; R. Mori, G. Iasilli, M. Lessi, A. Belén Muñoz-García, M. Pavone, F. Bellina, A. Pucci, *Polym. Chem.*, 2018, **9**, 1168-1177.
- <sup>82</sup> V. S. Padalkar, S. Seki, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 169-202.

## 9. Publikacje oryginalne

# Recognition-Induced Enhanced Emission of Core-Fluorescent ESIPT-type Macrocycles

Paulina Jurek,<sup>[a]</sup> Hanna Jędrzejewska,<sup>[a]</sup> Michał F. Rode,<sup>\*,[b]</sup> and Agnieszka Szumna<sup>\*,[a]</sup>

**Abstract:** Core-fluorescent cavitands based on 2-(2'-resorcinol)benzimidazole fluorophores (RBIs) merged with the resorcin[4]arene skeleton were designed and synthesized. The cavitands, due to the presence of intramolecular hydrogen bonds and increased acidity, show excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) and readily undergo deprotonation to form dianionic cavitands, capable of strong binding to organic cations. The changes in fluorescence are induced by deprotonation and binding events and involve huge Stokes shifts (due to emission from anionic double keto tautomers)

and cation-selective enhancement of emission originating from the restriction of intramolecular motion (RIR) upon recognition in the cavity. *Ab initio* calculations indicate that the macrocyclic scaffold stabilizes the ground state tautomeric forms of the fluorophores that are not observed for non-macrocyclic analogs. In the excited state, the emitting forms for both macrocyclic scaffolds and non-macrocyclic analogs are anionic double keto tautomers, which are the result of excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) or excited state double proton transfer (ESDPT).

## Introduction

Fluorescence (FL), due to great sensitivity, superior temporal and spatial resolution, easy operation, biocompatibility, and high safety, is the most widely used optical signal for chemical sensing and biological imaging. For these applications, the Stokes shift and sensitivity of fluorophores to the stimulus are intrinsic features that determine their usability as emitting antennas. 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazoles (HBIs, Figure 1a) exhibit large Stokes shifts due to different absorbing and emitting forms (enol and keto tautomers, respectively) induced by excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). HBI emissions are highly sensitive to the environment because of the presence of a rotatable bond between the phenol and benzimidazole parts. With these features, HBIs constitute great emitting antennas, provided that the binding is tuned by additional groups. Macrocyclic compounds, e.g. calixarene-type, are privileged scaffolds for selective binding because they provide a restrictive cavity to recognize guest molecules. Integration of various fluorescent units with these macrocycles is a common strategy for the construction of fluorescent molecular receptors,<sup>[1]</sup> whose selectivity and sensitivity depend crucially on the distance between signaling and binding sites, and typically, the closer distance provides stronger and more selective responses.<sup>[2]</sup>

In this paper, we present a new type of core-fluorescent macrocycles, tetrakis(2-benzimidazole)resorcin[4]arenes, (T-RBIs, **1a–1g** Figure 1c). We hypothesize that 2-(2'-resorcinol)benzimidazole units, RBIs, resembling ESIPT-type fluorophores, will provide large Stokes shift and sensitivity to the surroundings, while their core positions enable selectivity and further increase sensitivity. As an additional advantage, we envisioned the possibility of recognition-induced enhanced emission (RIEE) due to the restriction of intramolecular rotation (RIR) caused by binding in the cavity. Here, we suggest that the RIR mechanism may also operate in solution. Quite unexpectedly, further benefits of the designed molecules stemmed from the enhanced acidity that enabled selective deprotonation that turned on excited-state double proton transfer (ESDPT) which led to exceptionally large Stokes shifts of emission and greatly enhanced binding affinity.

It should be noted that macrocyclic compounds exhibiting either ESIPT or enhanced emission (mainly through processes involving aggregation-induced/enhanced emission, AIE, or AIEE) have been reported.<sup>[3,4]</sup> However, to the best of our knowledge, macrocyclic compounds that exhibit a combination of these features and, particularly, macrocyclic compounds that respond to the recognition process by RIEE and ESIPT have not been known before.

## Results and Discussion

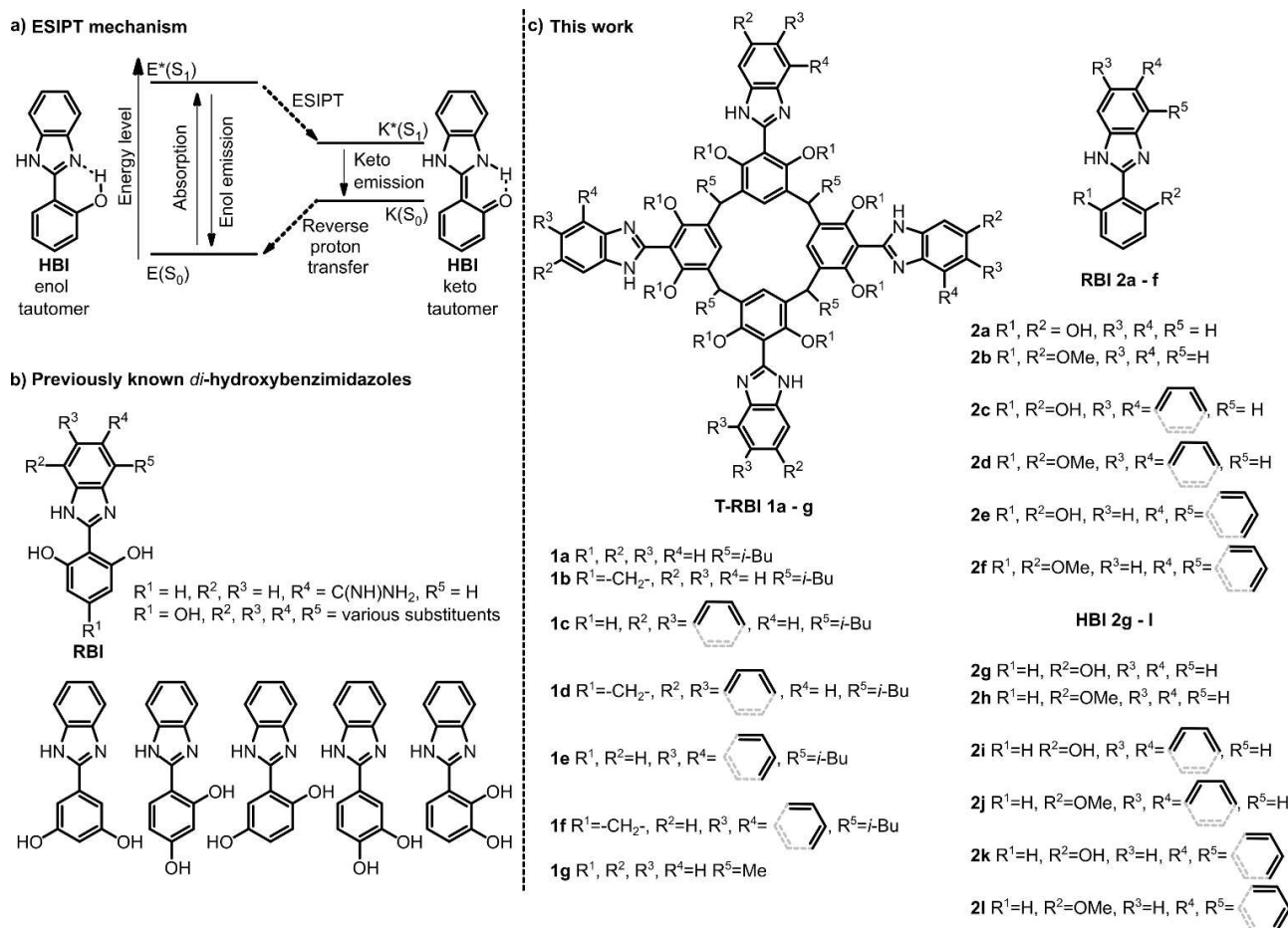
### Design, synthesis, and photophysical properties of cavitands

Resorcin[4]arenes feature two OH groups at each aromatic ring, therefore, we assumed that the formation of 2-(2'-resorcinol)benzimidazole units (RBIs) by attaching benzimidazoles to their walls, would create a system of hydrogen bonds that is similar to HBIs (Figure 1a, c). Several non-macrocyclic *di-*

[a] P. Jurek, Dr. H. Jędrzejewska, Prof. A. Szumna  
Institute of Organic Chemistry Polish Academy of Sciences  
Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw (Poland)  
E-mail: agnieszka.szumna@icho.edu.pl

[b] Dr. M. F. Rode  
Institute of Physics Polish Academy of Sciences  
Aleja Lotników 32/46, 02-668 Warsaw (Poland)  
E-mail: mrode@ifpan.edu.pl

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202203116>

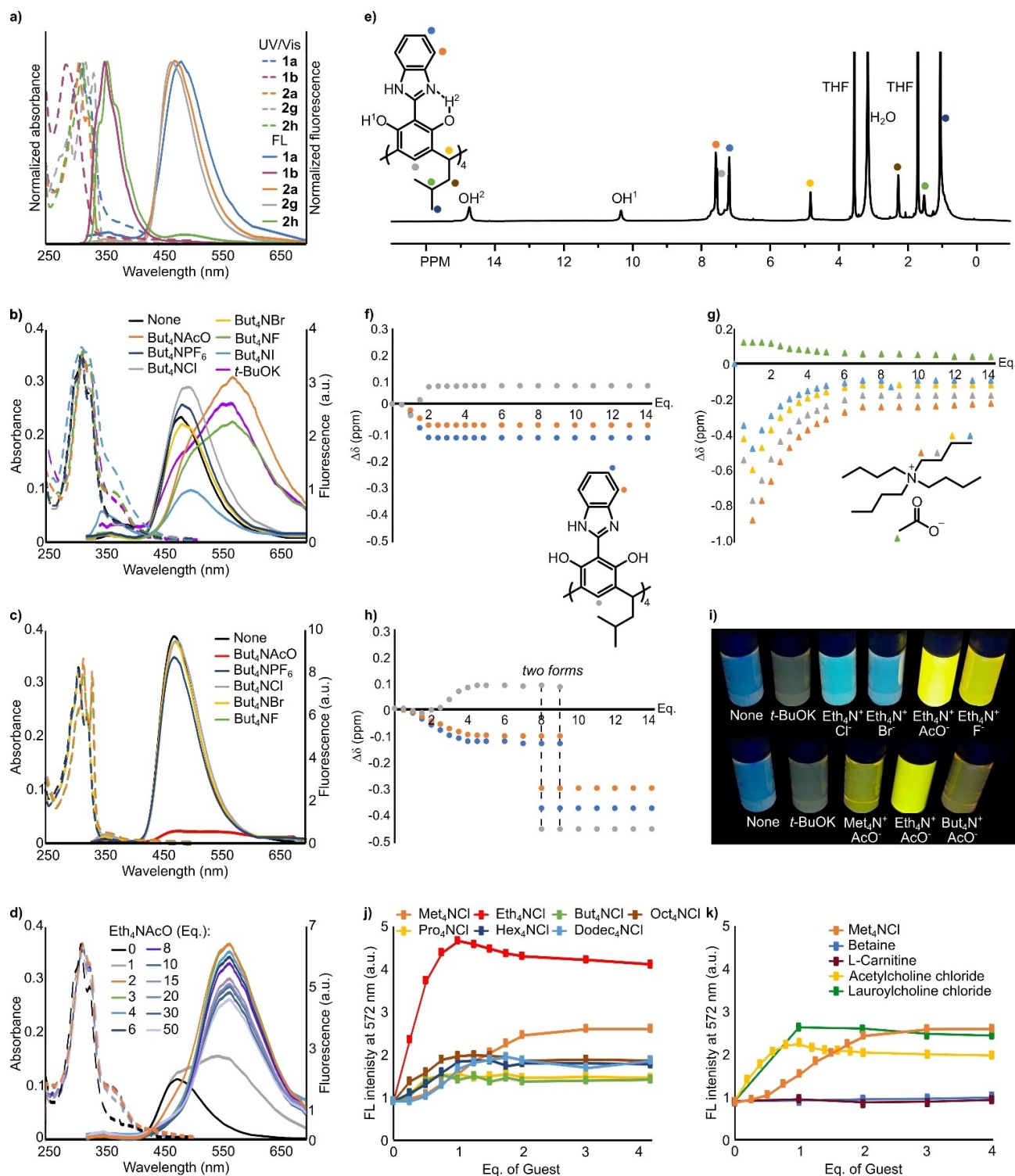


**Figure 1.** a) The mechanism of the ESIPT process; b) previously known, closely related derivatives, c) the compounds synthesized in this work (for synthesis see ESI).

hydroxybenzimidazoles are known so far (Figure 1b), however, they have only been tested for biological activity,<sup>[5]</sup> and their photophysical properties remain unknown. Photophysical properties have been only reported for *di*-hydroxybenzimidazoles with different substitution patterns (Figure 1b, lower row).<sup>[6]</sup> To obtain tetrakis(2-benzimidazole)resorcin[4]arenes (**T-RBIs**), for example **1a**, reactions of resorcin[4]arene tetraaldehyde<sup>[7,8]</sup> with 1,2-diaminobenzene were performed. The reaction under typical conditions (chloroform or ethanol, 2 days, Scheme S1) lead to imines as main products and subsequent oxidative ring-closing reaction (spontaneous for non-macrocyclic **HBIs**)<sup>[9]</sup> proved troublesome. Optimization of the condition (time, solvents, and addition of oxidants, Table S1) lead to the formation of **1a** as the main product (84% yield) in the reaction in EtOH, with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as an oxidant after 3 days. Reactions using I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or DCQ gave either unreacted substrates or products of decomposition. The optimized conditions were employed for the synthesis of a set of macrocyclic **T-RBIs** involving OH-derivatives **1a** (84%), **1c** (89%), **1e** (91%), *O*-bridged derivatives **1b** (27%), **1d** (76%), **1f** (74%), non-macrocyclic **RBIs 2a–2f** (41–97%) and **HBIs 2g–2l** (52–79%).

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of **1a**, **1c**, and **1e** in [D<sub>8</sub>]THF or [D<sub>6</sub>]DMSO reveal their C<sub>4</sub> symmetry (Figure 2e and Supporting

Information). In [D<sub>8</sub>]THF the signals of OH appear as two wide singlets at ca. 14.4 and 10.2 ppm. The signal at 10.2 ppm is typical for the OH group involved in an inter-unit H-bond, stabilizing C<sub>4</sub> symmetric vase conformations, while the signal at 14.4 ppm indicates involvement of the OH group in a strong intra-unit H-bond, being the prerequisite for efficient ESIPT. Indeed, the FL spectra confirm the presence of ESIPT for macrocyclic and non-macrocyclic derivatives featuring OH groups, for example **1a** and **2a** (the Stokes shifts of emission bands are ca. 170 nm, Figures 2a, S74, S80) but not for the derivatives with OAlk groups, (e.g., **2b** exhibit Stokes shifts of ca. 50 nm). A comparison of macrocyclic compounds with their non-macrocyclic analogs (e.g. **1a** and **2a**, Figure 2a) reveals that the absorption and emission bands have similar energies. The intensity of absorption bands (per unit) remains similar for macrocyclic compounds and non-macrocyclic analogs, while the emission quantum yield for macrocyclic compounds is reduced (Figure S74–S91).



**Figure 2.** Properties of T-RBIs and RBIs. UV/vis and fluorescence (FL) spectra in THF of: a) 1a, 1b, 2a, 2b, 2g and 2h; b) 1a ( $C = 4 \times 10^{-6}$  M) with  $\text{But}_4\text{NX}$  (3 eq.) or  $t\text{-BuOK}$  (6 eq.); c) 2a ( $C = 1.6 \times 10^{-5}$  M) with  $\text{But}_4\text{NX}$  (2 eq.); d) titration of 1a ( $C = 4 \times 10^{-6}$  M) with  $\text{Eth}_4\text{NAcO}$ . e)  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1a ( $C = 2 \times 10^{-3}$  M,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ). Chemical shift changes of various  $^1\text{H}$  NMR signals during titrations of 1a ( $C = 2 \times 10^{-3}$  M) with: f, g)  $\text{But}_4\text{NAcO}$ ; h)  $t\text{-BuOK}$ . i) Solutions of 1a ( $C = 8 \times 10^{-4}$  M) with various guests (6 eq.  $t\text{-BuOK}$  or 2 eq. of  $\text{Alk}_4\text{NX}$ , all in THF) under 356 nm light. j, k) Changes in FL intensity at 572 nm upon titration of  $[\text{1a-2H}]^{2-}$  (1a,  $C = 4 \times 10^{-6}$  M + 6 eq.  $t\text{-BuOK}$ ) with various guests in THF.



## Recognition properties

Resorcin[4]arenes are known to bind cations in their electron-rich cavities<sup>[10]</sup> and/or complex anions between the arms or in their lower rims.<sup>[11]</sup> Both types of interactions can generate FL changes for T-RBIs. Initial screening of binding properties of **1a** was performed using various But<sub>4</sub>NX salts in THF. The most pronounced changes in emission spectra were observed upon the addition of But<sub>4</sub>NAClO and But<sub>4</sub>NF, and, quite unexpectedly, these changes involved a large red shift of the emission band (+100 nm, Figure 2b). The titration experiment shows that the maximum FL response is reached after 3 equivalents of the But<sub>4</sub>NAClO or But<sub>4</sub>NF added (Figures S93e, f, S94e, f). The plausible hypothesis is that AcO<sup>-</sup> and F<sup>-</sup> cause deprotonation, forming a negatively charged cavitand. The hypothesis was confirmed by <sup>1</sup>H NMR titration of **1a** with But<sub>4</sub>NAClO (Figure 2f, g). Upon addition of But<sub>4</sub>NAClO the signals of **1a** and AcO<sup>-</sup> are shifted, and the changes in the slope of the titration curve for **1a** were observed at 2 eq. of But<sub>4</sub>NAClO added, while for the signals of But<sub>4</sub>N<sup>+</sup> the changes in the slope of the titration curve were observed at 1 eq. of But<sub>4</sub>NAClO added. This is consistent with the process that involves di-deprotonation of **1a** by AcO<sup>-</sup> to form [1a-2H]<sup>2-</sup>, accompanied by binding of single But<sub>4</sub>N<sup>+</sup> in the cavity. The <sup>1</sup>H NMR spectrum shows dynamically averaged C<sub>4v</sub>-symmetry of [1a-2H]<sup>2-</sup> at 298 K. Upon lowering the temperature down to 222 K the spectra reflect C<sub>2</sub> symmetry of [1a-2H]<sup>2-</sup> with two bridge signals, H<sub>d</sub> (Figure S117). The binding of But<sub>4</sub>N<sup>+</sup> causes upfield shifts of all its aliphatic protons, but the most affected protons are those next to positively charged nitrogen, <sup>+</sup>NCH<sub>2</sub> (Figure 2g). DOSY spectrum of the sample containing **1a** and 1 eq. of But<sub>4</sub>NAClO, shows that in But<sub>4</sub>N<sup>+</sup> diffuses at the same rate as [1a-2H]<sup>2-</sup> (D = 5.0 × 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>), while AcOH exhibits higher diffusion rate (D = 20.0 × 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>), characteristic for free species. Upon further addition of But<sub>4</sub>NAClO (2 eq.), the D value for But<sub>4</sub>N<sup>+</sup> increases, in agreement with dynamic equilibrium But<sub>4</sub>N<sup>+</sup><sub>bound</sub>/But<sub>4</sub>N<sup>+</sup><sub>free</sub>. Thus, the DOSY results confirm that the addition of But<sub>4</sub>NAClO to **1a** in THF results in the formation of complex [1a-2H]<sup>2-</sup> ⊃ Alk<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, with AcO<sup>-</sup> acting mainly as a base, which does not constitute an integral part of a complex. Notably, the deprotonation followed by complexation of the cation is very efficient – the response is linear and quantitative at 4 × 10<sup>-6</sup> M concentrations (typically used for FL measurements).

Deprotonation of **1a** and other RBIs was further studied using various bases. It was found that the acidity of RBIs (Figures S108, S109, S110) is greatly increased in comparison to HBIs (Figures S112, S113, S114) or unsubstituted resorcinol (Figure S115). For **1a** at a concentration of 4 × 10<sup>-6</sup> M in THF deprotonation requires 3 eq. But<sub>4</sub>NAClO or But<sub>4</sub>NF and 6 eq. of *t*-BuOK (Figures 2b, S93, S94) while Et<sub>3</sub>N (Figure S92a, b) does not cause any changes. Di-deprotonation of **1a** to [1a-2H]<sup>2-</sup>, irrespective of the type of the base used, is accompanied by the formation of an absorption shoulder at 365 nm, quenches emission at 470 nm and leads to the formation of a very weak and broad emission that spans from 450 to 700 nm (Figure 2b). Further addition of the bases does not induce changes, indicating that higher deprotonation states are not accessible

at this concentration. However, at concentration 2 × 10<sup>-3</sup> M (used for NMR titrations) and *t*-BuOK as a base two deprotonation steps are observed (Figure 2g). [1a-2H]<sup>2-</sup> dominates between 3 and 6 eq. of *t*-BuOK. The second form was obtained after the addition of 8 eq. of *t*-BuOK (Figure 2h) and has a well-resolved <sup>1</sup>H NMR spectrum reflecting the C<sub>4v</sub> symmetry of the molecule, therefore it was attributed to [1a-4H]<sup>4-</sup>.

It is expected that recognition of the guest in the cavity should lead to restriction of intramolecular motion and increase of FL intensity. To test this hypothesis, the guests bearing alkylammonium cationic groups of different sizes were added to samples containing [1a-2H]<sup>2-</sup> in THF (generated by using 6 eq. of *t*-BuOK, Figure 2j, k). Indeed, the cation-dependent enhancement of emission was observed. The largest increase in FL intensity was observed after the addition of Eth<sub>4</sub>NCl, while larger and smaller cations (Pro<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, But<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Hex<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Oct<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Dodec<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Met<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) exert considerably smaller effects (Figure 2j). For Eth<sub>4</sub>NCl the increase of FL is linear suggesting high K<sub>ass</sub> (> 10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>) and enabling quantitative detection of this cation. Although numerous receptors responding to Alk<sub>n</sub>NX salts are known,<sup>[10,12]</sup> the size-dependent selectivity and FL response involving large Stokes shift and intensity enhancement is unprecedented. Importantly, [1a-2H]<sup>2-</sup> binds also biologically active choline derivatives, however, remains insensitive to analytes bearing structurally identical trimethylammonium terminal group, but having a zwitterionic character (betaine and L-carnitine), pointing out to the crucial role of electrostatic interactions in the binding event (Figure 2k).

The hypothesis that deprotonation and size-dependent cation binding are both crucial for the generation of the new FL band with the increased intensity was verified by a series of control experiments. The O-bridged derivative **1b**, which is not capable of deprotonation does not show notable changes in the FL or NMR spectra upon the addition of various guests (Figure S98–S102). Non-macrocyclic derivative, **2a**, undergoes quantitative monodeprotonation upon addition of But<sub>4</sub>NAClO or *t*-BuOK, which is accompanied by quenching of emission at 470 nm and formation of very weak 570–670 nm emission band with cation-independent intensity (Figure 2c, S108–S110). Titration of **1a** with But<sub>4</sub>NAClO in [D<sub>6</sub>]DMSO (the solvent which eliminates complexation in the cavity and diminishes ion-pairing) monitored by <sup>1</sup>H NMR reveals di-deprotonation (Figure S120) and lack of cation's complexation (|Δδ| ≤ 0.2 ppm for But<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Eth<sub>4</sub>N<sup>+</sup> or Met<sub>4</sub>N<sup>+</sup>). Accordingly, the titration of **1a** with But<sub>4</sub>NAClO in DMSO monitored by UV and FL revealed quenching of the emission band at 470 nm and formation of a new wide emission at 570 nm, in agreement with deprotonation (however, the deprotonation process requires more base than the analogous process in THF, Figures S93e, f, S96c, d), that has a low cation-insensitive intensity in DMSO. These experiments confirm that the recognition of cations, which is unique for the macrocyclic skeleton is responsible for the enhancement of emission.

Further experiments indicate that not only the type of the guest but also the geometrical parameters of the cavity exert large effects on binding and emission. For example, **1c**, which has a deeper cavity than **1a**, exhibits similar di-deprotonation

characteristics but no response to the size of  $\text{Alk}_n\text{N}^+$  (emission intensity remains low for all  $\text{Alk}_n\text{NX}$ , Figure S104, S105). Apparently, a larger cavity is less tightly filled with the cations and therefore the RIR mechanism is less efficient. For **1e**, with the cavity that is distorted by conformational effects the low-intensity red-shifted emission band emerges upon addition of 2 or more eq. of  $\text{Alk}_n\text{NacO}$  containing small cations, while for larger cations the blue-shifted FL band with low intensity emerges (Figure S106). These experiments illustrate the high sensitivity and selectivity of the emission to the recognition process and geometrical parameters.

### Calculations of photophysical properties and modes of interactions

The unusually large Stokes shift, observed upon deprotonation of RBIs and T-RBIs, has not been known before for any of the HBI derivatives: either having a single *ortho*-OH group (e.g. HBI shows blue-shift after deprotonation according to the previous reports,<sup>[13]</sup> confirmed also in THF, Figure S111–S114) or for analogs with two OH groups at different positions (e.g. 2-(2',4'-dihydroxyphenyl)benzimidazole exhibits quenching of the fluorescence upon pH increase<sup>[14]</sup>). The origins of such large Stokes shifts for RBIs were examined by theoretical *ab initio* calculations for **2a** and  $[\mathbf{2a-H}]^-$  in the ground state,  $S_0$ , and in the excited state,  $S_1$  (MP2 for  $S_0$  and CC2 for  $S_1$ , in vacuum), and analysis of the minimum potential energy profiles along the proton transfer OH stretching coordinates (crucial for ESIPT) and torsional angles (important for RIR mechanism). Based on the optimized structures of the monomers the models of macrocyclic tetramers: neutral **1g** (a homolog of **1a** with  $\text{CH}_3$  alkyl lower rim tail), anionic  $[\mathbf{1g-2H}]^{2-}$  and complexes  $[\mathbf{1g-2H}]^{2-} \supset \text{Met}_n\text{N}^+$  and  $[\mathbf{1g-2H}]^{2-} \supset \text{Eth}_n\text{N}^+$  were constructed, optimized ( $S_0$ ) and their absorption spectra were calculated (TD-DFT WB97XD/dgdzvp).<sup>[15]</sup>

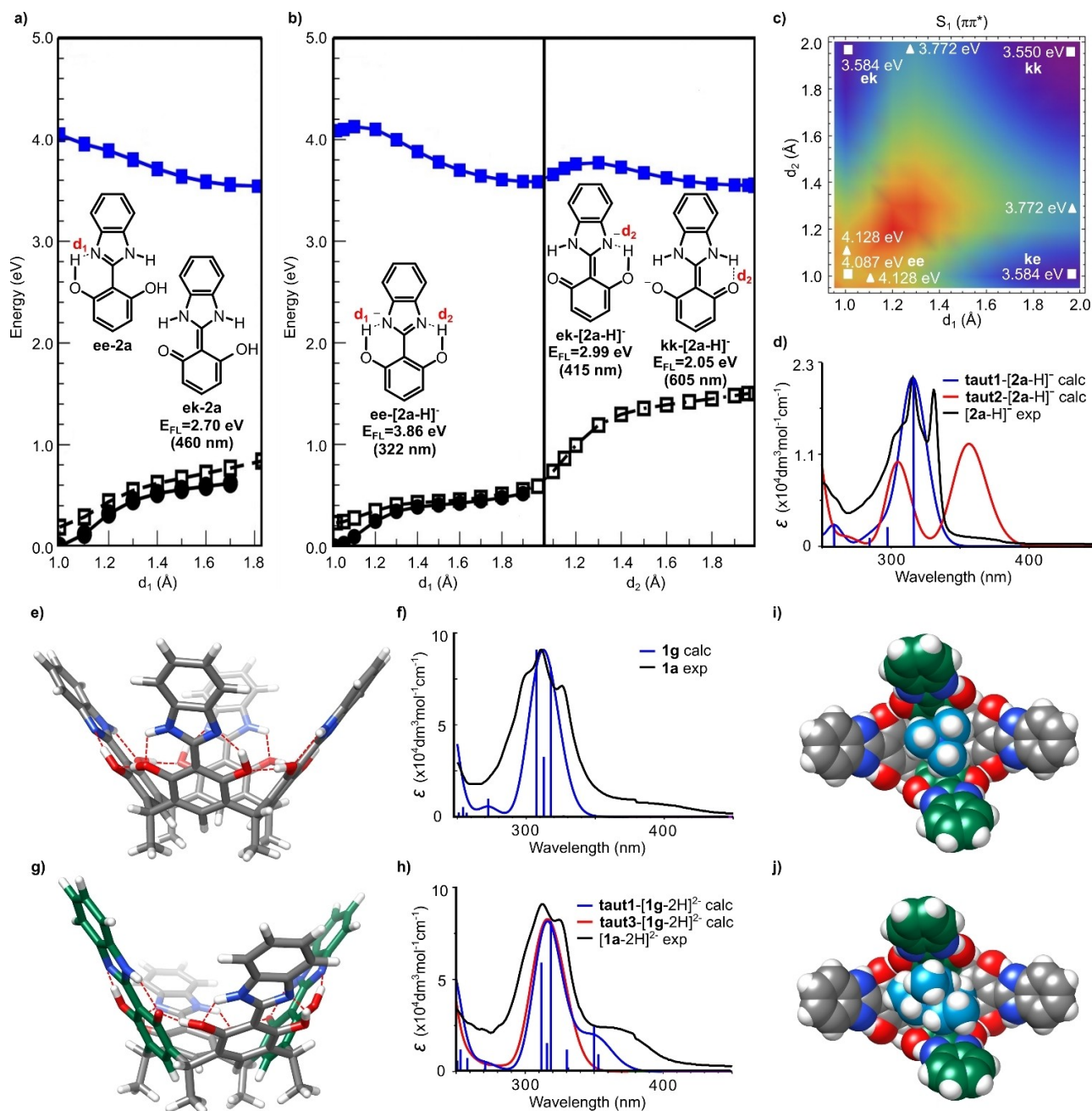
For neutral **2a** the lowest energy structure in the  $S_0$  state is planar enol-enol tautomer, **ee-2a**, which is stabilized by two intramolecular hydrogen bonds:  $\text{OH}\cdots\text{N}$  and  $\text{NH}\cdots\text{O}$  (Figure 3a). Photoexcitation of **ee-2a** populates the  $\pi\pi^*$  excited state  $S_1$ , **ee-2a**( $S_1$ ) (see Table S2) and molecule then evolves along the barrierless intramolecular proton transfer (ESIPT) pathway towards the planar enol-keto tautomer, **ek-2a** ( $S_1$ ), which is also stabilized by two hydrogen bonds. According to CC2/cc-pVDZ calculations, **ek-2a** ( $S_1$ ) emits at 2.70 eV (460 nm) and this value agrees well with the experimentally observed emission at 480 nm (2.59 eV, in THF). After the emission, the barrierless back proton transfer occurs in the  $S_0$  state, repopulating the **ee-2a** form. The non-planar conformations of **2a** either in the  $S_0$  or  $S_1$  state are higher in energy (much larger in the  $S_0$  than the  $S_1$  state, Figure S124, S125) due to double bond interunit connection.

Macrocyclic **1g**, constructed by bridging four **ee-2a** units (lowest energy tautomer of **2a**), has all hydrogen bond donors and acceptors saturated and its vase conformation is stabilized by four hydrogen bonds between the units (Figure S129). The geometry optimization retains  $C_4$  symmetry and the vase

conformation of **1g** with a hydrogen bond system that facilitates ESIPT (Figure 3e). The model agrees with  $^{13}\text{C}$  NMR spectra that show  $C_4$  symmetry of **1a** and demonstrate **ee** tautomeric forms of all units. The calculated UV spectrum for this model agrees well with the experimental UV spectrum of **1a** in THF (Figure 3f).

For the anionic monomer,  $[\mathbf{2a-H}]^-$ , in the  $S_0$  state the lowest energy tautomer is planar **ee-2a-H**<sup>-</sup>, with protons located at oxygen atoms and forming two intramolecular hydrogen bonds:  $\text{OH}_1\cdots\text{N}_1$  and  $\text{OH}_2\cdots\text{N}_2$  (Figure 3b). The **ek-2a-H**<sup>-</sup> tautomer (one proton located at the oxygen atom, two intramolecular hydrogen bonds:  $\text{O}\cdots\text{HN}$  and  $\text{OH}\cdots\text{N}$ ), is unstable. Upon photoexcitation of **ee-2a-H**<sup>-</sup> to the  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ) state, both single and double ESIPT processes are possible leading to the tautomers: **ek-2a-H**<sup>-</sup>( $S_1$ ) and **kk-2a-H**<sup>-</sup>( $S_1$ ), respectively. The lowest  $S_1$  state energy tautomer is **kk-2a-H**<sup>-</sup>( $S_1$ ) with the emission energy  $E_{\text{FL}}$  of 2.05 eV (605 nm), while the emission from **ek-2a-H**<sup>-</sup>( $S_1$ ) has the energy of 2.99 eV (415 nm). These calculations suggest that the experimentally observed emission (570 nm, 2.18 eV) originates from **kk-2a-H**<sup>-</sup>, the tautomeric form that is a result of the excited-state double-proton transfer (ESDPT). The analysis of the 2D energy surface as a function of the two OH distances indicates that ESDPT proceeds asynchronously and both steps are hindered by low-energy barriers (+0.041 eV and +0.188 eV, respectively, Figure 3c). ESDPT is a rare photophysical process that can lead up to three emission bands with the large Stokes shifts (observed also here). It was previously reported for quinoline-benzimidazoles,<sup>[16]</sup> 3-hydroxypicolinic acid,<sup>[17]</sup> bipyridine-diols,<sup>[18]</sup> benzoxazole-thiophenediol,<sup>[19]</sup> 2-hydroxyphenyl-triazoles.<sup>[20]</sup> An intermolecular ESDPT was also induced by guest binding in a bis-acridine supramolecular receptor.<sup>[21]</sup> However, ESDPT-type fluorophores have not been previously incorporated into a macrocyclic structure or served as sensitive probes for recognition.

Di-deprotonated macrocycle  $[\mathbf{1g-2H}]^{2-}$  was constructed using units **2a** and  $[\mathbf{2a-H}]^-$  positioned alternatively. Considering the number of possible tautomeric forms, conformations, and hydrogen bonding patterns, the prediction of the structure of  $[\mathbf{1g-2H}]^{2-}$  is challenging. We have constructed 16 tautomers of  $[\mathbf{1g-2H}]^{2-}$  with  $C_2$  symmetry (suggested by NMR) and optimized their geometries (DFT B3LYP/dgdzvp, Table S6, Figure S130). In none of the structures, the fully complementary system of hydrogen bonds is possible. The lowest energy structure (among the tested ones) is **taut1-1g-2H**<sup>2-</sup> with neutral units as **ee** tautomers and anionic units as **ek** tautomers (Figure 3g). Thus, the calculations suggest that anionic units stabilized within a macrocyclic scaffold have different tautomeric forms (**ek**) than the lowest energy tautomer, found for monomeric  $[\mathbf{2a-H}]^-$  (**ee**). **Taut3-1g-2H**<sup>2-</sup> with anionic unit as **ee** tautomer has energy higher by 41.4 kJ/mol. Most likely this difference originates from stabilization of phenolate negative charge by hydrogen bonds from the neighboring neutral unit. Different tautomeric forms of anionic units of the monomer and in the macrocycle were further confirmed by comparison of calculated and experimental UV spectra. For the monomer, the experimental UV spectrum  $[\mathbf{2a-H}]^-$  is reproduced well with the calculated spectrum of **ee-2a-H**<sup>-</sup> but not **ek-2a-H**<sup>-</sup> (Figure 3d) while for



**Figure 3.** Calculations of photophysical and binding properties of **2a** and **2g** in neutral and anionic forms. Minimum potential energy profiles of the ground ( $S_0$ ) and the lowest  $\pi\pi^*$  excited singlet ( $S_1$ ) states as a function of proton-transfer coordinates for: a) **2a**; b)  $[2a-H]^-$ ; c) 2D minimum potential energy surface for  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ) state as a function of two OH distances for  $[2a-H]^-$  (MP2 for  $S_0$  and CC2/cc-pVDZ for  $S_1$  in a vacuum,  $\bullet$   $S_0$ ,  $\blacksquare$  lowest singlet state  $S_1$ ,  $\square$   $S_0$  computed using the geometry of  $S_1$ ). d) Comparison of experimental and calculated UV/Vis spectra for  $[2a-H]^-$ . e) Energy-optimized structure of **1g** and f) comparison of calculated UV/Vis spectrum of **1g** and **1a**. g) Energy-optimized lowest energy tautomer of  $[1g-2H]^{2-}$  and h) comparison of calculated UV/Vis spectra with the experimental spectrum of  $[1a-2H]^{2-}$ . Energy-optimized structures of: i)  $[1g-2H]^{2-} \rightarrow Met_4N^+$ , and j)  $[1g-2H]^{2-} \rightarrow Eth_4N^+$  (all geometry optimizations for cavitands and all UV spectra at  $S_0$  state by TD-DFT WB97XD/dgdzvp in THF).

the macrocycle the experimental UV spectrum of  $[1a-2H]^{2-}$  is reproduced well with the calculated spectrum for **taut1**- $[1g-2H]^{2-}$  but not **taut3**- $[1g-2H]^{2-}$  (Figure 3h). Despite the differences in the tautomeric forms in the  $S_0$  state, the emission energy for monomer  $[2a-H]^-$  and macrocycle  $[1a-2H]^{2-}$  is similar, indicating that the emitting tautomers in the  $S_1$  state are the same – **kk**. This tautomer is the result of the excited-

state double-proton transfer (ESDPT) for  $[2a-H]^-$  while for  $[1a-2H]^{2-}$  only single excited state proton transfer (ESIPT) occurs because the first proton transfer proceeds already in the ground state induced by intramolecular interactions.

The lowest energy structure, **taut1**- $[1g-2H]^{2-}$ , has a  $C_2$ -symmetrical vase conformation with anionic units positioned more vertically than the neutral units (the opposite arrange-

ment is higher in energy by 1.4 kJ/mol (**taut1a**-[**1g-2H**]<sup>2-</sup>). Such a conformation possesses a cavity that is perfectly preorganized to bind cationic guests in proximity to negatively charged walls. The optimized models of the complexes [**1g-2H**]<sup>2-</sup>⊃Met<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (Figure 3i) and [**1g-2H**]<sup>2-</sup>⊃Eth<sub>4</sub>N<sup>+</sup> (Figure 3j) show the size of Eth<sub>4</sub>N<sup>+</sup> is optimal for the binding in the cavity and the restriction of intramolecular rotation (RIR) about phenolate-benzimidazole bonds of the anionic units. These features are responsible for strong binding and enhancement of emission. In the case of Met<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, RIR is less effective due to the smaller guest's size and this conclusion is in line with the experimentally observed weaker enhancement of emission.

## Conclusion

In conclusion, we have designed and synthesized new core-fluorescent cavitands, **T-RBIs**, based on 2-(2'-resorcinol)benzimidazole fluorophores (**RBIs**). **T-RBIs** show effective ESIPT resulting in a red shift of their emission bands. Moreover, they undergo selective deprotonation to form dianionic cavitands capable of very strong binding of alkylammonium cations. Size-selective FL response generated during this process involves a further red shift of emission and its enhancement. Detailed analysis by computational methods revealed that the mechanism of the response involves the emission from the double keto forms (causing large Stokes shifts) and recognition-induced restriction of intramolecular motion due to complexation in the cavity (causing FL enhancement). The FL enhancement is cation-selective and reflects the size match between the cation and the cavity.

The generation of FL response by core-fluorescent macrocycles through the recognition-induced restriction of intramolecular motion proved to be highly selective and sensitive, which opens the way for the construction of other turn-on type receptors based on similar assumptions. Additionally, the newly revealed photophysical properties of **RBIs**, exhibiting large, protonation-dependent Stokes shifts, together with their relatively easy synthesis make them great candidates as new ESIPT or ESDPT fluorophores for various applications in supramolecular chemistry, biology, and materials science.

## Experimental Section

**Synthesis of 1a:** The synthesis was based on an optimized general procedure (SI). Tetraformylresorcin[4]arene **S4** (100 mg, 0.106 mmol) and 1,2-diaminobenzene derivative (45.9 mg, 0.426 mmol) were dissolved in ethanol (5 ml), then Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solution (0.34 ml, 2.85 M) was added. The reaction mixture was stirred for 3 days at 80 °C. Then 1 M solution of HCl (2.12 ml) was added. The precipitate was collected and washed with water and diethyl ether. Product **1a** was obtained as orange solid, yield 78% (98 mg, 0.083 mmol). <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 298 K) δ = 7.80 (s, 1H), 7.69 (d, *J* = 6.2, 2H), 7.28 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H), 4.74 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 2.35 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.57–1.49 (m, 1H), 1.04 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 298 K) δ = 153.2, 150.3, 134.1, 127.3, 124.2, 123.1, 114.5, 100.3, 41.2, 31.2, 26.2, 22.8. **Diffusion coefficient (DOSY)** 1.6 × 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> in [D<sub>6</sub>]DMSO, diameter 1.25 nm. **HRMS**

(ESI): *m/z* calcd for C<sub>72</sub>H<sub>72</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> + H: 1177.5551 [*M* + H]<sup>+</sup>; found 1177.5566.

**Synthesis of 2a:** The synthesis was based on an optimized general procedure (SI). 2,6-dihydroxybenzaldehyde<sup>[22]</sup> (11.1 mg, 0.08 mmol) and 1,2-diaminobenzene (8.7 mg, 0.08 mmol) were dissolved in ethanol (1 ml), then Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solution (0.07 ml, 2.85 M) was added. The reaction mixture was stirred for 3 days at 80 °C. Then 1 M solution of HCl (0.5 ml) was added. The precipitate was collected and washed with water and diethyl ether. Product **2a** was obtained as brown solid, yield 66% (12 mg, 0.053 mmol). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 298 K) δ = 12.79 (brs, 1H, NH), 7.82–7.81 (m, 2H), 7.42–7.40 (m, 2H), 7.28 (t, *J* = 8.26 Hz, 1H), 6.60 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 298 K) δ = 158.2, 147.2, 133.6, 124.2, 114.4, 107.0, 99.3. **HRMS (ESI):** *m/z* calcd for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H: 227.0821 [*M* + H]<sup>+</sup>; found 227.0811.

**General procedure for UV and FL titrations:** To the solution of **1a** (C = 4 × 10<sup>-6</sup> M) in THF or DMSO (2.5 ml) a solution containing a guest (C = 0.001 M) and the macrocycle (C = 4 × 10<sup>-6</sup> M) in THF or DMSO (5 ml) was added. UV and FL spectra were recorded at room temperature on U-1900 Spectrophotometer (UV/Vis) and F-7000 FL Spectrophotometer. Excitation was at isosbestic points (UV spectra) and experiments were repeated twice.

**General procedure for <sup>1</sup>H NMR titrations:** To the solution of **1a** (C = 0.002 M) in [D<sub>8</sub>]THF or [D<sub>6</sub>]DMSO (0.5 ml) a solution containing a guest (C = 0.045 M) and the macrocycle (C = 0.002 M) in [D<sub>8</sub>]THF or [D<sub>6</sub>]DMSO (1 ml) was added. <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded at 303 K using Bruker 400 MHz.

## Acknowledgements

This work was supported by the National Science Centre (PJ, HJ and AS from OPUS 2017/25/B/ST5/01011). The calculations were performed at the Wroclaw Centre for Networking and Supercomputing (grant no. 299) and the PL-Grid infrastructure. We are grateful to Dr. Piotr Cmoch for measuring NMR spectra.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

**Keywords:** calixarenes · complexation · ESIPT · fluorescence · macrocycles

- [1] a) R. Kumar, A. Sharma, H. Singh, P. Suating, H. S. Kim, K. Sunwoo, I. Shim, B. C. Gibb, J. S. Kim, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 9657–9721; b) S. K. Kim, B.-S. Moon, J. H. Park, Y. I. Seo, H. S. Koa, Y. J. Yoon, K. D. Lee, J. Yoon, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6617–6620; c) I. Aoki, T. Sakaki, S. Tsutsui, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 89–92; d) A. Szafraniec, W. Iwanek, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 6160.
- [2] a) Y. Kubo, K. Tsuruzoe, S. Okuyama, R. Nishiyabu, T. Fujihara, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3604–3606; b) K. Otsuka, T. Kondo, R. Nishiyabu, Y. Kubo, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5782–5787; c) O. B. Berryman, A. C. Sather,

- J. Rebek, Jr., *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5232–5235; d) P. Kumar, P. Venkatakrishnan, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1295–1299; e) S. Tashiro, T. Umeki, R. Kubota, M. Shionoya, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7614–7619; f) Nitisha, P. Venkatakrishnan, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 10679–10689; g) P. Kumar, P. Venkatakrishnan, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 7787–7799; h) A. Kumar, P. Venkatakrishnan, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1390–1394.
- [3] H.-T. Feng, Y.-X. Yuan, J.-B. Xiong, Y.-S. Zheng, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7452–7476.
- [4] H. Qu, X. Tang, X. Wang, Z. Li, Z. Huang, H. Zhang, Z. Tian, X. Cao, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8814–8818.
- [5] a) J. Matysiak, A. Skrzypek, M. Karpińska, K. Czarnecka, P. Szymański, M. Bajda, A. Niewiadomy, *Biomol. Eng.* **2019**, *9*, 870; b) A. Baldisserotto, M. Demurtas, I. Lampronti, M. Tacchini, D. Moi, G. Balboni, S. Pacifico, S. Vertuani, S. Manfredini, V. Onnis, *Bioorg. Chem.* **2020**, *94*, 103396; c) K. M. Khan, Z. Shah, V. U. Ahmad, N. Ambreen, M. Khan, M. Taha, F. Rahim, S. Noreen, S. Perveen, M. I. Choudhary, W. Voelter, *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 1521–1526; d) B. A. Bhongade, V. V. Gouripur, A. K. Gadad, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 2773–2782; e) E. Verner, B. A. Katz, J. R. Spencer, D. Allen, J. Hataye, W. Hruzewicz, H. C. Hui, A. Kolesnikov, Y. Li, C. Luong, A. Martelli, K. Radika, R. Rai, M. She, W. Shrader, P. A. Sprengeler, S. Trapp, J. Wang, W. B. Young, R. L. Mackman, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 2753–2771; f) M. M. Karpińska, J. Matysiak, A. Niewiadomy, *Arch. Pharmacol. Res.* **2011**, *34*, 1639–1647.
- [6] a) A. Bino, A. Baldisserotto, E. Scalambra, V. Dissette, D. E. Vedaldi, A. Salvador, E. Durini, S. Manfredini, S. Vertuani, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2017**, *32*, 527–537; b) A. Tavman, A. Çınarlı, D. Gürbüz, A. S. Birteksöz, *J. Iran. Chem. Soc.* **2012**, *9*, 815–825; c) F. Han, X. Zhang, J. Zhang, Y. Wei, X. Zhang, W. Huang, H. Xu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5183–5186; d) D. Wu, Y. Zhao, K. Zeng, G. Yang, *J. Polym. Sci. Part A* **2012**, *50*, 4977–4982.
- [7] M. Grajda, M. Wierzbicki, P. Cmoch, A. Szumna, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11597–11601.
- [8] H. Jędrzejewska, M. Wierzbicki, P. Cmoch, K. Rissanen, A. Szumna, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13760–13764; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13980–13984.
- [9] a) D. Maity, M. G. B. Drew, J. F. Godsell, S. Roy, G. Mukhopadhyay, *Transition Met. Chem.* **2010**, *35*, 197–204; b) R. K. Bagautdinova, L. K. Kibardina, A. R. Burirov, A. G. Strel'nik, M. A. Pudovik, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 326–330; c) M.-Y. Duan, J. Li, Y. Xi, X.-F. Lü, J.-Z. Liu, G. Mele, F.-X. Zhang, *J. Coord. Chem.* **2010**, *63*, 90–98.
- [10] a) N. K. Beyeh, A. Valkonen, K. Rissanen, *Supramol. Chem.* **2009**, *21*, 142–148; b) N. K. Beyeh, K. Rissanen, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 769–780; c) H. Mansikkamäki, M. Nissinen, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **2002**, 1902–1903; d) H. Mansikkamäki, M. Nissinen, C. A. Schalley, K. Rissanen, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 88–97; e) N. K. Beyeh, D. P. Weimann, L. Kaufmann, C. A. Schalley, K. Rissanen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5552–5557; f) N. K. Beyeh, M. Göth, L. Kaufmann, C. A. Schalley, K. Rissanen, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 80–85.
- [11] a) M. Chwastek, P. Cmoch, A. Szumna, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4540–4544; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 4590–4594; b) M. Chwastek, P. Cmoch, A. Szumna, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5350–5358; c) E. R. Abdurakhmanova, P. Cmoch, A. Szumna, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 5095–5103.
- [12] a) S. Bartoli, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8307–8315; b) F. Hof, L. Trembleau, E. C. Ullrich, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3150–3153; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3258–3261; c) R. Carrillo, M. J. Hynes, V. S. Martin, T. Martin, F. Pinacho Crisóstomo, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2912–2915; d) B. Bibal, *Supramol. Chem.* **2018**, *30*, 243–254.
- [13] S. Sahu, M. Das, G. Krishnamoorthy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 11081–11090.
- [14] V. S. Patil, V. S. Padalkar, A. B. Tathe, V. D. Gupta, N. Sekar, *J. Fluoresc.* **2013**, *23*, 1019–1029.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16*, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [16] G. Kumar, K. Paul, V. Luxami, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 12866–12874.
- [17] M. F. Rode, A. L. Sobolewski, *Chem. Phys.* **2012**, *409*, 41–48.
- [18] a) J. Zhao, X. Liu, Y. Zheng, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4002–4008; b) R. Dutta, A. Pyne, D. Mondal, N. Sarkar, *ACS Omega* **2018**, *3*, 314–328; c) S. Mandal, S. Ghosh, C. Banerjee, J. Kuchlyan, N. Sarkar, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 6789–6800; d) D. De, A. Datta, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1032–1037.
- [19] a) P. M. Vérité, C. A. Guido, D. Jacquemin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 2307–2317; b) Y. Hao, Y. Chen, *Dyes Pigm.* **2016**, *129*, 186–190.
- [20] S. Sahu, M. Das, A. K. Bhartia, G. Krishnamoorthy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 27131–27139.
- [21] H.-C. Chou, C.-H. Hsu, Y.-M. Cheng, C.-C. Cheng, H.-W. Liu, S.-C. Pu, P.-T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1650–1651.
- [22] X. Huang, J. Liu, J. Sheng, X. Song, Z. Du, M. Li, X. Zhang, Y. Zou, *Green Chem.* **2018**, *20*, 804.

Manuscript received: October 6, 2022

Accepted manuscript online: October 10, 2022

Version of record online: November 14, 2022





# Remote control of anion binding by CH-based receptors†

 Paulina Jurek,  Marek P. Szymański  and Agnieszka Szumna \*

 Cite this: *Chem. Commun.*, 2024, 60, 3417

 Received 11th December 2023,  
 Accepted 26th February 2024

DOI: 10.1039/d3cc06038a

rsc.li/chemcomm

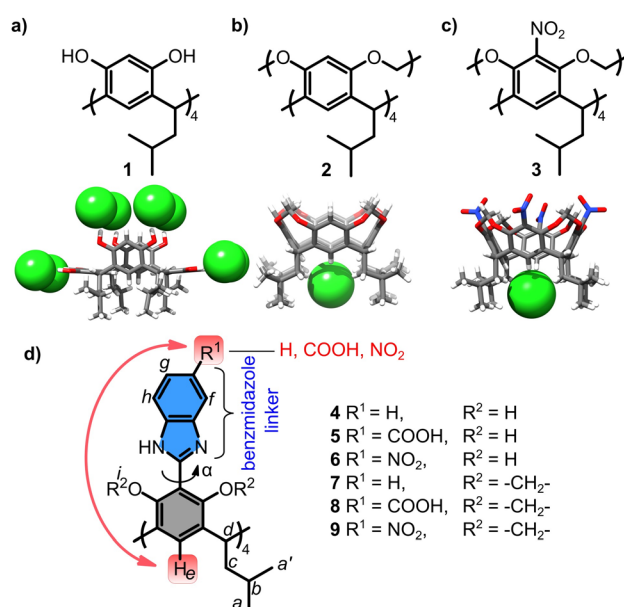
**We show that the substitution of tetra(benzimidazole)resorcin[4]arenes with electron withdrawing groups on the upper rim enhances anion binding at the opposite edge by more than three orders of magnitude. Moreover, selective anion binding at either the OH/NH or CH binding sites is demonstrated.**

Organic and inorganic anions of various shapes and properties are inherently present in biotic and abiotic environments. Their selective detection and capture by anion receptors constitute an important subfield of supramolecular chemistry<sup>1</sup> and find applications in extraction,<sup>2</sup> sensing,<sup>3</sup> catalysis,<sup>4</sup> materials science,<sup>5</sup> and drug discovery.<sup>6</sup> Classical hydrogen-bond-forming anion receptors are based on NH or OH groups.<sup>7</sup> Recently, there has been a burgeoning interest in CH-based anion receptors due to their resistance to deprotonation.<sup>8,9</sup> Although the CH...anion hydrogen bond is weaker than the classical hydrogen bond,<sup>10</sup> high-density multipoint interactions and polarisation effects significantly amplify the binding affinity of CH-based receptors for anions. Polarisation effects induced by electron withdrawing groups (EWGs) are typically observed for CH donors that constitute a part of the aromatic rings (e.g. 1,2,3-trifluorobenzenes or 1,2,3-triazoles)<sup>11</sup> or acyclic systems (e.g. cyanostilbenes<sup>12</sup> or nitrones<sup>13</sup>). In this paper, we demonstrate that (1) a CH donor can also be located at a  $\pi$ -electron-rich aromatic ring, and (2) its polarisation can originate from remote unconjugated positions.<sup>14</sup> These discoveries significantly expand the design principles for constructing and modulating the properties of CH-based anion receptors.

Resorcin[4]arenes are  $\pi$ -electron-rich macrocycles known to interact with cationic guests.<sup>15</sup> However, recently, we<sup>16,17</sup> and others<sup>18</sup> demonstrated that resorcin[4]arenes can also interact with anions in numerous different ways. Those possessing OH groups, e.g. **1**, bind anions *via* classical OH...anion hydrogen

bonds (Fig. 1a).<sup>16</sup> Those with Oalk groups, e.g. **2** and **3**, interact with anions at the lower rim *via* CH...anion hydrogen bonds (Fig. 1b and c).<sup>17</sup> The interactions of **2** with anions are weak ( $K_a(\text{Cl}^-) = 144 \text{ M}^{-1}$  in THF), but, after substitution with EWG groups ( $-\text{NO}_2$ ), as for **3**, the interactions with anions become remarkably efficient ( $K_a(\text{Cl}^-) > 10^5 \text{ M}^{-1}$  in THF). Both observations were non-trivial because **2** and **3** belong to  $\pi$ -electron-rich rings, which have not been considered before as capable of CH...anion interactions.

In this work we evaluate the possibility of remote modulation of anion binding properties using a series of resorcin[4]arenes **4–9** (Fig. 1d). Their cores are substituted with linkers (benzimidazoles) and their properties are modulated by increasing the



**Fig. 1** Anion binding by resorcin[4]arenes based on: (a) OH...anion interactions [ref. 16]; (b) and (c) CH...anion interactions [ref. 17]; (d) receptors studied in this work along with the notation of signals for NMR and definition of torsion  $\alpha$  angle.

Institute of Organic Chemistry Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, Warsaw 01-224, Poland. E-mail: agnieszka.szumna@icho.edu.pl

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthetic procedures, NMR spectra, details of titrations and theoretical calculations, and coordinates of calculated structures. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3cc06038a>



EWG character of the substituent at the linker ( $R^1 = -H, -COOH, -NO_2$ ). It should be noted that the linker is attached to resorcinol rings *via* a single aryl-aryl bond; therefore, it is not conjugated and can adopt various dihedral angles between the aromatic units ( $\alpha = 0-90^\circ$ ). Additional modulation comes from modifications of hydroxyl groups ( $R^2 = H$  or  $-CH_2-$ ) that alter the electronic properties of the basic core, modulate the  $\alpha$  angle, and can also form a competitive OH/NH-type binding site. Compounds **4**, **5**, **7**, and **8** were synthesized previously for a different purpose.<sup>19</sup> The synthesis of **6** and **9** is reported in the ESI.†

For the initial assessment of the properties, DFT calculations<sup>20</sup> were performed for **3a-9a** (analogues of **3-9** devoid of lower rim alkyl substituents, which have a negligible influence on the relevant parameters, Fig. S36, ESI†), **10** (monomer) and **11** (a derivative with nitrophenylene substituent). The results show a surprisingly large variation of the electrostatic surface potentials (ESPs, Fig. 2) at the lower rim depending on (a) remote substitution at the upper rim, and (b) substitution of OH groups. Derivatives **4a-6a**, which contain free OH groups, form 12 intramolecular hydrogen bonds, which stabilize conformations with coplanar phenolic and benzimidazole rings ( $\alpha = 1^\circ \pm 1^\circ$ ). The ESP potential at the lower rim becomes more positive with the increase of the electron-withdrawing character of the substituent at the upper rim ( $-H < -COOH < -NO_2$ ) and reaches  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  for **6a**. For *O*-bridged derivatives **7a-9a**, due to a lack of intramolecular hydrogen bonds, the benzimidazole and resorcinol rings are twisted ( $\alpha = 35^\circ \pm 1^\circ$ ). Despite this twist, which reduces the resonance effects, the ESPs at the lower rim are also largely affected by the upper rim EWG substituents and reach even  $221 \text{ kJ mol}^{-1}$  for **9a**. It should be noted that the ESPs reach higher values for *O*-bridged derivatives than for their analogues with free OH groups (*e.g.*, compare **6a** and **9a**). Furthermore, the crucial role of the concentration of ESP in the apex area is clearly seen by the comparison of **9a** with monomer **10** ( $87 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\alpha = 26^\circ$ ). In summary, theoretical calculations suggest that substituent effects transfer over large distances and even through a system of twisted biaryl connections. These remote modulations result in ESP values for **9a** ( $221 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) that are only slightly lower than for resorcinarene **3a** ( $247 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),<sup>17</sup> in which the EWG substituent is directly attached to the core.

To experimentally support the above hypotheses, anion binding properties were evaluated by  $^1\text{H}$  NMR titration of **4-6** with  $\text{But}_4\text{NBr}$  in  $\text{THF-d}_8$  and **6**, **8**, and **9** in mixtures of  $\text{THF-d}_8$ : $\text{DMSO-d}_6$  (for solubility reasons). We were unable to obtain **7** of purity suitable for titrations (due to co-eluting partially substituted derivatives); therefore, **7** was excluded from the quantitative determination of  $K_a$ , but qualitative experiments show that it follows the trends observed for other derivatives.

During the  $^1\text{H}$  NMR titrations of **4-9** with  $\text{But}_4\text{NBr}$ , the most pronounced changes were observed for the  $\text{H}_e$  signals ( $+0.8 \text{ ppm}$ ), and  $\text{H}_c$  ( $+0.5 \text{ ppm}$ ) indicating that anion binding occurs in the apex area of the lower rim (Fig. 3). The  $K_a(\text{Br}^-)$  values increase in the order  $4 < 5 < 6 < 8 < 9$  (Table 1). The results show that the  $\text{Br}^-$  binding affinity increases by two orders of magnitude ( $68 \text{ M}^{-1}$  for **4** and  $6000 \text{ M}^{-1}$  for **6**). A further increase in  $\text{Br}^-$

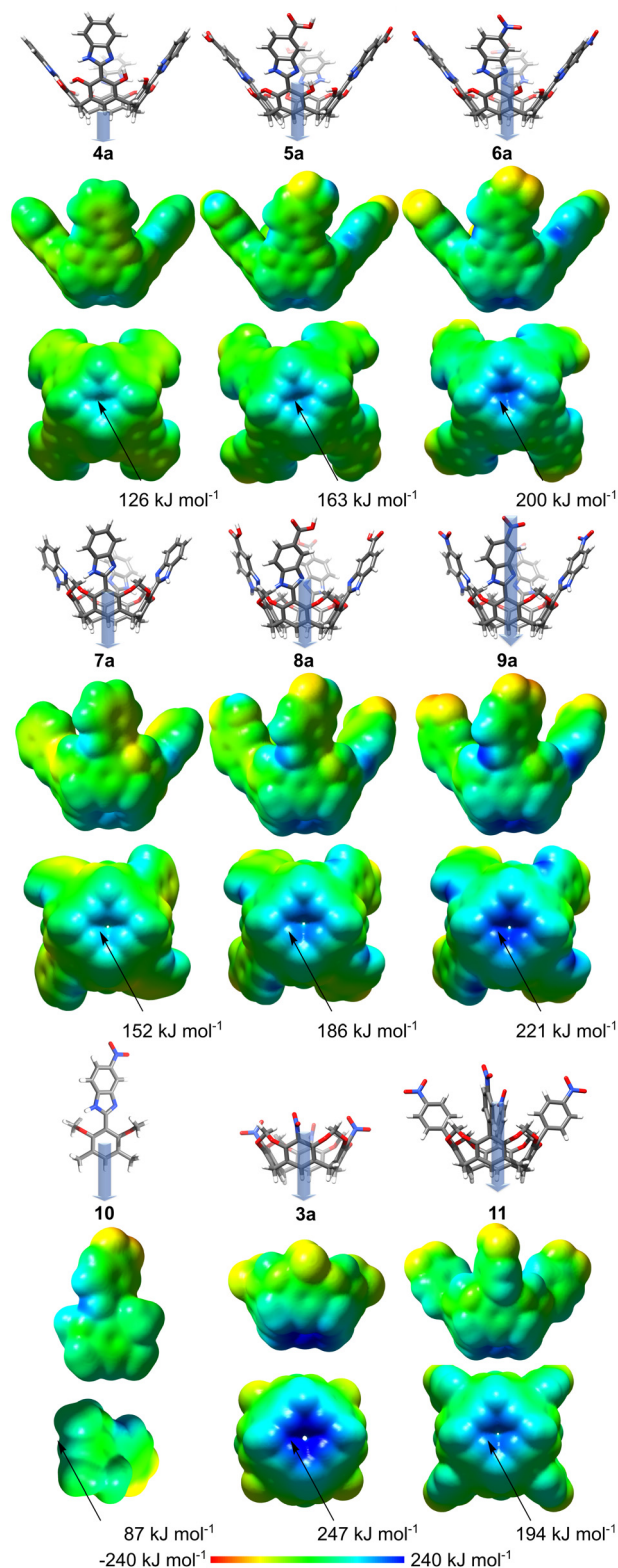


Fig. 2 Theoretical calculations of molecular properties by DFT B3LYP 6-31+G(D,P) using the SMD solvent model (THF). ESPs are mapped on electron density isosurfaces ( $0.0004 \text{ e au}^{-3}$ ), and relative dipole moment values ( $\mu$ , D) are depicted as blue-grey arrows.



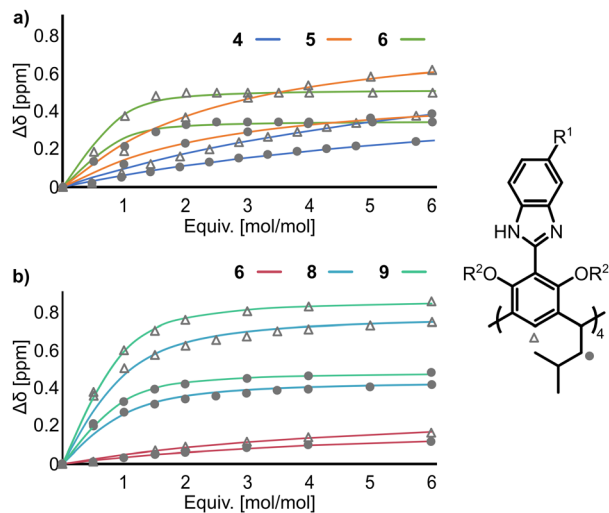


Fig. 3  $^1\text{H}$  NMR titrations of receptors **4–9** (2 mM) with  $\text{But}_4\text{NBr}$  (a) in  $\text{THF-d}_8$  and (b) in  $\text{THF-d}_8:\text{DMSO-d}_6$  (9 : 1, v : v).

binding affinity by more than an order of magnitude was observed upon *O*-bridging –  $K_a(\mathbf{9}, \text{Br}^-)$  in  $\text{THF-d}_8:\text{DMSO-d}_6$ , 90:10, v:v, is almost 30 times higher than  $K_a(\mathbf{6}, \text{Br}^-)$  in the same solvent. This trend agrees with the calculated ESPs and proves experimentally that the effect of remote EWG substitution on anion binding at the binding site is remarkable (reaching more than three orders of magnitude).

The mechanism by which the effect of the EWG group is transferred over such a large distance and through twisted aryl-aryl bonds is not fully clear to us, and, most likely, many factors

Table 1 Apparent association constants  $K_a$  ( $\text{M}^{-1}$ ) for anion binding in various solvents (1 : 1 model, determined by  $^1\text{H}$  NMR titrations with  $\text{But}_4\text{NX}$ )

Receptor	Anion	THF	THF : DMSO 98 : 2, v : v	THF : DMSO 90 : 10, v : v
<b>4</b>	$\text{Br}^-$	68 ( $\pm 1\%$ )	34 ( $\pm 1\%$ )	< 10
<b>5</b>	$\text{Br}^-$	270 ( $\pm 4\%$ )	< 10	< 10
<b>6</b>	$\text{Br}^-$	6000 ( $\pm 25\%$ )	800 ( $\pm 24\%$ )	124 ( $\pm 3\%$ )
<b>8</b>	$\text{Br}^-$	— <sup>a</sup>	— <sup>a</sup>	1800 ( $\pm 6\%$ )
<b>9</b>	$\text{Br}^-$	— <sup>a</sup>	7000 ( $\pm 14\%$ )	3400 ( $\pm 6\%$ )
<b>9</b>	$\text{Cl}^-$	— <sup>a</sup>	1900 ( $\pm 11\%$ )	760 ( $\pm 6\%$ )
<b>9</b>	$\text{I}^-$	— <sup>a</sup>	2900 ( $\pm 23\%$ )	— <sup>b</sup>
<b>9</b>	$\text{ClO}_4^-$	— <sup>a</sup>	450 ( $\pm 2\%$ )	— <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Determination not possible due to low solubility. <sup>b</sup> Titrations were not performed.

are correlated. Apparently, the resonance effect is not determining, because of the insensitivity of the effects to the aryl-aryl dihedral angle (compare **6a** and **9a**). Inductive effects and the polarisability seem to play a crucial role. This is illustrated by the comparison of the ESP values for **9a**, which possesses long polarisable benzimidazole linkers ( $\text{H}_e \cdots \text{NO}_2$  11.1 Å), with **11**, which possesses a shorter but less polarisable phenylene linker ( $\text{H}_e \cdots \text{NO}_2$  = 9.2 Å). As a result of these two factors, large dipole moments of the receptors are induced, which seem to be correlated with anion binding affinity.

The selectivity of the receptors is determined by several factors, including spatial fit and the strength of the interactions. Receptor **9** favours  $\text{Br}^-$  over  $\text{Cl}^-$  by a factor of 3.7 (Table 1), despite  $\text{Cl}^-$  forming stronger hydrogen bonds, indicating that the binding site may have geometric preference for  $\text{Br}^-$ . Unprecedented site-selective binding is demonstrated for receptor **6**, which possesses free OH groups. The comparison of the titrations of **6** with  $\text{But}_4\text{NCl}$  and  $\text{But}_4\text{NBr}$  in  $\text{THF-d}_8$  (Fig. 4) suggests that receptor **6** binds to  $\text{Br}^-$  on the lower rim while  $\text{Cl}^-$  on the upper rim. Thus, during  $\text{Br}^-$  binding, the  $\text{H}_e$  signal is downfield shifted, indicating binding in the lower rim (Fig. 4b and d). On the contrary, during  $\text{Cl}^-$  binding all signals of **6** substantially broaden and, after lowering of the temperature, substantial downfield shifts of its OH/NH signals are observed (Fig. 4c and Fig. S34, ESI<sup>†</sup>). The  $\text{H}_d$  signal splits into two, of which only one shifts substantially downfield and the changes saturate after 2 equiv. of  $\text{Cl}^-$  are added (Fig. S33, ESI<sup>†</sup>). This is in agreement with the binding of two  $\text{Cl}^-$  in the upper rim, between the arms in the opposite corners of the macrocycle, using  $\text{OH}/\text{NH} \cdots \text{Cl}^-$  hydrogen bonds (Fig. 4e). The geometry-optimized structure of **6a**·( $\text{Cl}^-$ )<sub>2</sub> has  $C_{2v}$  symmetry, which is in agreement with the observed doubling of the signals, downfield shift of eight out of 12 NH/OH signals and two of the four  $\text{H}_d$  signals. The hypothetical geometry-optimized structure **6a**·( $\text{Br}^-$ )<sub>2</sub> has less favourable geometry (e.g. less hydrogen bonds, ESI<sup>†</sup>). This site-selective  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  binding can result from geometrical reasons. It can also originate from the fact that  $\text{Cl}^-$  is a ‘hard’ anion and therefore prefers a ‘hard’ binding site, whereas  $\text{Br}^-$  has a more diffuse charge and therefore a higher affinity toward a more surface-diffused CH-based binding site.

In summary, we have introduced novel macrocyclic anion receptors derived from benzimidazole functionalized resorcin[4]-arenes. Our findings demonstrate that substituting an electron-withdrawing group at the upper rim can remarkably enhance anion

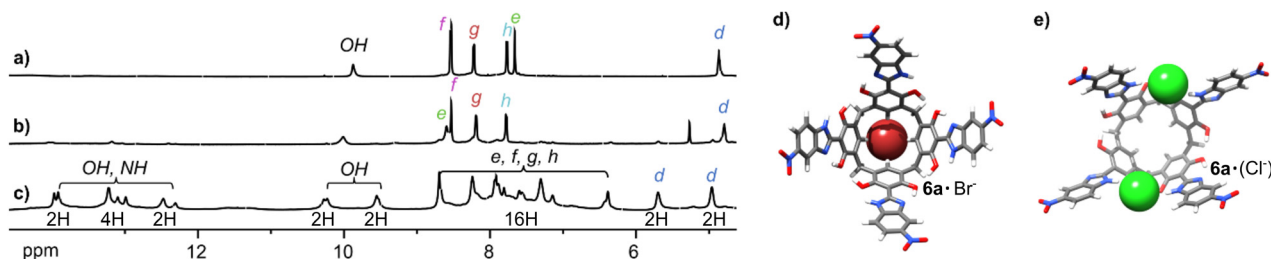


Fig. 4 Anion binding modes for receptor **6**.  $^1\text{H}$  NMR spectra of: (a) **6**; (b) **6** +  $\text{But}_4\text{NBr}$ ; (c) **6** +  $\text{But}_4\text{NCl}$  (2 mM each,  $\text{THF-d}_8$  at 233 K). Suggested structures of: (d) **6a**· $\text{Br}^-$ ; (e) **6a**·( $\text{Cl}^-$ )<sub>2</sub>.





binding at remote lower rim positions by more than three orders of magnitude. Specifically, Br<sup>-</sup> is bound at the lower rim apex of the cone through CH<sup>-</sup>··anion hydrogen bonds. The cone geometry plays a pivotal role in generating a positive electrostatic potential and a large vertical dipole moment for the receptor. Additionally, we have unveiled an unexpected site-selective differentiation in the binding of Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup>. The Cl<sup>-</sup> anions exhibit a preference for OH/NH-based binding sites, whereas the Br<sup>-</sup> anions favour the CH-based binding site within the same receptor.

This work was supported by the National Science Centre, Poland (OPUS 2021/41/B/ST4/01650). The calculations were performed at the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (grant no. 299).

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Notes and references

- 1 P. Molina, F. Zapata and A. Caballero, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 9907; L. Chen, S. N. Berry, X. Wu, E. N. W. Howe and P. A. Gale, *Chemistry*, 2020, **6**, 61; N. H. Evans and P. D. Beer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 11716; L. K. Macreadie, A. M. Gilchrist, D. A. McNaughton, W. G. Ryder, M. Fares and P. A. Gale, *Chemistry*, 2022, **8**, 46; J. Zhao, D. Yang, X.-J. Yang and B. Wu, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **378**, 415.
- 2 W. Liu, A. G. Oliver and B. D. Smith, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 4050; S.-Q. Chen, W. Zhao and B. Wu, *Front. Chem.*, 2022, **10**, 905563; S. K. Kim, J. Lee, N. J. Williams, V. M. Lynch, B. P. Hay, B. A. Moyer and J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 15079; K. Gloe, H. Stephan and M. Grotjahn, *Chem. Eng. Technol.*, 2003, **26**, 1107.
- 3 R. M. Duke, E. B. Veale, F. M. Pfeffer, P. E. Kruger and T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3936; N. Busschaert, C. Caltagirone, W. V. Rossom and P. A. Gale, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 8038.
- 4 D. D. Ford, D. Lehnerr, C. R. Kennedy and E. N. Jacobsen, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 4616; A. Kerckhoffs, I. Moss and M. J. Langton, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 51; M. Li, Z. Zhang, Y. Yan, W. Lv, Z. Li, X. Wang and Y. Tao, *Nat. Synth.*, 2022, **1**, 815; G. Hirata and H. Maeda, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 2853.
- 5 W. Zhao, J. Tropp, B. Qiao, M. Pink, J. D. Azoulay and A. H. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 2579; N. G. White and M. J. MacLachlan, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 6245.
- 6 N. Busschaert and P. A. Gale, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 1374; J. de Jong, J. E. Bos and S. J. Wezenberg, *Chem. Rev.*, 2023, **123**, 8530; L. Martínez-Crespo and H. Valkenier, *ChemPlusChem*, 2022, **87**, e202200266; H. Li, H. Valkenier, A. G. Thorne, C. M. Dias, J. A. Cooper, M. Kieffer, N. Busschaert, P. A. Gale, D. N. Sheppard and A. P. Davis, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 9663.
- 7 G. I. Vargas-Zúñiga and J. L. Sessler, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **345**, 281; J. Gomez-Vega, J. M. Soto-Cruz, O. Juárez-Sánchez, H. Santacruz-Ortega, J. C. Gálvez-Ruiz, D. O. Corona-Martínez, R. Pérez-González and K. O. Lara, *ACS Omega*, 2022, **7**, 22244; S. J. Wezenberg and B. L. Feringa, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 324; S. Kundu, T. K. Egboluche and M. A. Hossain, *Acc. Chem. Res.*, 2023, **56**, 1320; P. R. Brotherhood and A. P. Davis, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3633; F. M. Pfeffer, K. F. Lima and K. J. Sedgwick, *Org. Biomol. Chem.*, 2007, **5**, 1795; P. A. Gale, *Chem. Commun.*, 2008, 4525; P. A. Gale, J. R. Hiscock, N. Lalaoui, M. E. Light, N. J. Wells and M. Wenzela, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 5909; M. J. Chmielewski, M. Charon and J. Jurczak, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 3501; K. M. Båk, K. Chabuda, H. Montes, R. Quesada and M. J. Chmielewski, *Org. Biomol. Chem.*, 2018, **16**, 5188; L. S. Yakimova, D. N. Shurpika and I. I. Stoikov, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 12462; S. O. Kang, R. A. Begum and K. Bowman-James, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 7882; M. J. Chmielewski, A. Szumna and J. Jurczak, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 8699; S. A. Boer, E. M. Foyle, C. M. Thomas and N. G. White, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 2596.
- 8 M. J. Langton, C. J. Serpell and P. D. Beer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 1974; L. M. Eytel, H. A. Fargher, M. M. Haley and D. W. Johnson, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 5195; J. Cai and J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6198; M. A. Majewski, Y. Hong, T. Lis, J. Gregoliński, P. J. Chmielewski, J. Cybińska, D. Kim and M. Stępień, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 14072; H. Zhu, B. Shi, K. Chen, P. Wei, D. Xia, J. H. Mondal and F. Huang, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 5054; H. Valkenier, O. Akrawi, P. Jurček, K. Sleziaková, T. Lizal, K. Bartik and V. Šindelář, *Chemistry*, 2019, **5**, 429; C. Rando, J. Vázquez, J. Sokolov, Z. Kokan, M. Nečas and V. Šindelář, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, **61**, e202210184; S. Kaabel, J. Adamson, F. Topić, A. Kiesilä, E. Kalenius, M. Öeren, M. Reimund, E. Prigorchenko, A. Lökene, H. J. Reich, K. Rissanen and R. Aav, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 2184.
- 9 D. Mondal, M. Ahmad, P. Panwaria, A. Upadhyay and P. Talukdar, *J. Org. Chem.*, 2022, **87**, 10.
- 10 V. S. Bryantsev and B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 82823.
- 11 I. Bandyopadhyay, K. Raghavachari and A. H. Flood, *Chem. Phys. Chem.*, 2009, **10**, 2535; V. Haridas, S. Sahu, P. P. Praveen Kumar and A. R. Sapala, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 12594; Y. Liu, W. Zhao, C. H. Chen and A. H. Flood, *Science*, 2019, **365**, 159; S. Mirzaei, V. M. Espinoza Castro and R. Hernandez Sanchez, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 2026.
- 12 S. Lee, C.-H. Chen and A. H. Flood, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 704.
- 13 X. He, R. R. Thompson, S. A. Clawson, F. R. Fronczek and S. Lee, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 4624.
- 14 When this paper was under review, a paper showing an influence of remote inductive effects on anion binding was released, see: M. Chvojka, D. Madea, H. Valkenier and V. Šindelář, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2023, e202318261.
- 15 N. K. Beyeh, A. Valkonen and K. Rissanen, *Supramol. Chem.*, 2009, **21**, 142; N. K. Beyeh and K. Rissanen, *Isr. J. Chem.*, 2011, **51**, 769; H. Mansikkamäki, M. Nissinen and K. Rissanen, *Chem. Commun.*, 2002, 1902; H. Mansikkamäki, M. Nissinen, C. A. Schalley and K. Rissanen, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 88; N. K. Beyeh, D. P. Weimann, L. Kaufmann, C. A. Schalley and K. Rissanen, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 5552; N. K. Beyeh, M. Göth, L. Kaufmann, C. A. Schalley and K. Rissanen, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, 80.
- 16 M. Chwastek, P. Cmoch and A. Szumna, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 4540; M. Chwastek, P. Cmoch and A. Szumna, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 5350; E. R. Abdurakhmanova, P. Cmoch and A. Szumna, *Org. Biomol. Chem.*, 2022, **20**, 5095.
- 17 E. R. Abdurakhmanova, D. Mondal, H. Jędrzejewska, P. Cmoch, O. Danylyuk, M. J. Chmielewski and A. Szumna, *ChemRxiv*, 2023, preprint, DOI: [10.26434/chemrxiv-2023-0f7tx](https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-0f7tx).
- 18 S. S. Zhu, H. Staats, K. Brandhorst, J. Grunenberg, F. Gruppi, E. Dalcanale, A. Lützen, K. Rissanen and C. A. Schalley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 788.
- 19 P. Jurek, H. Jędrzejewska, M. F. Rode and A. Szumna, *Chem. – Eur. J.*, 2023, **29**, e2022031; P. Jurek, M. F. Rode, M. P. Szymański, M. Banasiewicz and A. Szumna, *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 10642.
- 20 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 16 (Revision C.01)*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2016.





Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11, 10642

## Macrocyclic luminophores under confinement in a polymeric matrix – induction of large-Stokes shift by inter-unit proton transfer†

Paulina Jurek,<sup>a</sup> Michał F. Rode,<sup>b</sup> Marek P. Szymański,<sup>a</sup> Marzena Banasiewicz<sup>b</sup> and Agnieszka Szumna<sup>\*a</sup>

We demonstrate that semi-rigid macrocyclic compounds, tetra(naphthimidazole)resorcin[4]arenes, consisting of four naphthimidazole-resorcinol units, exhibit large bathochromic shifts of emission upon embedding in the polymeric matrix. The mechanism of generation of the large Stokes shift involves inter-unit proton transfer that leads to charge-separated emissive species. This process requires proximity of the units and intramolecular stabilization of the charge-separated tautomers and therefore is unique for the macrocyclic geometry. The mechanism of tautomerization was verified experimentally and supported by theoretical calculations of the absorption and emission properties obtained at the CC2/aug-cc-pVDZ theory level which proved that intramolecular inter-unit proton transfer leads to the formation of emissive cationic and anionic groups within the macrocycle. The process is observed in the solution, but it is considerably enhanced by a constrictive environment, allowing the synthesis of luminophore-doped PMMA materials having features that are prerequisites for applications as luminescent solar concentrators – they absorb in the UV-A region and emit in the visible range resulting in visibly transparent fluorescent polymeric materials exhibiting large Stokes shifts (~180 nm) with minimized re-absorption losses.

Received 30th May 2023,  
Accepted 12th July 2023

DOI: 10.1039/d3tc01881d

rsc.li/materials-c

## Introduction

Light-emitting molecules (luminophores) play a key role in all applications requiring signal generation (detection and imaging in biological and chemical systems) or photoinduced chemical transformations (photosynthesis, photocatalysis). For many applications, a large Stokes shift is of primordial importance because it eliminates an overlap of the absorption and emission bands.<sup>1</sup> For example, in bioimaging, a large Stokes shift eliminates self-quenching and ensures good signal quality and high resolution.<sup>2</sup> It also enables signal propagation over long distances because it eliminates intensity losses, therefore, it is highly beneficial for technologies that aim to improve the efficiency of solar energy use by harvesting incident light, *e.g.* by luminescent solar concentrators (LSCs)<sup>3,4</sup> LSCs typically consist of transparent solid material doped with luminophores that absorb light and then emit at a different

wavelength creating a glow that propagates by total internal reflection to the edge of the sheet, where it can be absorbed, *e.g.* by a narrow solar cell (Fig. 1a).<sup>5–7</sup> Simple architecture and the ability to concentrate both direct and diffuse light allow LSCs to be incorporated into diverse locations such as building windows, facade claddings, and greenhouse panels. Aesthetic requirements demand transparency within a visible region, whereas the need to avoid re-absorption loss requires luminophores with large Stokes shifts.<sup>8,9</sup>

Large Stokes shifts are typically observed for luminophores that undergo chemical transformations in the excited state.<sup>10</sup> As a result of such processes the absorption of species A leads

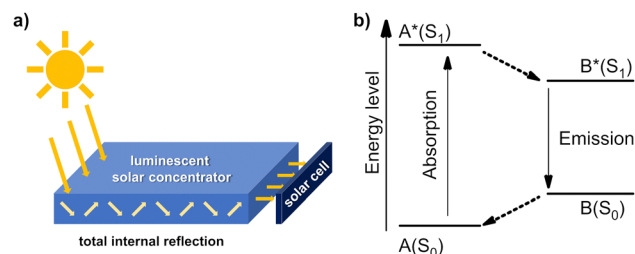


Fig. 1 (a) Working principle of the luminescent solar concentrator (LSC); (b) the mechanism of generation large Stokes shifts.

<sup>a</sup> Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland. E-mail: agnieszka.szumna@icho.edu.pl

<sup>b</sup> Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland. E-mail: mrode@ifpan.edu.pl

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthetic procedures, NMR, UV and FL spectra, quantum yields, details of theoretical calculations, coordinates of calculated structures. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3tc01881d>

to a transformation in the excited state to form species B\*, the consequent lower energy emission of which does not constitute the same electronic transition as in absorption, and, a large “apparent” Stokes shift is achieved (Fig. 1b). Thus, molecules undergoing intramolecular charge transfer (ICT),<sup>11</sup> formations of excimers/exciplexes,<sup>12</sup> excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT), or intermolecular photoacid/photobase equilibria<sup>13</sup> are known to exhibit large Stokes shifts.

Upon embedding large-Stokes-shift-luminophores in the solid polymeric matrix, their photochemical properties are affected by the local restrictive environment. On one hand, the quantum yield of luminescence can be increased as a result of the restriction of internal rotation (RIR). On the other hand, a restrictive environment can disturb the 3D structure required for excited state transformations. Therefore, the large-Stokes-shift-luminophores can be affected to a higher extent and in a more unpredictable way than “normal”-Stokes-shift-luminophores by embedding a solid matrix. In this work, we analyse the influence of a constrictive environment on macrocyclic luminophores. We demonstrate that a constrictive environment induces changes of luminescent properties of macrocyclic luminophores by the mechanisms that are not observed for non-macrocyclic analogues. In particular, the RIR processes are accompanied by intramolecular tautomerization, resulting in a large bathochromic shift of emission bands.

As a result, such macrocyclic luminophores embedded in the PMMA matrix exhibit large Stokes shifts (*ca.* 182 nm) – absorbing in the UV-A region and emitting in the visible range, resulting in visibly transparent materials with minimized reabsorption losses, demonstrating features that are pre-requisites for effective applications in LSC technologies. The crucial structural features required for such processes are analysed by a series of experiments and theoretical calculations.

## Results

### Design and initial screening of ESIPT-type macrocycles

We have recently obtained a series of semi-rigid macrocyclic luminophores – tetra(benzimidazole)resorcin[4]arenes (Fig. 2a).<sup>14</sup> The derivatives possessing OH groups, *e.g.* **1a**, demonstrated large Stokes shifts due to ESIPT. Due to the possibility of ESIPT for both rotamers, the large Stokes shift is observed even in polar solvents. The macrocyclic compounds were also prone to fluorescence enhancement by restriction of molecular motion (RIR). Those properties were unique only for macrocyclic scaffolds due to constrictive binding in the cavity. Currently, we envisioned that RIR can also be induced by embedding macrocyclic luminophores in a polymeric matrix. If molecules retain their ESIPT properties (which is likely for robust resorcinol-based derivatives), emitting polymers with large Stokes shifts and high quantum yield would

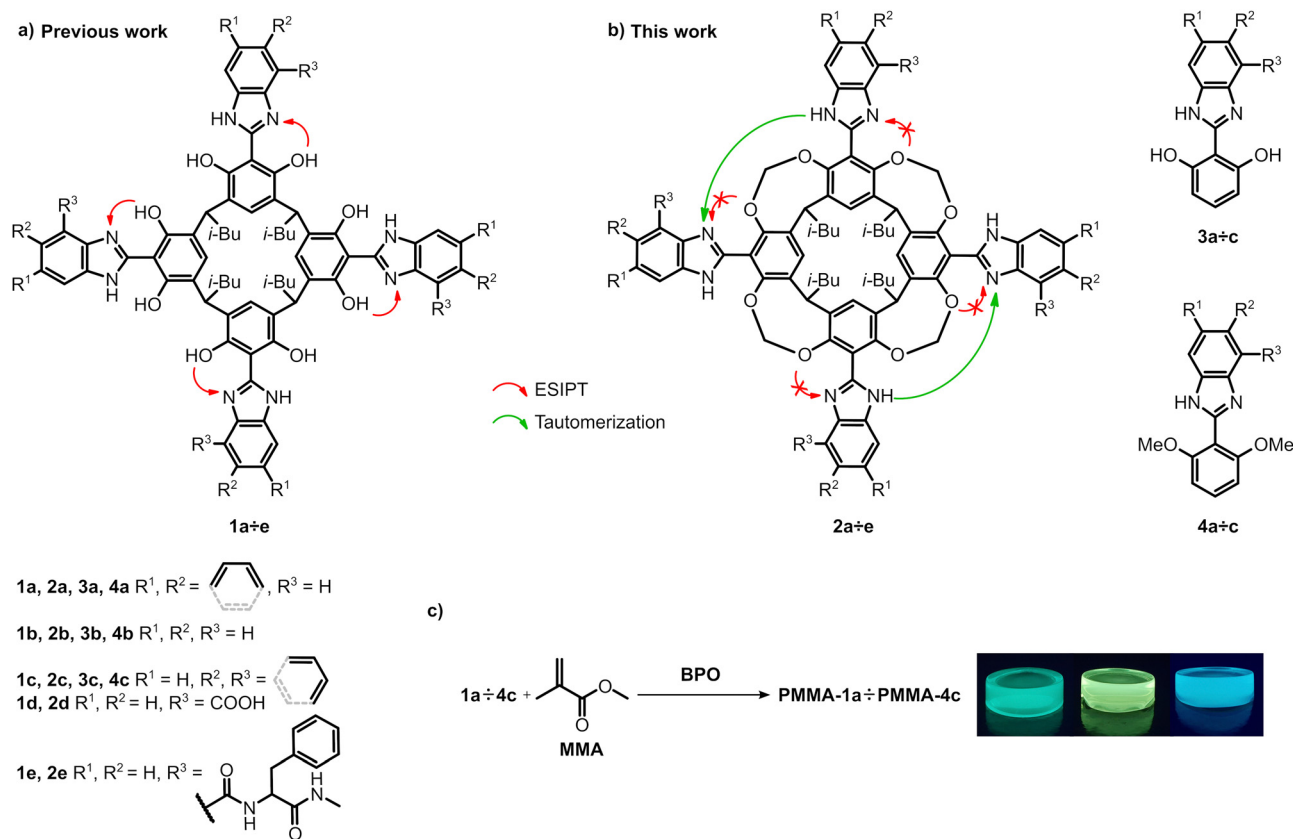


Fig. 2 The structures of macrocyclic and non-macrocyclic luminophores: (a) macrocyclic ESIPT-type luminophores;<sup>14</sup> (b) macrocyclic non-ESIPT-type luminophores and monomeric luminophores (for synthesis see ESI†); (c) preparation of fluorescent PMMA polymers (luminophore concentration 0.2% by weight).

be obtained. Considering the absorption in the UV-A region and emission in the VIS region, they can potentially be interesting for LSC applications.

Poly(methylmethacrylate) (PMMA) is one of the most transparent and durable polymeric materials and can be used as a matrix for embedding luminescent dyes for LSC applications. The luminophore-doped PMMA polymers (**PMMA-1a-4c**, Fig. 2c) were prepared by thermal polymerization of methyl methacrylate (MMA) containing luminophores **1a-4c** (0.2% by weight) initiated by benzoyl peroxide (5% by weight). The FL spectra (Fig. 3a and Fig. S22–S37, ESI<sup>†</sup>) show that, contrary to the initial assumptions, embedding ESIPT-type macrocycles, e.g. **1a** in the polymeric matrix does not meet the expectations of large Stokes shift and good QY, because QY remains low, and the ESIPT processes are hindered, resulting in enhancement of the non-ESIPT band at 350 nm. These effects are observed for both macrocyclic and non-macrocyclic derivatives and they are attributed to deformations of the molecules from the planar hydrogen-bonded conformations (being a prerequisite for effective ESIPT) caused by a constrictive environment.

### Induction of large Stokes shifts (LSS) in a polymeric matrix for non-ESIPT macrocycles

Quite unexpectedly, the opposite effect was observed for O-substituted macrocyclic compound **2a**, which, due to lack

of OH groups, does not have a possibility of ESIPT (Fig. 2b and 3b). **PMMA-2a** emits at 512 nm, which corresponds to a Stokes shift of ca. 182 nm. The non-macrocyclic analog, **PMMA-4a**, which has the same luminophore unit emits at 390 nm (Fig. 3c), suggesting that the large Stokes shift is characteristic only for the macrocyclic compound. Comparison of emission spectra of **2a** in various solvents (THF, DMSO) with **PMMA-2a** reveals that the emission band at 512 nm is also present in the solution as a second band accompanying the “normal” band at ca. 430 nm. For the non-macrocyclic **4a** only emission at 420 nm was observed in all studied solvents. The experiments were repeated several times using luminophores originating from different synthetic batches to exclude possible artifacts from trace impurities. The possible influence of traces of water (Fig. S42a, ESI<sup>†</sup>) and singlet oxygen (Fig. S40b and c, ESI<sup>†</sup>) was also excluded by control experiments.

In order to analyze the possible mechanism of generation of environment-sensitive double emission for macrocyclic **2a**, the excitation spectra were recorded in THF for the two emission bands, which proved to be distinctly different (Fig. 3d), indicating that the emitting species are different in the ground state. Additionally, solvent-dependent and concentration-dependent FL spectra indicate that the ratio between the bands changes, suggesting dynamic equilibrium (Fig. S38 and S39, ESI<sup>†</sup>).

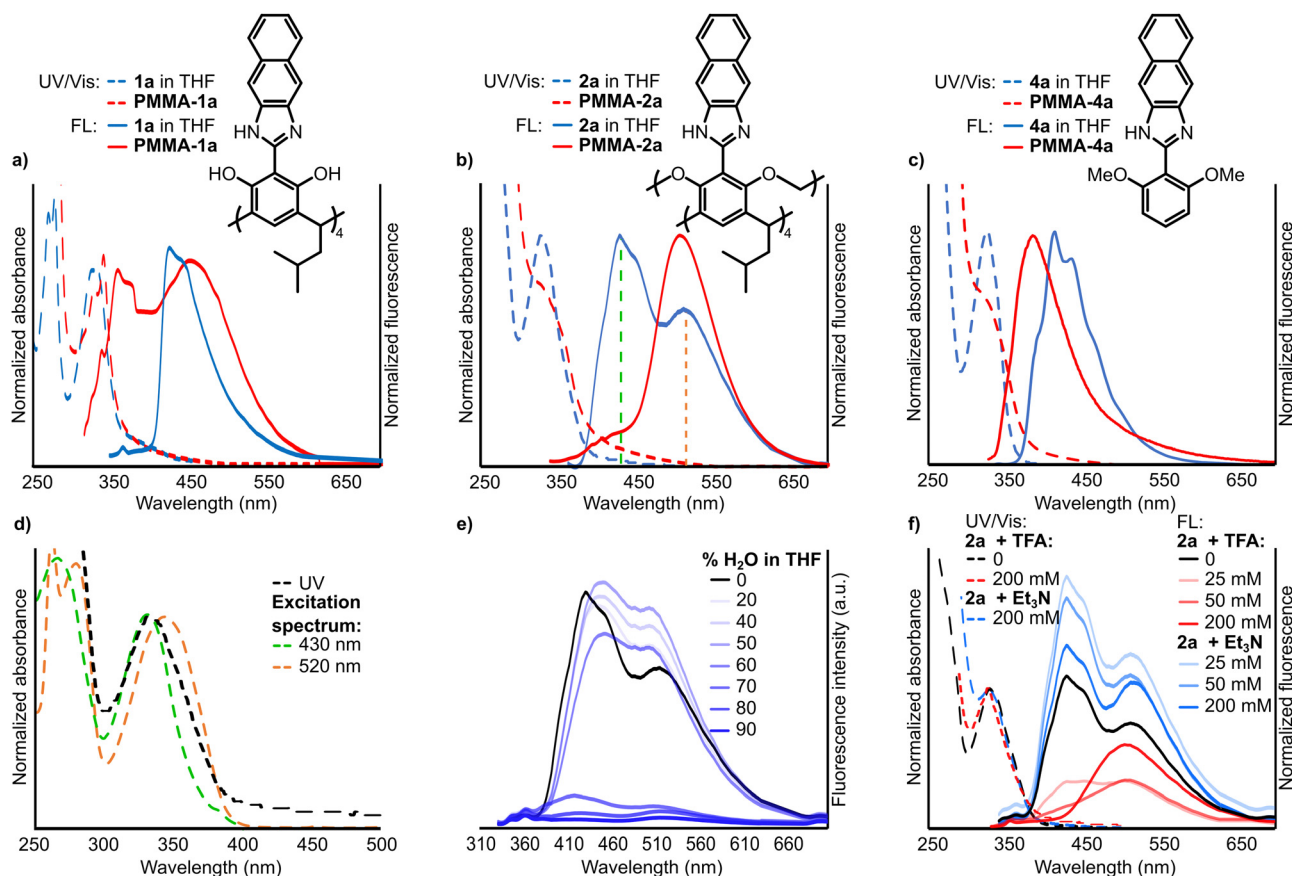


Fig. 3 Absorption (dashed lines) and emission (fluorescence, FL, solid lines) spectra in the solution (THF,  $C = 4 \times 10^{-6}$  M) and in PMMA matrix (0.2% by weight) of (a) **1a** and **PMMA-1a**; (b) **2a** and **PMMA-2a**; (c) **4a** and **PMMA-4a**; (d) excitation spectra for **2a** in THF recorded for different wavelengths; (e) FL spectra for **2a** in THF/water mixtures; (f) FL spectra of **2a** in THF upon addition of TFA.



Because double emission is characteristic only of macrocyclic compounds, the structural changes may result from the proximity of the units within a macrocyclic skeleton. We hypothesize that intramolecular inter-unit proton transfer may have occurred generating a tautomeric charge-separated structure (C-tautomer) being in the equilibrium with a neutral one (N-tautomer) and this equilibrium is environment-sensitive (Fig. 4a). The rationale behind this hypothesis comes from the consideration of non-bonding stabilization. For the N-tautomer the repulsive interactions between lone pairs of electrons of N and O preclude planar geometry, therefore the NH–O hydrogen bonds do not have optimal geometry, and the resonance between the aromatic systems is reduced. C-Tautomer can benefit from stabilization originating from the planar structure and at least four hydrogen bonds at the two positively charged units that have optimal geometry. The stabilization of positively charged units in C-tautomer form may be sufficient to pay the cost of charge separation, however, the total balance of these effects is difficult to estimate.

To support the existence of charged structures and determine their properties a series of protonation/deprotonation experiments were performed. Addition of TFA to a solution **2a** in THF results in the disappearance of the emission band assigned as the emission of N-tautomer, while the emission band characteristic for C-tautomer remains (Fig. 3f), suggesting that the emission may originate from positively charged, protonated species. The addition of a base ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) leads to an initial increase and subsequent slight decrease in the emission without affecting the relative ratio between the bands (Fig. 3f), indicating that deprotonation is either inefficient or it does not affect substantially the emission. In both cases, changes in UV spectra were small (Fig. 3f).

### Theoretical calculations

Further, the hypothesis was tested by theoretical calculations. N-Tautomers and C-tautomers were constructed and geometry optimizations were performed (DFT in the gas phase and THF with Gaussian program package).<sup>15</sup> The results indicate that N-tautomer has a  $C_4$  symmetry with all naphthimidazole units twisted with respect to the resorcinol rings (dihedral angle  $\alpha = 37^\circ$ ). Four intramolecular hydrogen bonds are formed with H...O distance of 2.29 Å. For C-tautomer the two positively charged units are planar (dihedral angle  $\alpha = 0^\circ$ ) and stabilized by four hydrogen bonds that are shorter than in the case of N-tautomer (H...O 1.97 Å). The negatively charged units are twisted, naphthimidazole fragments are positioned perpendicularly to the resorcinol ring (dihedral angle  $\alpha = 85^\circ$ ), and do not form strong hydrogen bonds. However, it is worth noting, that hydrogen atoms from the methylene bridges are pointing towards nitrogen atoms, bearing a negative charge, which may provide additional stabilization. For the optimized structures of N-tautomer and C-tautomer (DFT B3LYP/6-31++G(D,P)/SMD(THF)) absorption spectra were calculated using TD-DFT  $\omega\text{B97XD}/6-31++G(D,P)/\text{SMD(THF)}$ .<sup>15</sup> (Fig. 4). The calculated absorption bands of C-tautomer are bathochromically shifted with respect to the absorption bands of

N-tautomer by ca. 16 nm, which roughly corresponds to the difference observed for the experimental excitation bands, supporting the hypothesis that in the ground state, two tautomeric forms are present.

The emission properties were theoretically studied for the monomeric units: neutral **4a**, cationic  $[\mathbf{4a} + \text{H}]^+$ , and anionic  $[\mathbf{4a} - \text{H}]^-$  (Fig. 5) for the geometries optimized in the excited state,  $S_1$ . Dihedral angles: N–C–C–C between the imidazole ring and the resorcinol ring ( $\alpha$ ), and C–O–C–C between the resorcinol ring and the –OMe group ( $\beta_1$  and  $\beta_2$ ) are crucial for the conformation (Fig. 5a). To mimic the geometry of the macrocycle (in which the positions of methylene bridges are fixed due to cyclic structure) the  $\beta_1$  and  $\beta_2$  angles were initially set to  $100^\circ$ . The conformers for neutral **4a**, cationic  $[\mathbf{4a} + \text{H}]^+$ , and anionic  $[\mathbf{4a} - \text{H}]^-$  were constructed by varying  $\alpha$  angles and then optimized in the ground state ( $S_0$ ) with the MP2<sup>16</sup> method and in the excited state ( $S_1$ ) at the CC2<sup>17</sup>/aug-cc-pVDZ<sup>18</sup> theory level.<sup>19</sup> Additional calculations were performed without any constraints. Those calculations were done with TURBOMOLE program package.<sup>19</sup>

For neutral species, **4a**, in the lowest energy  $S_0$  state the naphthimidazole unit is twisted,  $\alpha = 40^\circ$ , and the NH group points in an opposite direction than the –OMe groups – similarly as in the macrocycle (Fig. 5b). After excitation, this conformation relaxes in the  $S_1$  excited state to the local minimum with more planar conformation ( $\alpha = 12^\circ$ ,  $E^a = 3.397$  eV). The calculated emission energy of this conformation is 3.00 eV which corresponds to  $E_{\text{FL}} = 413$  nm (with oscillator strength  $f = 0.048$ ), which is in good agreement with the experimental value for neutral form (420 nm), and also gives a large calculated Stokes shift value of 105 nm (compare  $E_{\text{FL}} = 413$  nm with absorption at 308 nm, Table S1, ESI<sup>†</sup>). It is important to note, that this conformation is the global minimum in the  $S_0$  state, but in  $S_1$  excited state global minimum is a conformation with a different arrangement of  $\beta_1$  and  $\beta_2$  angles (–OMe groups pointing down,  $E^a = 3.381$  eV,  $E_{\text{FL}} = 3.04$  eV, 408 nm,  $f = 0.114$ ). However, such  $\beta_1$  and  $\beta_2$  angles cannot be adopted in the macrocyclic structure, therefore this conformation was not considered in the analysis of the spectra.

For cationic species,  $[\mathbf{4a} + \text{H}]^+$ , (Fig. 5c) the lowest energy conformations both in the  $S_0$  and the  $S_1$  state are planar (twisted conformations are considerably higher in energy). The two NH groups form intramolecular hydrogen bonds with oxygen atoms of –OMe groups that stabilize the planar conformations both in the  $S_0$  and the  $S_1$  state. The emission energy for the  $S_1$  state minimum ( $E^a = 3.243$  eV)  $E_{\text{FL}}$ , is 2.50 eV (497 nm,  $f = 0.023$ ), which corresponds well to the experimental value for the bathochromically shifted band at 512 nm. The calculated Stokes shift value of 167 nm (497–330 nm) is also in good agreement with the experimental Stokes shift value of 182 nm for **PMMA-2a** (512–330 nm). For  $[\mathbf{4a} + \text{H}]^+$  global minima in both  $S_0$  state and  $S_1$  states have different arrangements of  $\beta_1$  and  $\beta_2$  angles (–OMe groups pointing down,  $E^a = 2.984$  eV,  $E_{\text{FL}} = 2.64$  eV, 470 nm). However, such  $\beta_1$  and  $\beta_2$  angles cannot be adopted in the macrocyclic structure, therefore this conformation was not considered in the analysis of the spectra of **2a**.

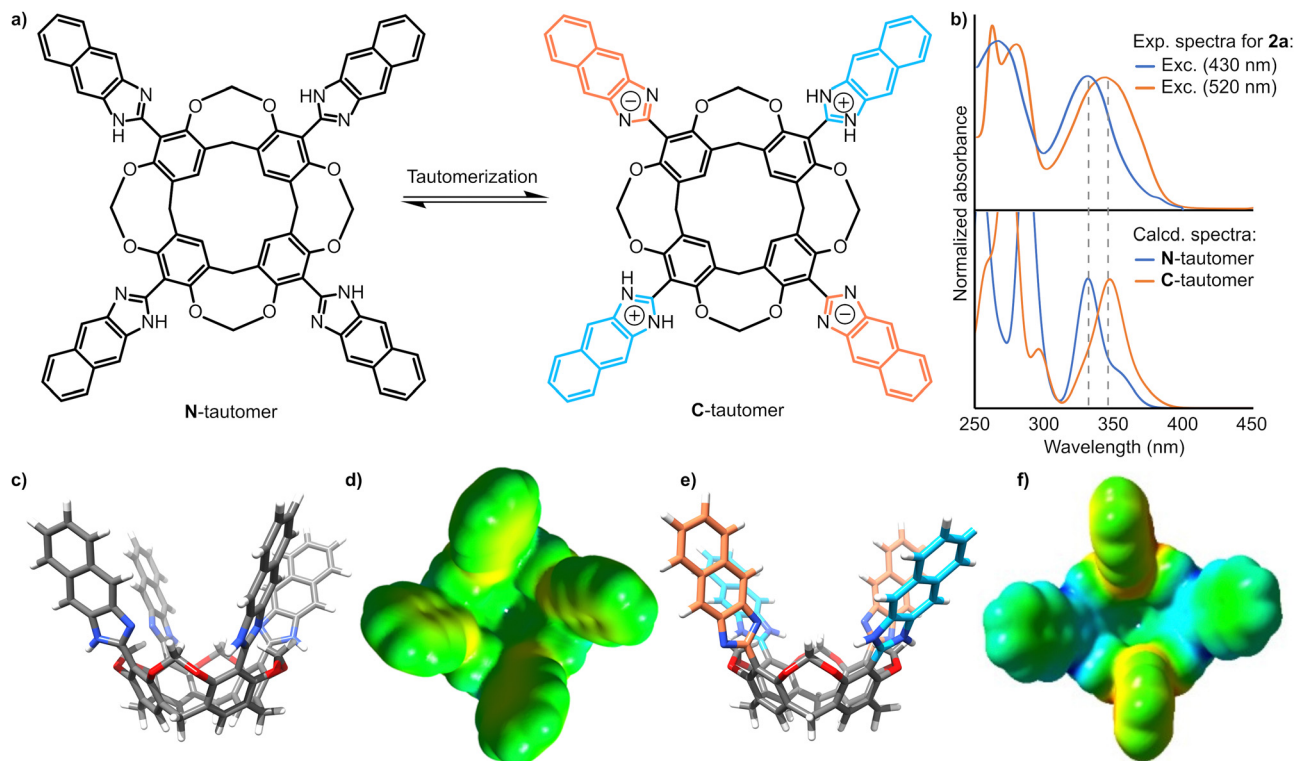


Fig. 4 Proton transfer processes in macrocyclic compounds: (a) postulated tautomeric equilibrium; (b) comparison of the experimental excitation spectra with the calculated UV spectra for **N**-tautomer and **C**-tautomer (TD-DFT  $\omega$ B97XD/6-31++G(D,P)/SMD(THF)); (c–f) geometry-optimized structures of the neutral and charged model tautomers (**N**-tautomer and **C**-tautomer) in the side view (stick model) and the top view (electrostatic potential mapped at the van der Waals surface) (DFT B3LYP/6-31++G(D,P)/SMD(THF)).

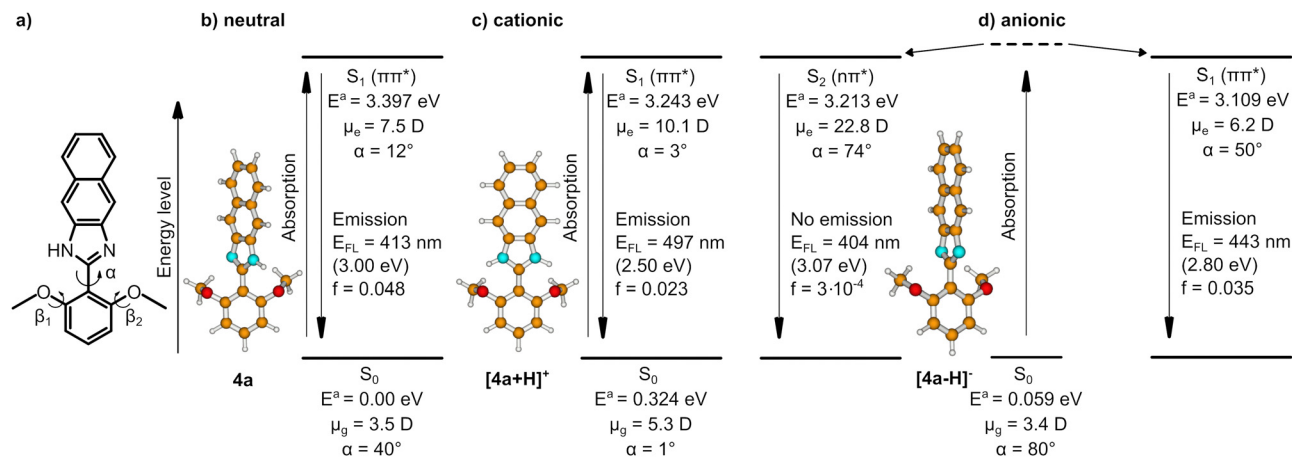


Fig. 5 (a) The chemical structure of **4a** and the relevant dihedral angles. The emission properties for: (b) neutral **4a**, (c) cationic [**4a** + H]<sup>+</sup>, (d) anionic [**4a** – H]<sup>–</sup> species calculated with the CC2<sup>17</sup>/aug-cc-pVDZ<sup>18</sup> method, for the excited state (S<sub>1</sub>), and with the MP2<sup>16</sup> method, for the ground state (S<sub>0</sub>). The lowest energy conformers in the S<sub>0</sub> state obtained starting from structures with  $\beta = 100^\circ$  are shown,  $E^a$  is relative to the global minimum. The geometric parameters:  $\alpha$  and  $\beta$  dihedral angles, are defined in panel a. For the mechanism of photoprocess in the anionic state see (ESI<sup>†</sup>).

For anionic species [**4a** – H]<sup>–</sup> (Fig. 5d), the photoexcitation may lead to a population of one of two excited-state forms: the emitting lower S<sub>1</sub>( $\pi\pi^*$ ) state ( $E^a = 3.109$  eV,  $f = 0.035$ ) and the dark S<sub>2</sub>( $n\pi^*$ ) state ( $E^a = 3.213$  eV,  $f = 10^{-5}$ ) that lies just 0.1 eV higher. Both anionic excited-state minima have slightly different geometry (see ESI<sup>†</sup>). In the S<sub>1</sub>( $\pi\pi^*$ ) minimum the molecule

is twisted with  $\alpha = 50^\circ$ . However, the potential-energy profile along the dihedral angle  $\alpha$  is very shallow (Fig. S54, ESI<sup>†</sup>) indicating that the naphthimidazole can rotate easily, and have a broad fluorescence energy band ranging: from 2.58 eV (482 nm) up to 3.03 eV (410 nm). It has also been found that for  $\alpha = 50\text{--}60^\circ$  the S<sub>2</sub>( $n\pi^*$ ) minimum lies in the conical

intersection region (see a gray circle in Fig. S54, ESI<sup>†</sup>), where both the  $S_1(\pi\pi^*)$  and  $S_2(n\pi^*)$  excited states are degenerate. As a result of free rotation and energetic proximity depopulation of the emitting  $S_1(\pi\pi^*)$  to the dark  $S_2(n\pi^*)$  can take place, especially that the dipole moment of the  $S_2$  state is much larger than the  $S_1$  state, so  $S_2(n\pi^*)$  can be stabilized in polar solvent and thus become more populated. This proximity might lower fluorescence quantum yield. It should be also noted that the oscillator strengths for the absorbing electronic transitions for anionic forms are by an order lower than those for cationic or neutral (Table S1, ESI<sup>†</sup>).

Taken together, the calculations for the tetramers (**N**- and **C**-tautomers, Fig. 4) and monomeric units (**4a**, [**4a** + H]<sup>+</sup> and [**4a** - H]<sup>-</sup>, Fig. 5) support the hypothesis that tautomerization to a charge-separated species takes place for macrocyclic benzimidazole, which results in large Stokes shifts (LSS). Interestingly, the preference towards **C**-tautomers is enhanced in the polymeric matrix. We hypothesize that in the constrictive environment of the polymer, the more compact structure can be favored. The analysis of the geometry-optimized structures (Fig. 4) suggests that the macrocyclic cavity is partially occupied by twisted naphthimidazole rings for the **C**-tautomer, which can explain the fact that **C**-tautomer is a main emitting form in the polymeric matrix. The **C**-tautomer is also a more compact macrocycle due to additional attraction gained between the positively and negatively charged units that approach each other.

### Control experiments

Alternative mechanisms that can generate bathochromically shifted emission bands involve the formation of intra- or

intermolecular excimers or J-aggregates.<sup>20</sup> However these intermolecular processes are unlikely to operate in the present low-concentration polymeric material that blocks translation of molecules. Intramolecular stacking is hindered by the rigid vase-type structure of **2a** (head-to-head arrangement and large distance). It is also unlikely that intermolecular complexes are transiently formed in the excited state (excimers) in the PMMA matrix. The formation of undefined aggregates in the ground state was excluded by aggregation experiments, which show emission quenching upon the addition of an increasing amount of water to DMSO or THF solution (Fig. 3e and Fig. S41–S53, ESI<sup>†</sup>).

In order to demonstrate that the tautomerization mechanism is unique only for macrocyclic derivatives, derivatives **2a–e** and **4a–c** were embedded in the PMMA matrix. The comparison of emission spectra of **PMMA-2a–e** with non-macrocyclic **PMMA-4a–c** analogs (Fig. 6a–d) and the emission spectra in the solution (Fig. S27–S31, ESI<sup>†</sup>) indicates that **C**-tautomers are present only for macrocyclic compounds and only in the PMMA matrix. Double emission in cases of **PMMA-2b–e** reflects the presence of **C**- and **N**-tautomers (low- and high-energy bands respectively) and can be justified by the smaller size of the imidazole parts for **2b–e** than for **2a**, therefore the profit from adopting compact **C**-tautomer in constrictive environments is less pronounced.

### Towards rational increase of QY and design of materials

Although large Stokes shift and high fluorescence efficiency are not mutually exclusive, they are generally not encountered together in synthetic probes.<sup>21</sup> The mechanisms that result in LSS are intrinsically connected with substantial energy losses. For example, low QY is generally encountered for molecules

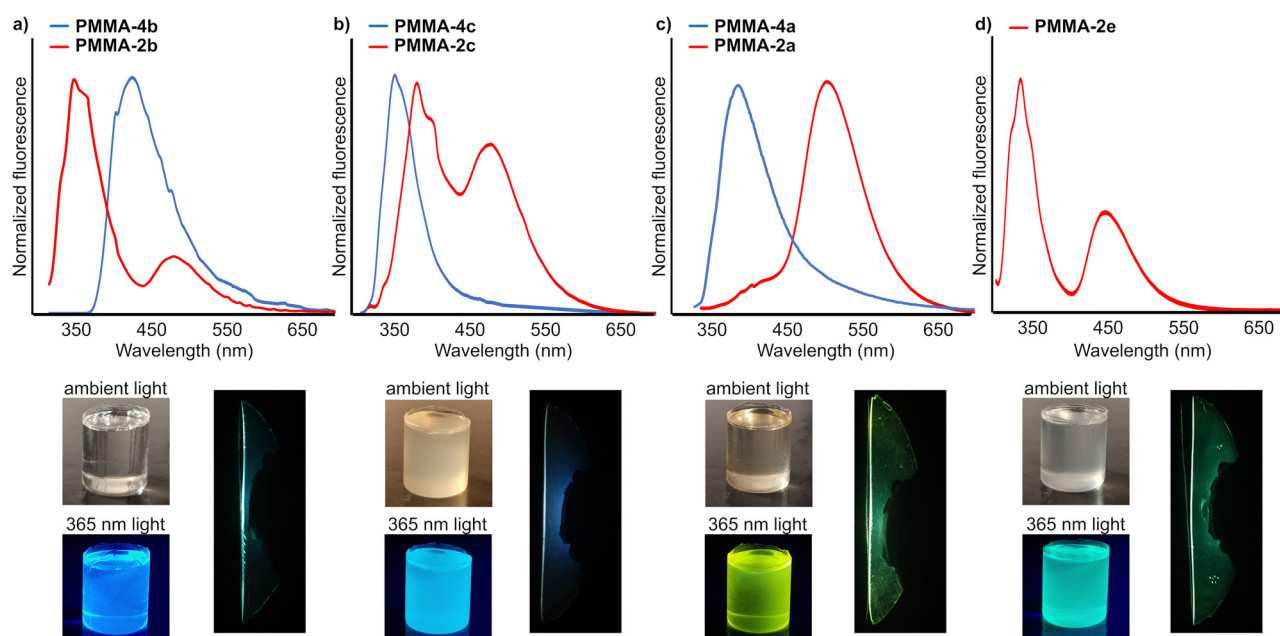


Fig. 6 Comparison of the emission spectra of macrocyclic and non-macrocyclic luminophores embedded in PMMA and photographs of fluorescent polymers under ambient light and 365 nm light and as a thin plate excited by 365 nm lamp positioned over the large surface: (a) **PMMA-2b**; (b) **PMMA-2c**; (c) **PMMA-2a**, (d) **PMMA-2e** (luminophore concentration 0.2% by weight).

that undergo ESIPT.<sup>22</sup> Macrocyclic luminophores are also known to have substantially lower QY than the non-macrocyclic analogs (even 2 orders of magnitude)<sup>23</sup> due to intramolecular system crossing or other mechanisms (e.g. PET). Various non-radiative deactivation pathways are also known to operate in the solid state (originating from the proximity of molecules that facilitates non-radiative energy dissipation), therefore high QY was not expected. Indeed, even for monomers **4a–c** which have only 100 nm Stokes shift, QYs drop 7–10 times upon embedding in the PMMA matrix. However, for the macrocyclic analogs, which have much larger Stokes shifts (182 nm), e.g. **2a**, the QY drops from 8% in DMSO to 4% in the PMMA matrix (only 2 times). Although the absolute values are still low, the trend is remarkable, especially since it is preserved (e.g. 26% for **2b** in THF to 21% for **PMMA-2b**). We assume that restriction of internal dynamics may further increase QY. In line with this hypothesis, we equipped the macrocycle with four *D*-phenylalanine methylamide substituents, which, due to the presence of amide groups, tend to aggregate by hydrogen bonds (intramolecular or intermolecular). And indeed, the QY for **D-2e** reaches 49% in the solution and 15% in the PMMA matrix. This approach requires further optimization, but the direction is promising and provides a rationale for further design of macrocycles exhibiting not only large Stokes shifts but also high QY.

In order to illustrate the applicability of luminophores as luminescent light concentrators (LLCs) thin plates of PMMA polymers (<1 mm) doped with macrocycles **2a–c** and **D-2e** (0.2% by weight) were prepared. Upon excitation of the plates by a 365 nm lamp positioned over the large surface, high-intensity luminescence is observed at the edges of the plates, illustrating the applicability of the concept (Fig. 6).

## Conclusions

It is commonly believed that the macrocyclic architecture consisting of several luminophores connected by non-conjugated bridges does not offer advantages that would pay off the costs of their tedious synthesis. The luminescent properties of the macrocycles, in terms of the emission wavelength, are typically similar to the monomeric units while the quantum yields are typically low. In this paper, we demonstrate that there are advantages in the luminescent properties that stem from the macrocyclic architecture. They originate from the proximity of the units that enable inter-unit tautomerization leading to the charge-separated tautomers that exhibit large Stokes shifts. The mechanism of intramolecular tautomerization was verified experimentally and supported by theoretical calculations of the absorption and emission properties, which proved that intra-unit proton transfer leads to the formation of emissive cationic and anionic species. Additionally, the relatively large size and semi-rigid skeletons of macrocyclic luminophores are susceptible to local changes in the environment. Therefore, under confinement in a polymeric matrix, the charge-separated tautomers are amplified.

The reported mechanism of generation of large Stokes shift is characteristic only for macrocyclic compounds and it is enhanced in polymeric matrices. Thanks to transparency in the visible region and a large Stokes shift that eliminates self-absorption, it is possible to construct PMMA plates doped with such macrocyclic luminophores that concentrate light at the edges.

## Experimental section

**1a–c**, **2a–c**, and **3a–4c** were synthesized according to literature procedures.<sup>14</sup> The synthetic procedures for **1d–e**, **2d–e** are described in ESI.†

### The general procedure of preparation PMMA-1a–4c

**Method A.** To a mixture of methyl methacrylate (MMA, 2 ml) and benzoyl peroxide (10 mg) in a 4 ml sealed vial a luminophore (**1a–4c**, 0.4 mg) was added. The mixture was sonicated for 30 s and then heated at 80 °C for 30 minutes, then at 40 °C for 16 h, and, finally, at 90 °C for 4 h. After that period the samples were opened and kept at 60 °C for 2 days to dry. The vials were removed by breaking the glass and the samples were analyzed.

**Method B.** To a mixture of methyl methacrylate (MMA, 4 ml) and benzoyl peroxide (20 mg) in a 4 ml sealed vial a luminophore (**1a–4c**, 0.8 mg) was added. The mixture was sonicated for 30 s and then heated at 80 °C for 1 hour. When the mixture became a gel, it was poured onto a flat glass vial. After evaporation of the residual methyl methacrylate, the fluorescent polymer was obtained in the form of a thin plate.

### General procedures for FL and UV measurements:

Concentrations for measurements in THF or DMSO were  $4 \times 10^{-6}$  M for tetramers **1a–2e**, and  $1.6 \times 10^{-5}$  M for monomers **3a–4c**. Fluorescence quantum yields were determined relative to reference standards: quinine sulfate or tryptophan.

FL measurements for PMMA polymers were performed for polymers obtained by method A and method B. Fluorescence quantum yields of polymers were determined using integrating sphere for polymers obtained by method B.

## Author contributions

P. J. – investigation (synthesis, solution measurements, preparation, and characterization of polymers), M. R. investigation (theoretical calculations for monomers), M. P. S. investigation (theoretical calculations for tetramers), M. B. investigation (measurement of QY for polymers), A. S. – conceptualization, funding acquisition, supervision, original draft. All authors contributed to visualization and writing – review & editing.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.



## Acknowledgements

This work was supported by the National Science Centre (P. J., M. P. S., and A. S. from OPUS 2021/41/B/ST4/01650). The calculations were performed at the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (grant no. 299) and the PL-Grid infrastructure. We are grateful to Dr. Piotr Cmoch for measuring NMR spectra.

## Notes and references

- J. Perego, C. X. Bezuidenhout, I. Villa, F. Cova, R. Crapanzano, I. Frank, F. Pagano, N. Kratochwill, E. Auffray, S. Bracco, A. Vedda, C. Dujardin, P. E. Sozzani, F. Meinardi, A. Comotti and A. Monguzzi, *Nat. Commun.*, 2022, **13**, 3504.
- H. Chen, L. Liu, K. Qian, H. Liu, Z. Wang, F. Gao, C. Qu, W. Dai, D. Lin, K. Chen, H. Liu and Z. Cheng, *Sci. Adv.*, 2022, **8**, eabo3289; I. Likhokin, R. Lincoln, M. L. Bossi, A. N. Butkevich and S. W. Hell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**, 1530–1534; M. V. Sednev, V. N. Belov and S. W. Hell, *Methods Appl. Fluoresc.*, 2015, **3**, 042004.
- S. Mattiello, A. Sanzone, F. Bruni, M. Gandini, V. Pinchetti, A. Monguzzi, I. Facchinetti, R. Ruffo, F. Meinardi, G. Mattioli, M. Sassi, S. Brovelli and L. Beverina, *Joule*, 2020, **4**, 1988–2003.
- F. Meinardi, A. Colombo, K. A. Velizhanin, R. Simonutti, M. Lorenzon, L. Beverina, R. Viswanatha, V. I. Klimov and S. Brovelli, *Nat. Photonics*, 2014, **8**, 392–399.
- I. Papakonstantinou, M. Portnoi and M. G. Debije, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2002883; M. J. Currie, J. K. Mapel, T. D. Heidel, S. Goffri and M. A. Baldo, *Science*, 2008, **321**, 226–228; B. Balaban, S. Doshay, M. Osborn, Y. Rodriguez and S. A. Carter, *J. Lumin.*, 2014, **146**, 256–262.
- J. Choi, D. Nguyen, E. Gi, K. A. Brylev, J. W. Yu, D. Kim, W. B. Lee, D. H. Kim, I. Chung, K. K. Kim and S.-J. Kim, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 4402–4410; Y. Han, X. Zhao, A. Vomiero, X. Gong and H. Zhao, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 12255–12262; G. Liu, H. Zhao, F. Diao, Z. Linga and Y. Wang, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 10059–10066; Z. Li, X. Zhao, C. Huang and X. Gong, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 12373–12387.
- E. D. Latta, F. Sabatini, C. Micheletti, M. Carlotti, F. Martini, F. Nardelli, A. Battisti, I. Degano, M. Geppi, A. Pucci, S. Pohld and G. Kickelbick, *Polym. Chem.*, 2023, **14**, 1602–1612; R. Mori, G. Iasilli, M. Lessi, A. Belén Muñoz-García, M. Pavone, F. Bellina and A. Pucci, *Polym. Chem.*, 2018, **9**, 1168–1177.
- C. Ceriani, F. Corsini, G. Mattioli, S. Mattiello, D. Testa, R. Po, C. Botta, G. Griffini and L. Beverina, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 14815–14826; C. Papucci, R. Charaf, C. Coppola, A. Sinicropi, M. di Donato, M. Taddei, P. Foggi, A. Battisti, B. de Jong, L. Zani, A. Mordini, A. Pucci, M. Calamante and G. Reginato, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 15608–15621; T. Saraidarov, V. Levchenko, A. Grabowska, P. Borowicz and R. Reisfeld, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **492**, 60–62; N. D. Bronstein, Y. Yao, L. Xu, E. O'Brien, A. S. Powers, V. E. Ferry, A. P. Alivisatos and R. G. Nuzzo, *ACS Photonics*, 2015, **2**, 1576–1583; N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht and M. R. Wasielewski, *Nat. Photonics*, 2011, **5**, 694–701; Y. Li, J. Olsen, K. Nunez-Ortega and W.-J. Dong, *Solar Energy*, 2016, **136**, 668–674; A. Pucci, *Isr. J. Chem.*, 2018, **58**, 837–844; J. L. Banal, K. P. Ghiggino and W. W. H. Wong, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 25358–25363; B. Zhang, P. Zhao, L. J. Wilson, J. Subbiah, H. Yang, P. Mulvaney, D. J. Jones, K. P. Ghiggino and W. W. H. Wong, *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**, 1839–1844.
- H. Zhao, D. Benetti, X. Tong, H. Zhang, Y. Zhou, G. Liu, D. Ma, S. Sun, Z. M. Wang, Y. Wang and F. Rosei, *Nano Energy*, 2018, **50**, 756–765; L. Zdražil, S. Kalytchuk, K. Holá, M. Petr, O. Zmeškal, Š. Kment, A. L. Rogach and R. Zbořil, *Nanoscale*, 2020, **12**, 6664–6672; K. Wu, H. Li and V. I. Klimov, *Nat. Photonics*, 2018, **12**, 105–110.
- S. K. Behera, S. Y. Park and J. Gierschner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 22624–22638; J. Zhang, M. Moemeni, C. Yang, F. Liang, W.-T. Peng, B. G. Levine, R. R. Lunt and B. Borhan, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 16769–16773.
- C. S. Abeywickrama, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 9855–9869; L. H. Zhao, X. He, Y. B. Huang, J. L. Li, Y. L. Li, S. Tao, Y. Sun, X. H. Wang, P. Y. Ma and D. Q. Song, *Sens. Actuators, B*, 2019, **296**, 126571; M. Q. Zhu, Y. M. Xu, L. F. Sang, Z. Y. Zhao, L. J. Wang, X. Q. Wu, F. G. Fan, Y. Wang and H. Li, *Environ. Pollut.*, 2020, **256**, 113427; D. Dahal, L. McDonald, S. Pokhrel, S. Paruchuri, M. Konopka and Y. Pang, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 13223–13226; X. J. Peng, F. L. Song, E. Lu, Y. N. Wang, W. Zhou, J. L. Fan and Y. L. Gao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4170–4171; Y. Y. Wu, Y. Chen, G. Z. Gou, W. H. Mu, X. J. Lv, M. L. Du and W. F. Fu, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 5226–5229; R. R. Hu, C. F. A. Gomez-Duran, J. W. Y. Lam, J. L. Belmonte-Vazquez, C. M. Deng, S. J. Chen, R. Q. Ye, E. Pena-Cabrera, Y. C. Zhong, K. S. Wong and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10099–10101; R. Greiner, T. Schlucker, D. Zgela and H. Langhals, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 11244–11252.
- I. O. Aparin, O. V. Sergeeva, A. S. Mishin, E. V. Khaydukov, V. A. Korshun and T. S. Zatsepin, *Anal. Chem.*, 2020, **92**, 7028–7036; P. Conlon, C. Y. J. Yang, Y. R. Wu, Y. Chen, K. Martinez, Y. M. Kim, N. Stevens, A. A. Marti, S. Jockusch, N. J. Turro and W. H. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 336–342; T. I. Kim, H. Y. Jin, J. Bae and Y. Kim, *Anal. Chem.*, 2017, **89**, 10565–10569.
- E. M. Santos, W. Sheng, R. Esmatpour Salmani, S. Tahmasebi Nick, A. Ghanbarpour, H. Gholami, C. Vasileiou, J. H. Geiger and B. Borhan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 15091–15102; R. F. Salikov, A. Yu Belyy, K. P. Trainov, J. A. Velmiskina, M. G. Medvedev, V. M. Korshunov, I. V. Taydakov, D. N. Platonov and Y. V. Tomilov, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2022, **427**, 113808; S. P. Laptinok, J. Conyard, P. C. Bulman Page, Y. Chan, M. You, S. R. Jaffrey and S. R. Meech, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 5747–5752; M. Mieczkowski, C. Steinmetzger, I. Bessi, A.-K. Lenz, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. Lambert, V. Pena and C. Höbartner, *Nat. Commun.*, 2021, **12**, 3549.

- 14 P. Jurek, H. Jędrzejewska, M. F. Rode and A. Szumna, *Chem. – Eur. J.*, 2023, **29**, e20222031.
- 15 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *GAUSSIAN 16 (Revision C.01)*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2016.
- 16 C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618–622.
- 17 T. H. Jr. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007–1023.
- 18 O. Christiansen, H. Koch and P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**, 409–418; C. Hättig and F. Weigend, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 5154–5161.
- 19 TURBOMOLE V7.5.1 2016, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <https://www.turbomole.com>.
- 20 S. Ma, S. Du, G. Pan, S. Dai, B. Xu and W. Tian, *Aggregate*, 2021, **2**, e96.
- 21 R. Turrisi, A. Sanguineti, M. Sassi, B. Savoie, A. Takai, G. E. Patriarca, M. M. Salamone, R. Ruffo, G. Vaccaro and F. Meinardi, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 8045–8054.
- 22 V. S. Padalkar and S. Seki, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 169–202.
- 23 Z.-B. Li, J. Lin, H.-C. Zhang, M. Sabat, M. Hyacinth and L. Pu, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 6284–6293.

## 10.Oświadczenia współautorów

16.09.2024

Paulina Jurek

[paaulina.jurek@gmail.com](mailto:paaulina.jurek@gmail.com)

+48 663 135 217

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji:

- „Recognition-Induced Enhanced Emission of Core-Fluorescent ESIPT-type Macrocycles”  
**P. Jurek**, H. Jędrzejewska, M. F. Rode, A. Szumna, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e2022031,  
DOI:10.1002/chem.202203116
- „Macrocyclic luminophores under confinement in a polymeric matrix - induction of large-Stokes-shift by inter-unit proton transfer”  
**P. Jurek**, M. F. Rode, M. P. Szymański, M. Banasiewicz, A. Szumna, *J. Mater. Chem. C*, 2023,  
**11**, 10642 – 10650, DOI:10.1039/D3TC01881D
- „Remote control of anion binding by CH-based receptors”  
**P. Jurek**, M. P. Szymański, A. Szumna, *Chem. Commun.*, 2024, **60**, 3417-3420,  
DOI:10.1039/D3CC06038A

polegał na współpracowaniu koncepcji badań, przeprowadzeniu badań eksperymentalnych obejmujących syntezę i pomiary fizykochemiczne (UV, FL) oraz na interpretacji wyników. Przygotowywałam dane badawcze do publikacji oraz uczestniczyłam w pisaniu i redagowaniu powyższych manuskryptów oraz w dyskusji z recenzentami.

.....Paulina Jurek.....



Institute of Organic Chemistry  
Polish Academy of Sciences

**Professor Agnieszka Szumna**

Molecular Recognition Group

[ww2.icho.edu.pl/z09](http://ww2.icho.edu.pl/z09)

phone: +48 22 343 22 03

fax: +48 22 632 66 81

agnieszka.szumna@icho.edu.pl

Warszawa, 6 września 2024.

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji:

- > „Recognition-Induced Enhanced Emission of Core-Fluorescent ESIPT-type Macrocycles”  
**P. Jurek**, H. Jędrzejewska, M. F. Rode, A. Szumna, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e2022031,  
DOI:10.1002/chem.202203116
  
- > „Macrocyclic luminophores under confinement in a polymeric matrix - induction of large-Stokes-shift by inter-unit proton transfer”  
**P. Jurek**, M. F. Rode, M. P. Szymański, M. Banasiewicz, A. Szumna, *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**,  
10642 – 10650, DOI:10.1039/D3TC01881D
  
- > „Remote control of anion binding by CH-based receptors”  
**P. Jurek**, M. P. Szymański, A. Szumna, *Chem. Commun.*, 2024, **60**, 3417-3420,  
DOI:10.1039/D3CC06038A

polegał na współpracowaniu koncepcji badań, wół-interpretacji wyników oraz przygotowywaniu koncepcji oraz korekcie manuskryptów.

Agnieszka Szumna

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji:

- „Recognition-Induced Enhanced Emission of Core-Fluorescent ESIPT-type Macrocycles”  
**P. Jurek**, H. Jędrzejewska, M. F. Rode, A. Szumna, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e2022031,  
DOI:10.1002/chem.202203116
- „Macrocyclic luminophores under confinement in a polymeric matrix - induction of large-Stokes-shift by inter-unit proton transfer”  
**P. Jurek**, M. F. Rode, M. P. Szymański, M. Banasiewicz, A. Szumna, *J. Mater. Chem. C*, 2023,  
**11**, 10642 – 10650, DOI:10.1039/D3TC01881D

polegał na przeprowadzeniu obliczeń kwantowo-mechanicznych metodami ADC(2) oraz CC2, analizie i interpretacji uzyskanych wyników oraz współuczestniczeniu w tworzeniu manuskryptów.



Dr Marzena Banasiewicz  
mbanas@ifpan.edu.pl  
Instytut Fizyki PAN  
Al. Lotników 32/46  
02-668 Warszawa  
Polska

Warszawa 16.09.2024

## OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższej publikacji:

1. **P. Jurek**, M. F. Rode, M. P. Szymański, M. Banasiewicz, A. Szumna, Macrocylic luminophores under confinement in a polymeric matrix - induction of large-Stokes-shift by inter-unit proton transfer, *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 10642 – 10650, DOI:10.1039/D3TC01881D.

polegał na wykonaniu pomiarów wydajności kwantowych w ciałach stałych oraz przygotowaniu danych z tym związanych.



Marzena Banasiewicz



Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji:

- „Recognition-Induced Enhanced Emission of Core-Fluorescent ESIPT-type Macrocycles”  
P. Jurek, H. Jędrzejewska, M. F. Rode, A. Szumna, *Chem. Eur. J.*, 2023, 29, e2022031,  
DOI:10.1002/chem.202203116

poleżał na przeprowadzeniu obliczeń DFT, analizie i interpretacji uzyskanych wyników oraz współuczestniczeniu w powstawaniu manuskryptu.

Hanna Jędrzejewska



Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych publikacji:

- „Macrocyclic luminophores under confinement in a polymeric matrix - induction of large-Stokes-shift by inter-unit proton transfer”  
**P. Jurek**, M. F. Rode, M. P. Szymański, M. Banasiewicz, A. Szumna, *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 10642 – 10650, DOI:10.1039/D3TC01881D
- „Remote control of anion binding by CH-based receptors”  
**P. Jurek**, M. P. Szymański, A. Szumna, *Chem. Commun.*, 2024, **60**, 3417-3420, DOI:10.1039/D3CC06038A

polegał na przeprowadzeniu obliczeń DFT, interpretacji uzyskanych wyników oraz przygotowaniu odpowiednich rysunków i danych do publikacji.



Marek Szymański